



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

**ΝΑΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΑ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗ**

ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Ε.Μ.Π.

**ΎΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΣΕ  
ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ  
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΜΑΛΛΗ**

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**Γ.ΜΠΑΤΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2015**

# Περιεχόμενα

<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>	6
.....	6
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ</u>	8
1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	9
1.3 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	11
1.3.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΥΚΟΛΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ	11
1.3.2 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Uniform or General Corrosion)	11
1.3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (Pitting Corrosion)	12
1.3.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΧΙΣΜΩΝ (Crevice Corrosion)	13
1.3.5 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Galvanic Corrosion)	14
1.3.6 ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ Η' ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΚΤΡΙΒΗΣ (Erosion corrosion)	15
1.3.7 ΣΠΗΛΛΑΙΩΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ Η' ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΣΟΧΩΝ (Cavitation Corrosion)	16
1.3.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΟ ΤΡΙΒΗΣ (Fretting Corrosion)	16
1.3.9 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Inter-granular Corrosion)	17
1.3.10 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ (DE-alloying Corrosion)	18
1.3.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΙΟΝΙΣΗ (Stress Corrosion Cracking)	18
1.3.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΟ ΚΟΠΩΣΗΣ (Fatigue Corrosion)	20
1.3.13 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Thermo-galvanic Corrosion)	21
1.3.14 ΜΙΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Microbiologically Influenced Corrosion)	22
1.3.15 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΡΕΥΜΑΤΑ ΔΙΑΦΥΓΗΣ (Stray Current Corrosion)	23
1.4.1 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	24
1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	24
1.4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑ	25
1.4.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	25
1.4.5 ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	25
1.5 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	26
1.5.2 ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	28
1.6.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΛΟΓΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	31
1.6.1.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	32
1.6.1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	34
1.6.1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	35
1.6.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ	38
1.6.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	39
1.6.2.2 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ	41
1.6.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	42
1.6.3.1 ΕΠΙΒΛΑΒΕΙΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	43
1.6.3.2 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ	44
.....	44
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ</u>	46
2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	46
2.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	47
.....	47
2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ	48
.....	48
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ</u>	51

3.1 ΓΕΝΙΚΑ	51
3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	51
3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ WAGNER	52
3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ	54
3.2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ	54
3.2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ (Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση)	56
3.3 ΣΥΝΧΡΟΝΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΧΑΛΥΒΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ</b>	<b>57</b>
4.1 ΓΕΝΙΚΑ	57
4.1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	58
4.2 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	60
4.2.1 ΕΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	60
4.2.1.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΕΣ	60
4.2.1.2 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ – ΕΙΔΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ	61
4.2.1.3 ΑΝΟΔΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ (Κάλυψη των χαλύβων με Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> και των κραμάτων αργίλιου με Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3H <sub>2</sub> O)	64
4.2.1.4 ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	64
4.2.2 ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	65
4.2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΟΔΩΝ	66
4.2.2.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	67
4.2.2.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΤΑΞΙΕΣ	68
4.2.2.4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΑΚΙΔΕΣ	69
4.3 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	69
4.3.1.2 ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΓΑΛΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ	71
4.3.1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ ΦΟΡΕΑΣ ΜΕ ΣΚΟΝΗ ΑΝΟΔΙΚΟΤΕΡΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ Η ΟΞΕΙΔΙΑ	72
4.3.2 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΣΑΝ ΦΡΑΓΜΑ	72
4.3.3 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΙΚΩΝ Η ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ	73
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ</b>	<b>74</b>
5.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΧΑΛΥΒΑ ΕΝΤΟΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	74
5.2 ΣΤΑΔΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	75
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	76
5.4 ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	77
5.5 ΔΙΑΧΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	78
5.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ	79
5.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ	80
5.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΘΟΥΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ	81
5.9 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ	82
5.10 ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	82
5.11 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ	83
5.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ	86
5.13 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΡΩΓΜΕΣ	88
6.1 ΓΕΝΙΚΑ	90
6.2 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ	91
6.2.1 ΠΑΧΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ	92
6.2.2 ΛΟΓΟΣ ΝΕΡΟΥ /ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	93
6.3 ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	95

6.3.1	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	95
6.3.2	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	97
6.3.3	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	100
6.4	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	102
6.5	ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ .....	102
6.5.1	ΔΙΑΠΟΤΙΣΜΟΣ .....	103
6.5.2	ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ .....	104
6.5.3	ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ .....	104
6.5.4	ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ .....	106
6.6	ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ .....	107
6.6.1	ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ .....	108
6.6.2	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ .....	108
6.6.2.1	ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΜΕΣΑ Η' ΦΟΡΕΙΣ (binders).....	109
6.6.2.1.1	ΑΚΡΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ .....	110
6.6.2.1.2	ΒΙΝΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ .....	113
6.6.2.1.3	ΡΗΤΙΝΕΣ ΣΙΔΙΚΟΝΗΣ .....	113
6.6.2.1.4	ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ .....	114
6.6.2.1.5	ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΕΣ .....	115
6.6.2.1.6	ΧΛΩΡΙΟΜΕΝΟ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ .....	116
6.6.2.3	ΔΙΑΛΥΤΕΣ .....	119
6.6.2.4	ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....	121
6.6.2.5	ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ .....	121
6.6.3	ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ.....	122
6.6.3.1	ΧΡΩΜΑΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ .....	122
6.6.3.1.1	ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ.....	122
6.6.3.1.2	ΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.....	124
6.6.3.2	ΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ .....	126
6.6.4	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	130
6.6.5	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	131
6.6.6	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	137
6.6.7	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....	137
6.6.8	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ .....	138
6.6.9	ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΧΡΗΣΜΑΤΩΝ .....	139
6.6.9.1	ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΥΜΕΝΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ .....	140
6.6.9.2	ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ .....	140
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	141
7.1	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	141
7.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ .....	142
7.3	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	143
7.4	ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	145
7.5	ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΚΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	145
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ</b> .....	146
8.1	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	146
8.1.1	ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (OCP).....	146
8.1.2	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ .....	146
8.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ .....	147
8.1.4	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ..	148
8.2	ΤΕΧΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ (LPR).....	149

8.2.1	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ .....	149
8.2.2	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΧΑΛΥΒΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ .....	150
8.3	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΟΠΛΙΣΜΩΝ .....	150
	<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</u></b> .....	151
9.1	ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	151
9.1.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΥΦΛΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	151
9.1.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	156
9.1.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ .....	162
9.1.4	Νο 1 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ .....	169
9.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ Linear Polarization Technique, LPR.....	170
9.2.1	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΥΦΛΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	170
9.2.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	171
9.2.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΦΗ.....	176
9.2.4	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	179
9.2.5.	Νο2 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.....	183
9.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	184
9.4.	Νο3 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.....	194
9.5	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	194

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι προστασίας για το οπλισμένο σκυρόδεμα παρόλο που οι κατασκευές στο οποίο χρησιμοποιείται είναι πολύ ανθεκτικές στη φθορά, η αλληλεπίδρασή τους όμως με κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον δύναται να προκαλέσει διάβρωση του σκυροδέματος ή του οπλισμού. Στην πραγματικότητα τα δύο αυτά είδη διάβρωσης είναι αλληλένδετα εφόσον το ένα προκαλεί αργά ή γρήγορα την εμφάνιση του άλλου.

Η φθορά και κατ'επέκταση η υποβάθμιση της ποιότητας του σκυροδέματος μπορεί να προκληθεί από διάφορα φυσικά αίτια, όπως τους συνεχείς κύκλους ψύξης θέρμανσης, από χημικούς μηχανισμούς όπως την επαφή με ιόντα μαγνησίου, χλωρίου ή καθαρό νερό, καθώς και από βιολογικούς ή μηχανικούς παράγοντες. Όλα τα παραπάνω μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα ή να δρουν παράλληλα στο οπλισμένο σκυρόδεμα επιβαρύνοντας το αθροιστικά προκαλώντας του εκτεταμένη διάβρωση.

Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι σε χώρες όπως η Ελλάδα που περιβάλλονται από θάλασσα και έχουν ζεστό κλίμα η επίδραση της θερμοκρασίας, της σχετικής υγρασίας, των χλωριόντων, του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του θείου και τα οξείδια του αζώτου,  $\text{NO}_x$ , αποτελούν παράγοντες θεμελιώδους σημασίας για τη φθορά και κατά συνέπεια τη μείωση του χρόνου ζωής κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος. Κατά κύριο λόγο η κύρια δράση που λαμβάνει μέρος σε τέτοια φυσικοχημικά φαινόμενα είναι η ενανθράκωση του σκυροδέματος που επιβαρύνει τη διάβρωση του οπλισμού. Ο χρόνος ζωής στις συνήθεις κατασκευές από σκυρόδεμα σύμφωνα με τα νέα Ευρωπαϊκά πρότυπα είναι 50 χρόνια ενώ για τις γέφυρες εκτείνεται στα 120 χρόνια. Παρόλα αυτά, για κατασκευές μείζονος σημασίας ο χρόνος αυτός μπορεί να ποικίλει και να ανέλθει σημαντικά αν χρησιμοποιησούμε τα κατάλληλα μέσα προστασίας.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση εξαρτώνται από το αν οι κατασκευές στις οποίες αναφερόμαστε προϋπάρχουν οι πρόκειται να κατασκευαστούν. Κατά την κατασκευαστική φάση μιας δομής ουσιαστικά αναφερόμαστε σε μέτρα πρόληψης ενώ σε επεμβάσεις που χρησιμοποιούνται σε προϋπάρχουσες δομές όταν κρίνετε αναγκαία η λήψη μέτρων έναντι της διάβρωσης.

Η παλαιότερη μέθοδος προστασίας ιστορικά είναι οι επικαλύψεις και αποτελεί τη μέθοδο με τα περισσότερα τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα για την προστασία των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση. Υπολογίζεται ότι σήμερα επικαλύπτεται περίπου το 85% των μεταλλικών

κατασκευών που εκτίθενται σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και ότι το κόστος τους αντιστοιχεί στο μισό περίπου των εξόδων που γίνονται κατά την αποκατάστασή τους.

Στο οπλισμένο σκυρόδεμα η χρήση των επικαλύψεων είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη διότι εκτός από τον αξιόλογο βαθμό προστασίας που προσφέρουν στην κατασκευή, διακοσμούν την επιφάνεια του σκυροδέματος χωρίς να αυξάνουν το βάρος της συνολικής δομής. Τα οικοδομικά/ αρχιτεκτονικά χρώματα καταλαμβάνουν σήμερα το 60% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων γεγονός που αποδεικνύει την ευρεία χρήση τους.

Σκοπός της προκείμενης διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση της προστασίας από την διάβρωση με την χρήση αναστολέων διάβρωσης που τοποθετούνται εντός του τσιμεντοκονιάματος καθώς και των επικαλυψέων στην εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων που εκτίθενται σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων και CO<sub>2</sub>.

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων προστασίας έναντι της διάβρωσης εκτιμήθηκε με :

- I) ηλεκτροχημικές μεθόδους ( διάβρωση μακράς διάρκειας, γραμμική πόλωση)
- II) αποτίμηση της απώλειας μάζας των οπλισμών μετά το πέρας της έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα ο Lomonosov και στη συνέχεια ο Lavoisier μελέτησαν το φαινόμενο της αύξησης του βάρους των μετάλλων κατά τη θέρμανσή τους. Παρατήρησαν ότι αυτό συνέβαινε μόνο, όταν η θέρμανση γινόταν σε αέριο περιβάλλον και όχι στο κενό. Απέδειξαν δε πως πρόκειται για μια χημική αντίδραση του μετάλλου με τον αέρα και μάλιστα με το πιο ενεργό συστατικό του το οξυγόνο (οξειδωση των μετάλλων).[3]

Γύρω στα 1900 ο Plank καθιέρωσε για πρώτη φορά την έννοια του κβάντου ενέργειας δηλαδή, κάθε σύστημα απορροφά ή εκπέμπει ενέργεια κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων της διάβρωσης με τη μορφή ηλεκτρικής διέγερσης.

Την περίοδο 1926 - 1936, οπότε μπήκαν οι βάσεις της θεωρίας της Αταξίας των Στερεών Σωμάτων απ' τον Frenkel (1926), διαμορφώθηκε η θεωρία αυτή στην τελική της μορφή απ'τους Wagner και Schottky (1936 - 1958). Αποδείχτηκε επίσης η δυνατότητα αντίδρασης των στερεών και σε συνήθεις θερμοκρασίες. Το 1958, ο Wagner ολοκλήρωσε και απέδειξε πλήρως τη θεωρία της Αταξίας και έδωσε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης.

Κατά τις δυο τελευταίες εκατονταετηρίδες, αναπτύχθηκε ο κλάδος της ηλεκτροχημείας, που προσέφερε πολλά στη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης (νόμος του Faraday, η παρατήρηση απ'τον Davy της επίδρασης του ηλεκτρικού ρεύματος στο φαινόμενο της διάβρωσης, η διαμόρφωση απ'τους Nernst - Ostwald της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων κ.λ.π.). Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός επιστημόνων βοήθησε ώστε να ερευνηθούν τα διάφορα είδη της διάβρωσης, η επίδραση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι πειραματικές μέθοδοι για τον έλεγχο της προδιάθεσης ενός σώματος για διάβρωση και οι μέθοδοι προστασίας απ'τη διάβρωση.[3]

Η διάβρωση είναι βασικά ηλεκτροχημικό φαινόμενο και, όπως σ'όλα τα φυσικά, χημικά και ηλεκτροχημικά φαινόμενα, η δομή και η σύνθεση του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του απέναντι στη διάβρωση. Επομένως, εκτός απ'την ηλεκτροχημεία, και ο κλάδος της Φυσικής Μεταλλουργίας συμβάλλει σημαντικά στη μελέτη των προβλημάτων της διάβρωσης. Τον 2<sup>ο</sup> μ.Χ. αιώνα, ο Πλούταρχος μελετώντας τις επιφανειακές αλλοιώσεις των ορειχάλκινων αγαλμάτων των Δελφών, έκανε σημαντικές παρατηρήσεις στην προσπάθειά του να



ερμηνεύσει το φαινόμενο της διάβρωσης που επαληθεύτηκαν θεωρητικά και πειραματικά πλήρως το 1958 από τον Wagner. Ο Ηρόδοτος συνόψισε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης στην περίφημη φράση:

*«ο χαλκός αυτός καθ' αυτόν παλαιούμενος αποπνέει και μεθήσιν τον ιόν», που ερμηνεύεται: «ο χαλκός εξατμίζεται (εξαχνώνεται, διαχέεται) και δημιουργεί το άνθος (δηλαδή τα οξείδια, τα προϊόντα διάβρωσης), και μάλιστα αυθόρμητα».*

Η φράση αναφέρεται σαφώς στη δημιουργία των οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων λόγω του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Χρειάστηκαν έρευνες πολλών χρόνων για να αποδειχθούν τα παραπάνω.[2]

## 1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ονομασία "διάβρωση", προέρχεται από τη λέξη "corrodere" που στα Λατινικά σημαίνει "ροκανίζω σε κομμάτια" και σαν γενικός ορισμός της διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί η διαδικασία κατά την οποία ένα υλικό αποδομείται σταδιακά ή φθείρεται.

Για το φαινόμενο της διάβρωσης έχουν προταθεί διάφοροι ορισμοί μερικοί από τους οποίους είναι πολύ στενοί και περιορισμένοι και αναφέρονται σε μια συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης, ενώ άλλοι είναι αρκετά διευρυμένοι καλύπτοντας πολλές μορφές της φθοράς

**α) Σύμφωνα με ΕΛΟΤ και κατά ISO 8044 -99[3]:** "Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργία του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που αποτελούν τμήμα αυτού".

**β) Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων [4]:** "Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού".

Ο δεύτερος από τους δύο ορισμούς θεωρείται ο πληρέστερος και είναι ευρέως αποδεκτός. Σαυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να αποσαφηνιστούν ορισμένοι όροι που αναφέρονται σε αυτόν για

την ευκολότερη κατανόηση του.

- Η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής αλλοίωσης βασίζεται στην αντίστοιχη διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικών και χημικών δράσεων, όπου κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται ή καταναλίσκεται ηλεκτρικό έργο, ενώ κατά τις χημικές δράσεις παράγεται ή απορροφάται θερμική ενέργεια [5].
- Με τον όρο "μηχανικής φύσης αλλοίωση" νοείται κάθε υποβάθμιση της εξωτερικής επιφάνειας ενός υλικού ως αποτέλεσμα μιας μηχανικής δράσης, όπως κρούση, τριβή, κ.α.
- Στα κράματα και στα μέταλλα η διάβρωση εντοπίζεται στην επιφάνειά τους, όπου σαν επιφάνεια διάβρωσης ορίζεται αυτή στην οποία ανήκουν οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος [6].
- Η αναφορά στον όρο "αυθόρμητη αλλοίωση" συνεπάγεται την έννοια του θερμοδυναμικά αυθόρμητου φαινομένου ακόμα και σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ο όρος "εκβιασμένη αλλοίωση" δεν υπονοεί την μη αυθόρμητη θερμοδυναμικά αντίδραση, αλλά το θερμοδυναμικά αυθόρμητο και πάλι φαινόμενο που εκτελείται εκβιαστικά λόγω έντονου τεχνητού διαβρωτικού περιβάλλοντος, όπως υψηλή θερμοκρασία, παρουσία χημικών ουσιών, κ.α.
- Η απώλεια υλικού είναι ένα αναπόφευκτο αποτέλεσμα της διαβρωτικής διαδικασίας. Πρέπει να τονιστεί ότι ο όρος αναφέρεται στην αλλαγή της αρχικής μορφής του μετάλλου και όχι στην αναγκαστικά στην μείωση του βάρους του. Η ελάττωση της μάζας είναι σύνηθες φαινόμενο σε ένα διαβρωμένο μέταλλο αλλά αυτό δεν αποτελεί κανόνα αφού υπάρχουν περιπτώσεις αύξησης της μάζα του οξειδωμένου υλικού λόγω έντονης πρόσφυσης των προϊόντων διάβρωσης[3].

Ο όρος της διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά από πολλούς ερευνητές για να αποδώσει τη φθορά που προκαλείται από την επίδραση των καιρικών συνθηκών σε σκυρόδεμα, ξυλεία ή ακόμα και τις ρωγμές σε πλαστικά, δηλαδή σε μη μεταλλικά ανόργανα υλικά. Στη συνέχεια περιορίστηκε η χρήση του για τα μεταλλικά μόνο κράματα, ενώ σήμερα χρησιμοποιείται για την περιγραφή της υποβάθμισης όλων των υλικών με μικρές διαφοροποιήσεις. Η ηλεκτροχημική δράση υπερέχει στα μέταλλα και στα κράματα από τα υπόλοιπα υλικά, όπου η αλλοίωση βιολογικής φύσεως (πέτρα) ή χημικής και φυσικής φύσεως (πολυμερή) μπορεί να παρουσιάζεται περισσότερο έντονη.

### 1.3 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

#### 1.3.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΥΚΟΛΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Η διάβρωση χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες με βάση την ευκολία ανίχνευσής τους

- Αναγνωρίσιμη εύκολα με οπτική εξέταση
- Η αναγνώρισή της απαιτεί συμπληρωματικά μέσα ανίχνευσης
- Η επαλήθευση των αποτελεσμάτων της οπτικής αναγνώρισης απαιτεί μικροσκοπία (οπτική ή ηλεκτρονική)

Θεωρητικά οι παραπάνω μορφές της διάβρωσης είναι σαφώς διακριτές.[16,12,25] Παρόλα αυτά στην πράξη υπάρχουν περιπτώσεις όπου το είδος της διάβρωσης που αναγνωρίζεται να εμφανίζει συμπτώματα που ταιριάζουν σε περισσότερες από μία κατηγορίες και άλλες περιπτώσεις όπου δεν φαίνεται να ταιριάζουν σε οποιαδήποτε από τις παραπάνω μορφές.

Στον παρακάτω **Πίνακα 1.3** παρουσιάζεται ένα σύστημα ταξινόμησης το οποίο είναι αρκετά χρήσιμο στη μελέτη της διάβρωσης. **Πίνακας 1.3.1:** Μορφές διάβρωσης ανάλογα με τον τρόπο αναγνώρισης[34]

#### *Κατηγορία 1: Εύκολα αναγνωρίσιμη με οπτική εξέταση*

<i>Ρευστομηχανική</i>	<i>Σπηλαιώδης</i>	<i>Λόγω τριβής</i>	<i>Περικρυσταλλική</i>
m <b>Η</b>			
Εκλεκτική προσβολή	Μηχανικής καταπόνησης	Κόπωσης	Απολέπισης

**Σχήμα 1.3:** Μικροσκοπική και μακροσκοπική διάκριση εντοπισμένης διάβρωσης<sup>1</sup>

#### 1.3.2 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Uniform or General Corrosion)

Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση ονομάζεται η διάβρωση κατά την οποία παρατηρείται ομοιόμορφα

κατανεμημένη σε όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια ενός του μετάλλου. Αποτελεί την πιο κοινή μορφή της διάβρωσης και συνήθως χαρακτηρίζεται από μία χημική αντίδραση ή ηλεκτροχημική οποία προχωράει ομοιόμορφα πάνω από την εκτεθειμένη ή ολόκληρη την επιφάνεια ή σε μια μεγάλη περιοχή του μετάλλου το οποίο γίνεται λεπτότερο και τελικά αστοχεί Η ομοιόμορφη διάβρωση αναφέρεται επίσης στην διάβρωση η οποία προχωρά με τον ίδιο περίπου ρυθμό πάνω από την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου. Χυτοσίδηροι και χάλυβες διαβρώνονται ομοιόμορφα όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος και στα φυσικά νερά, κατάσταση η οποία οδηγεί στην γνωστή σκουριασμένη εμφάνιση. Σε όξινα περιβάλλοντα (pH<7) η καθοδική αντίδραση είναι κυρίως η μείωση των ιόντων υδρογόνου κατά την αντίδραση:



Σε αλκαλικό ή ουδέτερο περιβάλλον (pH=7 ή pH> 7) η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι η κυρίαρχη καθοδική διαδικασία που προκαλεί ομοιόμορφη διάβρωση:



Αυτής της μορφής η διάβρωση μπορεί να προληφθεί ή αντιμετωπιστεί μέσω διαφόρων τεχνικών μεθόδων , όπως [4,155] (α) χρήση παχύτερων υλικών, (β) χρήση χρωμάτων ή μεταλλικών επιστρώσεων, (γ) χρήση αναστολέων διάβρωσης, (δ) ανοδική ή καθοδική προστασία, (ε) καταλληλότερη επιλογή υλικών, (ζ) τροποποίηση του περιβάλλοντος ή χρήση χημικών αναστολέων για μείωση της ταχύτητας διάβρωσης, (η) αντικατάσταση με υλικό ανθεκτικότερο στη διάβρωση [35].

### 1.3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (Pitting Corrosion)

Διάβρωση με βελονισμούς ονομάζεται η εντοπισμένη μορφή διάβρωσης μιας μεταλλικής επιφάνειας η οποία περιορίζεται σε ένα σημείο ή μικρή περιοχή και περιλαμβάνει το σχηματισμό κοιλοτήτων, οι οποίες μπορεί να είναι ευρύς ή ρηχές, στενές ή βαθιές. Είναι ένα από τα πιο βλαβερά είδη διάβρωσης γιατί δεν γίνεται αντιληπτή, προχωρά με μεγάλη ταχύτητα και εμφανίζεται ακόμα και αν το μέταλλο είναι επιστρωμένο με προστατευτικά υλικά. Μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής [156]. Συχνά είναι δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε γιατί καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους.



**Σχήμα 1.3.3:** Διάβρωση με βελονισμούς σε μεταλλικούς αγωγούς <sup>41</sup>

Διάβρωση με βελονισμούς υφίστανται παθητικά μέταλλα ή κράματα όπως κράματα του αλουμινίου, ο ανοξείδωτος χάλυβας αλλά και άλλα ανοξείδωτα κράματα στα οποία το λεπτό φιλμ οξειδίων (παθητικό στρώμα) έχει διαρρηχτεί είτε μηχανικά είτε χημικά και δεν επαναπαθητικοποιήθηκε άμεσα. Διάβρωση με βελονισμούς παρατηρείται επίσης κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ιζήματα, θαλάσσιες αναπτύξεις, σκωρίες και ετερογένειες του μετάλλου κ.λ.π.

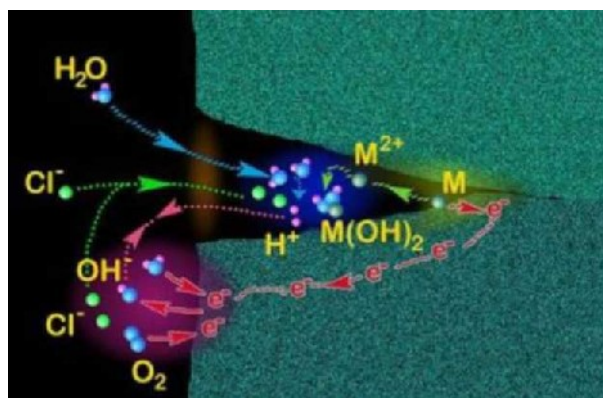
Για ένα κράμα χωρίς ατέλειες διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να επέλθει εξαιτίας του περιβάλλοντος το οποίο μπορεί να περιέχει επιθετικά χημικά στοιχεία όπως χλωριόντα τα οποία επιτίθενται στο παθητικό στρώμα οξειδίων και το καταστρέφουν σηματοδοτώντας την αρχή της διάβρωσης.

Η αντίσταση ενός μετάλλου στην διάβρωση με βελονισμούς συνήθως καθορίζεται με βάση την κρίσιμη θερμοκρασία βελονισμών (CPT) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G48-03[42]. Η CPT αποτελεί την ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την εμφάνιση βελονισμών και είναι συνήθως υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία σχισμών (CCT).

Η διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να αποφευχθεί: (α) με κατάλληλη επιλογή υλικών γνωστής αντίστασης, (έλεγχος του pH, της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε χλωριόντα, (ανοδική - καθοδική προστασία, (d) χρήση καλύτερων κραμάτων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G48-03.

#### 1.3.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΧΙΣΜΩΝ (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση σχισμών είναι μια εντοπισμένη μορφή διάβρωσης η οποία συνήθως συνδέεται με διάφορες σχισμές ή προφυλαγμένες περιοχές σε μικρο-περιβαλλοντικό επίπεδο. Συνδυάζεται επίσης με την ύπαρξη μικρών όγκων στάσιμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, φλάντζες ή παρεμβύσματα, σε σχισμές κάτω από μπουλόνια και πριτσίνια καθώς και κάτω από χρώματα που έχουν υποστεί αποκόλληση.



**Σχήμα 1.3.4:** Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης σχισμών[36]

Ο βασικός μηχανισμός αυτού του τύπου διάβρωσης σε παθητικοποιημένα μέταλλα ή κράματα τα οποία είναι εκτεθειμένα σε περιβάλλοντα πλούσια σε οξυγόνο και χλωριόντα περιλαμβάνει την σταδιακή οξίνιση του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στην σχισμή[34]. Η κατάσταση αυτή οδηγεί σε εξαιρετικά επιθετικές συνθήκες στο περιβάλλον του μετάλλου οι οποίες οδηγούν στη κατάρρευση του παθητικού στρώματος.

Ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος διάβρωσης είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και γενικά όσα μέταλλα σχηματίζουν προστατευτικό φιλμ οξειδίων.

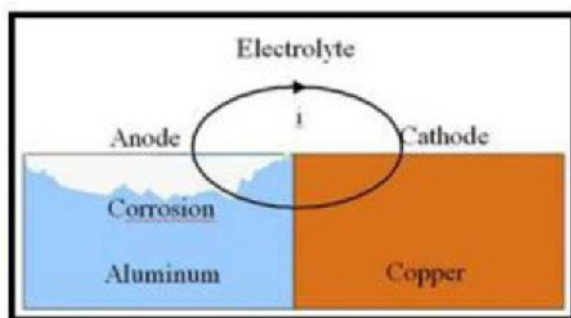
### 1.3.5 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Galvanic Corrosion)

Ως γαλβανική διάβρωση ορίζεται η επιταχυνόμενη διάβρωση ενός μετάλλου εξαιτίας της ηλεκτρικής επαφής με ένα ευγενέστερο μέταλλο ή ένα μη μεταλλικό αγωγό (κάθοδος) μέσω ενός διαβρωτικού ηλεκτρολύτη. Το μέταλλο το οποίο έχει μικρότερη αντοχή στη διάβρωση υπόκειται σε επιταχυνόμενη διαβρωτική δράση (άνοδος) ενώ το μέταλλο με την μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, το περισσότερο ευγενές δηλαδή, προστατεύεται ως καθοδικότερο. Η διαβρωτική δράση είναι μεγαλύτερη στην περιοχή της ένωσης των δύο μετάλλων ενώ σε απομακρυσμένες περιοχές η ταχύτητα της διάβρωσης είναι πολύ μικρότερη.[1]

Ο μηχανισμός της γαλβανικής διάβρωσης βασίζεται στα διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά (ή δυναμικά διάβρωσης) που έχουν τα μέταλλα και τα κράματα στον ίδιο ηλεκτρολύτη [7]. Όταν μετρηθούν οι τιμές του δυναμικού σε έναν κοινό ηλεκτρολύτη (για παράδειγμα σε φυσικό νερό) για διάφορα μεταλλικά υλικά τότε παρατίθενται σε πίνακες και προκύπτουν γαλβανικές σειρές. Παράμετροι όπως θερμοκρασία, pH, ρυθμός ροής κ.α.

Η διαφορά δυναμικού (η τάση) μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων είναι η κινητήρια δύναμη για την

καταστροφική επίθεση στο ενεργό μέταλλο (άνοδος). Ρεύμα ρέει μέσω του ηλεκτρολύτη στο πιο ευγενές μέταλλο (κάθοδος) και το λιγότερο ευγενές μέταλλο (άνοδος) θα διαβρωθεί. Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη επηρεάζει το βαθμό της επίθεσης και ο λόγος της καθοδικής προς την ανοδική περιοχή είναι ευθέως ανάλογος προς την επιτάχυνση. Εάν η ηλεκτρική επαφή μεταξύ των δύο υλικών διακοπεί τότε το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης θα αποφευχθεί. Στο [Σχήμα 1.3.5](#) παρατηρείται γαλβανική διάβρωση ανάμεσα στον ευγενέστερο χαλκό και στον ανοδικό αλουμίνιο.



**Σχήμα 1.3.5:** Μηχανισμός γαλβανικής διάβρωσης[44]

### 1.3.6 ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ Η' ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΚΤΡΙΒΗΣ (Erosion corrosion)

Η ρευστομηχανική διάβρωση περιλαμβάνει την ταχύτατη απώλεια μάζας ενός μεταλλικού υλικού λόγω της σχετικής ροής ενός διαβρωτικού μέσου. Η μηχανική επίδραση της ροής ή της ταχύτητας του υγρού μέσου συνδυασμένη με την διαβρωτική του δράση έχουν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη απώλεια μάζας του μετάλλου.



**Σχήμα 1.3.6:** Ρευστομηχανική διάβρωση εξαιτίας γρήγορης κίνησης υγρού σε βαλβίδα λαδιού[45]

Η μηχανική δράση των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο ρευστό είτε του ίδιου του

ρευστού έχει σαν συνέπεια την τοπική καταστροφή του επιφανειακού στρώματος και την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω της δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των περιοχών που έχουν υποστεί φθορά από εκτριβή και του υπόλοιπου μετάλλου [14]. Η αντοχή των υλικών σε διάβρωση εκτριβής καθορίζεται από την χημική τους σύσταση, την αντίσταση στην διάβρωση, την σκληρότητά τους και ειδικά του επιφανειακού στρώματος, όπως και τις μεταλλουργικές διεργασίες που έχουν υποστεί.

### 1.3.7 ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ Η' ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΣΟΧΩΝ (Cavitation Corrosion)

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι μια μορφή ρευστομηχανικής διάβρωσης και συμβαίνει όταν η πίεση λειτουργίας ενός ρευστού μέσου πέσει κάτω από την πίεση των κεκορεσμένων ατμών του δημιουργώντας φυσαλίδες ατμού. Το ρευστό μέσο κινείται με μεγάλη ταχύτητα και όταν πέσει πάνω στην μεταλλική επιφάνεια ή στο προστατευτικό της οξείδιο οι φυσαλίδες σπάνε προκαλώντας καταστροφή της επιφάνειας και επιτάχυνση της διάβρωσης[7].



**Σχήμα 1.3.7:** Σπηλαιώδης διάβρωση σε μεταλλική φυγοκεντρική αντλία [46]

Αυτή η μορφή διάβρωσης παρατηρείται σε αντλίες υγρών, σε βαλβίδες, υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης.

### 1.3.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΟ ΤΡΙΒΗΣ (Fretting Corrosion)

Διάβρωση λόγω τριβής παρατηρείται όταν υπάρχει ολίσθηση υπό φορτίο ανάμεσα σε δύο επιφάνειες μια τουλάχιστον εκ των οποίων είναι μεταλλική. Η ολίσθηση είναι κυρίως παλμική όπως αυτή που προκαλείται από δόνηση. Εμφανίζεται σε στοιχεία μηχανών, σε πλάκες με μπουλόνια, σε σιδηροτροχιές των σιδηροδρόμων, σε γρανάζια με σφήνα, σε ηλεκτρικές επαφές κλπ., και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σκόνης οξειδίων που δύσκολα απομακρύνεται



προκαλώντας βελονισμούς ή αυλακώσεις που περιβάλλονται από προϊόντα διάβρωσης[10].



**Σχήμα 1.3.8:** Διάβρωση λόγω τριβής μεταλλικού στύλου και μεταλλικών καλωδίων εκτεθειμένων σε αέρα. Και τα δύο τμήματα έχουν υποστεί διάβρωση λόγω τριβής [47]

Η διάβρωση από τριβή εμφανίζεται κυρίως σε έκθεση στην ατμόσφαιρα παρά σε υδατικά διαλύματα. Η μείωση της θερμοκρασίας, η αύξηση του φορτίου ολίσθησης και η μείωση της σκληρότητας του υλικού επιταχύνουν το φαινόμενο.

### 1.3.9 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Inter-granular Corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Η διάβρωση αυτή έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις ακόμη και αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εφελκυσμό[48].



**Σχήμα 1.3.9:** Μικρό τμήμα μηχανικού εξαρτήματος αυτοκινήτου που έχει υποστεί περικρυσταλλική διάβρωση[49]

Το πιο σύνηθες παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης παρουσιάζεται στους ωστενιτικούς χάλυβες στην περιοχή των συγκολλήσεων, όπου κατακρημνίζονται καρβίδια λόγω της θερμικής

κατεργασίας και της χημικής σύστασης των χαλύβων. Αυτές οι κατακρημνίσεις λόγω διαφορετικής σύνθεσης από αυτήν στο εσωτερικό του μετάλλου έχουν διαφορετικό δυναμικό και οδηγούν στην εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων

### 1.3.10 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ (DE-alloying Corrosion)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό. Το μέταλλο αυτό είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο του κράματος διατηρεί την μεταλλική του μορφή αλλά με υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής [50].



(α)



(β)

**Σχήμα 1.3.10:** (α) Αποψευδαργύρωση ορείχαλκου σε βαλβίδα φρένων[51], β) εκλεκτική προσβολή φαιού χυτοσιδηρού σωλήνα νερού[52]

Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη.

### 1.3.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΙΣΗ (Stress Corrosion Cracking)

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι μια διαβρωτική διαδικασία η οποία απαιτεί την ταυτόχρονη δράση ενός διαβρωτικού μέσου και μιας διατηρούμενης εφελκυστικής τάσης. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στην διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό δρόμο. Το φαινόμενο εξελίσσεται σε τρία στάδια: 1) δημιουργία εσοχής, 2) εκκόλαψη και 3) γρήγορη προώθηση της ρωγμής με ταχύτητα που συνήθως είναι ανάλογη του ανοδικού ρεύματος

[53].



**Σχήμα 1.3.11 :** Διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης σε υψηλά κραματοποιημένο χάλυβα συγκόλλησης[54]

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία (α) ενός ευαίσθητου υλικού, (β) ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος και (γ) μιας εφελκυστικής δύναμης είτε εσωτερικής είτε εξωτερικής. Για παράδειγμα ο χαλκός και τα κράματά του είναι ευαίσθητα σε ενώσεις αμμωνίας, οι μαλακοί χάλυβες είναι ευαίσθητοι στα αλκάλια και οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι ευπαθής σε χλωρίδια.

Ο μηχανισμός αυτού του τύπου διάβρωσης δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένος και τα διάφορα μοντέλα που έχουν προταθεί περιλαμβάνουν τα ακόλουθα [55].

- **Μοντέλο προσρόφησης:** συγκεκριμένα χημικά διαβρωτικά είδη απορροφώνται στην ρηγματωμένη επιφάνεια και μειώνουν την τάση θραύσης.
- **Μοντέλο ρήξης φιλμ:** η εφαρμοζόμενη τάση καταστρέφει το παθητικό φιλμ του μετάλλου και δημιουργεί ένα ενεργό-παθητικό κελί. Το νέο-σχηματισθέν φιλμ καταστρέφεται και πάλι κάτω από την εφελκυστική τάση και ο κύκλος επαναλαμβάνεται μέχρι αστοχίας.
- **Μοντέλο της προϋπάρχουσας ενεργής διαδρομής:** προϋπάρχουσα διαδρομή αποτελούν τα όρια των κόκκων όπου σχηματίζονται σύμπλοκες και διαμεταλλικές ενώσεις.
- **Μοντέλο ευθραυστότητας:** το υδρογόνο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτό το είδος της διάβρωσης ειδικά για τα χάλυβα και για το τιτάνιο. Άτομα υδρογόνου διαχέονται στις ρωγμές και μετατρέπουν το μέταλλο σε πιο ψαθυρό και εύθραυστο.

Για την αποφυγή της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση πρέπει να χρησιμοποιούνται μέταλλα τα οποία δεν ρηγματώνονται στο δεδομένο περιβάλλον και πρέπει να ελέγχεται η θερμοκρασία και το ηλεκτροχημικό δυναμικό του μετάλλου.

### 1.3.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΚΟΠΩΣΗΣ (Fatigue Corrosion)

Με τον όρο διάβρωση λόγω κόπωσης χαρακτηρίζεται η διαδικασία κατά την οποία ένα μέταλλο αστοχεί πρόωρα κάτω από ταυτόχρονη έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον και σε επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης. Η αστοχία επέρχεται σε χαμηλότερα τιμές τάσεις ή σε λιγότερους κύκλους φόρτισης από το όριο συνεχούς αντοχής του υλικού [56].

Η διάβρωση λόγω κόπωσης προκαλείται από ανάπτυξη ρωγμών σε διαβρωτικό περιβάλλον κάτω από την ταυτόχρονη εφαρμογή κύκλων φόρτισης. Η συνήθης περίπτωση περιέχει εφαρμοζόμενες τάσεις αρκετά κάτω από το όριο αντοχής σε εφελκυσμό. Καθώς η τάση αυξάνεται, ο αριθμός των κύκλων που θα οδηγήσουν το υλικό στο όριο κόπωσης μειώνεται.



**Σχήμα 1.3.12:** Ρωγμές από διάβρωση λόγω κόπωσης σε ορειχάλκινο σωλήνα συμπύκνωσης νερού[57]

Για ένα δεδομένο υλικό το όριο αντοχής σε κόπωση ή το συμβατικό όριο κόπωσης μειώνονται όταν το υλικό εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον. Για την πλειοψηφία των κραμάτων που χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές και κατασκευαστικές εφαρμογές το όριο κόπωσης αναφέρεται στην τιμή της τάσης κάτω από την οποία το υλικό δεν αστοχεί λόγω κόπωσης για ένα συγκεκριμένο αριθμό κύκλων συνήθως  $10^7$  ή  $10^8$  κύκλους, όπως φαίνεται σε ένα τυπικό διάγραμμα Woehler.

ευθραυστοποίηση από υδρογόνο και σε δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο. Η ευθραυστοποίηση προκαλείται από διείσδυση ατομικού υδρογόνου μέσα στο μέταλλο που είτε ροφάτε στις διαταραχές ελαττώνοντας τη δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης είτε σχηματίζει εύθραυστα υδρίδια [7].

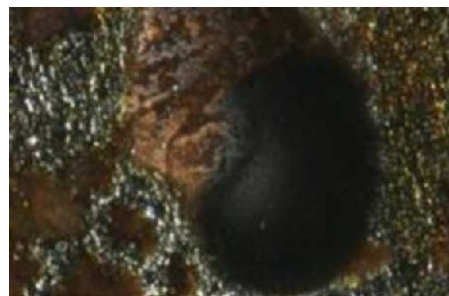


**Σχήμα 1.3.12 :** Βλάβη από υδρογόνο [60]

Εάν το μέταλλο έχει κοιλότητες ή κενά ορισμένα άτομα υδρογόνου μπορούν να διαχυθούν μέσα στις ατέλειες αυτές του μετάλλου και να δημιουργήσουν μοριακό υδρογόνο. Επειδή το μοριακό υδρογόνο δεν μπορεί να διαχυθεί αυξάνεται η συγκέντρωση και η πίεση του μέσα στις κοιλότητες προκαλώντας τη δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο και τελικά θραύση [4].

### 1.3.13 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Thermo-galvanic Corrosion)

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Οι διαφορές προκαλούνται συνήθως από ανομοιόμορφη θέρμανση ή διασκορπισμό της θερμότητας ή απευθείας σύνδεση θαμμένων σωλήνων θερμού και ψυχρού νερού του συστήματος οικιακής ύδρευσης.



(α)

(β)

**Σχήμα 1.3.13:** Θερμογαλβανική διάβρωση κράματος αλουμινίου στους (α) 25°C και (β) 50°C

Η θερμογαλβανική διάβρωσης όπως και στη γαλβανική διάβρωση, προκαλεί διαφορετική πόλωση στο μέταλλο, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που προκαλούν τοπική προσβολή [4].

#### 1.3.14 ΜΙΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (Microbiologically Influenced Corrosion)

Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση ορίζεται ή διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών ή μακροοργανισμών. Ποικιλίες αυτών των οργανισμών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι οργανισμοί που σχηματίζουν αποικίες αφομοιώνουν θρεπτικές ουσίες από το περιβάλλον τους μέσω χημικών αντιδράσεων και αποβάλλουν τα παραπροϊόντα των δράσεων αυτών. Αυτό προκαλεί τοπικές μεταβολές στο σύστημα και επηρεάζει τη διάβρωση είτε με κατευθείαν επίδραση στις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των προστατευτικών επιστρωμάτων ή και των αναστολέων διάβρωσης είτε με παραγωγή διαβρωτικών ουσιών είτε με παραγωγή αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων[62,63].



**Σχήμα 1.3.14:** Αποτελέσματα βιολογικής διάβρωσης[64]

### 1.3.15 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΡΕΥΜΑΤΑ ΔΙΑΦΥΓΗΣ (Stray Current Corrosion)

Ο όρος διάβρωση ή ηλεκτρόλυση από ρεύματα διαφυγής αναφέρεται στη διαβρωτική διαδικασία η οποία προκύπτει από ρεύματα διαφυγής δηλαδή από ρεύματα τα οποία ρέουν σε διαδρομές διαφορετικές από το προβλεπόμενο κύκλωμα. Η φύση αυτής της διαβρωτικής διαδικασίας είναι ηλεκτρολυτική και η έκταση της βλάβης ή η απώλεια του μετάλλου είναι ευθέως ανάλογη του μεγέθους του διαφυγόντος ρεύματος που ρέει μέσα στο κύκλωμα. Υπόγειες σωληνώσεις και αγωγοί, διατάξεις συγκόλλησης, υπόγειες δεξαμενές και σιδηρόδρομοι οι οποίοι δεν προστατεύονται από καθοδική προστασία είναι ιδιαίτερα ευπαθής σε αυτό το είδος διάβρωσης. Η διάβρωση από ρεύματα διαφυγής τείνει να χαρακτηριστεί ως εντοπισμένη φθορά δημιουργώντας κρατήρες στην επιφάνεια του μετάλλου όπου υπό φυσιολογικές συνθήκες δεν θα παρατηρούνταν [33]



**Σχήμα 1.3.15:** Κομμάτι ατράκτου πλοίου που υπόκεινται σε διάβρωση από ρεύματα διαφυγής. Η ομαλή κοίλανση της επιφάνειας και οι μικροσκοπικοί πόροι είναι χαρακτηριστικοί στην διάβρωση από ρεύματα διαφυγής του ανοξειδώτου χάλυβα<sup>157</sup>

Ο μηχανισμός διάβρωσης από ρεύματα διαφυγής διαφέρει από την φυσική διάβρωση γιατί προκαλείται από ένα εξωτερικά επαγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και είναι ανεξάρτητος από περιβαλλοντολογικούς παράγοντες όπως από την συγκέντρωση οξυγόνου ή από το pH. Περιβαλλοντικοί παράγοντες μπορεί να ενισχύσουν άλλους μηχανισμούς διάβρωσης που εμπλέκονται στη συνολική διαδικασία, αλλά το τμήμα του μηχανισμού διάβρωσης από ρεύματα διαφυγής παραμένει ανεπηρέαστο. Τα ρεύματα διαφυγής μπορεί να προέρχονται από συστήματα καθοδικής προστασίας, ηλεκτρικούς σιδηρόδρομους, υπόγειες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, ηλεκτρικές μηχανές συγκόλλησης, κ.α. [2]

## 1.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Το φαινόμενο της διάβρωσης τα τελευταία χρόνια έχει εξαπλωθεί ιδιαίτερα, έχοντας μεγάλο κοινωνικό και οικονομικό κόστος. Οι λόγοι εξάπλωσης περιλαμβάνουν:

- Την αύξηση της χρήσης των μεταλλικών κατασκευών και άλλων υλικών ως αποτέλεσμα της επιστημο-τεχνικής επανάστασης και γενικότερα της ανάπτυξης της τεχνολογίας.
- Η αύξηση σε σημαντικό βαθμό της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, των υδάτων και του εδάφους, σαν αποτέλεσμα των ίδιων παραγόντων.

Εκτός όμως από τις εμφανείς οικονομικές συνέπειες η διάβρωση επηρεάζει και πολλούς άλλους τομείς, όπως την ασφάλεια, την υγεία, την τεχνολογία αλλά και την πολιτιστική κληρονομιά.[2]

### 1.4.1 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Πολλές έρευνες σε διάφορες χώρες έχουν διεξαχθεί με σκοπό να αποτιμηθεί το εθνικό κόστος της διάβρωσης και η πιο εκτενής από αυτές έλαβε χώρα στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1976[7]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το ετήσιο κόστος από τη διάβρωση των μεταλλικών υλικών ανήλθε στα 70 εκατομμύρια δολάρια το οποίο αποτελούσε το 4.2% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος. Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται πως το 1977 η εισαγωγή αργού πετρελαίου κόστιζε 45 εκατομμύρια δολάρια. Σε άλλη έρευνα[8] που διεξήχθη το 1995, αναφέρεται πως μόνο για τις Η.Π.Α. το ετήσιο κόστος της διάβρωσης ανέρχεται μεταξύ 8-126 εκατομμυρίων δολαρίων. Τέλος, σε μια πιο πρόσφατη εργασία [9] που έλαβε χώρα στο νησί του Μαυρικού, αναφέρεται πως μόνο το κόστος της ατμοσφαιρικής διάβρωσης αντιστοιχεί στο 0.38% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος.

### 1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια αυξανόμενη χρήση των μεταλλικών προσθετικών συσκευών στο σώμα, όπως πλάκες, αρθρώσεις του ισχίου, βηματοδότες και άλλα εμφυτεύματα. Νέα κράματα και καλύτερες τεχνικές εμφύτευσης έχουν αναπτυχθεί, αλλά η διάβρωση συνεχίζει να δημιουργεί προβλήματα. Από τη σκοπιά της αντοχής στη φθορά τα εμφυτευμένα στον οργανισμό πολυμερή π.χ. τεφλόν, νάυλον, πολυμερή σιλικόνης, ακρυλικά, πολυπροπυλένιο κ.α. ή και τα κεραμικά υλικά π.χ. πορσελάνη φθείρονται δηλαδή υφίστανται γήρανση μετά από μακρό χρόνο σε μικρό σχετικό βαθμό αλλά όχι αμελητέο. Τα μεταλλικά βιολικά διαβρώνονται με αποτέλεσμα μέσω των



προϊόντων της διάβρωσής τους να προκαλούνται δυνητικά τοπικές αλλοιώσεις στους ιστούς, χωρίς να αποκλείονται και γενικότερες βλάβες του οργανισμού εξαιτίας της διάχυσής τους[10].

#### 1.4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΣΦΑΛΕΙΑ

Ένα ακόμη πιο σημαντικό πρόβλημα είναι η διάβρωση των κατασκευών, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρούς τραυματισμούς ή ακόμη και σε απώλεια της ζωής. Η ασφάλεια τίθεται σε κίνδυνο από τη διάβρωση όταν αυτή συμβάλλει στην αστοχία γεφυρών, αεροσκαφών, αυτοκινήτων, αγωγών αερίου, δηλαδή το σύνολο των μεταλλικών κατασκευών και των συσκευών που συνθέτουν το σύγχρονο κόσμο[11].

#### 1.4.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Οι οικονομικές συνέπειες της διάβρωσης έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην τεχνολογία. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας πολλές φορές περιορίζεται λόγω προβλημάτων διάβρωσης επειδή τα υλικά απαιτείται να αντέχουν ταυτόχρονα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και σε ακόμα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα. Προβλήματα διάβρωσης επηρεάζουν συστήματα ηλιακής ενέργειας τα οποία απαιτούν κράματα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα και γεωθερμικά συστήματα τα οποία απαιτούν υλικά να αντέχουν σε πολύ πυκνά διαλύματα διαβρωτικών αλάτων σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η άντληση πετρελαίου στη θάλασσα και στην ξηρά κατά την οποία εμπλέκονται πολλά είδη διάβρωσης, όπως διάβρωση με μηχανική καταπόνηση παρουσία σουλφιδίων, βιολογική διάβρωση καθώς και το ευρύ φάσμα των δυσκολιών που εμπλέκονται στο εξαιρετικά διαβρωτικό θαλάσσιο περιβάλλον. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις η διάβρωση είναι ένας περιοριστικός παράγοντας που αποτρέπει την ανάπτυξη οικονομικά ή ακόμη και τεχνολογικά λειτουργικών συστημάτων.[2]

#### 1.4.5 ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Το διεθνές ενδιαφέρον εντάθηκε όταν αποκαλύφθηκε η σοβαρή φθορά την οποία έχουν υποστεί επιχρυσωμένα χάλκινα αγάλματα στη Βενετία. Λόγω του πολύ μολυσμένου περιβάλλοντος που επικρατεί στις περισσότερες χώρες του κόσμου, η διαβρωτική διαδικασία θα επιταχύνει την επιδείνωση των πολύτιμων αντικειμένων και της πολιτιστικής κληρονομιάς. [2]

## 1.5 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε αναφορικά στις μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης. Η διάβρωση έχει την ιδιότητα να επηρεάζεται από τις περιβαλντικές συνθήκες (εξωγενείς) καθώς και από αυτές τις συνθήκες που επιβάλλονται από τα ίδια τα υλικά (ενδογενείς).[19]

### 1.5.1 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (Εξωγενείς)

Σε αυτήν την κατηγορία παραγόντων που επιρεάζουν την διάβρωση αναφερόμαστε στα παρακάτω :[19,20,2,3]

- **Η θερμοκρασία:** Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- **Η υγρασία:** Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν την διάβρωση. Είναι γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα παρουσία υγρασίας η ταχύτητα της αυξάνει σημαντικά.
- **Οι Δι-ή τριεπιφάνειες:** Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό δε οφείλεται αφ'ενός μεν λόγω αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται και αφ'ετέρου δε λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου κατά την επαφή του μετάλλου με άλλο καθοδικότερο, που συνεπάγεται έντονη τοπική διάλυση του ανοδικότερου μετάλλου. Αυτό είναι γενικό φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση τριεπιφάνειας, π.χ. ίσαλος γραμμής πλοίων (χάλυβας - θαλασσινό νερό - αέρας ), στη βάση μεταλλικών στηλών για μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας (χάλυβας - έδαφος ή οπλισμένο σκυρόδεμα - αέρας), στα σημεία επαφής ελεύθερης επιφάνειας υγρών - μεταλλικών δοχείων - αέρα (π.χ. κονσέρβες) κ.λ.π.
- **Αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH:** Όσο πιο αγώγιμο και πιο όξινο είναι το περιβάλλον τόσο πιο εύκολα επιτυγχάνονται οι διεργασίες φθοράς.

Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση. Η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται απ'τη χημική συγγένεια του μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Αυξάνεται δε με την αύξηση της συγκέντρωσης και της αγωγιμότητας. Όξινο διάλυμα επιτείνει, ενώ αλκαλικό ελαττώνει τη διάβρωση του χάλυβα (εφ'όσον ευνοεί τη δημιουργία  $Fe_3O_4$ ) και αυξάνει τη διάβρωση του Al. Έτσι μπορούμε να πούμε πως το pH αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης είτε λόγω αύξησης της αγωγιμότητας (απ'την αύξηση των  $OH^-$  ή των  $H_3O^+$ ) είτε λόγω διάλυσης των μετάλλων, κραμάτων και των οξειδίων τους σε όξινο ή βασικό περιβάλλον.



**Εικόνα 1.5.1.1:** Διάβρωση περιβάλλοντος

- **Οι μηχανικές τάσεις:** Η καταπόνηση του υλικού λόγω των μηχανικών τάσεων αυξάνει γενικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει και την θραύση του μεταλλικού στοιχείου. (Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση).
- **Τα διαφεύγοντα ρεύματα:** Τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο έδαφος, τους τοίχους, τις κατασκευές ή και τα νερά, έξω από τα υπάρχοντα κυκλώματα, λόγω διαφυγής τους. Η διαδρομή που ακολουθούν τέτοια ρεύματα καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί το δρόμο με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες (λόγω ανοδικής διάλυσης). Θα πρέπει να σημειωθεί πως όχι μόνο το συνεχές αλλά και το εναλλασσόμενο ρεύμα είναι δυνατόν να προκαλέσει και να επιτυγχάνει

ηλεκτροχημικές δράσεις, όταν είναι ορισμένων συχνοτήτων ή όταν η επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων καλύπτεται από οξειδία με ημιαγωγικές ιδιότητες, που μπορούν να δράσουν σαν ημιανορθωτές του εναλλασσόμενου ρεύματος. Πηγές τέτοιων ρευμάτων είναι εγκαταστάσεις γειωμένες σε περισσότερες από μια θέσεις (π.χ. ηλεκτρικοί σιδηρόδρομοι, εγκαταστάσεις για τη σήμανση τους κ.λ.π.), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα, κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχιές, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.α.

- **Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών:** Η διάβρωση επιταχύνεται δραστικά από τις εναλλαγές στην ένταση των συνθηκών του περιβάλλοντος.

## 1.5.2 ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

**Οι Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις:** Πλαστικές παραμορφώσεις (ή προσθετές αταξίες δομής), που έχουν δημιουργηθεί με μηχανική ή θερμική κατεργασία, επιτείνουν τη διάβρωση, γιατί οδηγούν σε τοπική ανοδικοποίηση και άρα σε τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Το φαινόμενο αυτό είναι γενικό και αφορά κάθε αντίδραση, στην οποία συμμετέχει στέρεο σώμα, κυρίως μέταλλο.

Ελαστικές παραμορφώσεις επιτείνουν τη διάβρωση. Είναι και αυτό γενικό φαινόμενο για τις αντιδράσεις στις οποίες μετέχει στερεό σώμα, κυρίως μέταλλο. Έτσι, μπορούμε να πούμε γενικά πως μηχανικές τάσεις, εσωτερικές ή εξωτερικές, επιταχύνουν σημαντικά τις διαβρωτικές δράσεις, μπορούν δε να οδηγήσουν μέχρι και σε ψαθυρή θραύση τις μεταλλικές κατασκευές.[2]

**Η Ανομοιογένεια επιφάνειας ή μάζας :** Έχει διαπιστωθεί πως κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός, μετάλλου ή κράματος επιτείνει τη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Η ανομοιογένεια μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς παράγοντες, όπως:

- από κόκκους (απ'την αμμοβολή που γίνεται για τον καθαρισμό μιας επιφάνειας),
- από οποιοδήποτε άλλο υλικό ή ακαθαρσία,
- από την ρύπανση της θάλασσα,

- από ανομοιομορφία της σύστασης των κρυστάλλων του κράματος στην επιφάνεια,
- από διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης,
- από διαφοροποιήσεις της δευτερεύουσας δομής (γεωμετρικές αταξίες, αταξίες δομής)
- Επίσης, προεξέχουσες μακροσκοπικές ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.

**Συντελεστής θερμικής διαστολής:** Διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, είτε μεταξύ των κρυστάλλων ή κόκκων του ίδιου υλικού είτε μεταξύ υλικών (μέταλλο-πέτρα ή μάρμαρο, ξύλο-μέταλλο κ.λ.π.) οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

**Ενεργά κέντρα:** Τα ενεργά κέντρα, είτε δομικά (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του), είτε γεωμετρικά [μακροσκοπικά (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές) ή μικροσκοπικά (κρυσταλλικές ανωμαλίες)], ευαισθητοποιούν τα υλικά και επιταχύνουν τη φθορά τους. Τα ενεργά κέντρα των υλικών που υπάγονται στη γενική κατηγορία των αταξιών, έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη διάβρωση.

## 1.6 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Τα είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες[17,18,19]:

**Ατμόσφαιρα :** Η διαβρωτική δράση οφείλεται στο οξυγόνο και την υγρασία που περιέχει η ατμόσφαιρα, ενισχύεται δε με την παρουσία ρυπαινόντων αερίων (π.χ. οξείδια θείου και αζώτου,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  κ.λ.π.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

**Έδαφος:** Η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, τα διαλυμένα σ'αυτό άλατα, τους διάφορους μικροοργανισμούς, την αγωγιμότητα, καθώς και στην ύπαρξη της τριεπιφάνειας: έδαφος - μέταλλο - αέρας. Ενισχύεται δε από τη ρύπανση.



**Εικόνα 1.6.1.1:** Διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων στο έδαφος

**Γλυκό νερό:** Εξ αιτίας της μικρής αγωγιμότητας του, η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο διαλυμένο σ'αυτό οξυγόνο (ο λόγος  $O_2/N_2$  είναι μεγαλύτερος απ'ότι στον αέρα), στα διαλυμένα σ'αυτό άλατα, στην τιμή του pH, σε αιωρούμενα σ'αυτό σωματίδια και μικροοργανισμούς (που πιθανόν φέρει) και στην θερμοκρασία του. Πάντα ενισχύεται απ'την τυχόν υπάρχουσα ρύπανση.

**Θαλασσινό νερό:** Διακρίνεται απ'το γλυκό νερό επειδή έχει αυξημένα περιεκτικότητα σε άλατα, επειδή έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και διότι είναι ρυπασμένο από διάφορες χημικές ή μη ουσίες και από μικροοργανισμούς. Ο λόγος  $O_2/N_2$  είναι μεγαλύτερος από ότι στον αέρα και η διαλυτότητα του  $O_2$  ελαττώνεται μετά από κάποιο βάθος.



**Εικόνα 1.6.1.2:** Διάβρωση πηδαλίου και έλικας λόγω θαλασσινού περιβάλλοντος

**Καυσαέρια - Θερμά αέρια:** Η διαβρωτική τους δράση οφείλεται κατ' αρχή στη χημική τους σύσταση και ενισχύεται από τις ψηλές θερμοκρασίες ή και τις μεγάλες ταχύτητες ροής. Δρουν διαβρωτικά τόσο στο χώρο παραγωγής τους, όσο και έμμεσα με τη γενικότερη ρύπανση της

ατμόσφαιρας.

**Χημικό περιβάλλον:** Η διαβρωτική του επίδραση οφείλεται στις χημικές ουσίες (ανόργανες και οργανικές ) που δρουν διαβρωτικά ανάλογα με τη χημική συγγένεια που έχουν με τα μέταλλα ή κράματα που έρχονται σε επαφή, την πίεση, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα ροής κ.λ.π.

**Ακτινοβολίες:** Αυτές επηρεάζουν, αφ'ενός μεν τη σύσταση, τη μικροδομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και των ουσιών του αμεσότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος, αφ'ετέρου δε το μηχανισμό των διαβρωτικών δράσεων, εξαιτίας της προσφοράς ενέργειας με ορισμένη και κατάλληλη για τη διάβρωση τάξη μεγέθους κβάντων. Οι πυρηνικές ιδιαίτερα ακτινοβολίες αποτελούν ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον. Στη φύση, ραδιενέργεια εκπέμπουν οι κοσμικές ακτινοβολίες και διάφορα ραδιενεργά στοιχεία, όπως το ουράνιο, U, το θόριο, Th, το ακτίνιο Ac και τα παράγωγά τους. Έτσι, αν ένα μέταλλο ή κράμα ακτινοβολείται, η διάβρωση του επιτείνεται λόγω της ανοδικοποίησης του εξαιτίας της δημιουργίας αταξιών δομής.

#### 1.6.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΛΟΓΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Όλα τα μέταλλα και τα κράματα, σύμφωνα με το 2ο Θερμοδυναμικό Νόμο, ακόμα και τα ευγενή, υπόκεινται σε διαβρωτικές διαδικασίες. Η ταχύτητα της διάβρωσης, η έντασή της αλλά και η εξάπλωσή της ποικίλλουν ανάλογα με τη φύση του μετάλλου ή του κράματος (δομή, σύσταση) και το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλαδή από τους διαβρωτικούς παράγοντες που δρουν μέσα σε αυτό. Το σύστημα διάβρωσης αποτελείται από το υλικό και το διαβρωτικό περιβάλλον (μέσο). Πρακτικά κάθε περιβάλλον είναι διαβρωτικό σε κάποιο βαθμό και η επαφή ή έκθεση του υλικού στο περιβάλλον λειτουργίας του είναι και η αρχή της διάβρωσής του.

Σύμφωνα με τον Ε.Κ.Ω.Σ. 200323 τα διαβρωτικά περιβάλλοντα χωρίζονται στις παρακάτω 4 κατηγορίες, όπως φαίνεται στον Πίνακας 1.6.1:

**Πίνακας 1.6.1:** Κατηγορίες και χαρακτηρισμός περιβάλλοντος

<i>Κατηγορία Περιβάλλοντος</i>	<i>Χαρακτηρισμός Περιβάλλοντος</i>	<i>Παραδείγματα</i>
<b>1</b>	Ελάχιστα διαβρωτικό περιβάλλον	- Εσωτερικοί χώροι κτηρίων , κατοικιών ή γραφείων - Χώροι όπου η σχετική υγρασία φτάνει σε υψηλή τιμή για ένα μικρό χρονικό διάστημα κατά την διάρκεια του έτους( π.χ. Σχετική υγρασία 80% για χρονικό διάστημα μικρότερο από 3 μήνες το χρόνο
<b>2</b>	Μετρίως διαβρωτικό περιβάλλον	-Εσωτερικοί χώροι κτηρίων όπου η σχετική υγρασία είναι υψηλή και όπου υπάρχει κίνδυνος πρόσκαιρης παρουσίας διαβρωτικών ουσιών - Φυσικό νερό (σύνηθες) ου ρέει με βραδύτητα (ή είναι στάσιμο) - Εξωτερικοί χώροι κτηρίων , κατοικιών ή γραφείων σε αγροτικές η αστικές περιοχές με ατμόσφαιρά χωρίς υψηλή περιεκτικότητα σε διαβρωτικές ουσίες.
<b>3</b>	Παραθαλάσσιο περιβάλλον	Παραθαλάσσιες περιοχές (απόσταση από την ακτή < 1 km)
<b>4</b>	Πολύ διαβρωτικό περιβάλλον	Βιομηχανικές ζώνες με υψηλή περιεκτικότητα σε χημικά προϊόντα (αέρια , υγρά, στερεά)

#### 1.6.1.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με τη σύστασή του σε αγροτικό, αστικό, θαλάσσιο και βιομηχανικό. Οι κύριοι παράγοντες της ατμοσφαιρικής διάβρωσης είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η υγρασία που περιέχεται στην ατμόσφαιρα και το διοξείδιο του άνθρακα. Πρέπει να τονιστεί ότι η διαβρωτική δράση εντείνεται με την ύπαρξη ρυπαντικών ουσιών όπως οξειδίων του θείου και του αζώτου ή άλλων προσμίξεων, όπως του χλωριούχου νατρίου<sup>24</sup>. Οι δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο φαινόμενο της ατμοσφαιρικής διάβρωσης ενδεχομένως να είναι ανταγωνιστικές, δηλαδή ενώ οι βροχοπτώσεις, αυξάνουν την υγρασία και κατά συνέπεια την ικανότητα διάβρωσης, μπορεί όμως να αποβούν ευεργετικές όταν διαλύουν και απομακρύνουν



μολυσμένα συστατικά. Η κίνηση του αέρα είναι επίσης ένας παράγοντας που επηρεάζει την ατμοσφαιρική διάβρωση. Είναι ευεργετική όταν βοηθά την εξάτμιση της υγρασίας από την επιφάνεια των μετάλλων και βλαβερή όταν προκαλεί διασκορπισμό διαβρωτικών ουσιών, όπως ενώσεις θείου και χλωρίου. Η ατμοσφαιρική διάβρωση εξαρτάται και από τις συνθήκες που επικρατούν και ειδικότερα από τις κλιματολογικές συνθήκες, δηλαδή αν το κλίμα είναι ξηρό, τροπικό ή πολικό[2]

<sup>{1}</sup> Ανάλογα με τα διαβρωτικά συστατικά της η ατμόσφαιρα μπορεί να ταξινομηθεί σε:

- Ατμόσφαιρα αγροτικών περιοχών, η οποία είναι η λιγότερο βλαβερή και συνήθως δεν περιέχει χημικές ουσίες αλλά περιέχει οργανικά και ανόργανα στοιχεία. Η διαβρωτική της δράση εξαρτάται κυρίως από την υγρασία, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα αλλά και την κίνηση του αέρα.
- Ατμόσφαιρα αστικών περιοχών. Η ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών ομοιάζει με αυτή των αγροτικών αφού η βιομηχανική δραστηριότητα είναι περιορισμένη. Πρόσθετοι ρυπαντές στην κατηγορία αυτή είναι SO<sub>x</sub> NO<sub>x</sub> τα οποία προέρχονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και από τις εκπομπές καύσιμων των οικιών.
- Ατμόσφαιρα βιομηχανικών περιοχών, η οποία χαρακτηρίζεται ως η πιο διαβρωτική και στην οποία τα διαβρωτικά συστατικά είναι κυρίως το H<sub>2</sub>S και το SO<sub>2</sub>
- Ατμόσφαιρα που υπάρχει κοντά σε θάλασσες, στην οποία υπάρχουν κυρίως χλωριούχα άλατα που προέρχονται από το θαλασσινό νερό. Θεωρείται ιδιαίτερα διαβρωτικός τύπος ατμόσφαιρας όπου η διαβρωτική διαδικασία καθορίζεται από την φορά των ανέμων και από την απόσταση από τη θάλασσα. Η χρήση αποπαγωτικών αλάτων σε περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας προσομοιάζει την θαλάσσια ατμόσφαιρα.

Η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα, σύμφωνα με το πρότυπο DIN EN ISO 12944-226.

**Πίνακας 1.6.1.1:** Διαβρωτικότητα περιβάλλοντος και απώλεια μάζας σημαντικών μετάλλων

Χαρακτηρισμός Διάβρωσης	Απώλεια μάζας μετά τον 1 <sup>ο</sup> χρόνο σε (μm)		Χαρακτηρισμός Περιβάλλοντος	
	Χάλυβας	Ψευδάργυρος	Εξωτερικό	Εσωτερικό
C1: ασήμαντη	< 1,3	<0,1	-----	Κτήρια με μόνωση και σχετική υγρασία έως 60%

C2: χαμηλή	>1,3- 25	> 0,1 – 0,7	Ελαφρά μολυσμένη ατμόσφαιρα, ξηρό κλίμα (αγροτικές περιοχές)	Μη μονωμένα κτήρια με συμπύκνωση ατμών π.χ γυμναστήρια , αποθήκες
C3:μέτρια	> 25- 50	> 0,7- 2,1	Ατμόσφαιρα με μέτρια πύπανση από SO <sub>2</sub> ή μετρίως παραλιακό κλίμα	Δωμάτια σε υψηλή σχετική υγρασία και ελάχιστη μόλυνση π.χ ζυθοποιίες,γαλακτοκομία, πλυντήρια
C4: έντονη	>50 – 80	>2,1 – 4,2	Ατμόσφαιρα με μέτρια περιεκτικότητα σε άλατα	Χώροι που χρησιμοποιούνται χημικά ,όπως πισίνες
C5: πολύ έντονη I	>80 – 200	> 4,2 – 8,4	Ατμόσφαιρα με υψηλή υγρασία και με επιθετικούς διαβρωτικούς παράγοντες	Κτήρια ή χώροι με μόνιμη συμπύκνωση ατμών και έντονη μόλυνση
C5: πολύ έντονη M	> 80 -200	> 4,2 – 8,4	Παράκτιες και παραλιακές περιοχές με υψηλή συγκέντρωση αλάτων	-----

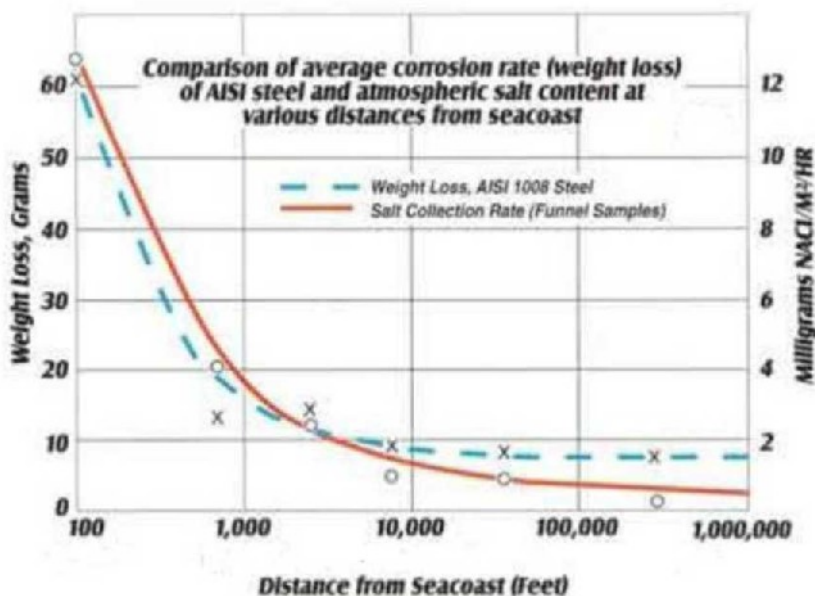
### 1.6.1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Σαν ατμοσφαιρική διάβρωση μπορεί να οριστεί η διάβρωση του υλικού όταν αυτή συμβαίνει μετά από έκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα και στους ρύπους του και όχι μετά από τη βύθισή του σε ένα υγρό μέσο. Μπορεί να ταξινομηθεί σε: i) υγρή ατμοσφαιρική διάβρωση (wet atmospheric corrosion), ii) ξηρή ατμοσφαιρική διάβρωση (dry atmospheric corrosion) και iii) ατμοσφαιρική διάβρωση στην οποία απαιτείται παρουσία υδρατμών και ιχθών ρύπων (damp atmospheric corrosion)[27].

Βασικός παράγοντας της ατμοσφαιρικής διάβρωσης είναι η ύπαρξη ενός ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα το ποσοστό της περιεχόμενης σχετικής υγρασίας να είναι αυτό που καθορίζει την έναρξη της διάβρωσης. Για τον χάλυβα το κρίσιμο αυτό ποσοστό ανέρχεται στο 60% -70% σε ατμόσφαιρα ελεύθερη θεικών, το οποίο ποσοστό όμως ποικίλει ανάλογα με το μέταλλο που διαβρώνεται αλλά και την ύπαρξη ή όχι ρυπαντών στην ατμόσφαιρα[28].

Έχει βρεθεί ότι παρουσία χλωριόντων στην ατμόσφαιρα η διάβρωση του χάλυβα μπορεί να ξεκινήσει για σχετική υγρασία μικρότερη από 40%[29]. Γενικά όταν η συγκέντρωση των ιόντων

χλωρίου στην ατμόσφαιρα μειώνεται συναρτήσει της απόστασης από την ακτογραμμή παρατηρείται και μείωση του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.6.1.1 : Σύγκριση ρυθμού διάβρωσης συναρτήσει της απόστασης από την ακτογραμμή<sup>30</sup>

Συνθήκες έκθεσης όπου το σπρέι της θάλασσας διαβρέχει συνεχώς χαλύβδινη επιφάνεια, οδηγούν σε έντονη διάβρωση [2]

Η ατμοσφαιρική διάβρωση ενός μετάλλου εξελίσσεται μέσω ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 1.10. Η άνοδος και η κάθοδος, οι οποίες αποτελούν το κελί της διάβρωσης, διαχωρίζονται από την διαφορά τάσης (IR drop) των προϊόντων διάβρωσης. Η ανοδική και η καθοδική δράση μπορούν αντίστοιχα να περιγραφούν από τις εξισώσεις:



Σε συνθήκες διάβρωσης το οξυγόνο καταναλώνεται μέσω του ηλεκτρολύτη. Το πάχος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του φιλμ του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το ποσοστό της σχετικής υγρασίας, την ηλιακή ακτινοβολία και τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, οι οποίοι ενδέχεται λόγω υγροσκοπικότητας να μειώσουν το ποσοστό υγρασίας της επιφάνειας [31]

### 1.6.1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Αυτό που ορίζουμε ως ατμόσφαιρα-περιβάλλον ποικίλει σημαντικά ανάλογα με τα ποσοστά υγρασίας, τη θερμοκρασία και τους ρυπαντές με συνέπεια οι ρυθμοί της ατμοσφαιρικής διάβρωσης

να ποικίλουν. Στο Σχήμα 1.11 διακρίνεται η επίδραση των ρύπων στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Αν θεωρηθεί ότι η υγρασία είναι ο ηλεκτρολύτης της ατμοσφαιρικής διάβρωσης λόγω του περιεχόμενου οξυγόνου (περίπου 20%), τότε η θερμοκρασία, ο χρόνος διαβροχής και οι διάφοροι ρυπαντές είναι αυτοί που καθορίζουν τη διαβρωτική δράση.[2]

#### **α) Θερμοκρασία**

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση είναι σύνθετο φαινόμενο. Αύξησή της τείνει να διεγείρει την διαβρωτική δράση λόγω αύξηση των διεργασιών διάχυσης και κατά συνέπεια για ένα σταθερό ποσοστό σχετικής υγρασίας η άνοδος της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε ένα αυξημένο ρυθμό διάβρωσης. Ωστόσο, αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να επιφέρει μείωση της σχετικής υγρασίας και ταχεία εξάτμιση του ηλεκτρολύτη της επιφάνειας και έτσι το ποσοστό της διάβρωσης θα τείνει να μειωθεί, εφόσον ελαττώνεται ο χρόνος διαβροχής.

#### **β) Χρόνος διαβροχής (TOW)**

Ο χρόνος διαβροχής (time of wetness) σε μια επιφάνεια που διαβρώνεται είναι βασική παράμετρος που προσδιορίζει την διάρκεια των ηλεκτροχημικών διαβρωτικών διαδικασιών. Είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη μεταβλητή αφού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλοι οι τρόποι σχηματισμού και εξάτμισης του διαλύματος του επιφανειακού ηλεκτρολύτη. Ο χρόνος διαβροχής αναφέρεται στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι ευνοϊκές για το σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος υγρασίας σε ένα μέταλλο ή κράμα. Αυτό το στρώμα υγρασίας είναι εξαιρετικά σημαντικό για τους χημικούς μηχανισμούς της διάβρωσης. Γενικά έχει χαρακτηριστεί σαν το χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου η σχετική υγρασία είναι πάνω από 80% και η θερμοκρασία είναι πάνω από 0°C Το μέτρο αυτό μπορεί είτε να καθοριστεί από τα καιρικά δεδομένα είτε να μετρηθεί άμεσα μέσω των διαφόρων μέσων.[2] Ο χρόνος διαβροχής εξαρτάται έντονα από την κρίσιμη σχετική υγρασία. Εκτός από την βασική κρίσιμη υγρασία (που σχετίζεται με καθαρές επιφάνειες), το δευτερογενές ακόμα και το τριτογενές κρίσιμο επίπεδο υγρασίας μπορεί να παρατηρηθεί όπου ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται απότομα. Τα υγροσκοπικά προϊόντα διάβρωσης η τριχοειδής συμπύκνωση της υγρασίας στα προϊόντα διάβρωσης θεωρείται ότι ευθύνονται για αυτά τα αποτελέσματα. Ένας τριχοειδής μηχανισμός συμπύκνωσης μπορεί επίσης να εξηγήσει το σχηματισμό ηλεκτρολυτών στις μικροσκοπικές επιφανειακές ρωγμές και τις συσχετίσεις των μορίων μεταλλικής επιφάνειας και σκόνης. Άλλες πηγές των ηλεκτρολυτών περιλαμβάνουν την χημική συμπύκνωση (από χλωριόντα, θειικά άλατα και ανθρακικά άλατα), τα προσροφημένα μοριακά στρώματα νερού και η άμεση πτώση της υγρασία (δρυσία, βροχή).

### **γ) Αερομεταφερόμενα χλωριόντα (airborne chlorides)**

Η ατμοσφαιρική αλατότητα αυξάνει ιδιαίτερα τα ποσοστά ατμοσφαιρική διάβρωση. Εκτός από την ενίσχυση του σχηματισμού ηλεκτρολυτών επιφάνειας από την υδρόφιλη δράση, η άμεση συμμετοχή των ιόντων χλωρίου στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διάβρωσης είναι αρκετά πιθανή. Σε σιδηρούχα κράματα, τα σύμπλοκα χλωριόντων-σιδήρου τείνουν να είναι ασταθή (διαλυτά), με αποτέλεσμα την περαιτέρω διαβρωτική προσβολή. Μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, των οποίων τα χλωριούχα άλατα τείνουν να είναι λιγότερο διαλυτά από ό, τι εκείνα του σιδήρου, εμφανίζουν γενικά χαμηλότερες ποσοστά διάβρωσης προκαλούμενα από τα χλωριόντα. Η έναρξη και η διάδοση της τοπικής διάβρωσης υπό την επιρροή των ιόντων χλωρίου είναι ιδιαίτερα σημαντικές, με χαρακτηριστικά παραδείγματα κράματα όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, κράματα αλουμινίου ή τιτανίου. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9223:201234 τα αερομεταφερόμενα χλωριόντα πρέπει να μετρώνται ως ένας ετήσιος μέσος όρος αφού η ποσότητά τους ποικίλλει ανάλογα με τον καιρό.[2]

### **δ) Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) - όξινη βροχή**

Το διοξείδιο του θείου είναι προϊόν της καύσης του θείου που περιέχουν τα ορυκτά καύσιμα και διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική διάβρωση σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα. Μπορεί να προσρροφηθεί σε μεταλλικές επιφάνειες, έχει υψηλή διαλυτότητα σε νερό και τείνει να σχηματίζει θειικό οξύ (όξινη βροχή) παρουσία των υγρασίας. Τα θειικά ιόντα που σχηματίζονται στο στρώμα της επιφανειακής υγρασίας από την οξείδωση του διοξειδίου του θείου θεωρούνται ότι είναι η κύρια αιτία της επιταχυνόμενης διάβρωσης από το διοξείδιο του θείου. Η αύξηση της οξύτητας του ηλεκτρολύτη θα μπορούσε επίσης να οδηγήσει στην επιταχυνόμενη διάβρωση αλλά αυτή η δράση είναι πιθανό να είναι δευτερεύουσας σημασίας λόγω των ρυθμιστικών ιδιοτήτων των προϊόντων διάβρωσης του υδροξειδίου. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου μπορεί να εκφραστεί είτε ως ποσοστό απόθεσης, είτε ως μια συγκέντρωση ουσίας μεταφερόμενης από τον αέρα. Σε οποιαδήποτε περίπτωση πρέπει να ακολουθηθεί το πρότυπο ISO 9225:2012[35]. Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται για τις κατηγορίες διοξειδίου του θείου στο ISO 9223:2012 [30], είναι ως ποσοστό απόθεσης θειικού άλατος επί mg m<sup>-2</sup> /ημέρα.

### ε) *Ατμοσφαιρικοί μολυσματικοί παράγοντες*

Ατμοσφαιρικοί μολυσματικοί παράγοντες όπως το υδρόθειο, το υδροχλώριο και το χλώριο όταν βρίσκονται στην ατμόσφαιρα μπορούν να εντείνουν την ατμοσφαιρική διάβρωση αλλά αντιπροσωπεύουν τις ειδικές περιπτώσεις διάβρωσης που απαντώνται σε βιομηχανικές περιοχές συγκεκριμένου κλίματος. Το υδρόθειο θεωρείται ιδιαίτερα διαβρωτικός παράγοντας στα περισσότερα μέταλλα και κράματα και το χλώριο καθώς και το υδροχλώριο παρουσία υγρασίας τείνουν να είναι περισσότερο διαβρωτικά από τα ανιόντα των χλωριούχων αλάτων λόγω του όξινου χαρακτήρα τους. Οι ενώσεις αζώτου της μορφής NOx τείνουν επίσης να επιταχύνουν την ατμοσφαιρική διάβρωση αλλά δεδομένου ότι τα μετρούμενα ποσοστά απόθεσής τους είναι γενικά χαμηλότερα από ότι για το SO<sub>2</sub>, δίνεται μικρότερη σημασία στην επίδρασή τους. Η απόθεση στερεού υλικού από την ατμόσφαιρα μπορεί να έχει μια σημαντική επίδραση στα ποσοστά διάβρωσης, ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια. Η υποκίνηση της διάβρωσης μπορεί να οφείλεται στην μείωση των κρίσιμων επιπέδων υγρασίας από την υδρόφιλη δράση, στην παροχή ανιόντων που προκαλούν τη διάλυση των μετάλλων καθώς και στις μικρο-γαλβανικές επιπτώσεις από τις αποθέσεις είναι πιο ευγενείς από το μέταλλο που διαβρώνεται. [30]

### 1.6.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

Η διάβρωση των μετάλλων στο έδαφος είναι ένα σύνθετο φαινόμενο με πλήθος εμπλεκόμενων μεταβλητών. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένες και το φαινόμενο της διάβρωσης στο έδαφος δεν έχει κατανοηθεί σε βάθος με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η πρόβλεψη της κάθε περίπτωσης. Κάθε μέταλλο διαβρώνεται με διαφορετικό τρόπο κάτω από το έδαφος και η εξέλιξη του φαινομένου καθορίζεται από τις ιδιότητές του υλικού καθώς και από το περιβάλλον. [36]



**Σχήμα 1.6.1.3:** Υπόγειος μεταλλικός σωλήνας νερού<sup>36</sup>

Η συμπεριφορά του χάλυβα όταν εκτίθεται κάτω από το έδαφος εξαρτάται κυρίως από το είδος του εδάφους αλλά και από άλλους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες, όπως η υγρασία και το οξυγόνο. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να οδηγήσουν σε έντονες διακυμάνσεις όσον αφορά την διαβρωτική δράση. Για παράδειγμα, κάτω από τις χειρίστες συνθήκες ένα θαμμένο σκάφος μπορεί να διατηρηθεί σε λιγότερο από ένα έτος, ενώ ανασκαφές σε άγονες περιοχές έχουν αποκαλύψει σιδερένια εργαλεία εκατοντάδων ετών.

Μερικοί γενικοί κανόνες μπορούν να διατυπωθούν για τη διαβρωτική ικανότητα διαφόρων εδαφών. Εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή οξύτητα και υψηλή περιεκτικότητα διαλυμένων αλάτων θα είναι πιο διαβρωτικά. Η προσθήκη μικρού ποσοστού άλλων στοιχείων στα κράματα μπορεί να θεωρηθεί ευνοϊκή, π.χ. η προσθήκη 1%Cu και 2,5% Ni, φαίνεται να βοηθά στην αντίσταση της διάβρωσης στο έδαφος δοκιμίων χάλυβα.

### 1.6.2.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Πλήθος παραγόντων έχει εντοπιστεί ότι επηρεάζει τη διάβρωση των μετάλλων όταν βρίσκονται κάτω από το έδαφος, οι σημαντικότεροι των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω[37].

α) Νερό: Σε υγρή μορφή το νερό αποτελεί τον απαραίτητο ηλεκτρολύτη για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων της διάβρωσης. Διάκριση γίνεται ανάμεσα σε κορεσμένο και μη κορεσμένο νερό. Το δεύτερο αντιπροσωπεύει την ροή του νερού από υγρές σε ξηρές περιοχές, ενώ η ροή κορεσμένου νερού εξαρτάται από το μέγεθος και συνεισφορά των πόρων, την υφή, το υλικό και από την ύπαρξη οργανικού υλικού.

β) Βαθμός αερισμού: Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο μειώνεται με αύξηση του βάθους στο έδαφος. Σε ουδέτερα ή αλκαλικά εδάφη η συγκέντρωση του οξυγόνου επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα διάβρωσης καθώς το οξυγόνο συμμετέχει στην καθοδική αντίδραση. Παρόλα αυτά

παρουσία συγκεκριμένων οργανισμών (όπως βακτήρια που καταναλώνουν θειικά) ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να γίνει πολύ υψηλός, ακόμα και απουσία οξυγόνου.

γ) pH: Η διαβρωτική ικανότητα του εδάφους επηρεάζεται κυρίως από τα συστατικά που περιέχονται σε αυτό και κύριος παράγοντας διάβρωσης είναι η οξύτητά του, η οποία διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Τα εδάφη συνήθως έχουν pH περίπου 5-8 και σε αυτό το εύρος τιμών το pH δεν θεωρείται ότι είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό της διάβρωσης. Η περιεκτικότητα σε οξέα είναι συνήθως αυξημένη όταν το έδαφος είναι υγρό, π.χ. σε βαλτώδεις περιοχές και όταν η οξύτητα είναι μεγάλη, η διάβρωση γίνεται και απουσία O<sub>2</sub>. Αύξηση της οξύτητας αυξάνει την διαβρωτική ικανότητα του εδάφους και απειλεί δομικά μέταλλα όπως ο χάλυβας, ο σίδηρος και τα επιστρώματα ψευδαργύρου. Η οξύτητα του εδάφους οφείλεται στην έκπλυση των ορυκτών, στην αποσύνθεση όξινων φυτών, στα βιομηχανικά απόβλητα, στην όξινη βροχή και σε συγκεκριμένους τύπους μικροβιολογικών μονάδων. Τα αλκαλικά εδάφη παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε νάτριο, κάλιο, μαγνήσιο και ασβέστιο, όπου τα τελευταία δύο στοιχεία τείνουν να σχηματίσουν ασβεστολιθικές αποθέσεις σε θαμμένες δομές με προστατευτικές επικαλύψεις. Το pH μπορεί τέλος να επηρεάσει την διαλυτότητα των προϊόντων διάβρωσης και επίσης τη φύση της μικροβιολογικής δραστηριότητας. [2]

#### δ) Ειδική αντίσταση

Η ειδική αντίσταση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σαν ένδειξη της διαβρωτικής ικανότητας του εδάφους. Δεδομένου ότι η ιοντική ροή του ρεύματος συνδέεται με τη διάβρωση του εδάφους, υψηλή αντίσταση έχει σαν αποτέλεσμα την επιβράδυνση των διαβρωτικών αντιδράσεων. Η αντίσταση του εδάφους μειώνεται γενικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό και τη συγκέντρωση των ιοντικών στοιχείων. Παρόλα αυτά η ειδική αντίσταση του εδάφους δεν αποτελεί τη μοναδική παράμετρο που επηρεάζει τον κίνδυνο της διάβρωσης και κατά συνέπεια η υψηλή αντίσταση ενός εδάφους δεν εγγυάται απουσία σοβαρής μορφής διάβρωσης.

#### ε) Χλωριόντα

Τα ιόντα χλωρίου είναι εν γένει επιβλαβή αφού συμμετέχουν άμεσα στην αντίδραση της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου και τείνουν να μειώσουν την ειδική αντίσταση του εδάφους. Μπορούν να βρεθούν φυσικά μέσα στα εδάφη σαν αποτέλεσμα των υφάλμυρων υπόγειων υδάτων και των υδάτων που ανέκυψαν κατά την γεώτρηση φρεάτων τα οποία έχουν επίπεδα ιόντων χλωρίου συγκρίσιμα με αυτά του θαλασσινού νερού. Τα χλωριόντα μπορούν να προέρχονται και από εξωτερικές πηγές όπως από τα άλατα αποπάγωσης που χρησιμοποιούνται σε αυτοκινητοδρόμους. Η συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στο διαβρωτικό υδατικό ηλεκτρολύτη του εδάφους δεν είναι σταθερή αλλά ποικίλει καθώς οι συνθήκες του εδάφους εναλλάσσονται μεταξύ



υγρής και ξηρής.

#### ζ) Επίπεδο θεικών

Σε σύγκριση με την διαβρωτική επίδραση των ιόντων χλωρίου, τα θειικά γενικά θεωρούνται ότι είναι λιγότερο επιβλαβή ως προς την διαβρωτική τους δράση προς τα μεταλλικά υλικά. Ωστόσο, το σκυρόδεμα μπορεί να διαβρωθεί εξαιτίας των υψηλών επιπέδων θεικών αλάτων. Τέλος η παρουσία των θεικών θέτει ένα σημαντικό κίνδυνο για τα μεταλλικά υλικά με την έννοια ότι τα θειικά ιόντα μπορούν να μετατραπούν σε εξαιρετικά διαβρωτικά σουλφίδια από αναερόβια βακτήρια, αυξάνοντας έτσι την διαβρωτική ικανότητα του εδάφους.

#### η) Δυναμικό οξειδοαναγωγής:

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι ένα μέτρο του βαθμού αερισμού των εδαφών και υψηλή τιμή του υποδεικνύει υψηλά επίπεδα οξυγόνου, το ποσοστό του οποίου εξαρτάται επίσης και από τη σύσταση και την υγρασία του εδάφους. Χαμηλή τιμή δυναμικού οξειδοαναγωγής μπορεί να παρέχει ένδειξη ότι οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για αναερόβια μικροβιολογική δραστηριότητα

#### θ) Μικροβιολογική δραστηριότητα

Η μικροβιολογική δραστηριότητα βακτηρίων, μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών επηρεάζει έντονα τη διαβρωτικότητα των εδαφών και εξαρτάται από την παρουσία και το είδος των μικροοργανισμών καθώς και από τα προϊόντα μεταβολισμού τους. Τα βακτήρια που περιέχονται στο έδαφος βοηθούν στην αναγωγή των θεικών ενώσεων σε θειώδεις και αυξάνουν έτσι το βαθμό διάβρωσης. Η βακτηριακή δραστηριότητα είναι έντονη σε βάλτους και εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε αέρα.

### 1.6.2.2 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΔΑΦΩΝ

Με σκοπό την αποτίμηση των κινδύνων της διάβρωσης καθώς και τις λοιπές ανάγκες σχεδιασμού είναι σκόπιμο να εκτιμηθεί η διαβρωτική ικανότητα των εδαφών και ένας από τους απλούστερους τρόπους ταξινόμησης περιλαμβάνει την κατάταξή τους με κριτήριο την ειδική αντίσταση του εδάφους. Με βάση λοιπόν την ειδική αντίσταση έχει καταρτιστεί ο Πίνακας 1.5 , ο οποίος συνδυάζει την παράμετρο της ειδικής αντίστασης με την διαβρωτικότητα του εδάφους[33].

Πίνακας 1.6.2.2: Διαβρωτικότητα εδαφών με βάση την τιμή της ειδικής αντίστασης<sup>33</sup>

<i>Αντίσταση Εδάφους (ohm · cm)</i>	<i>Διαβρωτικότητα</i>
>20000	Μη Διαβρωτικό
10000-20000	Ελαφρά διαβρωτικό
5000 - 10000	Μετρίως διαβρωτικό
3000- 5000	Διαβρωτικό
1000-3000	Έντονα Διαβρωτικό
<1000	Εξαιρετικά Διαβρωτικό

Αμμώδη εδάφη παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση και συνεπώς θεωρούνται τα λιγότερο διαβρωτικά. Τα αργιλώδη εδάφη, ιδίως αυτά που περιέχουν αλατούχο νερό βρίσκονται στο αντίθετο άκρο του φάσματος. Η παράμετρος της αντίστασης του εδάφους χρησιμοποιείται ευρέως στην πράξη και γενικώς θεωρείται ότι είναι η κύρια μεταβλητή που καθορίζει τη διαβρωτική δράση, απουσία της μικροβιακής δραστηριότητας.

### 1.6.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Το νερό έχει πολλές σημαντικές και τεχνολογικά χρήσιμες ιδιότητες και μία από τις σημαντικότερες είναι η ικανότητά του να διαλύει σε κάποιο βαθμό ουσίες που βρίσκονται στο φλοιό της γης ή στην ατμόσφαιρα. Εξαιτίας της ικανότητά του σαν ηλεκτρολύτης συχνά περιέχει πολλές προσμίξεις οι οποίες είναι δυνατόν να προκαλούν προβλήματα μέσω της εναπόθεσης τους σε γραμμές νερού και σε λέβητες αλλά είναι επιβλαβείς και για τα προϊόντα με τα οποία το νερό έρχεται σε επαφή. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα του νερού η οποία επηρεάζει αρνητικά της συνθήκες διάβρωσης είναι η ικανότητά του να διεισδύει και να αναρριχάται με βάση το μηχανισμό των τριχοειδών φαινομένων. Στη διαβρωτική δράση του νερού πρέπει να προστεθεί και εκείνη των διαφόρων διαβρωτικών ουσιών των οποίων αποτελεί φυσικό φορέα. [2] [33]

### 1.6.3.1 ΕΠΙΒΛΑΒΕΙΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Το διαλυμένο οξυγόνο που υπάρχει στο νερό είναι υπεύθυνο για τη διαβρωτική προσβολή μετάλλων με τα οποία το νερό έρχεται σε επαφή προκαλώντας δαπανηρές αντικαταστάσεις σωληνώσεων και εξοπλισμού λόγω της διαβρωτικής δράσης. Το νερό προέρχεται από την υγρασία που έχει εξατμιστεί σταδιακά από τις μάζες της γης και των ωκεανών και στη συνέχεια καταβυθίστηκε από την ατμόσφαιρα. Ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες καταβυθίζεται σαν βροχή, χιόνι, χιονόνερο ή χαλάζι. Καθώς πέφτει, διαλύει τα αέρια της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια σε μορφή σκόνης, βιομηχανικός καπνός και αναθυμιάσεις λόγω ηφαιστειακής σκόνης και αέριων.

Οι συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών στο νερό σε διαλυμένη, κolloειδή ή αιωρούμενη μορφή είναι συνήθως χαμηλές αλλά παρουσιάζουν πολλές διακυμάνσεις. Συγκέντρωση έως 400ppm ανθρακικού ασβεστίου, για παράδειγμα, είναι μερικές φορές ανεκτή στο δημόσιο δίκτυο ενώ 1ppm διαλυμένου σιδήρου θα ήταν απαράδεκτα υψηλή συγκέντρωση. Σε κατεργασμένο νερό για λέβητες υψηλής πίεσης ή όταν οι επιδράσεις της ακτινοβολίας είναι σημαντικές, όπως σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, οι προσμίξεις μετρώνται σε ιδιαίτερα μικρές μονάδες όπως μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb). Αναλύσεις νερού ώστε να θεωρηθεί ποιότητας ποσίμου περιλαμβάνουν κυρίως τεστ για βακτήρια και ρυπογόνες ουσίες ενώ η ανάλυση νερού που προορίζεται για βιομηχανική χρήση είναι περισσότερο ενδιαφέρουσα.

Τα σημαντικά συστατικά μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- Διαλυμένα αέρια: οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, θειούχα αέρια
- Ορυκτά συστατικά: άλατα νατρίου (χλωριούχα, θειικά, νιτρικά, όξινα ανθρακικά), άλατα βαρέων μετάλλων και πυριτικά άλατα
- Οργανική ύλη είτε ζωικής είτε φυτικής προέλευσης, λάδια, απόβλητα (συμπεριλαμβανομένων των γεωργικών)
- Μικροβιολογικές μορφές, περιλαμβανομένων των διαφόρων τύπων των άλγης και βακτηρίων

Το pH των φυσικών υδάτων είναι σπάνια εκτός της περιοχής 4,5-8,5. Υψηλές τιμές, στις οποίες η διάβρωση του χάλυβα μπορεί να κατασταλεί και χαμηλές τιμές στις οποίες έκλυση αερίου υδρογόνου λαμβάνει χώρα, δεν βρίσκονται συχνά σε φυσικά νερά.[33]

### 1.6.3.2 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ

Το υψηλής καθαρότητας νερό είναι ο λιγότερο διαβρωτικός τύπος νερού. Η διαβρωτική ικανότητα του γλυκού νερού (που υπάρχει σε λίμνες, ποτάμια, πηγές κ.α.) εξαρτάται από τη σύσταση του εδάφους όπου η αποσύνθεση ζωικών και φυτικών ουσιών του εδάφους δημιουργεί διαβρωτικά οξέα τα οποία μεταφέρονται στο νερό όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με το όξινο έδαφος. Το νερό που έχει εκτεθεί σε αλκαλικά πετρώματα δεν είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό αλλά τα αλκαλικά εδάφη είναι δυνατόν να περιέχουν άλατα και οξειδωτικά μέσα που είναι διαβρωτικά. Ο περισσότερο διαβρωτικός τύπος νερού είναι το νερό της θάλασσας. Στην ανοικτή θάλασσα η περιεκτικότητα του νερού σε άλατα είναι περίπου 3,4% και η περίσσεια βασικών ιόντων αυξάνει το pH σε 8. Το νερό αυτό είναι εξαιρετικός ηλεκτρολύτης και μπορεί να προκαλέσει γαλβανική διάβρωση. Στα λιμάνια το νερό περιέχει επιπλέον ουσίες, όπως βιομηχανικά υπολείμματα, οξέα, οξειδωτικά προϊόντα και οργανικές ουσίες που περιέχουν θείο και είναι περισσότερο διαβρωτικό από το νερό στην ανοικτή θάλασσα. Οι βιολογικοί οργανισμοί, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η άνοδος της θερμοκρασίας και η αύξηση της ταχύτητας κίνησης του νερού (τρικυμία) αυξάνουν τη διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού.

Η διαβρωτική ικανότητα του νερού μπορεί να εκτιμηθεί με διάφορους δείκτες όπως με τον δείκτη κορεσμού κατά Langelier (LSI) ή με τον δείκτη σταθερότητας κατά Ryznar (RSI).

**α. Δείκτης κορεσμού κατά Langelier (LSI):** Είναι ένα μοντέλο ισορροπίας που προέρχεται από τη θεωρητική έννοια του κορεσμού και παρέχει μια ένδειξη του βαθμού κορεσμού του νερού σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο. Μπορεί να δειχθεί ότι ο δείκτης κορεσμού Langelier (LSI) προσεγγίζει λογαριθμικά το επίπεδο κορεσμού του ασβεστίτη. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί το pH ως κύρια μεταβλητή και μπορεί να ερμηνευθεί ως η αλλαγή στο pH που απαιτείται για να φέρει το νερό σε κατάσταση ισορροπίας. Νερό με δείκτη κορεσμού κατά Langelier 1.0 είναι μια μονάδα pH πάνω από τον κορεσμό. Μείωση του pH κατά 1 μονάδα θα φέρει το νερό σε ισορροπία. Αυτό συμβαίνει επειδή η συνολική αλκαλικότητα ως  $\text{CO}_3^{2-}$  μειώνεται καθώς το pH αυξάνεται, σύμφωνα με τις σχετικές αντιδράσεις περιγράφουν τη διάσπαση του ανθρακικού οξέος:



**β. Δείκτης σταθερότητας κατά Ryznar(RSI):** Ο δείκτης σταθερότητας κατά Ryznar (RSI), επιχειρεί να συσχετίσει μια εμπειρική βάση δεδομένων της κλίμακας του πάχους που παρατηρείται σε δημοτικά συστήματα νερού με την χημεία του νερού. Όπως και στο LSI, έτσι και στο RSI η βασική ιδέα σχετίζεται με τα επίπεδα κορεσμού. Ο Ryznar προσπάθησε να ποσοτικοποιήσει τις σχέσεις μεταξύ της κατάστασης κορεσμού του ανθρακικού ασβεστίου και το σχηματισμό μιας κλίμακας. Ο δείκτης Ryznar λαμβάνει τη μορφή:

$$RSJ = 2 \blacksquare pH_s - pH \text{ [1.32]}$$

**Όπου:**  $pH$  το μετρούμενο pH του νερού,  $pH_s$  το pH ανθρακικού ασβεστίου ή ασβεστίτη στην κατάσταση κορεσμού.

**Πίνακας 1.6.3.2:** Ιδιότητες νερού σε σχέση με τον δείκτη σταθερότητας κατά Ryznar<sup>5</sup>

Δείκτης κατά Ryznar (RSI)	Ιδιότητες Νερού
<5,0	Έντονη τάση για παθητικοποίηση
5,0 – 6,0	Ελαφριά τάση για παθητικοποίηση
6,0 – 7,5	Σε ισορροπία, πιθανότητα βελονισμών, ελαφρά διαβρωτικό
7,5- 9,0	Έντονα διαβρωτικό
> 9,0	Πολύ διαβρωτικό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης θα καθοριστούν τα αίτια της, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν καθώς και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που επιτελείται. Διερευνάται δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης μακροσκοπικά, αλλά δεν προβλέπεται από τη θερμοδυναμική του φαινομένου με πιο ρυθμό και με πιο μηχανισμό πραγματοποιείται η διάβρωση.

Όλα τα μέταλλα εκτός από τον υδράργυρο, τον χρυσό και μερικές φορές τον χαλκό, βρίσκονται στη Φύση με τη μορφή ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι στην φύση βρίσκονται με οξειδωμένη μορφή. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές δράσεις μετατρέπονται σε μέταλλα, πράξη που είναι αντίστροφη από την αυθόρμητη και απαιτεί σύγχρονα δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας ( $T\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta E$ ), μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια [13]

$$(\Delta\ddot{u} = \Delta E + T\Delta S) \quad [2.1]$$

Σύμφωνα με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο δημιουργείται αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών των μετάλλων, ενεργειακά χαμηλής στάθμης. Το ίδιο βέβαια συμβαίνει και στα κράματα. Έτσι, τα μέταλλα, όπως το σίδηρο, το αλουμίνιο κ.λπ., που βρίσκονται ως μεταλλεύματα με τη μορφή ένυδρων ή όχι οξειδίων, ξαναπαίρνουν την ίδια χημικά και κρυσταλλογραφικά αρχική μορφή τους, κατά τη διάβρωση στην ατμόσφαιρα (οξυγόνο, υγρασία) ή στο νερό (διαλυμένο οξυγόνο).

## 2.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

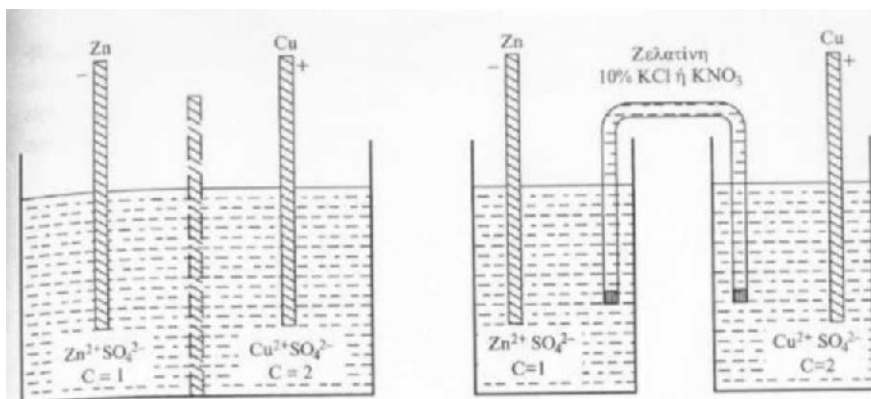
Όταν ένα μέταλλο ή κράμα τοποθετηθεί μέσα σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσιάζει την τάση να στείλει ιόντα του στο διάλυμα. Αυτή η συμπεριφορά χαρακτηρίζεται σαν ηλεκτροδιαλυτική τάση, είναι χαρακτηριστική του μετάλλου ή του κράματος και έχει σαν αποτέλεσμα τη διάβρωσή του.[17,19,20,22]

Αν στο διάλυμα περιέχονται και ιόντα του μετάλλου, δηλαδή υπάρχει διαλυμένο άλας του, είναι φανερό πως η ταχύτητα της διάβρωσης θα εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων (συγκέντρωση) που υπάρχουν στο διάλυμα. Αν αυτή η συγκέντρωση ξεπεράσει τη λεγόμενη χαρακτηριστική συγκέντρωση, τότε δεν είναι δυνατόν να φύγουν ιόντα από το μέταλλο.

Κατά την ηλεκτροδιάλυση το μέταλλο χάνοντας ιόντα φορτίζεται αρνητικά και το γύρω του διάλυμα θετικά, δηλαδή δημιουργείται ένα ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο.

Αυτή η διπλή στρώση ιόντων που σχηματίζεται λέγεται διπλοστοιβάδα Helmholtz, μπορεί να παρασταθεί με έναν πυκνωτή και συντελεί στο να κρατήσει το φαινόμενο της ηλεκτροδιάλυσης σε μικρή έκταση, επειδή εμποδίζει με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και την ωσμική πίεση τη συνέχιση της εκπομπής ιόντων από το μέταλλο, εκτός αν βρεθεί τρόπος να απομακρυνθούν τα ιόντα του μετάλλου από το διάλυμα και τα ηλεκτρόνια από το μέταλλο.

Εξαιτίας της διαφορετικής φόρτισης του μετάλλου και του περιβάλλοντος του, δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που λέγεται απόλυτο δυναμικό ηλεκτροδίου και το οποίο βέβαια δεν μπορεί να μετρηθεί κατευθείαν. Μπορούμε όμως να το συνδυάσουμε με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή ηλεκτρόδιο του οποίου η διαφορά δυναμικού με το διάλυμα του θεωρείται γνωστή. Τα δυο ηλεκτρόδια δημιουργούν έτσι ένα γαλβανικό στοιχείο.



25 °C

**Σχήμα 2.2:** Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου με διάφραγμα (α) και με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (β).

Έτσι, λέμε γαλβανικά στοιχεία ή απλά στοιχεία τις διατάξεις που παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα από τις χημικές και σπανιότερα από τις φυσικές δράσεις που πραγματοποιούνται σ' αυτά.

Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται σε γενικές γραμμές από:

- Από το δοχείο
- Από το λουτρό του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή, από ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών δευτέρου είδους (δηλ. στους ιοντικούς αγωγούς) ή να μπορούν να ανταλλάξουν ιόντα.
- Από δύο ηλεκτρόδια, που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών πρώτου είδους (δηλ. στους ηλεκτρικούς αγωγούς) ή από ουσίες που μπορούν να ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι βυθισμένα μέσα στο λουτρό και δεν πρέπει να γίνεται άμεση χημική δράση ανάμεσα σ' αυτά και στο λουτρό, στις συνθήκες λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου. Συνήθως τα ηλεκτρόδια αυτά διαλέγονται έτσι ώστε πρέπει να είναι από διαφορετικά μέταλλα, οπότε η προδιάθεση του ενός απ' αυτά να πάθει διάβρωση θα είναι διαφορετική απ' την προδιάθεση του άλλου. Τα ηλεκτρόδια ενός γαλβανικού στοιχείου μπορεί να είναι:
  - Βυθισμένα σε κοινό λουτρό,
  - Βυθισμένα καθένα ηλεκτρόδιο σε διαφορετικό λουτρό και τα λουτρά χωρίζονται μεταξύ τους με πορώδες διαπερατό διάφραγμα,
  - Ίδια ηλεκτρόδια και ίδιο λουτρό, αλλά διαφορετικής ενεργότητας (Γαλβανικά στοιχεία συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη)
  - Τα ημιστοιχεία να είναι διαφορετικά δοχεία και λουτρά να συνδέονται μεταξύ τους αγωγή με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.
  - Ίδια ηλεκτρόδια, ίδιο λουτρό ίδιας αγωγιμότητας, αλλά με ημιστοιχεία διαφορετικής θερμοκρασίας.

## 2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Σε γενικές γραμμές οι ηλεκτροχημικές δράσεις που πραγματοποιούνται στα γαλβανικά στοιχεία είναι οι ακόλουθες:

Το ηλεκτρόδιο, που αποτελεί τον αρνητικό πόλο, θα έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην πάνω άκρη του (την έξω από το λουτρό), παρά εκείνο που αποτελεί τον θετικό πόλο.



Αποδείχτηκε πειραματικά ότι, αν μια ουσία, που ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρονικών αγωγών ή που μπορεί να ανταλλάξει ηλεκτρόνια, βυθιστεί σε λουτρό ιοντικού αγωγού, η ουσία αυτή έχει προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, σύμφωνα με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο.[13]

Στα μέταλλα η ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται και αν, μεταξύ των άλλων, οξειδωθούν. Οξειδωση στα μέταλλα είναι εκτός από την ένωση με το O<sub>2</sub> και η απομάκρυνση ηλεκτρονίων με σύγχρονη εκπομπή ιόντων του μετάλλου (διάλυση). Συνεπώς, κατά τη βύθιση μετάλλων σε ιοντικό αγωγό, αυτά εκπέμπουν ιόντα, ενώ τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια μένουν πάνω στο μέταλλο και το φορτίζουν αρνητικά. Έτσι, αρνητικός πόλος γαλβανικού στοιχείου με μεταλλικά ηλεκτρόδια θα είναι εκείνο το μέταλλο που εκπέμπει περισσότερα θετικά ιόντα, δηλαδή χάνει περισσότερα ηλεκτρόδια δηλαδή οξειδώνεται ευκολότερα.

Έτσι, αν τα ηλεκτρόδια του στοιχείου συνδεθούν με κατανάλωση, ηλεκτρόνια θα απομακρυνθούν από τον αρνητικό πόλο και θα έλθουν στο θετικό. Αυτό σημαίνει πως ο αρνητικός πόλος των γαλβανικών στοιχείων είναι οξειδωτικός και κοντά του γίνονται οξειδώσεις (παροχές ηλεκτρονίων) και ο θετικός πόλος είναι αναγωγικός. Στον αρνητικό πόλο οδεύουν ανιόντα και για το λόγο αυτό ονομάζεται άνοδος και στο θετικό πόλο οδεύουν κατιόντα και λέγεται κάθοδος.

Ο Wagner δέχθηκε, και αυτό αποδείχτηκε, ότι ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον (ακόμη και ξηρός αέρας ή άλλο ξηρό διαβρωτικό αέριο) δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης, έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η μορφή αυτή του γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό ( το μέταλλο ή κράμα που παθαίνει διάβρωση) και ένα αέριο ή υγρό ή διάλυμα ή τήγμα ή στερεό (το διαβρωτικό περιβάλλον) και ηλεκτρολύτη ένα στερεό, είναι μέσα στα πλαίσια των διαφόρων ειδών γαλβανικών στοιχείων.

Σύμφωνα μ' αυτά, αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλ. την άνοδό του (οξειδωτική), και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του ( δηλαδή την κάθοδο (αναγωγική)).

Βασικά πρόκειται για ενίσχυση του δυναμικού του μετάλλου ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον από τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Στην περίπτωση (α), μέταλλο αγενέστερο (ανοδικότερο) από το εξεταζόμενο βρίσκεται τυχαία (ακαθαρσία, λ.χ. κατά την εξέλαση) στην επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο την πρόσμιξη και θετικό, το μέταλλο.

Το ίδιο συμβαίνει (ενίσχυση δυναμικού) και για τη περίπτωση (β) όπου το γειτονικό από τη πρόσμιξη [ακαθαρσία όχι μεταλλική ανομοιογένεια ή ευγενέστερο (καθοδικότερο ή παθητικότερο)

μέταλλο] σημείο πάνω στο μέταλλο έχει μεγαλύτερο δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Στην περίπτωση (γ) δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε γεωμετρική ανωμαλία (γεωμετρική αταξία δομής) και στο μέταλλο, με συνέπεια να αυξηθεί το δυναμικό του μετάλλου. Το ίδιο συμβαίνει στη περίπτωση (δ). Ενίσχυση του δυναμικού από τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε όχι γεωμετρική, αλλά ενδόκοκκη, λ.χ. έλλειψη προσανατολισμού, παγωμένη αντιστρεπτή αταξία δομής και στο μέταλλο.

Τέλος, στη περίπτωση (ε) δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε δυο σημεία της επιφάνειας, που οξειδώθηκαν. Επειδή οι τοπικές συνθήκες ήταν διαφορετικές, το οξείδιο του ενός από τα δυο σημεία σχηματίστηκε γρηγορότερα, με αποτελέσματα τη διαφορετική μικροδομή του, δηλ. το ποσοστό και η ένταση των αταξιών δομής του είναι μεγαλύτερα. Η δημιουργία αυτή του τοπικού γαλβανικού στοιχείου δομής ανάμεσα σε δυο διαφορετικής μικροδομής οξειδία λέγεται διαφορικός αερισμός (Evans). Με τον ίδιο ορισμό χαρακτηρίζεται η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων ανάμεσα σε χημικά όμοια προϊόντα διάβρωσης, με διαφορετική μικροδομή. Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους τρόπους αυτούς, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης που μας έδωσε μακροσκοπικά δεδομένα σχετικά με τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησής της και τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν με τη μορφή και την ποσότητα της ανταλλασσόμενης ενέργειας, αναπτύσσεται παρακάτω η κινητική της διάβρωσης δηλαδή η ταχύτητά της και οι μηχανισμοί της.[21,17,11,19]

### 3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης, σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση που είναι μακροσκοπική και δεν εμβαθύνει στις ιδιοτυπίες κάθε δράσης, θα γίνει χωριστά όπως αυτές προκύπτουν από [17.19] :

- τον ορισμό της διάβρωσης και των διευκρινήσεων, που δόθηκαν γι' αυτόν δηλ.:  
αυθόρμητη - εκβιασμένη, ηλεκτροχημική - χημική - μηχανική φύση της διάβρωσης.
- το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλ. χωρίς - με υγρασία, χωρίς - με ρύπανση, ψηλές - χαμηλές θερμοκρασίες.
- το είδος των δράσεων, που πραγματοποιούνται, δηλ.: οξείδωση -σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης - διάλυση.
- το είδος της διάβρωσης, δηλ.: ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική.
- την κλίμακα: εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική.

Έτσι, η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διευκρίνηση:

- του ηλεκτροχημικού μηχανισμού του Wagner
- του χημικού μηχανισμού,
- του μηχανισμού ορισμένων περιπτώσεων διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση,

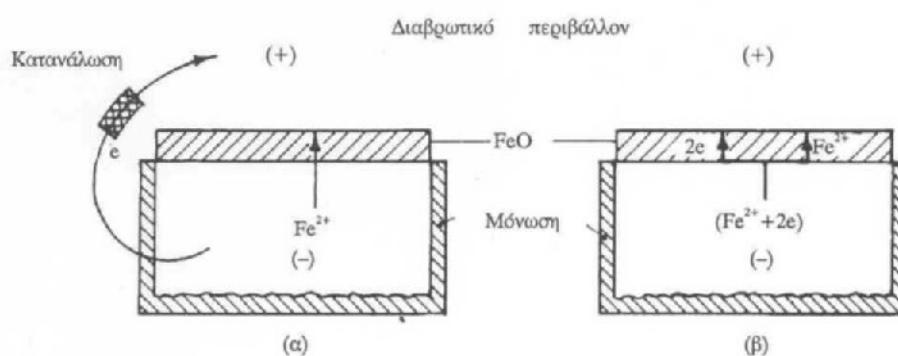
- του μηχανισμού εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση).

Επειδή όμως η εκλογή των μεθόδων προστασίας (ποιοτικά) και κυρίως οι συνθήκες που μ' αυτές θα εφαρμοστούν οι μέθοδοι (ποσοτικά) εξαρτάται από το είδος της διάβρωσης, είναι σκόπιμο να εξετάσουμε την κινητική του καθενός απ' τα παραπάνω τέσσερα είδη μηχανισμών ξεχωριστά.

### 3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ WAGNER

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ο Wagner πρώτος δέχτηκε πως ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο με άνοδο το μέταλλο, κάθοδο το διαβρωτικό περιβάλλον και ρόλο ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης. [17,19]

Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου (δυναμικό διάβρωσης) είναι αρκετό να οδηγήσει σε μια κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου ή κράματος απ' τον αρνητικό στο θετικό πόλο, μέσα από το στρώμα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ταχύτητά τους είναι αρκετή ώστε η ηλεκτρική ενέργεια που προσφέρεται στο μέταλλο να οδηγεί έναν αριθμό ιόντων του σε άτακτες θέσεις που μπορούν να κινηθούν, να διαχυθούν, να μεταναστεύσουν και σύμφωνα με όσα αναφέραμε για τα γαλβανικά στοιχεία (βλέπε κεφάλαιο 2) τα θετικά ιόντα του μετάλλου προχωρούν προς το θετικό πόλο. Επομένως κατά τον Wagner η διάβρωση πραγματοποιείται με τη μορφή ενός εσωτερικά αυτοβραχυκυκλούμενου γαλβανικού στοιχείου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2.1.



Σχήμα 3.2.1: Όδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

Η ταχύτητα προώθησης του στρώματος προϊόντος διάβρωσης διέπεται από τον ακόλουθο νόμο:

$$y^2 = Kt \quad (3.1)$$

όπου  $y$  είναι το πάχος στρώματος προϊόντος διάβρωσης,  $K$  είναι μια σταθερά της ταχύτητας και  $t$  ο

χρόνος.

Η σταθερά K ορίζεται ως ακολούθως:

$$K = 2 E\delta \cdot \mu'_+ \cdot \mu_e' \cdot u V_M / n_e \cdot F'$$

όπου (Eδ) το δυναμικό διάβρωσης, ( $\mu'_+$ ) ο αριθμός μεταφοράς ιόντων του μετάλλου, αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, u ολική ειδική αγωγιμότητα, ( $V_M$ ) μοριακός όγκος του οξειδίου, ( $n_e$ ) αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμοϊόν και

$F = 96500 \text{ Cb}$  σταθερά.

Ο Wagner ονόμασε την παραβολή αυτή Anlaufparabel και η ονομασία αυτή χαρακτηρίζει σήμερα την παραβολική χρονική εξέλιξη οποιασδήποτε αντίδρασης στην οποία μετέχει στέρεο σώμα. Μεταφράστηκε δε ως παραβολή εξίσωσης ή εξάνθησης.

Με βάση τα παραπάνω ο μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης με βραδύτερο στάδιο τη διάχυση σε στερεή κατάσταση των ιόντων του μετάλλου από την επιφάνεια του προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα είναι ο παρακάτω.

Στην αρχική φάση εξέλιξης του φαινομένου άτακτα ιόντα μετάλλου και ισοδύναμα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη διεπιφάνεια μετάλλου - διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί αποσπώνται τα ηλεκτρόνια συντελείται δηλαδή οξείδωση του μετάλλου. Στη διεπιφάνεια αρχίζει η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου προς ιόν οξυγόνου. Τελικά τα απελευθερωμένα ιόντα του μετάλλου ενώνονται με τα ιόντα του οξυγόνου και σχηματίζουν το οξείδιο.

Στην επόμενη φάση η επιφάνεια του μετάλλου έχει ήδη καλυφθεί με οξείδιο. Τα ιόντα του μετάλλου και τα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη διεπιφάνεια μετάλλου - οξειδίου όπου γίνεται απόσπαση των ηλεκτρονίων. Η διάχυση άτακτων ιόντων του μετάλλου που γίνεται εν τω μεταξύ από το οξείδιο προς την διεπιφάνεια οξειδίου - διαβρωτικού περιβάλλοντος έχει απελευθερώσει ιόντα  $O_2$  τα οποία ενώνονται με τα νέα ιόντα του μετάλλου. Παράλληλα μέσα στο οξείδιο συνεχίζεται η διάχυση άτακτων ιόντων μετάλλου και ηλεκτρονίων χωριστά πλέον προς τη διεπιφάνεια οξειδίου - διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί συνεχίζεται η δημιουργία νέου οξειδίου με την αναγωγή μορίων  $O_2$  από τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στη διεπιφάνεια και με τη συνένωση των ιόντων  $O_2$  με τα διαχεόμενα ιόντα μετάλλου.

Η οξείδωση του μετάλλου στη διεπιφάνεια μετάλλου - οξειδίου και η αναγωγή του  $O_2$  στη διεπιφάνεια οξειδίου - διαβρωτικού περιβάλλοντος οδηγούν στη δόμηση του οξειδίου (προϊόντος διάβρωσης) από την επιφάνεια του μετάλλου προς το διαβρωτικό του περιβάλλον. Έχουμε δηλαδή διόγκωση του μετάλλου. Επίσης σύμφωνα με τον πιο πάνω μηχανισμό της διάχυσης των άτακτων ιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να έχουμε αραίωση του εσωτερικού του

μετάλλου. [13]

### 3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ

Στην περίπτωση αυτή έχουμε ομοιόμορφη διάλυση του προϊόντος διάβρωσης. Ισχύει δε ο μηχανισμός της διάλυσης στερεών σε υγρό όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε διάχυση σε διάλυμα των ιόντων ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος, οπότε ισχύει μια απ'τις εξισώσεις του Fick, είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος οπότε ισχύει η σχέση[18,19,23]:

$$y = ekt \quad \text{ή} \quad \log y = K-t \quad (3.2)$$

Η σταθερά  $K$  είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προσαρτημένης στοιβάδας. Υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή κράματος που προσβάλλεται χημικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Συνεπώς συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση αλλά αυτή είναι πιο γρήγορη στην περίπτωση αυτή απ'τη διάχυση ιόντων σε διάλυμα. Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης ( $E_d$ ) δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο που το επηρεάζει μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Όμως επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων σε διάλυμα και για το λόγο αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη από ότι στην ελεύθερη διάχυση.

Έτσι η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που αναφέραμε ακόμη και από το ηλεκτρικό ρεύμα. Μάλιστα αν η διάχυση των ιόντων σε διάλυμα γίνει αυθόρμητα ή σκόπιμα με τη βοήθεια εξωτερικών παραγόντων τόσο γρήγορη ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης. Λέγοντας χημική διάβρωση εννοούμε συνήθως τη μετατροπή ενός μετάλλου σε κάποιο οξείδιο ή και τη διάλυση του με την παρουσία νερού σύμφωνα με τη γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής.

### 3.2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού υπάρχουν τέσσερις θεωρίες οι οποίες αναφέρονται στον τρόπο δημιουργίας του ενεργού δρόμου. Έχει παρατηρηθεί πως ο δρόμος αυτός είναι είτε

περικρυσταλλικός είτε ενδοκρυσταλλικός και εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων ακόμα και για το ίδιο μέταλλο. Οι θεωρίες αυτές είναι οι παρακάτω[23]:

Μηχανιστικές θεωρίες:

- **Θεωρία 1**, ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει από παραμένουσες εσωτερικές τάσεις και εκδηλώνεται, όταν παρουσιαστεί αυτή η σύνθετη συνθήκη διάβρωσης και μηχανικής καταπόνησης. Οι τάσεις αυτές παρέμειναν μετά απ'τη μεταλλουργική ή μηχανική κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και εξαρτώνται και από την σύστασή τους.
- **Θεωρία2**, δέχεται ότι ο ενεργός δρόμος δεν προϋπάρχει αλλά δημιουργείται απ'τη μηχανική καταπόνηση. Η τελευταία προξενεί τέτοιες δομικές αλλοιώσεις στα μέταλλα και στα κράματα ώστε να ευνοούνται αντιδράσεις ή κρυσταλλικές ολισθήσεις με αποτέλεσμα την καταστροφή των στρωμάτων των προϊόντων διάβρωσης που θα σχηματιζόταν στον πυθμένα της εσοχής και που θα επιβράδυναν τη θραύση.
- Ηλεκτροχημικές θεωρίες:

Η πρώτη θεωρία του Van Leuven δέχεται ότι τα συστατικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος λόγω της καταπόνησης διαχέονται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου και οδηγούν σε χαλάρωση του δεσμού που συνδέει μεταξύ τους διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα. Η διάχυση αυτή ευνοείται σε περιοχές που έχουν δημιουργηθεί δομικές αταξίες (χάλυβες π.χ.).

Κατά τη δεύτερη (Θ. Σκουλικίδης) ο ενεργός δρόμος δημιουργείται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των εσοχών από βελονισμούς που κατά αυτούς άτακτα ιόντα του μετάλλου διαχέονται γρήγορα σε στερεή κατάσταση προς τον πυθμένα της εσοχής όπου βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον και προξενούν δομικές αταξίες στα άτακτα ιόντα. Αυτό οδηγεί σε ενεργειακή αναβάθμιση και λύση της συνοχής κατά μήκος του δρόμου διάχυσης.[16,17,23,24]

Από τις πιο πάνω θεωρίες αρτιότερες είναι οι δυο ηλεκτροχημικές. Κάθε μια από αυτές ισχύει για μια ορισμένη κατηγορία μετάλλων και κραμάτων. Έτσι η ηλεκτροχημική θεωρία του Van Leuven ταιριάζει περισσότερο στην περίπτωση του χάλυβα των κραμάτων σιδήρου και των συγγενών μετάλλων και κραμάτων. Η δεύτερη θεωρία ταιριάζει περισσότερο στα κράματα αλουμινίου.[17]

### 3.2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ (Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση)

Το τέταρτο είδος διάβρωσης η μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση δεν επηρεάζεται από κανέναν από τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Στην περίπτωση αυτή από άποψη μηχανισμού ισχύει ο μηχανισμός της εξάχνωσης. Γνωρίζουμε ότι η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:[16,17,19,23]

- Την επιφάνεια του μετάλλου
- Την τάση ατμών του μετάλλου
- Τη θερμοκρασία
- Την υποπίεση
- Την ταχύτητα περιστροφής
- Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων.

Η ταχύτητα εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη απ'την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης.

### 3.3 ΣΥΝΧΡΟΝΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στις προηγούμενες παραγράφους αναφέρθηκε πως ο Wagner διαμόρφωσε την εξίσωση που δείχνει τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης, καθώς επίσης και την εξάρτηση από μια σταθερή  $K$ . Βρέθηκε δε ότι η σταθερά αυτή είναι ανάλογη του δυναμικού διάβρωσης, των αριθμών μεταφοράς ηλεκτρονίων και ιόντων μετάλλου, ανάλογη της ειδικής αγωγιμότητας και του μοριακού όγκου του προϊόντος διάβρωσης αλλά αντιστρόφως ανάλογη του  $\rho_e$  που είναι ανάλογο προς το σθένος του μετάλλου.

Αναφέρθηκε επίσης πως η διάβρωση οδηγεί σε μια αύξηση του στρώματος οξειδίου (φίλμ) που αρχικά σχηματίστηκε στην καθαρή μεταλλική επιφάνεια, όταν αυτή εκτεθεί στην ατμόσφαιρα. Τα μέταλλα που σχηματίζουν σταθερά οξείδια παρουσιάζουν δυο τύπους οξειδίων:[16,17,19]

- Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες (Na, K, Mg, κ.λ.π.) σχηματίζουν ένα πορώδες φίλμ οξειδίου.
- Άλλα μέταλλα όπως ο Fe, Cu και το Ni σχηματίζουν πιο πυκνά φίλμ.

Το πάχος η ταχύτητα αύξησης του στα οξείδια αυτά και η αγωγιμότητά τους ( $n$  ή  $p$ ) καθορίζουν το βαθμό προστασίας που δίνει το οξείδιο στο μέταλλο.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΧΑΛΥΒΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, είναι φανερό πως για την προστασία από την διάβρωση των διαφόρων εγκαταστάσεων και κατασκευών τα βήματα που θα πρέπει να ακολουθήσουμε είναι τα παρακάτω :[22,21]

- Επιλέγουμε τα κατάλληλα υλικά με κριτήριο την χρήση για την οποία προορίζονται
- Λαμβάνουμε υπόψιν τις ιδιότητες των υλικών ως προς τη διάβρωση και το διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο θα εκτίθονται
- Ελέγχεται το είδος διάβρωσης της εγκατάστασης
- Περιορισμός των συνθηκών που επιταχύνουν της διάβρωση.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται βασικό να περιοριστούν οι γενικές συνθήκες που επιταχύνουν τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων.

Επιπλέον στις εγκαταστάσεις που διαβρώνονται θα πρέπει να αποφεύγονται:

- οι γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ανωμαλίες,
- οι αταξίες δομής,
- η επαφή δυο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων,
- η επιφανειακή ανομοιογένεια,
- οι τρι-επιφάνειες,

- οι ελαστικές και οι πλαστικές παραμορφώσεις,
- οι εσωτερικές μηχανικές τάσεις,
- τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα,
- οι ψηλές θερμοκρασίες,
- και επίσης να λαμβάνεται υπόψη και η διόγκωση κατά τη διάβρωση.

Όσον αφορά το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγονται:

- η αγωγιμότητα και το pH ( να είναι γύρω στο 7-8 όπου είναι δυνατόν),
- η μεγάλη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου,
- η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων του

Πολλές φορές οι επεμβάσεις αυτές είναι αρκετές και δεν χρειάζεται εφαρμογή επιπρόσθετων μέτρων και μεθόδων προστασίας οι οποίες έχουν αρκετό κόστος τόσο κατά την εγκατάσταση όσο και για τη συντήρησή τους. Όμως, αν αποδειχτεί τεχνικοοικονομικά ότι θα πρέπει να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος προστασίας της κατασκευής τότε θα πρέπει να εξετάσουμε ποιες μεθόδους προστασίας θα εφαρμόσουμε και πως.[21,13]

#### 4.1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Οι βασικές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που εφαρμόζονται σε όλα τα είδη διάβρωσης χωρίζονται στις δύο παρακάτω κατηγορίες :

##### α) Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (Eδ).

*Άμεσες μέθοδοι:*

- Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή ανόδων,
- Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους,
- Καθοδική προστασία με εξωτερική τάση,
- Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες,
- Καθοδική προστασία από ακίδες - διόδου (χρήση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού).

*Έμμεσες μέθοδοι:*

- Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση, κ.α. εμποτισμοί,
- Επιμεταλλώσεις,

- Κάλυψη των χαλύβων με  $Fe_3O_4$  και των κραμάτων αργίλιου,
- Ανοδική προστασία. [13]

β) Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης (is) ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με:

- Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν: ουσίες με διπολικά μόρια, ουσίες με μεγάλη αντίσταση, σκόνες μετάλλων ή οξείδια,
- Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων,
- Επίστρωση με διάφορες ουσίες που δρουν σε φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον όπως κεραμικές επικαλύψεις και εμαγιέ.

Οι παραπάνω μέθοδοι προστασίας αποσκοπούν στην προστασία των μετάλλων και των κραμάτων, βασίστηκαν στη Θερμοδυναμική και Κινητική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης των μετάλλων. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει πως ορισμένες από αυτές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για άλλα υλικά (όπως π.χ. μάρμαρα κ.λπ.). Μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε και περισσότερες από μια για την αποτελεσματικότερη προστασία των υλικών από τη διάβρωση. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως έχουμε δυο ειδών προστασία από τη διάβρωση:

- Ενεργό προστασία δηλαδή πρόληψη της διάβρωσης του υλικού, επιδρώντας στους παράγοντες που την επιταχύνουν και
- Παθητική προστασία με την οποία εμποδίζεται η επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το υλικό παρεμβάλλοντας διάφορα προστατευτικά επιστρώματα.

Με την χρήση των παραπάνω μεθόδων μπορεί να εξασφαλίσουμε προστασία που να είναι προσωρινή (μόνο για κάποιο χρονικό διάστημα π.χ. κατά τη μεταφορά ή αποθήκευση υλικών ή συσκευών) ή μόνιμη (επιβραδύνοντας ή και εξαλείφοντας τις συνθήκες που προκαλούν διάβρωση των υλικών). Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν οι μέθοδοι μόνιμης προστασίας από τη διάβρωση οι οποίες έχουν μεγαλύτερη πρακτική αξία για την προστασία των υλικών και κυρίως των μετάλλων ή των κραμάτων.

## 4.2 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

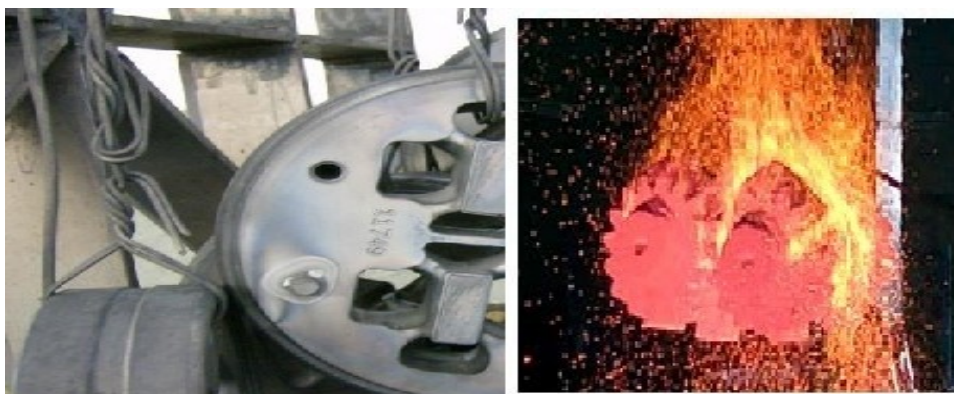
### 4.2.1 ΕΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στις έμμεσες μεθόδους περιλαμβάνονται μια σειρά επιφανειακών επεξεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία επιστρωμάτων πάνω στα μέταλλα ή κράματα τα οποία έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από αυτά. Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών είναι μικρότερο άρα και η προδιάθεσή τους για διάβρωση.[16,17]

#### 4.2.1.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΕΣ

- Οι επιφανειακές επεξεργασίες της επιφάνειας των χαλύβων εκτός από τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των τελευταίων έχουν σαν στόχο την αύξηση της αντοχής στη διάβρωση. Σαν τέτοιοι αναφέρονται:
- Εναζώτωση
- Ενανθράκωση
- Εναργιλίωση: κατά το φαινόμενο αυτό σχηματίζεται λεπτό στρώμα από  $Al_2O_3$  που προστατεύει τον χάλυβα μέχρι τους  $750^{\circ}O$
- Φωσφορυλίωση κ.α.

Βασικός παράγοντας επιτυχημένης προστασίας είναι οι παραπάνω επικαλύψεις να έχουν εφαρμοστεί σωστά και να έχουν δώσει ένα ομοιόμορφο στρώμα εμποτισμένης στοιβάδας προστατεύοντας με αυτό το τρόπο ικανοποιητικά το χάλυβα. Αν όμως υπάρξουν περιοχές ακάλυπτες τότε δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης με ειδικές μορφές (π.χ. βελονισμοί). Οι μέθοδοι αυτοί στη Μεταλλουργία χρησιμοποιούνται και για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των χαλύβων (π.χ. αντοχή στην τριβή κ.λ.π.).[13]



**Εικόνα 4.2.1.1:** Αριστερή εικόνα αντικείμενα που έχουν υποστεί αέρια εναζώτωση. Δεξιά εικόνα διαδικασία ενανθράκωσης.

#### 4.2.1.2 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ – ΕΙΔΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

Οι επιμεταλλώσεις είναι από τις πιο παλιές μεθόδους προστασίας κατά της διάβρωσης. Με τις μεθόδους αυτές αποθέτουμε στο μέταλλο, που θέλουμε να προστατέψουμε άλλο μέταλλο που παθαίνει λιγότερη διάβρωση ή είναι πλαστικοποιημένο εξαιτίας του είδους των οξειδίων που δημιουργούνται. Έτσι έχουμε μια έμμεση ελάττωση του δυναμικού του βασικού μετάλλου η οποία έχει εμποδίσει την άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μέταλλο.[16,17,18,21,23]



**Εικόνα 4.2.1.2:** Επιμεταλλώσεις Κοσμημάτων

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι επιμετάλλωση .Κάποιοι από αυτούς ενθέτονται παρακάτω :

- Βύθιση σε λιωμένο μέταλλο,

- Ψεκασμό με λιωμένο μέταλλο,
- Διάχυση εν θερμώ,
- Ηλεκτρολυτική απόθεση από διάλυμα ή λιωμένο άλας,
- Μέθοδοι κονιομεταλλουργίας (π.χ. τήξη του στρώματος σκόνης μετάλλου που έχει αποτεθεί) κ.λ.π.

Η διαδικασία επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του στρώματος (π.χ. ο ψεκασμός δημιουργεί πόρους ενώ κατά την ηλεκτρόλυση έχουμε εναπόθεση και άλλων ιχνοστοιχείων κ.λ.π.). Επομένως πρέπει να γνωρίζουμε την υφή του στρώματος που εναποτίθεται με κάποια από τις πιο πάνω μεθόδους ώστε να προστατέψουμε καλύτερα το μέταλλο.



**Εικόνα 4.2.1.3:** Επιμεταλλώσεις πλαστικών αντικειμένων

Τα πιο σημαντικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά για την προστασία του χάλυβα είναι τα εξής: Zn, Cd, Al, Ni, Cu, Pb, και Sn, καθώς επίσης και μερικά κράματα (όπως π.χ. Zn - Fe ή Zn - Sn) ή συνδυασμοί αυτών.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφέρουμε καθώς και να περιγράψουμε τις κυριότερες από τις επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα.

α) Επιψευδαργύρωση του γάλυβα.

Η προστασία του χάλυβα με επιψευδαργύρωση είναι η πιο παλιά και η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Εκτός από το γεγονός ότι ο Zn είναι πιο ανοδικός σε σχέση με το χάλυβα και συνεπώς η επικάλυψη δρα σα θυσιαζόμενη άνοδος, πρόσφατες έρευνες απέδειξαν πως ο μεγάλος χρόνος ζωής της

επιψευδαργύρωσης οφείλεται στην ευεργετική επίδραση των προϊόντων διάβρωσης του Zn (καλύπτετε από στρώμα οξειδίων και υδροξειδίων).[13]

#### β) Επικαδμίωση

Η συμπεριφορά του καδμίου, Cd, στην επικάλυψη του χάλυβα είναι ίδια με αυτή του Zn ειδικά όσον αφορά την προστασία του χάλυβα στην ατμόσφαιρα. Προσφέρει βέβαια μικρότερη προστασία από ότι ο Zn.

#### γ) Επικάλυψη του χάλυβα με αλουμίνιο

Σε αντίθεση με τον Zn, το Al παραμένει παθητικοποιημένο στις περισσότερες ατμόσφαιρες. Η παθητική δράση του στρώματος μπορεί να διακοπεί κυρίως σε περιβάλλον με υψηλή περιεκτικότητα σε χλωριόντα. Στην περίπτωση όμως ελαττωμάτων (π.χ. πόροι) στην επικάλυψη, επιταχύνεται η διάβρωση στα σημεία αυτά (τοπικός σχηματισμός σκουριάς). Το τελευταίο φαινόμενο είναι χαρακτηριστικό όταν το Al ψεκάζεται εν θερμό στην επιφάνεια του χάλυβα.

#### δ) Επικασσιτέρωση.

Ο κασσίτερος, Sn, χρησιμοποιείται παρά πολύ στην προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση (κυρίως με ηλεκτρολυτική επικάλυψη). Το προϊόν -λευκοσίδηρος-έχει γενική χρήση στην παραγωγή κονσερβών. Η συμπεριφορά τους στη διάβρωση έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και σε διάφορα περιβάλλοντα (κυρίως χυμούς ή τροφές κ.λ.π.).

#### ε)Επικάλυψη με μόλυβδο.

Ο μόλυβδος, Pb, έχει χαμηλό σημείο τήξης και επειδή είναι πιο καθοδικός από το Fe δεν χρησιμοποιείται για προστασία του χάλυβα από διάβρωση σε βιομηχανική κλίμακα. Χρησιμοποιείται μόνο για μικρά αντικείμενα, εκεί όπου δεν υπάρχει κίνδυνος να δημιουργηθεί οποιαδήποτε βλάβη στην επιφάνεια της επικάλυψης.

#### ζ)Επικάλυψη με νικέλιο /και γαλκό.

Προστατευτικές επικαλύψεις με νικέλιο, Ni, με ή χωρίς υπόστρωμα χαλκού, Cu, συχνά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Το Ni παραμένει παθητικό στις περισσότερες ατμόσφαιρες. Η παθητικότητα του νικελίου Ni και η καθοδική συμπεριφορά του χαλκού Cu θα πρέπει να συνδυάζονται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων.

Άλλες μεταλλικές επικαλύψεις σιδηρούγων μετάλλων.

Εκτός από τα μέταλλα που μέχρι τώρα συζητήσαμε, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και άλλα μέταλλα ή και συνδυασμό αυτών για την προστασία σιδηρούγων μετάλλων από τη διάβρωση. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται:

- Κράματα όπως : Ni - Sn, Zn - Al, Sn - Cd, Sn - Zn ή και

- Μέταλλα όπως : Sb, Cr, Si, Mo, Ti κ.λ.π.  
Μεταλλικές επικαλύψεις σε μη σιδηρούγα μέταλλα

Οι επικαλύψεις αυτές έχουν σκοπό να διατηρήσουν τις επιφανειακές ιδιότητες των μη σιδηρούχων μετάλλων (εμφάνιση, ηλεκτρικές, ιδιότητες κ.λ.π.). Χρησιμοποιούνται δηλαδή μόνο για διακοσμητικούς σκοπούς.

#### 4.2.1.3 ΑΝΟΔΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ (Κάλυψη των χαλύβων με $Fe_3O_4$ και των κραμάτων αργιλίου με $Al_2O_3-3H_2O$ )

Είναι μια ειδική μέθοδος, κατά την οποία δημιουργούνται οξυγονούχα στρώματα στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του Fe στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του Al στην επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Αυτά δημιουργούνται με ανοδική οξείδωση οπότε έχουν καλή πρόσφυση, καλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα, δεν έχουν πόρους, ενώ τα αντίστοιχα οξείδια που δημιουργούνται αυθόρμητα έχουν πόρους, εσωτερικές μηχανικές τάσεις και ενεργά κέντρα.[17,13]

#### 4.2.1.4 ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Είδαμε πιο πάνω (ανοδικές οξειδώσεις) πως η παρουσία οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων καθυστερεί τη διάβρωση ιδιαίτερα αν τα οξείδια είναι συνεκτικά και έχουν ικανοποιητική συνάφεια με το μέταλλο. Η ανάγκη να δημιουργήσουμε τέτοια επιστρώματα σε άλλα μέταλλα (εκτός από το Fe και το Al) οδήγησε τον Edeleanou να επινοήσει τη μέθοδο που λέγεται ανοδική προστασία.

Κατά τη μέθοδο αυτή φορτίζεται η κατασκευή που θέλουμε να προστατέψουμε θετικά, γίνεται δηλαδή από άνοδος γαλβανικού στοιχείου (αρνητική) άνοδος κελιού ηλεκτρόλυσης (θετική). Με τον τρόπο αυτό τα οξείδια που σχηματίζονται από τη διάβρωση και που απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια (εξαιτίας μηχανικών ή λειτουργικών αιτιών ή κακής κρυστάλλωσής τους ή διάλυσης τους), ξανασχηματίζονται και συνεχίζουν να προστατεύουν την κατασκευή. 13' 12' 14' 19" 22

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον ενώ παράλληλα έχει χαμηλές απαιτήσεις σε ρεύμα. Εφαρμόζεται όμως μόνο σε μέταλλα που παθαίνουν παθητικοποίηση π.χ. Fe, Cr, Ti, Ni και τα κράματά τους. Εφόσον οι



συνθήκες λειτουργίας δεν επιτρέπουν τη δημιουργία του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης σε τιμές που να οδηγούν το υλικό σε παθητικοποίηση, τότε με την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας έρχεται το δυναμικό στην περιοχή που γίνεται παθητικοποίηση και έτσι ελαττώνεται η ταχύτητα διάβρωσης.

Η ανοδική προστασία είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

- Εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από ξένη πηγή (σύνδεση της εγκατάστασης με το θετικό πόλο της πηγής ώστε το υλικό να παθητικοποιηθεί).
- Ανύψωση της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος με τη δημιουργία τοπικών καθόδων (προστίθεται δηλαδή σε μικρή ποσότητα ένα ευγενέστερο μέταλλο και έτσι ενισχύεται η τάση διαλυτοποίησης του μετάλλου που θέλουμε να προστατέψουμε και άρα η παθητικοποίησης του).
- Προσθήκη επιβραδυντών (π.χ. οξειδωτικών μέσων, που βοηθούν στο σχηματισμό παθητικοποιημένου στρώματος).

#### 4.2.2 ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Είδαμε πιο πάνω πως με τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού καλύπτεται η επιφάνεια των μετάλλων ή κραμάτων με υλικά που έχουν μικρότερο δυναμικό διάβρωσης χωρίς όμως να μικραίνει το δυναμικό διάβρωσης των ίδιων των μετάλλων ή κραμάτων που προστατεύονται.[22]

Αποτέλεσμα των μεθόδων αυτών είναι βέβαια η σχετική καθυστέρηση της διάβρωσης. Υπάρχουν όμως και σχετικά μειονεκτήματα όπως η διάβρωση με βελονισμούς, ενίσχυση της διάβρωσης λόγω ρήξης του επιστρώματος κ.λ.π.

Αυτό που πετυχαίνουμε με τις άμεσες μεθόδους είναι η ελάττωση του ίδιου του δυναμικού διάβρωσης των μετάλλων ή κραμάτων. Έτσι αυτά συμπεριφέρονται σαν να έχουν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Για το λόγο άλλωστε αυτό και η προστασία με αυτές τις μεθόδους είναι πιο αποτελεσματική.

#### 4.2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΟΔΩΝ

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες από ανοδικότερο μέταλλο πάνω στην γυμνή επιφάνεια της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των χαλύβων είναι το μαγνήσιο(Mg), ο ψευδάργυρος<sup>^^</sup> και το αλουμίνιο<sup>^</sup>).

Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον. Το ίδιο αρνητικά φορτισμένη (σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον) είναι και η χαλύβδινη κατασκευή που πρόκειται να προστατευτεί. Όμως τα μέταλλα αυτά έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση να διαβρωθούν (είναι ανοδικότερα) και για το λόγο αυτό φορτίζονται περισσότερο αρνητικά ως προς το περιβάλλον από ότι ο χάλυβας. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο με αρνητικό πόλο το μέταλλο και θετικό το χάλυβα.[16,17,23]



**Εικόνα 4.2.2.1:** Προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους έλικας πλοίου

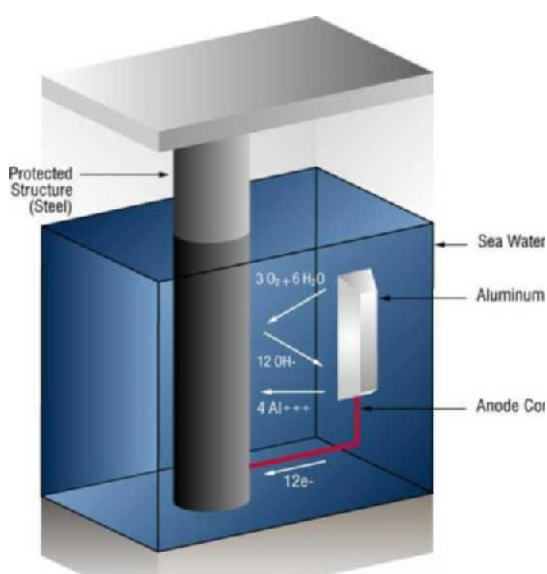
Επιβάλλεται δηλαδή στο χάλυβα από τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα ένα αντίστροφο δυναμικό από το δυναμικό διάβρωσής του (ηλεκτρόνια ρέουν από την πλάκα του μετάλλου προς το χάλυβα). Ταυτόχρονα εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργήθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται (απώλεια ηλεκτρονίων σχηματισμός ιόντων) και καταναλίσκεται περισσότερο παρά αν ήταν μόνο του. Θυσιάζεται δηλαδή για την προστασία της κατασκευής (θυσιαζόμενη προστασία).

Τα παραπάνω σημαίνουν ότι θα πρέπει να έχει γίνει καλός καθαρισμός της επιφάνειας που θέλουμε να προστατεύσουμε, να υπάρχει τέλεια επαφή με το ανοδικότερο μέταλλο, να μη σχηματίζεται στην επιφάνεια των ανόδων οξείδιο και να μην έχει σχηματιστεί οξείδιο ανάμεσα στα δυο μέταλλα. Το τελευταίο πράγματι συμβαίνει γιατί μονώνεται η επιφάνεια και το οξείδιο των ανόδων διαλύεται ανοδικά εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών στην επιφάνεια της κατασκευής. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται όσο υπάρχει ανοδικότερο μέταλλο. Νέο μέταλλο πρέπει να προστεθεί πριν καταναλωθεί τελείως το προηγούμενο.

#### 4.2.2.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Ιστορικά ο Zn ήταν ένα από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ως γαλβανικές άνοδοι στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τον Sir Humphrey Davy ως μέσο ελέγχου της διάβρωσης στα πλοία του Βρετανικού Ναυτικού. Αυτές ήταν συνδεδεμένες ηλεκτρικά με τη χάλκινη επένδυση των ξύλινων υφάλων των πλοίων και το όλο σύστημα βυθισμένο στο θαλασσινό νερό. Στο μεγάλο αυτό γαλβανικό κελί που σχηματίστηκε με τον τρόπο αυτό ο Zn ήταν η άνοδος και διαβρωνόταν ενώ ο Cu προστατευόταν καθοδικά ενώ ο Zn θυσιαζόταν για να προμηθεύσει αυτό το ρεύμα.[16,17]

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με άλλους συνδυασμούς μετάλλων με την προϋπόθεση ότι έχουν τέτοιες ιδιότητες ώστε να μπορεί να παραχθεί αρκετό ρεύμα.



Εικόνα 4.2.2.2: Θυσιαζόμενη

Η καθοδική προστασία είναι λοιπόν ένας ηλεκτροχημικός τύπος ελέγχου της διάβρωσης. Είδαμε πως το μέταλλο που διαβρώνεται διαλύεται ανοδικά. Επομένως η διάβρωση μπορεί να μειωθεί αν το μέταλλο φορτιστεί αρνητικά. Έτσι ενώ πρώτα το μέταλλο ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου (δηλ. αρνητικός οξειδωτικός πόλος) τώρα γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού (δηλ. αρνητικός αναγωγικός πόλος). Αυτό σημαίνει πως το υλικό εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένο (όπως ήταν πριν να εφαρμόσουμε την προστασία), αλλά η δράση αντιστρέφεται. Έχει δηλαδή το υλικό την προδιάθεση να πάθει αναγωγή, ενώ αρχικά είχε την προδιάθεση να οξειδωθεί. Άρα η μέθοδος αυτή δεν ελαττώνει μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά και το αντιστρέφει. Οι διαφορές καθοδικής και ανοδικής προστασίας είναι:[21,13]

- στην καθοδική προστασία το αντικείμενο που πρόκειται να προστατευτεί είναι κάθοδος ενώ στην ανοδική προστασία είναι άνοδος.
- Η ανοδική προστασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την προστασία ενός περιορισμένου αριθμού μετάλλων και κραμάτων και σε κάποια περιορισμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα ενώ η αρχή της καθοδικής προστασίας μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε μέταλλο ή κράμα.

Στην πράξη η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται για την προστασία κυρίως των χαλύβων που έχουν μικρή φυσική αντίσταση στη διάβρωση. Έτσι είναι δυνατή η χρήση τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως θαλασσινό νερό, όξινα εδάφη κ.α. η δε εγκατάσταση μπορεί να προστατευθεί ικανοποιητικά και με μικρό κόστος.

#### 4.2.2.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΤΑΞΙΕΣ

Είναι γνωστό πως αν ένα στερεό σώμα θερμανθεί πάνω από το  $1/3$  του απόλυτου κανονικού σημείου τήξης του τότε αποκτά (ανάλογα με το σχετικό μέγεθος των ακτίνων του) ιοντικές, θερμοκρασιακά αντιστρεπτές αταξίες (Frenkel ή αντί -Frenkel Schottky ή αντί-Schottky). Αν από την θερμοκρασία αυτή το σώμα ψυχθεί απότομα οι αταξίες παγώνουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία και αποκτούν χαρακτήρα αταξιών δομής. Έτσι το στερεό αναβαθμίζεται ενεργειακά όπως συμβαίνει πάντοτε από την παρουσία οποιουδήποτε είδους αταξιών δομής.[17,13]

Αν με το σώμα αυτό περιβληθεί μεταλλικό ηλεκτρόδιο και βυθιστεί σε ένα διάλυμα μαζί με ένα άλλο ηλεκτρόδιο από το ίδιο μέταλλο που έχει περιβληθεί με το ίδιο υλικό χωρίς την πιο πάνω κατεργασία τότε σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο ανάλογα με την ενεργειακή διαφορά

ανάμεσα στο στερεό και στο αναβαθμισμένο στερεό.

Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου και αποδείχτηκε ότι αν αυτό ανακατευθεί με κονία σκυροδέματος οδηγεί σε αναστροφή του δυναμικού διάβρωσης του σπλισμού του μέχρι  $-300\text{mV}$ . [16] Η ουσία αυτή φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (οι κόκκοι εφάπτονται με την εγκατάσταση), όπως στην περίπτωση της καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια ή με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν σκόνη μετάλλου. Κατά τη λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο. Έτσι το  $\text{MgO}$  έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα στην κατασκευή αντιδιαβρωτικών χρωμάτων για πλοία. Με τον ίδιο τρόπο δρα και η θηραϊκή γη.

#### 4.2.2.4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΑΚΙΔΕΣ

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι, δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες. Αποδείχτηκε πως ανάμεσα σε ένα αλεξικέρανο ή μεταλλική ακίδα που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα ανταλλάσσεται ηλεκτρισμός που ανάλογα με την κατεύθυνση του (έξοδος ή είσοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα) μεγαλώνει ή μικραίνει την ταχύτητα της διάβρωσης του δοκιμίου αντίστοιχα. Το φαινόμενο εξαρτάται από τη σχετική φόρτιση γης - ατμόσφαιρας και είναι εποχιακό. [16,17]

#### 4.3 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που αναφέρθηκαν πιο επάνω εκτός από την έμμεση ή άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης προκαλούν και έμμεση ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης σύμφωνα με το νόμο του Ohm. [13]

Υπάρχουν όμως μέθοδοι που οδηγούν άμεσα σε ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης εξαιτίας της αυξημένης αντίστασης που προκαλεί η παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής που προστατεύουμε (και συγχρόνως σε έμμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης). Κατά τις μεθόδους αυτές καλύπτεται η επιφάνεια με ουσίες μονωτικές του ηλεκτρισμού.

Πριν από τη δημιουργία οποιουδήποτε επικαλυπτικού στρώματος είναι απαραίτητο να προσδώσουμε στην επιφάνεια μερικές ιδιότητες απαραίτητες για την βελτίωση ή διευκόλυνση της πρόσφυσης του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα), στην επιφάνεια του μετάλλου, στην καθαρότητα της επιφάνειας, στην κατεργασία υλικού.

Οι διάφορες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη της δημιουργίας των χαρακτηριστικών της επιφάνειας οδήγησαν τόσο σε ειδικές μεθόδους παραγωγής των υλικών όσο και κατεργασίας τους πριν την εφαρμογή της επικάλυψης. Επίσης οι επιφάνειες θα πρέπει να είναι καθαρές από οξείδια ή άλλες ουσίες όπως λίπη γιατί η παρουσία τους είναι αιτία δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων που διευκολύνουν τη διάβρωση. Είναι γνωστή η νηματοειδής διάβρωση που γίνεται κάτω από τις διάφορες επικαλύψεις.

Οι προκατεργασίες αυτές των διαφόρων επιφανειών γίνεται με μεθόδους μηχανικές (λείανση αμμοβολή κ.λπ.), χημικές (σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων ή υδρογονανθράκων ή γαλακτοματοποίηση τους, καθαρισμός με οργανικούς διαλυτές κ.λπ.) ή ηλεκτροχημικές (ηλεκτρολυτικός καθαρισμός ή λείανση κ.λπ.).

Επίσης πριν από την κάλυψη των επιφανειών με ορισμένες από αυτές τις ουσίες χρειάζεται να καλυφτεί η επιφάνεια με ένα πρώτο στρώμα (primer) ή να δημιουργηθούν ανόργανα μη μεταλλικά επιστρώματα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χρωμικός ψευδάργυρος, το μίνιο ( $Pb_3O_4$ ) ή σκόνη Zn με κάποιο φορέα (Zinc - Rich - Epoxy) ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εμποτίσεις και η φωσφάτωση. Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των μεταλλικών επιφανειών τοποθετούνται πάνω σε αυτές με διάφορους τρόπους όπως με επίχριση με πινέλο ή με εκνέφωση ή με συνέλαση ή με δημιουργία κενού (τοποθέτηση φύλλου της καλυπτικής ουσίας πάνω στην επιφάνεια και αφαίρεση του μεταξύ τους αέρα). Επειδή υπάρχει μεγάλη ποικιλία τέτοιων καλυπτικών ουσιών θα προσπαθήσουμε να τις κατατάξουμε σε διάφορες γενικές κατηγορίες.

Αρχικά λοιπόν διακρίνουμε δυο γενικές κατηγορίες:

- Αντιδιαβρωτικά χρώματα και
- Άλλες καλυπτικές ουσίες.

Η μεταξύ τους διαφοροποίηση δεν εξαρτάται μόνο από τη φύση τους αλλά κυρίως από τον που

τοποθετούνται πάνω στην επιφάνεια που θέλουμε να προστατεύσουμε.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν με επίχριση ή με εκνέφωση δηλαδή ουσίες υγρές που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλύτες σε διαλυτικά μέσα (οι τελευταίες δεν τοποθετούνται σε πολλαπλά στρώματα).

Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δυο κατηγορίες. Στη συνέχεια θα αναπτύξουμε τις διάφορες κατηγορίες επικαλύψεων καθώς και τις σπουδαιότερες επιφανειακές μεταβολές.

#### 4.3.1 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ <sup>1310</sup>

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται από πολυμερή ή μίγμα πολυμερών (συνήθως εποξυδικών) με ή χωρίς πρόσθετες ουσίες (πιγμέντα) που επιστρώνονται σε καθαρισμένη από οξείδια και ακαθαρσίες επιφάνεια μετάλλου. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες:

##### 4.3.1.1 ΜΕΓΑΛΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΔΙΠΟΛΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

Πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια (πιγμέντα) κολλοειδών διαστάσεων διασκορπισμένα σε εποξυδικό. Το θετικό τμήμα των μορίων προσαρμόζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, που είναι αρνητικά φορτισμένο και του ελαττώνει το δυναμικό διάβρωσης. Συγχρόνως το τμήμα αυτό των μορίων απωθεί τα θετικά ιόντα του μετάλλου που τείνουν να οδεύσουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον ενώ το αρνητικό τμήμα απωθεί τα ηλεκτρόνια που αυτά προχωρούν προς το περιβάλλον. Τα αντιδιαβρωτικά δηλαδή αυτά χρώματα δρουν και με ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης του μετάλλου όπως οι καθοδικές προστασίες και με την ηλεκτρική αντίσταση από διπολικότητα. Το πιο συνηθισμένο είναι με πισσούχα πιγμέντα.

##### 4.3.1.2 ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΓΑΛΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ

Τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα έχουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση. Το πιο συνηθισμένο είναι το χλωριωμένο καουτσούκ αλλά και πλήθος πολυμερών ουσιών.

#### 4.3.1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ ΦΟΡΕΑΣ ΜΕ ΣΚΟΝΗ ΑΝΟΔΙΚΟΤΕΡΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ Η ΟΞΕΙΔΙΑ

Και εδώ χρησιμοποιούνται πολυμερή με πιγμένα όπως σκόνη Zn, Al, ή Mg (για χάλυβες). Το πιο συνηθισμένο είναι με σκόνη Zn (Zinc Rich Epoxy: Z.R.E.). Αυτά δρουν με θυσία της σκόνης των μετάλλων και έτσι η δράση τους μοιάζει με τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ανόδων. Για να πραγματοποιηθεί προστασία θα πρέπει ο φορέας (το πολυμερές) να είναι πορώδης ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης μετάλλου και του προστατευόμενου μετάλλου με τη βοήθεια και της υγρασίας του αέρα ή του εδάφους. Συνήθως τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για κατασκευές (μπετόν αρμέ, γέφυρες, πλοία) μέσα στο νερό (ποτάμια, λίμνες ή θάλασσα).

Μαζί με την καθοδική προστασία με εξωτερική τάση αποτελεί την αποτελεσματικότερη μέθοδο προστασίας. Τα μειονεκτήματά της είναι ότι η προστασία διαρκεί όσο και οι σκόνες των μετάλλων. Όμως επειδή τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα χρησιμοποιούνται συνήθως για πλοία αυτό δεν αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα γιατί τα πλοία μετά από ορισμένα χρόνια πρέπει να βγαίνουν στην ξηρά (λιμάνι) για να καθαριστούν από τις αποικίες φυτικών και ζωικών οργανισμών που προσκολλώνται στα ύφαλα. Έτσι απομακρύνονται και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα και μπαίνουν καινούργια. [13,16,17]

#### 4.3.2 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΣΑΝ ΦΡΑΓΜΑ

Η αρχή της μεθόδου αυτής είναι πολύ απλή. Το μέταλλο προστατεύεται από το περιβάλλον του με επικάλυψη που δρα σα φράγμα που εμποδίζει τη διείσδυση των διαβρωτικών συστατικών του περιβάλλοντος να έλθουν σε επαφή με το μέταλλο.[25]

Τέτοιες επικαλύψεις είναι οι παρακάτω:

- **Ανοδικά οξείδια**

Χρησιμοποιούνται πολύ για την προστασία του Al από τη διάβρωση.

- **Κεραμικές επικαλύψεις**

Βασίζονται σε διάφορες ουσίες που προστατεύουν τα χάλυβα από τη διάβρωση. Αυτές χρησιμεύουν σαν φράγμα σε ένα αλκαλικό περιβάλλον στη διεπιφάνεια χάλυβα - κεραμικού στην οποία ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλός. Ανόργανες επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για να προστατεύουν τον ανοξειδωτο χάλυβα από το χάσιμο της λάμψης του (tarnishing).



- **Εμασέ (Enamelling)[16,17]**

Με τη δημιουργία εμαγιέ (επισμαλωμένων) επιστρωμάτων στο μέταλλο (χάλυβα, Al, Cu) συνδυάζεται η χημική σταθερότητα του γυαλιού με τις μηχανικές ιδιότητες μετάλλου.

#### 4.3.3 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΙΚΩΝ Η ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ

Πρόκειται για ουσίες που προσθέτουμε στο διαβρωτικό περιβάλλον κυρίως αν είναι κλειστό σύστημα οι οποίες παθητικοποιούν την επιφάνεια των μετάλλων με τους παρακάτω τρόπους:

- με τη δημιουργία παθητικών οξυγονούχων στρωμάτων (δημιουργία οξειδίων των[16,17,13] μετάλλων),
- με ρόφηση ουσιών (κυρίως οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις) στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας,
- με καθυστέρηση έκλυσης  $H_2$  η οποία οδηγεί σε ψαθυρή θραύση,
- με απομάκρυνση του  $O_2$  με  $SO_2$  θειώδες οξύ ή υδραζίνη.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό πως οι επιβραδυντές αναστέλλουν τις δράσεις στην άνοδο ή κάθοδο σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου και χρησιμοποιούνται συνήθως σε περιπτώσεις κατά τις οποίες η επιφάνεια πολλών μετάλλων είναι σε επαφή μεταξύ τους (γαλβανική διάβρωση) και με το περιβάλλον. Είναι χρήσιμη για τον καθαρισμό μετάλλων π.χ. σωλήνων και ελασμάτων με οξέα όπου με την παρουσία τους αποφεύγεται η προσβολή των μετάλλων μετά από την διάλυση των οξειδίων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

### 5.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΧΑΛΥΒΑ ΕΝΤΟΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Τα μέταλλα όταν βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον δυνητικά μπορεί να συμπεριφερθούν με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- **Αδρανής συμπεριφορά:** την συναντάμε στα ευγενή μέταλλα (π.χ χρυσός, ασήμι, πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε αυτό το περιβάλλον δηλαδή η αντίδραση της διάβρωσης δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.
- **Ενεργή συμπεριφορά:** το μέταλλο διαβρώνεται. Η συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ενεργή όταν το μέταλλο διαβρώνεται εντός του διαλύματος αυτού, δηλαδή διαλύεται μέσα στο διάλυμα και σχηματίζει διαλυτά μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα αυτά δεν εμποδίζουν την συνέχιση της διάβρωσης και παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του υλικού.
- **Παθητική συμπεριφορά:** το μέταλλο διαβρώνεται με τη βύθιση του στο διάλυμα αλλά παράλληλα σχηματίζεται ένα αδιάλυτο προϊόν (ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ) που δρα προστατευτικά και επιβραδύνει την αντίδραση της διάβρωσης οδηγώντας την σε χαμηλά επίπεδα. Η αντίσταση στη διάβρωση εξαρτάται από τη σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος. Αν το στρώμα διαλυθεί στο διάλυμα ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους

Στην περίπτωση του σκυροδέματος, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμεντοπολτού λαμβάνεται ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα πόρων με pH μεταξύ 12,5-13,6 το οποίο αποτελείται κυρίως από υδροξείδια ασβεστίου, νατρίου και καλίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι θερμοδυναμικά σταθερές ενώσεις του σιδήρου είναι τα οξείδια και τα υδροξείδια του. Σαν αποτέλεσμα για συνήθη χάλυβα οπλισμού ο οποίος είναι ενσωματωμένος σε αλκαλικό σκυρόδεμα, ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ οξειδίων (παθητικό στρώμα) σχηματίζεται αυθόρμητα [69, 70, 71]. Το παθητικό αυτό φιλμ έχει πάχος μερικά νανόμετρα και αποτελείται από ένυδρα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου με διαφορετικό ποσοστό  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  [72]. Η προστατευτική δράση του

φιλμ συνίσταται στο ότι καθιστά το χάλυβα ανενεργό σε μηχανικές ή διαβρωτικές δράσεις. Παρόλα αυτά το παθητικό φιλμ οξειδίων μπορεί να καταστραφεί είτε λόγω παρουσίας ιόντων χλωρίου είτε με μείωση του pH λόγω ενανθράκωσης[73], φαινόμενο το οποίο καλείται αποπαθητικοποίηση.

## 5.2 ΣΤΑΔΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η διάρκεια ζωής των κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να χωριστεί σε δύο διακριτές φάσεις[74,75.] Στην πρώτη φάση ο οπλισμός είναι σε παθητική κατάσταση αλλά λαμβάνουν χώρα φαινόμενα τα οποία μπορεί να οδηγήσουν στην αποπαθητικοποίησή του, όπως ενανθράκωση ή διείσδυση χλωριόντων στη μάζα του σκυροδέματος. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την διάδοση της διάβρωσης η οποία ξεκινά όταν καταστραφεί το παθητικό στρώμα του οπλισμού και ολοκληρώνεται όταν πλέον οι επιπτώσεις της διάβρωσης γίνονται ορατές και απαιτείται επιδιόρθωση του σκυροδέματος.

*Φάση έναρξης:* Κατά τη διάρκεια της φάσης έναρξης επιθετικές ουσίες (CO<sub>2</sub>, χλωρίδια) που μπορούν να αποπαθητικοποιήσουν το χάλυβα διεισδύουν από την επιφάνεια μέχρι το εσωτερικό του σκυροδέματος. Η διάρκεια της φάσης έναρξης εξαρτάται από το πάχος της επικάλυψης του σκυροδέματος, από ρυθμό διάχυσης των διαβρωτικών ουσιών αλλά και από την συγκέντρωση που απαιτείται ώστε να διαρρήξουν το παθητικό στρώμα. Το μεν πάχος επικάλυψης καθορίζεται από διεθνή πρότυπα ανάλογα με το περιβάλλον έκθεσης και ο δε ρυθμός διάχυσης είναι εξαρτώμενος από την ποιότητα του σκυροδέματος (πορώδες, διαπερατότητα) αλλά και από τις μικροκλιματικές συνθήκες (υγρές-ξηρές) στην επιφάνεια του σκυροδέματος [76].

*Φάση διάδοσης:* Η διάρρηξη του προστατευτικού στρώματος είναι η απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη της διάβρωσης. Μόλις ολοκληρωθεί η καταστροφή του παθητικού φιλμ η διάβρωση θα συμβεί μόνο παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην επιφάνεια του οπλισμού.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να γίνει αναφορά σχετικά με τον ρυθμό διάβρωσης αφού σχετίζεται άμεσα με την φάση έναρξή και την φάση διάδοσης.

Η έννοια του ρυθμού ή ταχύτητας διάβρωσης συνήθως εκφράζεται σε μη/y. Συχνά ιδιαίτερα

σε εργαστηριακές δοκιμές μπορεί να δοθεί και σε ηλεκτροχημικές μονάδες, όπως mA/m<sup>2</sup> ή σε mA/cm<sup>2</sup>. Στην περίπτωση του χάλυβα, 1 mA/m<sup>2</sup> ή 1000 μA/cm<sup>2</sup> αντιστοιχεί σε ρυθμό απώλειας μάζας ίση με περίπου 90 g/y<sup>m<sup>2</sup></sup> και ρυθμό διάβρωσης περίπου 11,7 μη/y. Ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος αν είναι κάτω από 2 μη/y, χαμηλός αν είναι μεταξύ 2 και 5 μη/y, μέτριος μεταξύ 5 και 10 μΓΤΙ/y, ενδιάμεσος μεταξύ 10 και 50 μΓΤΙ/y, υψηλός μεταξύ 50 και 100 μΓΤΙ/y και πολύ υψηλός για τιμές πάνω από 100 μΓΤΙ/y<sup>63</sup>. Το Σχήμα 2.3 δείχνει τα τυπικά εύρη διακύμανσης του ρυθμού διάβρωσης σε ενανθρακωμένα σκυροδέματα ή σε αυτά που περιέχουν χλωριόντα συνάρτηση της σχετικής υγρασίας (RH) του περιβάλλοντος.

### 5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Στις βιομηχανικές ή παραθαλάσσιες περιοχές το φαινόμενο της διάβρωσης σε κατασκευές από σκυρόδεμα εμφανίζεται λόγω αέριων (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), αερολυμάτων ιόντων (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) και στερεών ρύπων (καπνός). Τα περισσότερα προβλήματα της διάβρωσης δεν εστιάζονται στην απώλεια μάζας (απομείωση διατομής) του οπλισμού στο σκυρόδεμα όσο στην ανάπτυξη των οξειδίων στην επιφάνεια του οπλισμού.

Φθορές από διάβρωση που οδηγούν σε ταχεία κατάρρευση των κατασκευών από σκυρόδεμα είναι πολύ σπάνιες[78]. Σημαντικά προβλήματα όμως δημιουργούνται όταν τα προϊόντα διάβρωσης του χάλυβα οδηγούν σε μείωση της συνάφειας οπλισμού-σκυροδέματος η οποία δεν είναι ορατή αλλά τα αποτελέσματά της εμφανίζονται στον επόμενο σεισμό[79]. Επίσης σε κατασκευές από προεντεταμένο σκυρόδεμα οι τένοντες κλείνονται σε σωλήνες όπου είναι δύσκολο να ανιχνευτεί η διάβρωση. Η αστοχία των τενόντων μπορεί να είναι καταστροφική λόγω του ότι περισσότερο από το 50% των φορτίων κατανέμονται σε αυτούς, οπότε κατά συνεπεία η απομείωση των οπλισμών οδηγεί σε μείωση των στατικών αντοχών με επακόλουθο την κατάρρευση της κατασκευής.

Τα πιο κοινά προβλήματα τα οποία συναντώνται λόγω της διάβρωσης είναι η φθορά, η αποκόλληση, η ρηγμάτωση και η αποτίναξη του σκυροδέματος τα οποία οφείλονται στον μοριακό όγκο των σχηματιζόμενων οξειδίων στην επιφάνεια του χάλυβα

Η πυκνότητα των σχηματιζόμενων οξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες συνήθως έχει διπλάσιο μοριακό όγκο από αυτόν του σιδήρου αλλά μπορεί να φθάσει και στον εξαπλάσιο μοριακό όγκο.

Σε υδατικό περιβάλλον ο παραπάνω όγκος των σχηματιζόμενων οξειδίων μετακινείται και εναποτίθεται στην επιφάνεια της κατασκευής, οπότε και γίνεται ορατός.

Για χάλυβα σε σκυρόδεμα δυο παράγοντες είναι αυτοί που παίζουν κυρίαρχο ρόλο. Το κυριότερο πρόβλημα είναι ότι το νερό στους πόρους του σκυροδέματος συνήθως εισέρχεται σε υγρή κατάσταση αλλά απομακρύνεται στην αέριο κατάσταση και επομένως δεν υπάρχει ο μηχανισμός της διάχυσης που οδηγεί τα οξείδια μακριά από την επιφάνεια του χάλυβα.

Αυτό σημαίνει ότι τα σχηματιζόμενα οξείδια εναποτίθενται στη διεπιφάνεια μεταξύ χάλυβα/σκυρόδεμα. Ένα άλλο πρόβλημα το οποίο παρουσιάζεται είναι ότι τα σχηματιζόμενα οξείδια πάνω από ένα μικρό πάχος δεν έχουν την επαρκή συνάφεια με την επιφάνεια του σιδήρου, είναι πορώδη και καταλαμβάνουν μεγαλύτερο μοριακό όγκο ίσως και δεκαπλάσιο από αυτόν του σιδήρου που καταναλώνεται.

Από τη θερμοδυναμική της διάβρωσης οι εφελκυστικές τάσεις που ασκούνται από τα σχηματιζόμενα οξείδια οδηγούν σε ρηγμάτωση του σκυροδέματος.

#### 5.4 ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Σε υγρά περιβάλλοντα το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σχηματίζει όξινα υδατικά διαλύματα με το νερό των πόρων του σκυροδέματος, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με τον ενυδατωμένο τσιμεντοπολτό και τείνουν να εξουδετερώσουν την αλκαλικότητα του σκυροδέματος. Η παραπάνω διαδικασία είναι γνωστή ως ενανθράκωση. Άλλα όξινα αέρια τα οποία βρίσκονται στην ατμόσφαιρα όπως το διοξείδιο του θείου μπορούν επίσης να εξουδετερώσουν την αλκαλικότητα του σκυροδέματος αλλά η επίδρασή τους είναι συνήθως περιορισμένη στην επιφάνειά του.

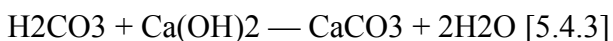
Τα αλκαλικά συστατικά του σκυροδέματος είναι παρόντα στο υγρό των πόρων (με τη μορφή κυρίως υδροξειδίων ασβεστίου ή και του νατρίου και του καλίου) αλλά και στα στερεά προϊόντα ενυδάτωσης, όπως στο υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{Ca(OH)}_2$  ή C-S-H). Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι το ένυδρο συστατικό του τσιμέντου το οποίο αντιδρά πιο άμεσα με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα σε υδατικό διάλυμα μπορεί να γραφεί συνολικά ως εξής :



Η αντίδραση της ενανθράκωσης πραγματοποιείται σε τρία στάδια :

- Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα στους πόρους του σκυροδέματος. Η διάχυση αυτή είναι γρηγορότερη όταν οι πόροι δεν έχουν νερό.
- Το δεύτερο στάδιο είναι η αντίδραση του διοξειδίου του άνθρακα με το νερό:  

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ [5.4.2]}$$
- Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου με το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα:



Η ενανθράκωση δεν προκαλεί καμία επίπτωση στο ίδιο το σκυρόδεμα αν και είναι δυνατόν να μειώσει το πορώδες και να οδηγήσει σε αύξηση της αντοχής του. Ωστόσο η ενανθράκωση έχει σημαντικές συνέπειες στη διάβρωση των χαλύβδινων οπλισμών. Η πρώτη συνέπεια είναι ότι το pH του διαλύματος των πόρων πέφτει από τις φυσιολογικές τιμές του (12,5-13,6) σε τιμές που προσεγγίζουν την ουδετερότητα. Αν δεν υπάρχουν εξαρχής χλωριόντα στο τσιμέντο το διάλυμα των πόρων για την ενανθράκωση αποτελείται από σχεδόν καθαρό νερό. Αυτό σημαίνει ότι ο χάλυβας σε υγρό ενανθρακωμένο σκυρόδεμα διαβρώνεται σαν να ήταν σε επαφή με νερό[81,82]. Μια δεύτερη συνέπεια της ενανθράκωσης είναι ότι τα χλωριόντα, τα οποία έχουν δεσμευθεί υπό τη μορφή ένυδρων ασβεστούχων χλωριδίων του αλουμινίου, μπορούν να ελευθερωθούν καθιστώντας το διάλυμα των πόρων ακόμα πιο επιθετικό[75,78,79].

## 5.5 ΔΙΑΧΥΣΗ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Παρόλο που η διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα στο σκυρόδεμα ακολουθεί το νόμο του Fick, όσο το μέτωπο της ενανθράκωσης προχωρά μεταβάλλοντας τη σύσταση του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος, ο νόμος του Fick ισχύει μόνο κατά προσέγγιση. Οι ρωγμές, οι οποίες δημιουργούνται, η αλλαγή της σύνθεσης του σκυροδέματος και τα επίπεδα της υγρασίας συναρτήσει του βάθους οδηγούν σε αποκλίσεις του παραπάνω

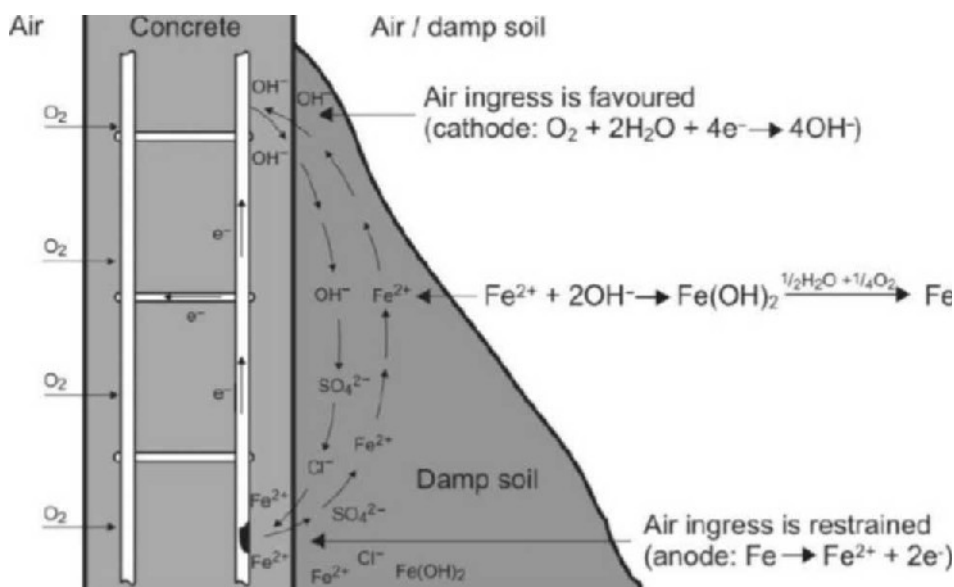
νόμου. Ολοκληρώνοντας τον νόμο του Fick προκύπτει η ισότητα  $d = A \cdot I \cdot t$  όπου περιγράφει την κίνηση της ενανθράκωσης. Εμπειρικά υπάρχουν πολλά μοντέλα όπου περιγράφουν τον ρυθμό ενανθράκωσης και εξαρτώνται τόσο από την ποιότητα του σκυροδέματος όσο και από το περιβάλλον έκθεσης. Γενικά τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται καταλήγουν σε εξισώσεις συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με την ισότητα  $d = A \cdot Jt$  προκύπτει ότι για κακής ποιότητας σκυροδέματος το βάθος ενανθράκωσης μια κατασκευής από σκυρόδεμα θα είναι 16 mm μετά από 20 χρόνια, ενώ για καλή ποιότητα σκυροδέματος για το ίδιο χρονικό διάστημα το βάθος ενανθράκωσης δεν ξεπερνά τα 4mm (υποθέτοντας ότι η σταθερά διάχυσης βρίσκεται στην περιοχή από 0,25- 1,0mm yr<sup>-1/2</sup> αντίστοιχα). Σε γέφυρες και σε κατασκευές από προεντεταμένο σκυρόδεμα όπου οι προδιαγραφές της τεχνολογίας σκυροδέματος είναι πολύ πιο αυστηρές συνήθως το βάθος ενανθράκωσης είναι αμελητέο μετά από 20 χρόνια ή και περισσότερα. Ωστόσο υψηλής ανθεκτικότητας σκυρόδεμα δεν ταυτίζεται πάντα με χαμηλή σταθερά διάχυσης. Γι αυτό το λόγο σε μελέτες ανθεκτικότητας κατασκευών υψηλής επικινδυνότητας σε ενανθράκωση θα πρέπει να πραγματοποιούνται και δοκιμές διαπερατότητας σε αέριους ρύπους.

## 5.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ

Ανοδικές και καθοδικές διεργασίες μπορούν να λάβουν χώρα κάτω από ορισμένες συνθήκες σε ξεχωριστές περιοχές στην επιφάνεια του οπλισμού που οδηγούν στη δημιουργία γαλβανικών μακροκελιών. Αυτό για παράδειγμα μπορεί να παρατηρηθεί ανάμεσα σε ενεργές και παθητικές περιοχές του ίδιου του οπλισμού. Το ρεύμα το οποίο ρέει ανάμεσα στην ενεργή περιοχή που είναι λιγότερες ευγενής και δρα σαν άνοδος και ανάμεσα στην παθητική περιοχή που είναι περισσότερο ευγενής και δρα σαν κάθοδος επιταχύνει την διαβρωτική διαδικασία στις ενεργές περιοχές ενώ ταυτόχρονα σταθεροποιεί την προστασία των παθητικών περιοχών. Η ένταση του ρεύματος των μακροκελιών αυξάνεται καθώς η διαφορά καθώς το ελεύθερο δυναμικό ανάμεσα σε παθητικές και ενεργητικές περιοχές αυξάνεται και μειώνεται καθώς η απώλεια του ρεύματος αυξάνει.

Η πιο συχνή μορφή δημιουργίας μακροκελιών διάβρωσης σε κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος οι οποίες εκτίθενται στην ατμόσφαιρα είναι ανάμεσα σε επιφανειακές ράβδους που έχουν αποπαθητικοποιηθεί λόγω ενανθράκωσης και σε αυτές που βρίσκονται σε παθητική κατάσταση στο εσωτερικό της κατασκευής.



Σχήμα 5.6: Μοντέλο μακροκελιών σε τοίχο αντιστήριξης[63]

## 5.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Ο ρυθμός ενανθράκωσης εξαρτάται από τόσο από περιβαλλοντικούς παράγοντες (υγρασία, θερμοκρασία, συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα) όσο και από παράγοντες που σχετίζονται με το σκυρόδεμα (αλκαλικότητα και διαπερατότητα).

**Υγρασία:** Ο ρυθμός ενανθράκωσης εξαρτάται από την υγρασία για δύο λόγους. Πρώτον, η διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα στο σκυρόδεμα διευκολύνεται διαμέσου των πόρων που περιέχουν αέρα, αλλά είναι πολύ αργή διαμέσου εκείνων που έχουν νερό (η διάχυση του CO<sub>2</sub> στο νερό είναι τέσσερις τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από στον αέρα). Ο ρυθμός διάχυσης του CO<sub>2</sub> μειώνεται κατά συνέπεια με αύξηση της υγρασίας του σκυροδέματος μέχρις ότου γίνεται μηδέν σε σκυρόδεμα κορεσμένο με νερό. Από την άλλη πλευρά, η αντίδραση ενανθράκωσης συμβαίνει μόνο παρουσία υγρασίας, και καθίσταται αμελητέα σε ξηρό σκυρόδεμα. Ο ρυθμός ενανθράκωσης αλλάζει από υγρό σε ξηρό κλίμα. Κάτω από συνθήκες ισορροπίας σε περιβάλλον με σταθερή υγρασία, ο ρυθμός ενανθράκωσης σχετίζεται με την υγρασία του περιβάλλοντος.

**Συγκέντρωση CO<sub>2</sub>:** Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα μπορεί να ποικίλλει από 0,03% σε αγροτικές περιοχές μέχρι περισσότερο από 0,1% σε αστικά περιβάλλοντα, βιομηχανικά περιβάλλοντα ενώ ιδιαίτερα υψηλές τιμές συναντώνται μέσα σε σήραγγες αυτοκινητοδρόμων. Καθώς η περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> στον αέρα αυξάνει, ο ρυθμός ενανθράκωσης αυξάνεται. Εργαστηριακές δοκιμές έδειξαν ότι μετά από μια βδομάδα έκθεσης σε θάλαμο με 4%



CO<sub>2</sub> το βάθος ενανθράκωσης θα είναι το ίδιο όπως μετά από ένα χρόνο έκθεσης σε κανονικές συνθήκες[84].

**Θερμοκρασία:** Εάν όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες διατηρηθούν σταθεροί, ιδιαίτερα η υγρασία, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας ενανθράκωσης.

**Σύνθεση σκυροδέματος:** Η διαπερατότητα του σκυροδέματος επηρεάζει σημαντικά τη διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα και κατά συνέπεια το ρυθμό ενανθράκωσης. Μείωση στο λόγο w/c, προκαλεί μείωση του πορώδους του ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού και συνεπώς μειώνει το ρυθμό ενανθράκωσης. Ο τύπος του τσιμέντου είναι επίσης σημαντικός και η ικανότητα ενός σκυροδέματος να αντιδρά με το CO<sub>2</sub> είναι ανάλογη με την αλκαλικότητά του.

## 5.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΘΟΥΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Το βάθος ενανθράκωσης μπορεί να προσδιοριστεί με εργαστηριακές ή επί τόπου δοκιμές. Συνήθειες εργαστηριακές μέθοδοι είναι η χρησιμοποίηση ακτινών X ή χημικές αναλύσεις κατάλληλων δειγμάτων από διαφορετικά στοιχεία σκυροδέματος για να εκτιμηθεί η περιεκτικότητά του σε CaCO<sub>3</sub> ή κατάλληλες μέθοδοι μετρήσεως της αλκαλικότητας του σκυροδέματος. Μεγάλης σημασίας είναι οι επί τόπου δοκιμές λόγω του μικρού κόστους αλλά και της ταχύτητας στη διάγνωση της καταστάσεως του στοιχείου. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται κατάλληλα διαλύματα δεικτών οξέων-βάσεων που ψεκάζονται πάνω σε φρέσκο-θραυσμένες επιφάνειες σκυροδέματος. Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στο ότι πρέπει οι φρεσκοθραυσμένες επιφάνειες να είναι σχεδόν κάθετες στην εκτεθειμένη επιφάνεια από τα προϊόντα της θραύσης με πολύ καλή πλύση, διαφορετικά θα αλλοιωθούν τα αποτελέσματα του πειράματος.

Με τους δείκτες χρωματισμού εκτιμούμε ανάλογα με τον χρωματισμό την αλκαλικότητα του σκυροδέματος. Ως δείκτες χρωματισμού χρησιμοποιούνται η θυμολοφθαλείνη η αλιζαρίνη πράσινη R και η περισσότερο χρησιμοποιούμενη φαινολοφθαλείνη που από άχρωμη γίνεται

Η ενδεδειγμένη σύσταση του διαλύματος φαινολοφθαλείνης είναι 19gr φαινολοφθαλείνης (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) διαλυμένο σε 50gr οινόπνεύματος και αραιωμένο σε 100ml νερού. Ο δείκτης φαινολοφθαλείνης έχει την ικανότητα να σχηματίζει σταθερή ένωση με τον ασβέστη γιατί με το χρόνο το χρώμα δεν ξεθωριάζει. Παρουσιάζει όμως το μειονέκτημα ότι είναι ημικαταστρεπτική μέθοδος διότι απαιτεί θραύση της επιφάνειας του σκυροδέματος, γίνεται δε ανακριβής όταν το σκυρόδεμα είναι υγρό.

## 5.9 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Όταν το διάλυμα περιέχει διαβρωτικά ανιόντα, τότε συνήθως δημιουργείται τοπική καταστροφή του παθητικού φιλμ στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα την τοπική διάλυση του μετάλλου στις περιοχές καταστροφής του παθητικού στρώματος. Ο μηχανισμός διάρρηξης του παθητικού στρώματος ακολουθεί τα εξής στάδια:[86,88,87]

- Ρόφηση των διαβρωτικών ιόντων στην επιφάνεια των οξειδίων.
- Διάχυσης των ανιόντων στη μάζα των οξειδίων.
- Δημιουργία σύμπλοκων ενώσεων τους.

Η κρίσιμη τιμή του δυναμικού για την έναρξη της διάβρωσης με βελονισμούς είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των διαβρωτικών ανιόντων και των ιόντων αναστολής. Γενικά, όσο χαμηλότερη η συγκέντρωση των διαβρωτικών ανιόντων (καταλύτες της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου) και όσο υψηλότερη των ιόντων αναστολής (αναστολέας διάβρωσης της ανοδικής διάλυσης του μετάλλου), τόσο ηλεκτροθετικότερο το δυναμικό εντοπισμένης διάβρωσης (pitting potential). Κατά συνέπεια υπάρχει μια κρίσιμη τιμή δηλαδή ένα ανώτατο όριο συγκέντρωσης διαβρωτικών ιόντων για δεδομένη συγκέντρωση αναστολέα διάβρωσης, κάτω από το οποίο δεν έχουμε τοπική προσβολή του παθητικού στρώματος των μετάλλων[89].

Τυπικά τα ιόντα του χλωρίου είναι υπεύθυνα για την τοπική καταστροφή του παθητικού στρώματος των χαλύβων οπλισμένου σκυροδέματος εάν η περιεκτικότητα των χλωριόντων στους πόρους του σκυροδέματος στην περιοχή γύρω από την επιφάνεια του χάλυβα υπερβεί την κρίσιμη συγκέντρωση τότε δημιουργείται τοπική καταστροφή του παθητικού στρώματος προστασίας τους από τη διάβρωση.

## 5.10 ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Η ύπαρξη χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι συχνά ένας από τους σημαντικότερους λόγους για τη διάβρωση του οπλισμού. Σύγχρονοι κώδικες και πρότυπα που σχετίζονται με το σχεδιασμό κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα, επιβάλλουν περιορισμούς σχετικά με την ποσότητα των χλωριόντων που μπορούν να εισαχθούν από πρώτες υλικά. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 206, το μέγιστο επιτρεπόμενο ποσοστό χλωριόντων είναι 0,4% για οπλισμένο σκυρόδεμα με τσιμέντο CEM I και 0,1-0,2% για προεντεταμένο σκυρόδεμα κατά βάρος τσιμέντου. Οι

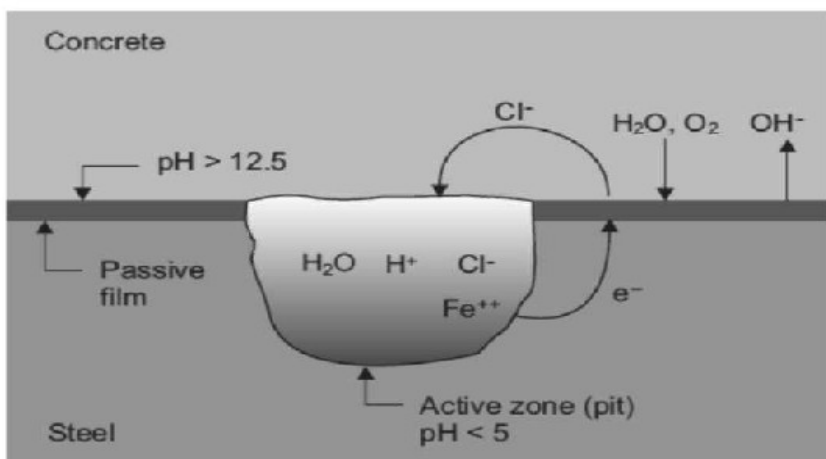
περιορισμοί αυτοί περιορίζουν τη διάβρωση λόγω χλωριόντων στο φρέσκο σκυρόδεμα. Σε ορισμένες κατασκευές όμως, κυρίως παλαιές, έχουν προστεθεί χλωριόντα είτε σκοπίμως (παγολυσία) είτε εν αγνοία μέσω του νερού μίξης, ή χρησιμοποιώντας άμμο θαλάσσης, ή χρησιμοποιώντας χλωριούχο ασβέστιο ως πρόσμικτο βελτιωτικό το οποίο έχει πλέον απαγορευθεί εφόσον περιεκτικότητα 0,5-2% κατά βάρος τσιμέντου μπορεί να προκαλέσει έντονη εναθράκωση ακόμα και σε αλκαλικές συνθήκες[91,92].

Η άλλη κύρια πηγή χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι η διείσδυση από το περιβάλλον, φαινόμενο το οποίο συμβαίνει σε παραθαλάσσιες περιοχές ή σε οδικά δίκτυα και σε περιοχές όπου χρησιμοποιούνται άλατα παγολυσίας κατά τη χειμερινή περίοδο. Η διάβρωση του οπλισμού σε μη εναθρακωμένα σκυροδέματα μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εάν η περιεκτικότητα σε χλωριόντα φτάσει μια οριακή τιμή, η οποία εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, αλλά το ηλεκτροχημικό δυναμικό του χάλυβα, το οποίο σχετίζεται με την ποσότητα του οξυγόνου της επιφάνειας του οπλισμού, έχει σημαντική επιρροή.

Σχετικά χαμηλά επίπεδα χλωριόντων είναι επαρκεί για να ξεκινήσουν τη διάβρωση σε δομές που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα, όπου το οξυγόνο μπορεί να φτάσει εύκολα τον οπλισμό, ενώ πολύ υψηλότερα επίπεδα απαιτούνται σε δομές βυθισμένες σε θαλασσινό νερό ή σε ζώνες όπου το σκυρόδεμα είναι κορεσμένο από νερό, έτσι ώστε η παροχή οξυγόνου να παρεμποδίζεται και έτσι το δυναμικό του οπλισμού να είναι σχετικά χαμηλό [66,94,95].

## 5.11 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

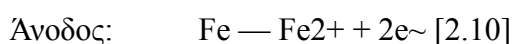
Τα ιόντα χλωρίου καταστρέφουν τοπικά το προστατευτικό στρώμα οξειδίων που βρίσκεται στην επιφάνεια του οπλισμού και συνεπώς όντας ακάλυπτος ο οπλισμός υπόκειται σε εντοπισμένη διάβρωση με βελονισμούς. Οι περιοχές στις οποίες το στρώμα οξειδίων έχει διαλυθεί δρουν ως άνοδοι ενώ οι γειτονικές περιοχές του χάλυβα με το προστατευτικό στρώμα λειτουργούν ως κάθοδοι όπου λαμβάνει χώρα η κατανάλωση του οξυγόνου. Ο μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμούς που διαδραματίζεται στην επιφάνεια του χάλυβα απεικονίζεται στο Σχήμα 5.11.

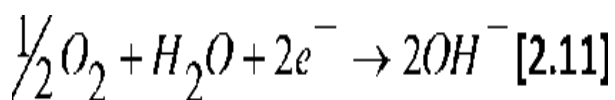


**Σχήμα 5.11:** Μηχανισμός διάβρωσης με βελονισμούς στον οπλισμό του σκυροδέματος[63]

Μετά την έναρξη της διαβρωτικής διαδικασίας το περιβάλλον γίνεται ιδιαίτερα επιθετικό ειδικά γύρω από τους βελονισμούς. Το ρεύμα που ρέει από τις ανοδικές στις καθοδικές περιοχές, αυξάνει τη συγκέντρωση των χλωριόντων (τα χλωριόντα όντας αρνητικά φορτισμένα οδηγούνται στην ανοδική περιοχή) και μειώνει την αλκαλικότητα (λόγω υδρόλυσης των παραγόμενων προϊόντων διάβρωσης). Αντιθέτως, το ρεύμα ενισχύει το προστατευτικό φιλμ στην παθητική περιοχή, εφόσον τείνει να εξαλείψει τα χλωριόντα ενώ ταυτόχρονα η καθοδική αντίδραση αυξάνει την αλκαλικότητα. Κατά συνέπεια, τόσο η ανοδική συμπεριφορά των δραστηκών περιοχών, όσο και η καθοδική συμπεριφορά των παθητικών περιοχών, σταθεροποιούνται. Το φαινόμενο επιταχύνεται (αυτοκαταλυτικός μηχανισμός βελονισμών) και ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να φτάσει μέχρι και την τιμή 1 mm/y, η οποία γρήγορα οδηγεί σε μείωση της διατομής του οπλισμού.

Ο παραπάνω μηχανισμός διάβρωσης ονομάζεται διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου (ιδιοδιάβρωση) και συμβαίνει πάνω στον ίδιο οπλισμό, όπου γειτονικές περιοχές αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο, ανάλογα με την συγκέντρωση των χλωριόντων σε καθεμία από αυτές. Τα χλωριόντα προωθούνται στον οπλισμό μέσω διάχυσης και όταν η συγκέντρωσή τους αποκτήσει μια ορισμένη τιμή αρχίζει η αποπαθητικοποίηση του, λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Εκεί πραγματοποιείται η διάλυση του σιδήρου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



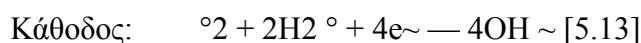
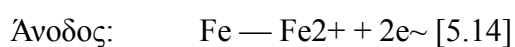


Τα ιόντα του σιδήρου που σχηματίζονται από την αντίδραση της καθόδου, αντιδρούν με τα χλωριόντα που έχουν φθάσει στην επιφάνεια του οπλισμού σχηματίζοντας διχλωριούχο σίδηρο (FeCl<sub>2</sub>) ο οποίος παρουσία του οξυγόνου μετατρέπεται σε χλωρίδιο του τρισθενούς σιδήρου (FeOCl). Κατόπιν το χλωρίδιο υδρολύεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι τα χλωριόντα λαμβάνονται σαν προϊόντα μετά το τέλος των αντιδράσεων. Συνεπώς είναι προφανές ότι οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν ένα αυτοκαταλυόμενο σύστημα όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων φθάσει σε μια ορισμένη τιμή. Έτσι ακόμη και αν σταματήσει η είσοδος χλωριόντων η διάβρωση του οπλισμού συνεχίζεται γιατί η συγκέντρωση των χλωριόντων στην επιφάνεια του οπλισμού παραμένει σταθερή.

Στην πράξη όμως ο μηχανισμός διάβρωσης που συνήθως συναντάται είναι διάβρωση με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου. Η είσοδος των χλωριόντων πραγματοποιείται μόνο από τη μια πλευρά της κατασκευής και τότε στις ράβδους που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του οπλισμού υπάρχει συγκέντρωση των χλωριόντων ενώ στις ράβδους που βρίσκονται στο εσωτερικό του οπλισμού η συγκέντρωση των χλωριόντων είναι ελάχιστη ή μηδέν. Έτσι οι ράβδοι με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων δρουν σαν άνοδος ενώ οι ράβδοι με τη μικρότερη συγκέντρωση χλωριόντων δρουν σαν κάθοδος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός γαλβανικού μακροστοιχείου (Σχήμα 5.13) στο οποίο οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Στη συνέχεια, όπως και πριν, τα ιόντα του σιδήρου με τα υδροξυλιόντα σχηματίζουν υδροξειδίο του σιδήρου.[2]

Η ταχύτητα διάβρωσης, στην περίπτωση της ιδιοδιάβρωσης εξαρτάται από το δυναμικό μεταξύ ανόδου-καθόδου, τη σχέση των επιφανειών ανόδου-καθόδου καθώς και από την ηλεκτρική αντίσταση του σκυροδέματος, ενώ στην περίπτωση δημιουργίας γαλβανικού μακροστοιχείου η ταχύτητα διάβρωσης είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ιδιοδιάβρωσης.

Εκτός από το σχηματισμό της «κανονικής» ή κόκκινης σκουριάς όπως περιγράφηκε στις παραπάνω παραγράφους υπάρχει και ο σχηματισμός της μαύρης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ειδικότερα εάν η

άνοδος και η κάθοδος είναι καλά διαχωρισμένες, δηλαδή απόσταση αρκετά εκατοστά, και η άνοδος δεν έχει επάρκεια από οξυγόνο (όπως άνοδος υποθαλάσσια) τα ιόντα του σιδήρου  $Fe^{2+}$  θα παραμείνουν στο διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι τα σχηματιζόμενα προϊόντα διάβρωσης δεν ασκούν εφελκυστικές τάσεις έτσι ώστε το σκυρόδεμα να αρχίσει να ρηγματώνεται, οπότε το φαινόμενο της διάβρωσης να είναι εμφανές και κατά συνέπεια διαγνώσιμο. Η μαύρη ή πράσινου χρώματος σκουριά ( $Fe_2O(OH)_2$ ) εμφανίζεται σε οπλισμούς εκτεθειμένους στον αέρα ή κάτω από μεμβράνες στεγανοποίησης επιφανειών, κατασκευές υποθαλάσσιες και γενικότερα σε συνθήκες διάβρωσης κορεσμένες από νερό. Ο σχηματισμός τέτοιου είδους οξειδίων είναι σημαντικό να τονισθεί ότι καθιστά τη διάβρωση αρκετά επικίνδυνη λόγω του ότι ξεκινά και εξελίσσεται χωρίς να δίνει κανένα σημείο όπως ρηγματώσεις, ξεφλουδίσματα στην επιφάνεια του σκυροδέματος.[2,12]

## 5.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Η συμπεριφορά των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα (γέφυρες, πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου) που εκτίθενται σε θαλασσίο περιβάλλον είναι μεγάλης σημασίας εξαιτίας του τεράστιου κόστους κατασκευής. Η συγκέντρωση των διαλυτών αλάτων σε ανοικτή θάλασσα ανέρχεται περίπου σε 3,5% κ.β., ενώ το pH ποικίλλει μεταξύ των τιμών 7,5-8,4. Τα ιόντα  $Mg^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$  είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου και η συγκέντρωσή τους είναι 1400 και 2700 mg/L αντίστοιχα, ενώ των  $Na^+$  και  $Cl^-$  είναι περίπου 11000 και 20000 mg/L.

Οι φθορές του σκυροδέματος που εκτίθεται σε θαλασσινό νερό μπορεί να οφείλονται σε [104]:

- Επίδραση των αλάτων (θεικών, χλωριούχων και μαγνησίου) μέσα στο θαλασσινό νερό με συνέπεια την αντίδραση αυτών με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Σε ενυδατωμένα μη οπλισμένα και χωρίς αδρανή τσιμέντα Portland τα πιο επικίνδυνα συστατικά του θαλασσινού νερού, από άποψης χημικής προσβολής των συστατικών του σκυροδέματος, είναι τα θειικά άλατα και το μαγνήσιο εφόσον η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα 1500mg/ml και 500mg/ml, αντίστοιχα.
- Επίδραση αλκαλίων (νατρίου, καλίου) με τα αδρανή με συνέπεια την αντίδραση διόγκωσης αλκαλίων-αδρανών (αλκαλοπυριτική αντίδραση)
- Επίδραση Παγετού - Τήξεως εξαιτίας της κρυστάλλωσης αλάτων στο σκυρόδεμα λόγω των θερμοκρασιακών μεταβολών αλλά και διαφορών στα διάφορα μέρη της κατασκευής
- Βιολογική επίδραση με συνέπεια τον σχηματισμό βιολογικής μεμβράνης στην επιφάνεια του σκυροδέματος
- Υδροφθορά, εξαιτίας της βίαιης πρόσκρουσης του θαλασσινού νερού με την επιφάνεια του

σκυροδέματος.

**Ζώνη κάτω από το νερό:** Είναι η περιοχή, η οποία βρίσκεται μονίμως κάτω από την κατώτερη παλιρροιακή στάθμη. Όταν το σκυρόδεμα βρίσκεται μονίμως βυθισμένο κάτω από το νερό προστατεύεται λόγω του ομοιόμορφου περιβάλλοντος όσον αφορά τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα σε υγρασία, από τη συνεχή διαβροχή του από το θαλασσινό νερό. Επίσης αποκλείονται και άλλες μορφές διάβρωσης όπως διάβρωση από παγετό και διάβρωση μηχανικών δράσεων οι οποίες συναντώνται στην περίπτωση της εναλλασσόμενης διαβροχής (κύκλοι ύγρανσης - ξήρανσης). Η ζώνη του σκυροδέματος που βρίσκεται κάτω από το νερό μονίμως υπόκειται κυρίως σε χημική διάβρωση από τα άλατα του θαλασσινού νερού (χλωριούχα, θειικά και άλατα μαγνησίου) αλλά περιορίζεται από την μικρή ποσότητα οξυγόνου.

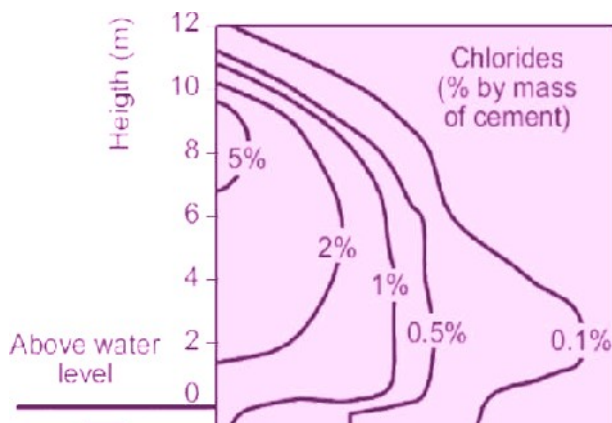
**Παλιρροιακή Ζώνη:** Είναι η περιοχή μεταξύ της άνω και της κάτω παλιρροιακής στάθμης. Η ζώνη αυτή επηρεάζεται από τα κύματα και είναι η ζώνη στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη φθορά. Η διάβρωση που παρουσιάζεται οφείλεται κατά κύριο λόγο τόσο σε μηχανική φθορά από την πρόσκρουση των κυμάτων, αλλά και από τη μεταφορά διαβρωτικών αλάτων του νερού στο σκυρόδεμα. Επίσης στην παλιρροιακή ζώνη μπορεί να συμβεί παγετός, ενώ συγχρόνως αυτή υπόκειται σε χημική διάβρωση λόγω των διαλυμένων αλάτων του νερού αλλά και σε ενανθράκωση του σκυροδέματος από το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας.

**Εκτεθειμένη Ζώνη:** είναι η περιοχή του σκυροδέματος η οποία βρίσκεται μονίμως υπό ατμοσφαιρική έκθεση. Επηρεάζεται μόνο από την υγρασία και τα σταγονίδια του νερού. Κύρια μορφή διάβρωσης του σκυροδέματος είναι η ενανθράκωσή του, ενώ ο οπλισμός της κατασκευής διαβρώνεται λόγω των χλωριόντων του θαλασσινού νερού. Είναι αξιοσημείωτο ότι στην περιοχή αυτή υπάρχουν τα περισσότερα χλωριόντα.

Ανάλυση του προφίλ χλωριόντων σε πραγματικές κατασκευές έδειξε ότι η επιφανειακή τους συγκέντρωση ((Γ5)ποικίλει ανάλογα με τη δομή και παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάλογα με το χρόνο[106.] Για κατασκευές εκτεθειμένες σε θαλάσσιο περιβάλλον παρατηρήθηκε ότι η τιμή του Cs μετά από τρεις μήνες παρέμεινε σταθερή[107], αν και δεν υπάρχει γενική συμφωνία[108]σχετικά με την παραπάνω παρατήρηση.

Είναι γεγονός πως σε παράκτιες περιοχές πολλές διεργασίες μεταφοράς αλληλεπιδρούν όπως τριχοειδής αναρρίχηση και διάχυση οι οποίες εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους όπως τη σχετική θέση, τη μέση στάθμη του νερού, το ύψος των κυμάτων, τη ζώνη παλίρροιας κ.α. Επιπλέον οι συνεχείς κύκλοι ύγρανσης και ξήρανσης στις ζώνες παλίρροιας και άμπωτης μπορούν

να προκαλέσουν συσσώρευση των χλωριδίων, ενώ έκθεση σε ανέμους και βροχή δύναται να αποπλύνει το προηγούμενως δεσμευμένο άλας του χλωρίου. Οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες εξαρτώνται από την σύνθεση του σκυροδέματος (τύπος τσιμέντου, συγκέντρωση δεσμευμένων χλωριόντων, απορροφητικότητα, διαπερατότητα υδρατμών). Το αποτέλεσμα είναι ότι η διείσδυση των χλωριόντων είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο εξαρτώμενο από τη θέση, το περιβάλλον και το είδος του σκυροδέματος (Σχήμα 5.12).



Permanently -2 submerged

0 10 20 30 40 50 60 Depth (mm)

**Σχήμα 5.12:** Προφίλ χλωριόντων σε παραθαλάσσια κατασκευή συναρτήσεως του ύψους από το θαλάσσιο επίπεδο (τσιμέντο Portland,  $w/c=0.5$ ,  $C3A=10\%$ )

### 5.13 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΡΩΓΜΕΣ

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι ένας ξεχωριστός τύπος διάβρωσης που εμφανίζεται στο σκυρόδεμα, όταν ασκούνται μηχανικές πιέσεις και ταυτόχρονα το υλικό βρίσκεται υπό την επίδραση παραγόντων που ευνοούν την διάβρωση.

Η διαδικασία αναπτύσσεται είτε με διάφορα μικροραγίσματα δημιουργούνται στην επιφάνεια του σκυροδέματος, είτε με εσωτερικές ρωγμές οι οποίες αυξάνονται έως ότου φθάσουν σε ένα ορισμένο βάθος όπου διαδίδονται πολύ γρηγορότερα.

Η διάβρωση κατά τη διάρκεια του πρώτου βήματος δεν μπορεί να παρατηρηθεί με τη βοήθεια της μέτρησης του ποσοστού διάβρωσης, αφού η απώλεια μετάλλου είναι αμελητέα. Παράγοντες που ευνοούν την διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι τα θειικά άλατα σουλφιδίων, ενώ τα χλωριόντα δεν σχετίζονται άμεσα με αυτόν τον τύπο διάβρωσης.

Οι περιπτώσεις διάβρωσης στις ρωγμές είναι ίδιες με την αυτή των χλωριόντων. Συγκεκριμένα



υπάρχει η διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου (ιδιοδιάβρωση) και με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου[53].

Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος και το πλάτος της ρωγμής τόσο μεγαλύτερη είναι η διάχυση των διαβρωτικών ουσιών του περιβάλλοντος στο εσωτερικό του σκυροδέματος και άρα τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση. Αν οι ρωγμές φθάσουν στην επιφάνεια του οπλισμού, τότε αρχίζει η διάβρωση του.

Αν το πλάτος της ρωγμής και το πάχος της επικάλυψης είναι μικρά, τότε δημιουργείται ένα γαλβανικό μακροστοιχείο, στο οποίο η άνοδος είναι η περιοχή του οπλισμού που είναι ακάλυπτος στη ρωγμή, ενώ η κάθοδος είναι η περιοχή του οπλισμού που είναι καλυμμένη από σκυρόδεμα γύρω από τη ρωγμή. Και σε αυτή την περίπτωση δημιουργούνται στη ρωγμή προϊόντα διάβρωσης που την γεμίζουν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

### 6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στα παραπάνω κεφάλαια εξετάσαμε εκτενώς την διάβρωση του οπλισμού, μεθόδους προστασίας αυτού, πρόληψη κατά της διάβρωσης και χρήση επικαλύψεων. Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να εξετάσουμε πιο συγκεκριμένα την φάση στην οποία εγκιβωτίζεται ο οπλισμός στο σκυρόδεμα. Τότε η διάβρωση του οπλισμού δεν εξαρτάται μόνο από τον ίδιο τον οπλισμό αλλά και από το περιβάλλον σκυρόδεμα. Για αυτό το λόγο καλούμαστε να αναφέρουμε τρόπο προστασίας συνδυαστικούς για το σκυρόδεμα και κατ' επέκταση για τον οπλισμό. Μια απλή ρωγμή στην επιφάνεια του σκυροδέματος μπορεί να προκαλέσει ολόκληρη θραύση της κατασκευής. Για αυτό το λόγο οι κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι ανθεκτικές στον χρόνο (durability) και να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Σύμφωνα με τα νέα Ευρωπαϊκά πρότυπα και συγκεκριμένα τον "ΕΥΡΩΚΩΔΙΚΑ 2" ο οποίος είναι πλέον ο χρόνος ζωής στις συνήθεις κατασκευές από σκυρόδεμα είναι 50 χρόνια ενώ για τις γέφυρες εκτείνεται στα 120 χρόνια. Παρόλα αυτά, για κατασκευές μείζονος σημασίας ο χρόνος αυτός μπορεί να ποικίλει και να ανέλθει στα μέχρι και στα 200 έτη, όπως παρουσιάζεται [63] στον Πίνακα 6.1.

Έργο	Χώρα	Απαιτούμενη Διάρκεια ζωής σε έτη
Πλατφόρμες εντός θαλάσσης	-	40
King Fahd Causeway	Σαουδική Αραβία-Μπαχρέν	75
Γέφυρα ποταμού Tejo	Πορτογαλία	99
Γέφυρα Great Belt Link	Δανία	100
Γέφυρα Oresund	Δανία-Σουηδία	100
Σήραγγα Harbour Tunnel	Αυστραλία	100
Σήραγγα Μάγχης	Αγγλία-Γαλλία	120
Γέφυρα Messina	Ιταλία	200
Φράγμα Eastern Scheldt	Ολλανδία	200
Βιβλιοθήκη της Αλεξάνδρειας	Αίγυπτος	200
Εθνική Βιβλιοθήκη Λονδίνου	Αγγλία	250

### **Πίνακας 6.1:** Απαιτούμενη διάρκεια ζωής για κατασκευές ανά τον κόσμο<sup>63</sup>

Η διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα αναγνωρίστηκε σαν μεγάλο πρόβλημα και σε μη παράκτιες περιοχές περίπου από τα τέλη της δεκαετίας του 1960. Έκτοτε, έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι με σκοπό την αντιμετώπιση της διάβρωσης, οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα για το αν πρόκειται για καινούριες ή για υφιστάμενες κατασκευές:

- *Στις συνθήκες που πρέπει να επικρατήσουν κατά την κατασκευαστική φάση μιας δομής όπου ουσιαστικά πρόκειται για μέτρα πρόληψης.*
- *Στις επεμβάσεις που πραγματοποιούνται σε προϋπάρχουσες δομές όταν είναι αναγκαία η λήψη μέτρων έναντι της διάβρωσης.*

Μια άλλη συνήθης κατηγοριοποίηση των επεμβάσεων στο σκυρόδεμα<sup>117</sup> είναι ανάλογα με τον τρόπο που παρέχουν προστασία. Έτσι, όλες οι μέθοδοι μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω 4 κατηγορίες:

- **Ποιότητα σκυροδέματος** η οποία αφορά μόνο το κατασκευαστικό στάδιο.
- **Επικαλύψεις σκυροδέματος** που απομονώνουν την επιφάνειά του από διαβρωτικούς παράγοντες.
- **Ηλεκτροχημικές μέθοδοι** που χρησιμοποιούν ρεύμα και ανόδους για να προστατέψουν το χάλυβα ακόμα και όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων είναι πολύ υψηλή που προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο εκτενώς.
- **Αναστολείς διάβρωσης** οι οποίοι προσφέρουν προστασία αυξάνοντας την κρίσιμη συγκέντρωση των χλωριόντων, απομονώνοντας το σκυρόδεμα ή κάνοντας και τα δύο.

## **6 .2. ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ**

Ένα σκυρόδεμα καλής ποιότητας είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την πρόληψη<sup>118</sup> της διάβρωσης του οπλισμού. Ο όρος "ποιότητα σκυροδέματος" περιλαμβάνει μια σειρά από παράγοντες όπως 119: Πάχος επικάλυψης, λόγος νερού/τσιμέντου (w/c), ορυκτά πρόσθετα σκυροδέματος, τύπος τσιμέντου<sup>120</sup>, περιεκτικότητα τσιμέντου, συνθήκες ανάμειξης, συμπύκνωση και ξήρανσης σκυροδέματος, ύπαρξη ρωγμών τόσο σε μικροσκοπική όσο και σε μακροσκοπική κλίμακα, καθώς και άλλες παραμέτρους όπως ο περιεχόμενος αέρας.

## 6.2.1 ΠΑΧΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Μια κατασκευή από οπλισμένο σκυρόδεμα είναι πλέον ευρέως αποδεκτό ότι για να είναι ανθεκτική σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον είναι απολύτως απαραίτητο να παρέχει ένα επαρκές στρώμα κάλυψης πάνω από τον οπλισμό, ούτως ώστε να δυσχεραίνεται η διάχυση των χλωριόντων στην επιφάνεια του χάλυβα[122].

Το επαρκές πάχος της επικάλυψης μπορεί να προσδιοριστεί με την εφαρμογή του δεύτερου νόμου διάχυσης του Fick, ο οποίος μοντελοποιεί επαρκώς την διάχυση των χλωριόντων μέσα από ένα πορώδες υλικό, όπως σκυρόδεμα[123]:

$$dC \\ x \\ dt = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

Όπου:  $C_x$  είναι η συγκέντρωση χλωριόντων σε βάθος  $C$  σε χρόνο  $t$  και  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων.

Σύμφωνα με τον ΕΥΡΩΚΩΔΙΚΑ 21,6 οι τιμές του πάχους επικάλυψης κυμαίνονται από 10mm για έκθεση σε ξηρό περιβάλλον έως 55mm για προεντεταμένους χάλυβες σε κατασκευές εκτεθειμένες σε περιβάλλον χλωριόντων. Οι τιμές που αναφέρονται στον Πίνακα 3.3 είναι οι ελάχιστες και τροποποιούνται ανάλογα με τις απαιτήσεις έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η μεταφορά των μηχανικών φορτίων και η αντίσταση στην φωτιά.

**Πίνακας 3.3:** Ελάχιστα πάχη επικάλυψης σύμφωνα με τον ΕΥΡΩΚΩΔΙΚΑ 25. Οι τιμές πρέπει αυξηθούν κατά 10mm ώστε να ληφθεί το ονομαστικό πάχος

Περιβάλλον έκθεσης		Ελάχιστο πάχος επικάλυψης (mm)	
		Χάλυβας	Προεντεταμένος χάλυβας
Κανένας κίνδυνος διάβρωσης ή προσβολής	X(0)	10	10
Διάβρωση	XC1	15	25

προκαλούμενη από ενανθράκωση	XC2,XC3	25	35
	XC4	30	40
Διάβρωση από χλωριόντα	XS1,XD1	35	45
	XS2,XD2	40	50
	XS3,XD3	45	55

Η αύξηση του πάχους επικάλυψης επιφέρει τις περισσότερες φορές θετικά αποτελέσματα απομονώνοντας τον οπλισμό δεν πρέπει όμως να ξεπερνά ένα ανώτατο όριο για μηχανικούς και πρακτικούς λόγους. Πρακτικά, πάχη επικάλυψης άνω των 70-90mm δεν θεωρούνται ρεαλιστικά. Ωστόσο, ακόμη και με επαρκή κάλυψη του οπλισμού η διάβρωση δεν θα αποφευχθεί λόγω των ρωγμών που θα παρουσιαστούν στο σκυρόδεμα. Ως εκ τούτου, άλλα συμπληρωματικά μέτρα προστασίας πρέπει επίσης να ληφθούν σε μια νέα κατασκευή.

## 6.2.2 ΛΟΓΟΣ ΝΕΡΟΥ /ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της ποιότητας σκυροδέματος που αναφέρθηκαν παραπάνω επιδρούν σημαντικά στην μηχανική αντοχή του σκυροδέματος και ειδικότερα η αναλογία νερού/τσιμέντου ενώ σε περιβάλλοντα με ποσοστά χλωριόντων ο τύπος του τσιμέντου είναι περισσότερο σημαντικός όσον αφορά τη διάβρωση.

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο [124] για το σκυρόδεμα αναφέρεται στις απαιτήσεις για την σύνθεση και τις ιδιότητες του σκυροδέματος ώστε αυτό να ανθίσταται στις περιβαλλοντικές δράσεις οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό της προβλεπόμενης διάρκειας ζωής της δομής. Ανάλογα με την επιθετικότητα του περιβάλλοντος συνιστώνται τιμές για το μέγιστο λόγο νερού/τσιμέντου αλλά και την ελάχιστη περιεκτικότητα σε τσιμέντο (Πίνακας 3.4). Οι τιμές αφορούν τη χρήση τσιμέντου Portland (CEM I).

**Πίνακας 3.4:** Συνιστώμενες οριακές τιμές λόγου νερού/τσιμέντο (w/c) και περιεκτικότητας σε τσιμέντο σύμφωνα με το πρότυπο EN 2066

Περιβάλλον έκθεσης	Μέγιστη Τιμή w/c	Ελάχιστη Κατηγορία αντοχών	Ελάχιστη περιεκτικότητα σε τσιμέντο
Κανένας κίνδυνος διάβρωσης ή προσβολής	X(0)	-	C12/15

Διάβρωση προκαλούμενη από ενανθράκωση	XC1	0,65	C20/25	260
	XC2	0,6	C25/30	280
	XC3	0,55	C30/37	280
	XC4	0,5	C30/37	300
Διάβρωση απο χλωριόντα θαλασσινού νερού	XS1	0,5	C30/37	300
	XS2	0,45	C35/45	320
	XS3	0,45	C35/45	340
Διάβρωση από χλωριόντα εκτός θαλασσινού νερού	XD1	0,55	C30/37	300
	XD2	0,55	C30/37	320
	XD3	0,45	C35/45	320

### 6.2.3 ΟΡΥΚΤΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Οι ποζολάνες είναι πολύ διαδεδομένα υλικά προσθήκης στο σκυρόδεμα. Στα πλεονεκτήματά τους συμπεριλαμβάνονται η βελτίωση της εργασιμότητας, η μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης, η βελτίωση της διαπερατότητας και η αύξηση της ανθεκτικότητας του σκληρυμένου σκυροδέματος. Στην κατηγορία των ποζολανών συγκαταλέγονται πολλά διαφορετικά υλικά τόσο τεχνητά όσο και φυσικά. Στις φυσικές ποζολάνες ανήκουν ηφαιστειακές τέφρες, αργιλικά και σχιστολιθικά υλικά, ενώ οι τεχνητές ποζολάνες περιλαμβάνουν βιομηχανικά παραπροϊόντα όπως πυριτική παιπάλη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων κ.α. Η προσθήκη τέτοιων υλικών με πολύ χαμηλό πορώδες σφραγίζει του πόρους του σκυροδέματος με αποτέλεσμα να μειώνεται δραστικά η διαπερατότητα επιβλαβών ουσιών όπως υγρασία, χλωριόντα, διοξείδιο του άνθρακα κ.α[125, 126,127].

Όπως έχει προκύψει από την διεθνή βιβλιογραφία ότι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνων μειώνουν επαρκώς το πορώδες[128, αλλά φαίνεται ότι η πυριτική παιπάλη είναι[129,130] Περισσότερο δραστική στη σφράγιση των πόρων . Μειονεκτεί όμως στο ότι μειώνει την εργασιμότητα, απαιτεί μεγάλο λόγο νερού/τσιμέντο και εντείνει τα προβλήματα συρρίκνωσης[131]. Το βέλτιστο ποσοστό πυριτικής παιπάλης για καταστρώματα γεφυρών βρέθηκε πως είναι 6-8% κ.β. τσιμέντου[132].

Εκτός από τα ορυκτά πρόσθετα που προστίθενται στο σκυρόδεμα, έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον υπάρχει σήμερα για την αντικατάσταση μέρους των αδρανών με πλαστικά παραπροϊόντα [133].

### 6.3 ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι χημικές ουσίες οι οποίες μπορούν να καθυστερήσουν ή ακόμα και να αποτρέψουν την έναρξη της διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα. Αρχικά ερευνήθηκαν το 1960 και στα μίγματα των τότε αναστολέων διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν νιτρώδες νάτριο και χρωμικά και βενζοϊκά άλατα νατρίου και καλίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα άλατα του νατρίου και του καλίου μείωναν την αντοχή του σκυροδέματος και δεν έδιναν ξεκάθαρα αποτελέσματα σχετικά με τη διάβρωση [146,12]. Παρόλα αυτά άλλοι αναστολείς διάβρωσης ερευνήθηκαν όπως το νιτρώδες ασβέστιο, δίνοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα. [12]

Σήμερα, οι αναστολείς διάβρωσης χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους προστασίας από τη διάβρωση όπως π.χ. με εποξειδικά επικαλυμμένους χάλυβες. Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες μεθόδους προστασίας του οπλισμού διότι ο μηχανισμός προστασίας τους γίνεται αναπόσπαστο κομμάτι του ίδιου του σκυροδέματος. Οι περισσότεροι αναστολείς δρουν χημικά σταθεροποιώντας την επιφάνεια του χάλυβα αν και κάποιοι από αυτούς δρουν μειώνοντας το πορώδες του σκυροδέματος. Συνήθως προστίθενται σαν μίγματα με το νερό ανάμιξης όταν πρόκειται για νέες κατασκευές αλλά μπορούν επίσης να εφαρμοστούν στην εξωτερική επιφάνεια υφιστάμενων δομών με ψεκασμό ή επάλειψη.

#### 6.3.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι αναστολείς διάβρωσης ανάλογα με τη δράση τους χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: ανοδικοί, καθοδικοί και οργανικοί αναστολείς διάβρωσης.

Οι ανοδικοί αναστολείς διάβρωσης μειώνουν τον ρυθμό διάβρωσης της ανοδικής δράσης, αντιδρούν με τα προϊόντα της διάβρωσης του οπλισμού και δημιουργούν ένα προστατευτικό λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του, ενώ παράλληλα έχουν τη δυνατότητα να δέχονται ηλεκτρόνια. Σταδιακά καλύπτεται όλη η επιφάνεια των χάλυβων, οπότε η διαδικασία της διάβρωσης σταμάτα. Η αποτελεσματικότητά τους είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη συγκέντρωσή τους σε σχέση με τη συγκέντρωση των χλωριόντων. Οι ανοδικοί αναστολείς διάβρωσης θεωρούνται ότι είναι «επικίνδυνοι» εξαιτίας του ότι εάν χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές ποσότητες, προκαλούν αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Παραδείγματα ανοδικών αναστολέων διάβρωσης αποτελούν τα χρωμικά, νιτρικά, μολυβδούχα, αλκαλοφωσφορικά, πυριτικά και ανθρακικά [145,146].

Οι καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης επιδρούν στην καθοδική δράση με αντίδραση με τα

υδροξυλιόντα προς κατακρήμνιση αδιάλυτων συστατικών στην καθοδική περιοχή, οπότε παρεμποδίζεται η διάχυση του οξυγόνου στην περιοχή γύρω από τον οπλισμό. π.χ. άλατα του ψευδαργύρου, του μαγνησίου ή του ασβεστίου. Οι καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης θεωρούνται ως «ασφαλείς αναστολείς» διότι η ενεργή καθοδική επιφάνεια μειώνεται σε συνάρτηση με την ποσότητα του αναστολέα που χρησιμοποιείται. Παραδείγματα καθοδικών αναστολέων διάβρωσης αποτελούν ο ψευδάργυρος και τα άλατα μαγνησίου, μαγγανίου, αντιμονίου και νικελίου. Η αντίδραση αναστολής της διάβρωσης επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως: διαλυτότητα, διασπορά και την αναλογία αναστολέα χλωριόντων (για τους ανοδικούς αναστολείς), τη χημική σύσταση του τσιμέντου, τις συνθήκες ωρίμανσης, θερμοκρασία και το pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος<sup>161</sup>. Από τους δύο αυτούς τύπους των αναστολέων διάβρωσης, οι ανοδικοί αναστολείς βρέθηκε ότι είναι πιο δραστικοί σε σχέση με τους καθοδικούς αναστολείς διάβρωσης.

Οι οργανικοί (ή μικτοί) αναστολείς θεωρείται ότι παρέχουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία<sup>162</sup>. Είναι συνήθως οργανικές ενώσεις με πολικές ομάδες (αμίνες, οργανικά οξέα). Οι αναστολείς αυτοί δρουν είτε φράζοντας τους πόρους του σκυροδέματος εξασφαλίζοντας έτσι μείωση του εισερχόμενου οξυγόνου είτε προσροφώνται στη μεταλλική επιφάνεια επικαλύπτοντας τη με ένα προστατευτικό στρώμα<sup>[144]</sup>.

Με βάση τον τρόπο που προσροφώνται στην προστατευόμενη επιφάνεια, ταξινομούνται σε<sup>164</sup> αναστολείς φυσικής και χημικής ρόφησης. Οι αναστολείς φυσικής ρόφησης δρουν καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του μετάλλου στα οποία οφείλεται η ύπαρξη γαλβανικών στοιχείων που είναι υπεύθυνα για τη διάβρωση. Ονομάζονται επίσης και πρωτογενείς, γιατί το στρώμα ρόφησης περιέχει μόνο τα μόρια του αναστολέα. Οι αναστολείς χημικής ρόφησης δρουν με επιφανειακή χημική αντίδραση στην επιφάνεια του μετάλλου την οποία καλύπτουν με το προϊόν της αντίδρασης. Ονομάζονται επίσης και δευτερογενείς, γιατί το στρώμα ρόφησης περιέχει το προϊόν της αντίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του αναστολέα. Οι διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης αναφέρονται στον Πίνακα 6.3.1 <sup>[142]</sup>.

ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ
<i>Ασθενής αλληλεπίδραση μετάλλου-αναστολέα διάβρωσης</i>	<i>Ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου- αναστολέα διάβρωσης</i>



<i>Υπαρξη δυνάμεων Van der Waals. Μοριακή ενθαλπία ρόφησης = 40 Kϋ/τιοI</i>	<i>Υπαρξη χημικών δεσμών. Μοριακή ενθαλπία ρόφησης = 600 Kϋ/mol</i>
<i>Μεταβολή της επιφάνειας του μετάλλου</i>	<i>Χημική μεταβολή της επιφάνειας του μετάλλου</i>
<i>Εφαρμογή κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα</i>	<i>Εφαρμογή σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά περιβάλλοντα</i>

**Πίνακας 6.3.1:** Διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης

### 6.3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι αναστολές διάβρωσης οι οποίοι προστίθενται στο φρέσκο σκυρόδεμα δρουν με δύο μεθόδους, ή αυξάνουν το χρόνο έναρξης της διάβρωσης ή/και μειώνουν τον ρυθμό διάβρωσης μετά την αποπαθητικοποίηση του χάλυβα. Σε υφιστάμενες δομές οι αναστολές διάβρωσης εφαρμόζονται στην επιφάνεια του σκληρυμένου σκυροδέματος αν η διάβρωση βρίσκεται σε αρχικό στάδιο (πριν από την αποπαθητικοποίηση) και ο τρόπος δράσης τους είναι ο ίδιος με πριν, εφόσον η απαραίτητη συγκέντρωση αναστολέα έχει φτάσει στην επιφάνεια του χάλυβα. Αν η διάβρωση έχει ήδη αρχίσει η εφαρμογή του αναστολέα στην επιφάνεια του σκυροδέματος μπορεί μόνο να μειώσει τον ρυθμό διάβρωσης.

Αναστολές διάβρωσης για την παρεμπόδιση ή την καθυστέρηση της διάβρωσης σε καινούριες κατασκευές

Το νιτρώδες νάτριο ( $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ) είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη χημική ένωση που χρησιμοποιείται για την αναστολή της διάβρωσης του οπλισμού του σκυροδέματος και προστίθεται κατά το στάδιο της παραγωγής του τσιμεντοπολτού. Όταν η χρήση του συνδυάζεται με καλής ποιότητας σκυρόδεμα, επαρκές πάχος οπλισμού και σύμφωνα με τις απαιτούμενες οδηγίες τότε τα αποτελέσματα που δίνει είναι πολύ ενθαρρυντικά. Έχει χρησιμοποιηθεί στις Η.Π.Α., στην Ιαπωνία και τη Μέση Ανατολή, σε χώρους στάθμευσης, δρόμους και σε θαλάσσιες κατασκευές.

Το νιτρώδες ασβέστιο δρα σαν επιταχυντής σκλήρυνσης για το σκυρόδεμα, σαν παθητικοποιητής εξαιτίας της οξειδωτικής του ικανότητας και σαν σταθεροποιητής του παθητικού φιλμ του

οπλισμού λόγω του ότι οξειδώνει ιόντα δισθενούς σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ) προς ιόντα τριθενούς σιδήρου ( $Fe^{3+}$ ), που σχηματίζουν ελάχιστα διαλυτά οξειδία του σιδήρου[141]. Σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές[140,64] διαπιστώθηκε μια κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης μεταξύ του αναστολέα και των χλωριόντων, περίπου ίση με 0,6, για την παρεμπόδιση της έναρξης της διάβρωσης. Αυτό σημαίνει ότι ο αναστολέας νιτρώδους ασβεστίου για να είναι αποτελεσματικός πρέπει να βρίσκεται σε επαρκή συγκέντρωση στην περιοχή του οπλισμού και ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης εξαρτάται από την δοσολογία του. Συνήθως για εμπορική χρήση συνίσταται η δοσολογία 30l/m<sup>3</sup> διαλύματος 20% νιτρώδους ασβεστίου για την παρεμπόδιση της διάβρωσης από χλωριόντα. Σε ενανθρακωμένο σκυρόδεμα το νιτρώδες νάτριο δρα σαν αναστολέας διάβρωσης επίσης. Σημαντικό μειονέκτημα του νιτρώδους ασβεστίου είναι η πιθανή αύξηση εντοπισμένης διάβρωσης σε περίπτωση που η δοσολογία δεν είναι αρκετή ή σε περίπτωση απόπλυσής του με το πέρασ του χρόνου. Έτσι δεν συνίσταται η χρήση του σε κατασκευές μόνιμα βυθισμένες σε νερό για περιβαλλοντολογικούς και λόγους υγείας.

Το μονο-φθοριοφωσφορικό νάτριο ( $Na_2PO_3F$ , MFP), μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αναστολέας διάβρωσης εφαρμοζόμενος όμως μόνο στην επιφάνεια του σκυροδέματος και όχι σαν πρόσθετο λόγω της ανεπιθύμητης χημικής αντίδρασής του με το νερό σκυρόδεμα. Το MFP αντιδρά με τα ιόντα ασβεστίου προς δημιουργία αδιάλυτων προϊόντων όπως φωσφορικό ασβέστιο και φθοριούχο ασβέστιο και η δραστική ρίζα  $PO_3F^-$  εξαφανίζεται από το διάλυμα των πόρων.

Εργαστηριακές μελέτες[169] έδειξαν πως η εφαρμογή του MFP μπορεί να καθυστερήσει την έναρξη της διάβρωσης ακόμα και σε συγκεντρώσεις χλωριόντων έως 2% κ.β. τσιμέντου. Μια οριακή τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων MFP/χλωριόντων ίση με 1 πρέπει να επιτευχθεί για την σημαντική μείωση στο ρυθμό διάβρωσης. Το βασικό μειονέκτημα της χρήσης του MFP είναι ότι για να δράσει σαν αναστολέας διάβρωσης πρέπει να διεισδύσει στον οπλισμό του σκυροδέματος. Αντιφατικά αποτελέσματα έχουν κατά καιρούς δημοσιευτεί [41]:

σε αρχικές επί τόπου δοκιμές βρέθηκε ανεπαρκής διείσδυση του αναστολέα η οποία οφειλόταν στην πολύ πυκνή δομή του σκυροδέματος, στο μεγάλο πάχος επικάλυψης και στην μειωμένη εφαρμογή του αναστολέα. Σε πιο πρόσφατες εφαρμογές του MFP, όπως στην γέφυρα Peney κοντά στη Γενεύη καθώς και σε κτίρια από μπετόν και μπαλκόνια, εφαρμόστηκε πάνω στην καθαρισμένη επιφάνεια του σκυροδέματος σε δέκα και πλέον στρώσεις και το σκυρόδεμα εμποτίστηκε μέχρι τον οπλισμό σε λίγες εβδομάδες. Τέλος, η χρήση αναστολέα MFP που περιέχει γέλη προτάθηκε για τη βελτίωση της διείσδυσης του MFP και η έρευνα είναι ακόμη υπό συζήτηση.

Εδώ και δέκα περίπου χρόνια μια νέα ομάδα οργανικών μορίων και συγκεκριμένα οι αλκαλοαμίνες και οι αμίνες καθώς και τα άλατά τους με οργανικά και ανόργανα οξέα χρησιμοποιούνται σαν συστατικά σε μίγματα αναστολέων διάβρωσης συνήθως με πολύπλοκες συνθέσεις που μπορεί να

περιέχουν και ανόργανες ενώσεις[139]. Πολλές μελέτες [41,133,137,136] δείχνουν ότι τα μίγματα αυτά είναι αρκετά αποτελεσματικά ' '. Ένας εμπορικός αναστολέας αυτού του τύπου (migrating inhibitor) περιέχει πτητικά συστατικά (διμεθυλοαιθαλοαμίνη) και μη-πτητικά συστατικά (βενζοϊκό οξύ)[135]. Για την πλήρη παρεμπόδιση της έναρξης της διαβρωτικής διαδικασίας σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{Ca(OH)}_2$  με 1M NaCl ήταν απαραίτητη η παρουσία και δύο συστατικών σε αναλογία συγκέντρωσης αναστολέα/χλωριόντα περίπου ίση με 1. Με τη βοήθεια σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης, όπως Φωτοηλεκτρονιακή Φασματοσκοπία Ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) επιβεβαιώθηκε πως για την δημιουργία ενός προστατευτικού επιστρώματος επαρκούς πάχους πάνω στο χάλυβα είναι απαραίτητη η παρουσία και των δύο συστατικών του αναστολέα.

Αναστολείς διάβρωσης για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε υφιστάμενες κατασκευές

Η εφαρμογή αναστολέων διάβρωσης στην εξωτερική επιφάνεια υφιστάμενων κατασκευών με σκοπό την παύση ή έστω τη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης αποτελεί μια πολύ καλή λύση για τον περιορισμό της διάβρωσης. Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των αναστολέων διάβρωσης σε τέτοιες κατασκευές. Οι αναστολείς που προορίζονται για εφαρμογές αυτού του τύπου είναι κυρίως οργανικοί αναστολείς όπως το MFP και επίσης το νιτρώδες ασβέστιο.

Σε σχετική έρευνα, διάλυμα MFP συγκέντρωσης 15% κ.β εφαρμόστηκε επανειλημμένα σε δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος ( $w/c=0,65$  και πάχος επικάλυψης 12mm) με διάφορες συγκεντρώσεις χλωριόντων. Οι εγκιβωτισμένοι οπλισμοί είχαν υποστεί ήδη διάβρωση μετά από κύκλους ύγρανσης-ξήρανσης για χρονικό διάστημα έξι μηνών. Η εφαρμογή του αναστολέα MFP έδειξε μείωση του ρυθμού διάβρωσης μόνο σε χαμηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων [134].

Αναστολείς διάβρωσης με βάση τις αλκαλοαμίνες εξετάστηκαν με παρόμοιο τρόπο [177]. Για την περίπτωση διάβρωσης σε εξέλιξη με συγκεντρώσεις χλωριόντων 1-2% κ.β. τσιμέντου δεν διαπιστώθηκε μείωση του ρυθμού διάβρωσης μετά την εφαρμογή των αλκαλοαμινών στην [128,124] επιφάνεια των δοκιμίων.

Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από άλλη έρευνα, όπου ήδη διαβρωμένοι οπλισμοί εγκιβωτίστηκαν σε κονίαμα ( $w/c=0,75$ , πάχος επικάλυψης 25mm) και δεν διαπιστώθηκε σημαντική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης των οπλισμών, παρά το γεγονός ότι το πάχος επικάλυψης ήταν μικρό και το κονίαμα πορώδες. Σε μη διαβρωμένους χάλυβες όμως αναστολείς αλκαλοαμινών είτε σαν μίγματα στο σκυρόδεμα είτε ψεκαζόμενοι στην επιφάνεια του σκληρυμένου σκυροδέματος έδειξαν σημαντική μείωση της ταχύτητας διάβρωσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από πολλούς συγγραφείς [121,116,115,114]

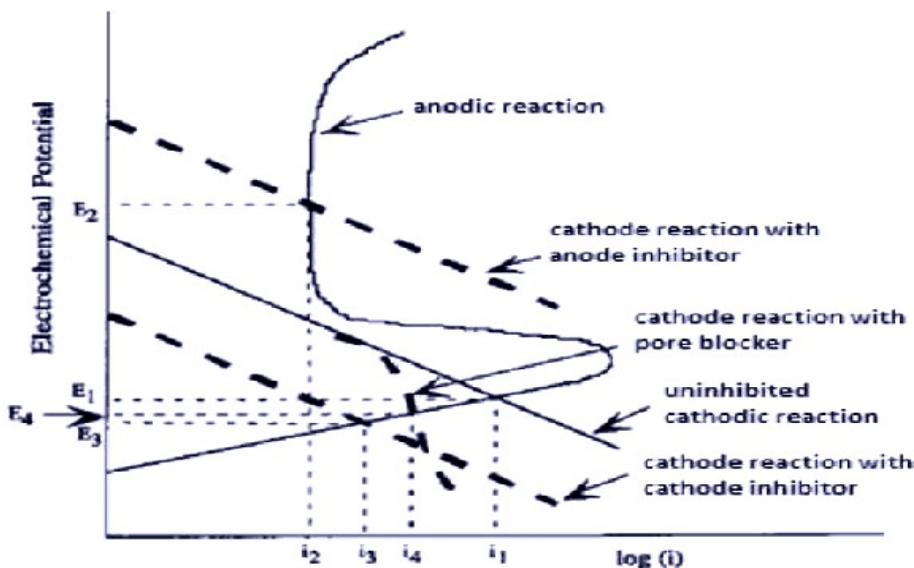
Σχετικά με το πρόβλημα της διάχυσης του αναστολέα μέχρι τον οπλισμό πιστεύεται πως αυτό

επιτυγχάνεται με το νερό ή μέσω ατμών, αλλά μεγάλες αποκλίσεις στις μετρούμενες ταχύτητες αναφοράς έχουν αναφερθεί. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες των διεξαχθέντων πειραμάτων (τιμές σχετικής υγρασίας) και στις μεθόδους αποτίμησης αλλά γενικά είναι δύσκολο να καθοριστεί ο ρυθμός διάχυσης του αναστολέα με άγνωστη σύνθεση (οι εμπορικοί αναστολείς δεν διευκρινίζουν την ακριβή σύσταση των μιγμάτων). Εκτενής έρευνα για τα φαινόμενα μεταφοράς έδειξε ότι ο ρυθμός διάχυσης των αναστολέων αμινοαλκοόλης είναι σαφώς μεγαλύτερος από αναστολείς που περιέχουν φωσφορικά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αντίδραση των φωσφορικών με ιόντα ασβεστίου στην αλκαλική τσιμεντόπαστα η οποία εμποδίζει την περαιτέρω διάχυση. Για την αποφυγή λοιπόν της αντίδρασης πάρθηκαν πυρήνες από κατασκευή ηλικίας 100 ετών η οποία ήταν πλήρως ενανθρακωμένη και μελετήθηκε η διάχυση σε διάφορες συγκεντρώσεις των δύο αναστολέων. Σε δοσολογία 500g/m<sup>2</sup> για την αλκαλοαμίνη και μετά από επαναλαμβανόμενες στρώσεις υπήρξε ενδιάμεση ποσότητα αναστολέα μόνο για βάθος 15mm. Τριπλασιασμός της δοσολογίας, 1500g/m<sup>2</sup>, αύξησε την συγκέντρωση των αλκαλοαμινών αλλά το βάθος διάχυσης παρέμεινε το ίδιο. Μόνο μετά από πλημμύρισμα τις επιφάνειας για 28-50 μέρες με αναστολέα παρατηρήθηκε διαφορά στην διαχεόμενη συγκέντρωση που έφτασε σε 30mm βάθος και για τις αλκαλοαμίνες και για τα φωσφορικά. Τέλος, σημαντικό πρόβλημα προκύπτει λόγω του ότι τις περισσότερες φορές μόνο το πιο πτητικό στοιχείο του αναστολέα μπορεί να μετρηθεί με ηλεκτρόδιο αμίνης με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν πληροφορίες για το μη-πτητικό. Για την επιτυχία της αναστολής βέβαια και τα δύο συστατικά απαιτούνται.[64]

### 6.3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Από την πλευρά της ηλεκτροχημικής προσέγγισης του φαινομένου της διάβρωσης η επίδραση των αναστολέων διάβρωσης συνοψίζεται και δίνεται στο **Σχήμα 6.3.3**

Οι καμπύλες πόλωσης δείχνουν την ανοδική και καθοδική δράση ως συνάρτηση της διαφοράς δυναμικού στη διεπιφάνεια χάλυβα (οπλισμού) / σκυροδέματος.



**Σχήμα 6.3.3:** Επίδραση αναστολέα διάβρωσης στο δυναμικό και την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης[113]

Οι συμπαγείς γραμμές αντιπροσωπεύουν την ανοδική δράση (διάλυση /οξείδωση του σιδήρου  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ) και την καθοδική δράση ( $H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ ) απουσία αναστολέα διάβρωσης, καθώς επίσης και το αντίστοιχο δυναμικό,  $E_1$ , και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $i_1$ . Η χρήση ενός ανοδικού αναστολέα διάβρωσης προκαλεί αύξηση του δυναμικού σε σημείο τέτοιο,  $E_2$ , όπου η ανοδική και καθοδική καμπύλη πόλωσης διασταυρώνονται στην παθητική περιοχή (βλέπε καμπύλη με κωδική ονομασία «cathode reaction with anodic inhibitor», ενώ η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται σε  $i_2$ .

Η χρήση καθοδικού αναστολέα διάβρωσης δρα στην καθοδική αντίδραση μειώνοντας τον ρυθμό της καθώς και το δυναμικό,  $E_3$ , και την πυκνότητα ρεύματος,  $i_3$ , όπως παρουσιάζεται στη γραμμή με κωδική ονομασία «καθοδικός αναστολέας διάβρωσης».

Η δράση των αναστολέων διάβρωσης οι οποίοι μπλοκάρουν ή φράζουν τους πόρους του σκυροδέματος παρεμποδίζοντας έτσι την είσοδο του οξυγόνου και κατά συνέπεια τη μείωση του ρεύματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2 με διακεκομμένη γραμμή και κωδική ονομασία «pore blockers» και δίνουν τιμή δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης,  $E_4$ ,  $i_4$ , αντίστοιχα. Στον Πίνακα 6.3 συνοψίζεται η δράση και ο μηχανισμός της αναστολής της διάβρωσης τόσο στο δυναμικό και στην πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης[112].

Τύπος αναστολέα διάβρωσης	$E_{corr}$	$i_{corr}$
Ανοδικός	↑	Φ
Καθοδικός	Φ	Φ
Μικτός	Φ	Φ

**Πίνακας 6.3:** Δράση των αναστολέων διάβρωσης στις παραμέτρους Ecorr και icorr.

#### 6.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

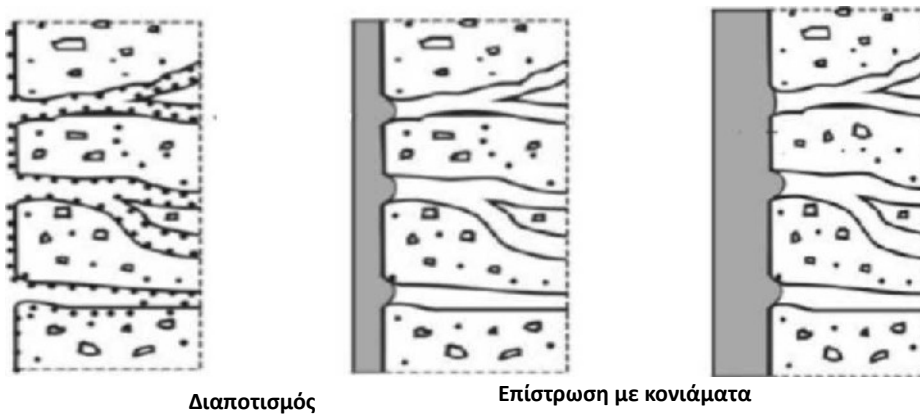
Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν μια σειρά από επεμβάσεις που βασίζονται στην μεταβολή του ανοδικού ή/και του καθοδικού δυναμικού με την επιβολή εξωτερικής πηγής ρεύματος ή μιας θυσιαζόμενης ανόδου. Έχουν τη δυνατότητα να περιορίσουν την διάβρωση σε μολυσμένο από χλωριόντα σκυρόδεμα και έτσι χρησιμοποιούνται σαν μέθοδοι αποκατάστασης. Τα τελευταία χρόνια όμως η καθοδική προστασία εφαρμόζεται και σε νέες κατασκευές σαν προληπτικό μέτρο. Σε προηγούμενο κεφάλαιο έγινε λόγος για ανοδική και καθοδική προστασία του σίδηρο οπλισμού.

*Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να τονίσουμε ότι θα μπορούσαμε να αναφερθούμε εκτενώς στις μεθόδους καθοδικής και ανοδικής προστασίας στο οπλισμένο σκυρόδεμα σκυρόδεμα , αλλά στην προκείμενη διπλωματική εργασία οι τρόποι προστασίας κατά της διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκαν αφορούν τις επικαλύψεις και συγκεκριμένα του σκυροδέματος και όχι του οπλισμού αυτού. Επειδή απώτερος σκοπός μας είναι να συγκρίνουμε την διάβρωση με βάση τις επικαλύψεις και τους αναστολείς διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκαν στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτύξουμε μόνο αυτές τις μεθόδους προστασίας και όχι όλες τις υπόλοιπες.*

#### 6.5 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Ο σκοπός της επικάλυψης του οπλισμένου σκυροδέματος είναι η δημιουργία ενός στρώματος χαμηλής διαπερατότητας έτσι ώστε να απομονώνεται η δομή από επιβλαβείς διαβρωτικούς παράγοντες. Το στρώμα της επικάλυψης δρα σαν φράγμα στην είσοδο των χλωριόντων με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης. Οι περισσότερες επικαλύψεις εμποδίζουν ταυτόχρονα και την είσοδο του νερού αφήνοντας όμως ελεύθερη τη δυνατότητα διαπνοής, δηλαδή την εξάτμιση των ατμών από το εσωτερικό του σκυροδέματος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε νέες δομές αλλά και σε υφιστάμενες κατασκευές σαν μέθοδος αποκατάστασης με περιορισμένη όμως αποτελεσματικότητα ειδικά αν το επίπεδο των χλωριόντων είναι υψηλό.

Η επιφανειακή προστασία του σκυροδέματος μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους και οι συνιθέστερες είναι ο διαποτισμός, η επικάλυψη και η επίστρωση με κονιάματα



**Σχήμα 6.5 :** Επιφανειακές επεμβάσεις σε σκυρόδεμα

- **Διαποτισμός:** Είναι η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος στην επιφάνεια του σκυροδέματος χωρίς την κάλυψη των πόρων του σκυροδέματος.
- **Επικάλυψη:** Είναι η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος στην επιφάνεια του σκυροδέματος, πάχους 300μm, με μερική ή ολική κάλυψη των πόρων του σκυροδέματος.
- **Επίστρωση:** Είναι ο σχηματισμός ενός ομοιόμορφου στρώματος στην επιφάνεια του σκυροδέματος. Η επίστρωση μπορεί να διακριθεί σε:[2]
  - Λεπτή επικάλυψη με πάχος που κυμαίνεται μεταξύ 0,3~1,0 mm
  - Χονδρή επίστρωση με πάχος που κυμαίνεται μεταξύ 1,0~5,0 mm
  - Επίστρωση με κονιάματα με πάχος που είναι μεγαλύτερο από 5,0 mm

### 6.5.1 ΔΙΑΠΟΤΙΣΜΟΣ

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά διαποτισμού είναι σιλανικής και σιλοξανικής βάσης. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας έχουν πυριτική βάση και δρουν σαν υδροφοβικοί παράγοντες. Δεν γεμίζουν τους πόρους του σκυροδέματος όπως τα υλικά σφράγισης αλλά αντιδρούν χημικά με το σκυρόδεμα σχηματίζοντας μια υδροφοβική στρώση η οποία αποτρέπει την είσοδο χλωριόντων και νερού αλλά επιτρέπει την εξάτμιση των ατμών. Διαφορετικοί τύποι σκυροδέματος απαιτούν διαφορετικά πάχη επικάλυψης και διαφορετικά υλικά ανάλογα με το πορώδες και τις τριχοειδείς ρωγμές. Πριν από την εφαρμογή απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας ώστε να

έχουν απομακρυνθεί σκόνης και έλαια ούτως ώστε να μπορέσει το υλικό διαποτισμού να φτάσει στην επιφάνεια του σκυροδέματος και να αντιδράσουν χημικά. Επαναβαφή συστήνεται κάθε 5 περίπου χρόνια και [2] δεν απαιτείται η απομάκρυνση του προηγούμενου στρώματος. Στα πλεονεκτήματα των υλικών διαποτισμού συγκαταλέγονται η ευκολία εφαρμογής, η δυνατότητα εφαρμογής σε οποιοδήποτε μέρος της δομής κατά τη διάρκεια ή και έπειτα από την κατασκευαστική φάση. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται το υψηλό κόστος και η σχολαστικότητα καθαρισμού της επιφάνειας που απαιτείται πριν από την εφαρμογή.

### 6.5.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι *οργανικές* και οι *ανόργανες* επικαλύψεις δεδομένου ότι το πάχος τους δεν υπερβαίνει τα 300μπι.

■ *Οι Ανόργανες επικαλύψεις* έχουν σαν συνδετικό μέσο την υδρύαλο (πυριτικό κάλιο) και ως χρωστικές ανόργανα πιγμέντα. Υδρύαλος είναι η συνήθης ονομασία των πυριτικών αλάτων των αλκαλίων με γενικό τύπο  $Me_2O_x \cdot nSiO_2$  όπου το Me είναι K ή Na και σπάνια Li, που άλλωστε είναι τα μόνα υδατοδιαλυτά (κολλοειδή) πυριτικά άλατα με υψηλό pH μεταξύ 11-13. Η υδρύαλος δεν έχει καθορισμένο χημικό τύπο και η αναλογία του  $SiO_2$  είναι κυμαινόμενη μεταξύ 2 και 4. Όσο μεγαλύτερο είναι το 'n' τόσο πιο δυσδιάλυτη στο νερό είναι η υδρύαλος<sup>209</sup>.

Η συγκράτηση της υδρύαλου με το υπόστρωμα (σκυροδέμα, λίθος ή σοβάς) και η σκλήρυνση του χρώματος πραγματοποιούνται με τον ακόλουθο τρόπο:



δηλαδή η υδρύαλος, η οποία έρχεται σε επαφή λόγω διάχυσης με ιόντα ασβεστίου, και με την ενεργό συμμετοχή του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας μεταβάλλεται σε πυριτικό ασβέστιο και ανθρακικό κάλιο. Τα ανόργανα πιγμέντα που περιέχονται στην υδρύαλο συγκατατούνται στο σχηματιζόμενο πλέγμα από την προαναφερθείσα αντίδραση.

### 6.5.3 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ

Τα επιστρώματα γίνονται από ειδικά σκυροδέματα υψηλής ποιότητας και αντοχής που συνήθως είναι κατασκευασμένα με τσιμέντο Portland ή με πρόσθετα πολυμερή. Σκοπός τους είναι να



μειώσουν την διαπερατότητα του υπάρχοντος σκυροδέματος. Πριν την κατασκευή τους απαιτείται προετοιμασία του υποστρώματος ώστε να επιτευχθεί η συνεργασία μεταξύ παλιού και νέου υλικού. Η παρασκευή τους γίνεται επί τόπου ενώ πριν την τοποθέτησή του απαιτείτε διαβροχή του υποστρώματος. Το πάχος τους είναι συνήθως 40-50mm. Είναι απαραίτητη η συντήρησή τους για 72 ώρες γιατί οι υψηλές θερμοκρασίες του περιβάλλοντος προκαλούν πρόωρη ξήρανση του υποστρώματος και συστολή ξήρανσης η οποία αποτελεί τον σοβαρότερο κίνδυνο.[2]

#### **- Υδατοστεγής μεμβράνες**

Διατίθενται συνήθως σε έτοιμα βιομηχανοποιημένα φύλλα αλλά και σε υγρά υλικά τα οποία είναι πιο ακριβά αλλά και πιο εύχρηστα και ακριβή στην εφαρμογή τους. Στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγονται: εύκολη τοποθέτηση, καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα, δεν αντιδρά με τα συστατικά του σκυροδέματος, εμποδίζει την διείσδυση των χλωριόντων και της υγρασίας υπό διάφορες συνθήκες. Η τοποθέτηση των μεμβρανών στο σκυρόδεμα θα πρέπει να γίνεται κάτω από καλές καιρικές συνθήκες και με αυστηρή τήρηση των κατασκευαστικών λεπτομερειών. Οι μεμβράνες κινδυνεύουν από της φυσαλίδες οι οποίες δημιουργούν από την διόγκωση της υγρασίας και των αέριων που παγιδεύονται στο σκυρόδεμα. Αντίθετα αυτές που δημιουργούνται μέσα στην μεμβράνη, δεν μειώνουν την προστασία του σκυροδέματος ως προς τη διείσδυση των χλωριόντων ή της υγρασίας. Οι καιρικές συνθήκες το πορώδες και η υγρασία του σκυροδέματος καθορίζουν την εμφάνιση των φυσαλίδων.[2] Στα μειονεκτήματά των μεμβρανών περιλαμβάνονται η μικρή ανθεκτικότητα στο χρόνο και η ανάγκη αποκατάστασης.

#### **- Πολυμερικός διαποτισμός**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν το περιβάλλον είναι πολύ διαβρωτικό ώστε να μειωθεί η διαπερατότητα του σκυροδέματος. Για το σκοπό αυτό γίνεται πλήρωση των κενών με πολυμερή σε βάθος 35-50mm. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Καθαρισμός της επιφάνειας του σκυροδέματος από τυχόν ξένες ουσίες
- Άπλωμα άμμου στο σκυρόδεμα ώστε να αποφευχθεί το θερμικό σοκ του σκυροδέματος κατά την επακολουθούσα εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών
- Ξήρανση του σκυροδέματος που πραγματοποιείται με διατήρηση υψηλών θερμοκρασιών για αρκετό χρονικό διάστημα (120°C για 8 ώρες)
- Σταδιακή απόψυξη του σκυροδέματος με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην απορροφηθεί υγρασία από το περιβάλλον (38°C για 12-36 ώρες)
- Αφαίρεση του αέρα από το σκυρόδεμα με εφαρμογή κενού

- Προσθήκη μονομερούς
- Προσθήκη αδιάβροχων μεμβρανών στην επιφάνεια, ώστε να εμποδίσουμε την εξάτμιση του μονομερούς
- θερμικός καταλυτικός πολυμερισμός του μονομερούς στους 74°C για 5 ώρες. Το συνηθέστερο μονομερές είναι το μεθακρυλικό μεθύλιο διότι έχει μικρό ιξώδες, υψηλό σημείο βρασμού, εύκολο πολυμερισμό και δεν είναι τοξικό, έχει όμως υψηλό κόστος.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι εφαρμόζεται σ' όλα τα σκυροδέματα ανεξάρτητα από την ποιότητα ή την σύστασή του και ότι βελτιώνει όλες τις ιδιότητές του. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η ιδιαίτερη προσοχή που πρέπει να δειχτεί κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του σκυροδέματος γιατί μπορεί να προκληθεί ρηγμάτωση. Επίσης απαιτείται ειδικός εξοπλισμός και εξειδικευμένο προσωπικό.

#### 6.5.4 ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Ο συνηθέστερος τρόπος επισκευής μιας διαβρωμένης κατασκευής είναι η αποκατάσταση των δομικών στοιχείων. Τα κυριότερα στάδια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- *Καθαίρεση του πάχους επικάλυψης* του σκυροδέματος συνήθως μέχρι αποκαλύψεως των οπλισμών.
- *Καθαρισμός των διαβρωμένων οπλισμών*
- *Ενίσχυση του υπάρχοντος οπλισμού* όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο για τη στατική επάρκεια της κατασκευής (απομείωση της διατομής του υπάρχοντος οπλισμού λόγω διάβρωσης, στατική ανεπάρκεια της κατασκευής λόγω διάβρωσης)
- *Επικάλυψη του εκτεθειμένου οπλισμού με τσιμεντοειδή χρώματα ή εποξειδικές ρητίνες* ανάλογα βέβαια και με το σύστημα επισκευής που θα επιλεγεί στο στάδιο της αποκατάστασης.
- *Αποκατάσταση του πάχους επικάλυψης των οπλισμών με νέο σκυρόδεμα, τσιμεντοκονίαμα, εποξειδικό κονίαμα.*
- *Εφαρμογή συστήματος επικάλυψης με χρώματα του σκυροδέματος* τόσο για λόγους αισθητικής όσο και για τη μείωση της διαπερατότητας (στεγανοποίηση) του σκυροδέματος σε ρύπους όπως χλωριόντα, διοξείδιο του άνθρακα ή υγρασία, νερό.

Κρίσιμο στάδιο είναι η επιλογή των υλικών αποκατάστασης των φθορών αλλά και η τεχνική

εφαρμογής τους. Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί και να αποσαφηνισθεί ότι η παραπάνω μέθοδος είναι αποτελεσματική σε κατασκευές που πάσχουν κυρίως από ενανθράκωση του σκυροδέματος. Στην περίπτωση όμως διάβρωσης λόγω χλωριόντων η μέθοδος κρίνεται ανεπαρκής.

Η τοπική αποκατάσταση φθορών σε είδη «μολυσμένο» από χλωριόντα σκυρόδεμα μελλοντικά προκαλεί επανεμφάνιση της διάβρωσης και δημιουργία ρηγματώσεων στις παράπλευρες/ γειτονικές επιφάνειες του σκυροδέματος όπου έγινε η επισκευή και η αποκατάσταση. Η επανεμφάνιση της διάβρωσης συμβαίνει ακόμα και αν είχαν καθαιρεθεί και αποκατασταθεί όλα τα σαθρά (διαβρωμένα) δομικά στοιχεία της κατασκευής κατά τη διάρκεια των επισκευών της/ της αναμόρφωσης της. Κυρίως λόγος επανεμφάνισης της διάβρωσης είναι ότι λόγω της δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου μεταξύ των επισκευασμένων και μη περιοχών. Η μερική αποκατάσταση των φθορών έχει ως συνέπεια τη διάβρωση των γειτονικών περιοχών εκεί όπου η συγκέντρωση των χλωριόντων στη μάζα του υπάρχον σκυροδέματος έχει ξεπεράσει την κρίσιμη τιμή. Στην περίπτωση αυτή η διάβρωση προχωρά σε εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται στον οπλισμό μεταξύ των επισκευασμένων (ο οπλισμός βρίσκεται σε παθητική κατάσταση) και των κρίσιμων (οπλισμός σε ενεργή κατάσταση στις γειτονικές μη επισκευασμένες περιοχές) και μη περιοχών.

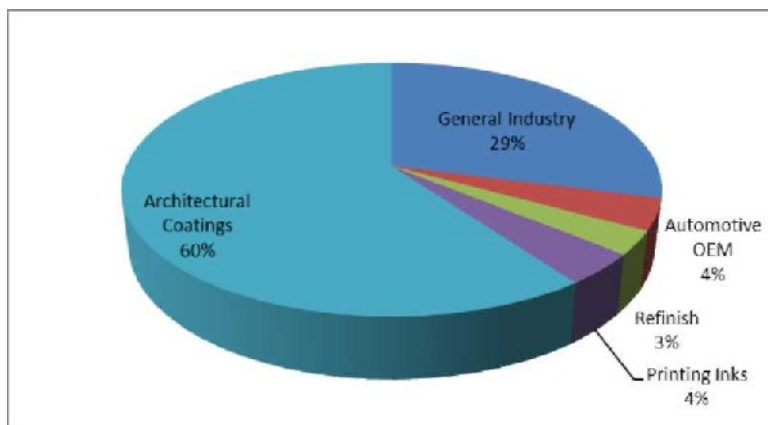
Συνήθως η αποκατάσταση και η προστασία κατασκευών από Ο.Σ. των οποίων η διάβρωση οφείλεται στην προσβολή τους από χλωριόντα, γίνεται με εφαρμογή άλλων μεθόδων προστασίας (π.χ. καθοδική προστασία, αφαλάτωση), ή συνδυασμός συμβατικής αποκατάστασης και προστασία αυτής δια μέσω ηλεκτροχημικών μεθόδων .

## 6.6 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Οι οργανικές επικαλύψεις είναι ιστορικά η παλαιότερη μέθοδος προστασίας και διακόσμησης επιφανειών και αποτελεί τη μέθοδο με τα περισσότερα τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα για την προστασία των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση. Υπολογίζεται ότι σήμερα επικαλύπτεται περίπου το 85% των μεταλλικών κατασκευών που εκτίθενται σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και ότι το κόστος τους αντιστοιχεί στο μισό περίπου των εξόδων που γίνονται κατά την αποκατάστασή τους.

Στο οπλισμένο σκυρόδεμα η χρήση των οργανικών επικαλύψεων είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη διότι εκτός από τον αξιόλογο βαθμό προστασίας που προσφέρουν στην κατασκευή, διακοσμούν την επιφάνεια του σκυροδέματος χωρίς να αυξάνουν το βάρος της συνολικής δομής. Τα οικοδομικά/ αρχιτεκτονικά χρώματα καταλαμβάνουν σήμερα το 60% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων

γεγονός που αποδεικνύει την ευρεία χρήση τους (Σχήμα 4.1) .



Σχήμα 4.1: Παγκόσμια παραγωγή χρωμάτων για το 2000

#### 6.6.1 ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Σύμφωνα με το πρότυπο DIN EN ISO 4618 που είναι έως τώρα σε ισχύ ως **επικάλυψη** ορίζεται το προϊόν σε υγρή μορφή ή σε μορφή πάστας ή σε μορφή σκόνης το οποίο όταν εφαρμόζεται σε ένα υπόστρωμα δημιουργεί μεμβράνη η οποία διαθέτει προστατευτικές, διακοσμητικές ή/και άλλες ιδιότητες. Οι επικαλύψεις χωρίζονται σε:[111]

- **Χρώματα:** έγχρωμες επικαλύψεις οι οποίες όταν εφαρμοστούν σε ένα υπόστρωμα δημιουργούν αδιαφανή μεμβράνη και έχουν προστατευτικές, διακοσμητικές ή συγκεκριμένες τεχνικές ιδιότητες.
- **Βερνίκια:** διαφανής επικαλύψεις που δεν περιλαμβάνουν πιγμέντα και πληρωτικά
- **Λάκες:** μίγματα φυσικών ή συνθετικών ρητινών σε πτητικό οργανικό διαλύτη.

#### 6.6.2 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Μια οργανική επικάλυψη περιέχει διάφορα συστατικά με το πιο σημαντικό να είναι το **συνδεδετικό μέσο** ή **ρητίνη** η οποία συγκρατεί όλα τα άλλα συστατικά της επικάλυξης όταν σχηματίσει τη στερεή μεμβράνη μετά την εφαρμογή της στο υπόστρωμα. Η ρητίνη είναι στερεής ή παχύρρευστης υγρής μορφής και με την βοήθεια των **διαλυτικών** μπορεί η ρευστότητά της να μεταβληθεί. Η ρητίνη με το διαλυτικό δημιουργούν μια διαφανή επικάλυψη, το βερνίκι. Για την δημιουργία των χρωμάτων είναι απαραίτητη η προσθήκη των **πιγμένων**, τα οποία είναι λεπτόκοκκα κονιόμορφα

χρωστικά υλικά αδιάλυτα στους διαλύτες του επιχρίσματος και προσδίδουν χρωματικές αποχρώσεις κάνοντας την μεμβράνη αδιαφανή. Στα διάφορων ειδών πιγμέντα αποδίδονται και οι αντιδιαβρωτικές ικανότητες των χρωμάτων[110]. Τα **πληρωτικά υλικά** είναι λεπτόκοκκα κονιόμορφα μη χρωστικά υλικά, αδιάλυτα στους διαλύτες του επιχρίσματος, που προστίθενται στα χρώματα με σκοπό την αύξηση της καλυπτικότητας.

Εκτός από τα κύρια συστατικά του χρώματος υπάρχουν και τα **βοηθητικά ή πρόσθετα** τα οποία χρησιμοποιούνται προκειμένου να μεταβάλουν μια ορισμένη ιδιότητα του χρώματος. Παραδείγματα προσθέτων είναι ξηραντικά, αντιπετσωτικά, θιξοτροπικά, κ.α.

#### 6.6.2.1 ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΜΕΣΑ Η' ΦΟΡΕΙΣ (binders)

Το συνδετικό μέσο αποτελεί το πιο σημαντικό από τα συστατικά των χρωμάτων καθώς εξασφαλίζει την προσκόλληση και συνοχή μέσα στο στρώμα αυτού. Η φύση του καθορίζει το τύπο και τις ιδιότητες του χρώματος (διαλυτότητα, διαπερατότητα, μηχανικές ιδιότητες, ρεολογική συμπεριφορά).

Σαν συνδετικά χρωμάτων τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι οι ρητίνες οι οποίες είναι και φυσικά προϊόντα (φυσικές ρητίνες) αλλά σήμερα λόγω της υψηλής κατανάλωσής τους χρησιμοποιούνται μόνο τεχνητές ρητίνες. Από χημικής απόψεως οι ρητίνες είναι πολυμερή και προέρχονται από την σύνδεση πολλών ομοίων μορίων (ή από συμπολυμερισμό δύο ή περισσότερων απλών μορίων), η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η διαφορά των χρωμάτων από τα άλλα προϊόντα πολυμερών που χρησιμοποιούνται καθημερινά είναι ότι η διαδικασία[109] σκλήρυνσης δεν έχει ολοκληρωθεί αλλά ολοκληρώνεται κατά την εφαρμογή τους πάνω στην επιφάνεια βαφής. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ρητίνες αυτή τη στιγμή είναι συνθετικά πολυμερή (αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ρητίνες, πολυουρεθάνες, καουτσούκ, κ.α.) τα οποία βρίσκονται σαν αιώρημα σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα) ή σε φυσικά έλαια όπως σε λινέλαιο (βερνίκια με βάση τα λάδια) ή σε οργανικά μέσα όπως εστέρες, κετόνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (μη υδατικά χρώματα).

Η πλέον χαρακτηριστική ιδιότητα μιας ρητίνης είναι ο σχηματισμός του υμένα, δηλαδή του στερεού στρώματος (μεμβράνη), που δύναται να συγκρατεί τα πιγμέντα. Η ικανότητα σχηματισμού του υμένα μπορεί να γίνεται στην συνήθη θερμοκρασία ή να απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο υμένας έχει μηχανικές ιδιότητες ανάλογα το είδος της ρητίνης και οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με την προσθήκη μιας δεύτερης ρητίνης γνωστής με το

όνομα πλαστικοποιητής που ουσιαστικά προσδίδει ελαστικότητα στο χρώμα.

Η διαδικασία σκλήρυνσης, γνωστή σαν ξήρανση, [105] διαφέρει από ρητίνη σε ρητίνη. Μετά την εφαρμογή του χρώματος, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη στερεοποίηση διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- **Φυσική ξήρανση:** Η ανάπτυξη του φιλμ με φυσική ξήρανση οφείλεται στην εξάτμιση των διαλυτών που υπάρχουν στο υγρό επίστρωμα αμέσως μετά την εφαρμογή αυτού. Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής ονομάζονται θερμοπλαστικές.
- **Χημικός σχηματισμός πλέγματος:** Με τη χημική γήρανση ο σχηματισμός του φιλμ είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Τα μόρια του συνδετικού αντιδρούν, είτε με συστατικά του περιβάλλοντος (υγρασία, οξυγόνο) είτε με χημικά υλικά που προστίθενται για το σκοπό αυτό (σκληρυντές), δίνοντας ένα άπειρο τρισδιάστατο μόριο το οποίο κανονικά δεν μπορεί να διαλυθεί ξανά αφού οι δράσεις είναι μη αντιστρεπτές. Παραδείγματα επιστρωμάτων με τέτοια συνδετικά είναι τα εποξειδικά και τα πολυεστερικά. Οι ρητίνες που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία καλούνται θερμοσκληρυνόμενες.
- **Συσσωμάτωση:** Σε επιστρώματα διασποράς, κυρίως στα υδατικά, το συνδετικό υλικό δεν διαλύεται αλλά διασπείρεται σε μικρά τεμάχια. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη τα πολυμερή σωματίδια συνενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα αδιάλυτο φιλμ όπως στην περίπτωση 1.

Η διάκριση μεταξύ των τριών μηχανισμών δεν είναι πάντοτε σαφής καθώς οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να συμβαίνουν ταυτοχρόνως. Οι βασικότερες ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χρωμάτων που εφαρμόζονται στην επιφάνεια κονιαμάτων και σκυροδεμάτων αναλύονται παρακάτω.

#### 6.6.2.1.1 ΑΚΡΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χρωμάτων περιλαμβάνουν μια μεγάλη ομάδα πολυμερών και συμπολυμερών, τα οποία προέρχονται από πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών ακρυλικών ή μεθακρυλικών μονομερών (π.χ. αιθυλικού ή μεθυλικού εστέρα του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος).

Το πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο, PMMA, είναι άμορφο, διαφανές θερμοπλαστικό με εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Κατέχει 92% διαπερατότητα φωτός, πράγμα που του προσδίδει

καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές των ανόργανων γυαλιών, χρησιμοποιούμενο έτσι ως οργανικό γυαλί. Η καλή διαπερατότητα φωτός του PMMA αξιοποιείται και στις οπτικές ίνες.

Το υψηλό (σε σχέση με άλλα συνήθη πολυμερή) μέτρο ελαστικότητάς του κατά Young (περίπου 75MPa) και η αξιόλογη θερμική σταθερότητά του (σταθερή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης 1050°C), το καθιστά κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές (δεν σαπωνοποιείται υπό κανονικές συνθήκες), σε λάμπες, παράθυρα αεροπλάνων (ως πολυμερές με σταυροδεσμούς), στην οδοντιατρική κ.λ.π. Οι μηχανικές ιδιότητές του μπορούν να βελτιωθούν με προσανατολισμό των φύλλων της χυτεύσεως, καθώς επίσης και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά.

Τα πλεονεκτήματά των ακρυλικών πολυμερών γενικότερα είναι η χρωματική σταθερότητα, η διαφάνεια, η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (υγρασία και ηλιακή ακτινοβολία ή αλλιώς weathering) και στη γήρανση και η μεγάλη αντοχή τους. Το ακρυλικό μονομερές αυξάνει την ευκαμψία, την αντοχή και την αντίσταση στο νερό, όσο μεγαλώνει ο δεσμός της εστερικής αλυσίδας. Τα περισσότερα ακρυλικά υλικά με τα οποία ασχολούνται οι μηχανικοί της διάβρωσης είναι αυτά που συνδέονται και με άλλες ρητίνες (π.χ. εποξειδικές, βινυλικές και τροποποιημένες ισοκυανικές). Η χρήση των ακρυλικών σε αυτούς τους συνδυασμούς προσβλέπει στην αύξηση της εξωτερικής αντοχής και της αντίστασης στις καιρικές συνθήκες και στη διατήρηση της καλής εμφάνισης των επικαλύψεων για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Τα ακρυλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στο φινίρισμα των αμαξωμάτων, των ψυγείων και άλλων παρόμοιων προϊόντων που απαιτούν εξαιρετική αντοχή στις μεγάλης διάρκειας καθώς και στις εργοστασιακές επικαλύψεις.

Η τεχνολογία των ακρυλικών επεκτάθηκε στον τομέα των επικαλύψεων αρχικά με τη μορφή των ακρυλικών ρητινών και αργότερα με τη μορφή ακρυλικών γαλακτωμάτων.

#### ***α) Ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού διαλύματος ή ακρυλικές ρητίνες (acrylic solution polymers).***

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ακρυλικών ρητινών: τα θερμοπλαστικά πολυμερή που σκληραίνουν απλά με εξάτμιση του διαλύτη και τα θερμοσκληρυνόμενα που περιέχουν λειτουργικές ομάδες που αντιδρούν με ένα άλλο λειτουργικό υλικό (π.χ μελαμίνη, εποξείδιο) και σχηματίζουν ένα δίκτυο σταυροδεσμών.

Οι **θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες** προκύπτουν συνήθως από συμπολυμερισμό συνδυασμών μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA), μεθακρυλικού βουτυλίου (BMA), ακρυλικού αιθυλίου (EA) ,

ακρυλικού βουτυλίου (BA).

Οι θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες είναι καθαρά, άχρωμα διαλύματα και αν δεν προστεθεί πιγμέντο, στεγνώνουν και σχηματίζουν καθαρά, άχρωμα φιλμ. Χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε μορφή που δεν περιέχει πιγμέντο σαν προστατευτικά για μεταλλικά πλαστικά (metalized plastics) και μέταλλα που γυαλίζουν όπως ο ορείχαλκος. Οι ακρυλικές ρητίνες αποτελούν γενικά εξαιρετικό μέσο άλεσης για τη διασπορά πιγμένων.

Είναι αρκετά αδρανείς και συνεπώς παραμένουν σταθερές όταν αναμιχθούν με πιγμέντα, χρώματα και πληρωτικά. Επίσης δεν αποχρωματίζουν σκόνες μετάλλων, όπως για παράδειγμα σκόνες αλουμινίου. Οι περισσότερες ιδιότητες ξηρού υμένα (φιλμ), όπως η επιμήκυνση, η αντοχή σε εφελκυσμό, η σκληρότητα και η αντίσταση στους διαλύτες των θερμοπλαστικών ρητινών βελτιώνονται όταν το μοριακό βάρος αυξάνεται μέχρι περίπου 100.000 ενώ με περαιτέρω αύξηση έχουν την τάση να μειώνονται.

Οι *θερμοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες* μετατρέπουν γραμμικές-μετρίου μοριακού βάρους πολυμερικές αλυσίδες σε δομές πολύ μεγάλου μοριακού βάρους. Τα πλεονεκτήματα τους έναντι των θερμοπλαστικών ρητινών είναι: α) αυξημένη σκληρότητα, β) καλύτερη αντίσταση στο «μαλάκωμα» (softening) σε υψηλές θερμοκρασίες, γ) καλύτερη αντίσταση σε διαλύτες και δ) καλύτερη διασπορά στερεών.

***β) Ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (acrylic emulsion polymers).***

Για να σχηματιστούν, τα ακρυλικά μονομερή παίρνουν τη μορφή γαλακτώματος και μετά πολυμερίζονται σαν μικρές σταγόνες σε μια συνεχή υδατική φάση. Οι σταγόνες σταθεροποιούνται με επιφανειακά ενεργές ουσίες (surfactants) και συνήθως δε χρησιμοποιείται καθόλου διαλύτης. Προκειμένου να επιτευχθούν καλύτερες φυσικές ιδιότητες, απαιτείται γενικότερα μεγαλύτερο μοριακό βάρος σε σχέση με τις ακρυλικές ρητίνες (100.000 έως 1.000.000 για ένα γαλάκτωμα και 75.000 έως 100.000 για ένα πολυμερές διαλύματος.) Η ικανότητα ενός γαλακτώματος να σχηματίζει φιλμ και να συνδέεται με το πιγμέντο βελτιώνεται όσο μικραίνει το μέγεθος των σωματιδίων. Αρχικά τα ακρυλικά γαλακτώματα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως σαν διακοσμητικές επικαλύψεις παρά για αντίσταση στη διάβρωση. Η τάση σήμερα είναι να αντικαταστήσουν τα συστήματα οργανικού διαλύτη λόγω της απαίτησης για μείωση των πτητικών που προέρχονται από οργανικούς διαλύτες. [2]

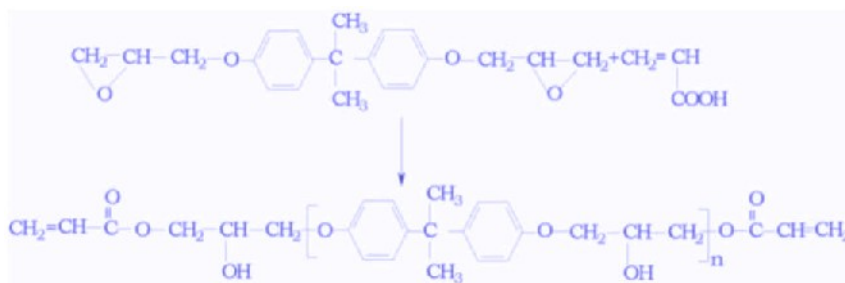


### 6.6 .2.1.2 ΒΙΝΥΛΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι βινυλικές ρητίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού συστατικών που περιέχουν ομάδες βινυλίου. Στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιούνται συμπολυμερή του βινυλοχλωριδίου, του οξικού βινυλίου και άλλων μονομερών και γαλακτωματοποιημένα συμπολυμερή του οξικού βινυλίου.

Οι ρητίνες βινυλίου χρησιμοποιούνται σε συστήματα επικαλύψεων βάσης διαλύτη και στη παραγωγή μελανιών και συγκολλητικών ουσιών. Ένα πλήρες σύστημα περιέχει τη ρητίνη, το διαλύτη, πλαστικοποιητή, πιγμέντο (εάν πρόκειται για επικαλύψεις εξωτερικών επιφανειών) και προαιρετικά συστατικά όπως σταθεροποιητές, τροποποιημένη/ες ρητίνες και σταυροσυνδετικές ενώσεις. Η φτωχή πρόσφυση στα μέταλλα πολλών[103] συστημάτων που περιέχουν βινυλική ρητίνη τα κάνει χρήσιμα για αποφλοιούμενα επιστρώματα.

Η πολύ καλή αντίσταση στο νερό και στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, η ευκαμψία, ο ταχύς χρόνος στεγνώματος και η ευκολία στην εφαρμογή τα καθιέρωσε στα επιστρώματα συντήρησης (σε δεξαμενές νερού, γέφυρες, ηλεκτρικούς πυλώνες) και στα υφαλοχρώματα. Για να πληρούνται οι προϋποθέσεις των οδηγιών για τις πτητικές ενώσεις (VOC) οι εξελίξεις στα βινυλικά χρώματα επικεντρώθηκαν σε συστήματα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και σε συστήματα υδατικής διασποράς.



**Σχήμα 6.62.1.2** Παραγωγή ρητίνης βινυλικού εστέρα από εποξειδική ρητίνη και ακρυλικό οξύ

### 6.6.2.1.3 ΡΗΤΙΝΕΣ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

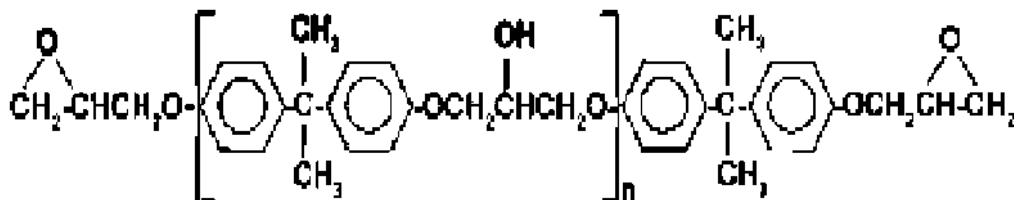
Οι σιλικόνες είναι οργανικές ενώσεις και ανήκουν στην κατηγορία των πολυοργανοσιλοξανών. Στα προϊόντα της κατηγορίας αυτής το πυρίτιο είναι άμεσα συνδεδεμένο με τον άνθρακα και τουλάχιστον ένα άτομο οξυγόνου. Το μόριο της σιλικόνης καταλαμβάνει υβριδική θέση ανάμεσα σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όπου ο σιλοξανικός σύνδεσμος (Si-O-Si) είναι υπεύθυνος για τον ανόργανο χαρακτήρα της ένωσης και οι οργανικές ιδιότητες προέρχονται άμεσα από τη

σύνδεση πυριτίου και άνθρακα.

Ο βασικότερος λόγος για την ευρεία χρήση των σιλικονούχων ρητινών είναι η θερμική τους σταθερότητα, η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες, η διατήρηση της ελαστικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και η υδροφοβικότητά τους. Σαν φορείς σε οργανικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται είτε μόνες τους είτε σε συνδυασμό με άλλες ρητίνες [101] δημιουργώντας χρώματα κατάλληλα για σκυροδέματα και μέταλλα όπου η αντοχή στην υψηλή θερμοκρασία και στις καιρικές συνθήκες είναι σημαντική.

#### 6.6.2.1.4 ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Τα βασικά συστατικά ενός συστήματος εποξειδικής ρητίνης είναι το προπολυμερές της εποξειδικής ρητίνης και ο σκληρυντής (hardener or curing agent). Το προπολυμερές, που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία χρωμάτων, συνθέτεται από ένα εποξειδικό μονομερές όπως η επιχλωρυδρίνη και ένα κατάλληλο αντιδραστήριο, όπως η δισφαινόλη-Α και πολυμερίζεται με μηχανισμό προσθήκης. Το γραμμικό προπολυμερές μπορεί να είναι είτε χαμηλού μοριακού βάρους με  $n = 0-25$  και μορφή παχύρευστου υγρού, είτε υψηλού μοριακού βάρους με  $n > 200$  και στερεά μορφή.



**Σχήμα 6.6.2.1.4 :** Παρασκευή προπολυμερούς εποξειδικής ρητίνης

Στη συνέχεια αντιδρά με τον κατάλληλο σκληρυντή για τη δημιουργία ενός πολυμερούς τρισδιάστατου πλέγματος σταυροδεσμών. Οι πιο διαδεδομένοι σκληρυντές είναι οι αλειφατικές αμίνες όπως η αιθυλενοδιαμίνη (EDA), η διεθυλενοτριαμίνη (DETA) και η τριεθυλενοτετραμίνη (TETA), τα πολυαμίδια και οι κετιμίνες. Οι αλειφατικές αμίνες δίνουν στα εποξειδικά συστήματα την ιδιότητα ωρίμανσης σε θερμοκρασία δωματίου, υψηλή σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση και τα ήπια χημικά. Η υψηλή τιμή του pH και η υψηλή τάση ατμών όμως κάνουν επικίνδυνο το χειρισμό τους αν και έχουν φτηνή τιμή στην αγορά.[100]

Έτσι προτιμούνται τα πολυαμίδια και οι κετιμίνες καθώς και άλλες τροποποιημένες πολυαμίνες που έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα και μεγαλύτερη ασφάλεια στη διαδικασία χειρισμού.

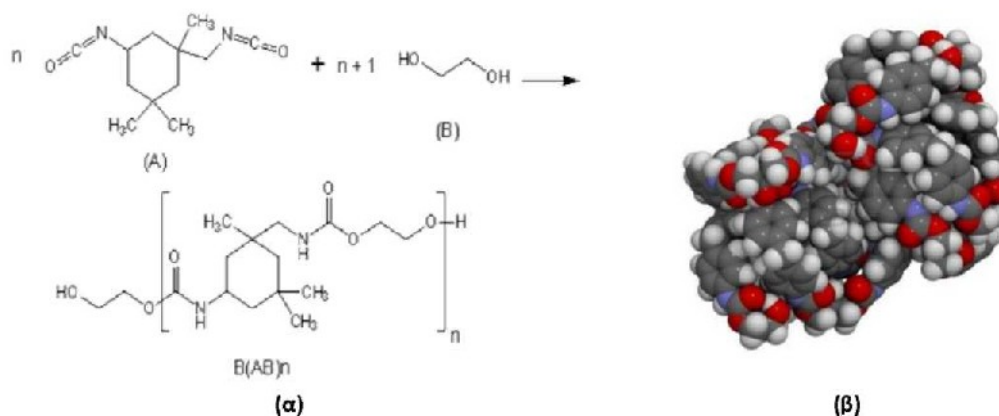
Λόγω της καλής πρόσφυσης, των καλών αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων, την αντοχή σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα, τις πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως για την βαφή και συντήρηση μεταλλικών επιφανειών, μετόν, πλαστικού και ξύλου σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, [99] δεξαμενές εσωτερικά και εξωτερικά, πλοία, οικιακό εξοπλισμό κλπ.

Οι αμινορητίνες και μερικές φαινολικές ρητίνες αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες με τις εποξειδικές ρητίνες και δίνουν προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε θερμικά επεξεργασμένα επιστρώματα διαλύτου. Δίνουν σχετικά μικρό χρόνο ωρίμανσης σε θερμοκρασία δωματίου και καλή ποιότητα στο χρωματισμό για εφαρμογές σε βιομηχανικό εξοπλισμό, οικιακό εξοπλισμό, νοσοκομειακή επίπλωση κ.α.

Επίσης μπορούν να εστεροποιηθούν με λιπαρά οξέα δίνοντας προϊόντα που εκτείνονται από αεροξηραινόμενα σε θερμοεπεξεργασμένα συστήματα επικαλύψεων. Χρησιμοποιούνται στα ναυτιλιακά επιστρώματα και λόγω της σκληρότητας και ανθεκτικότητας που παρέχουν σε επικαλύψεις δαπέδων ειδικών χρήσεων.

#### 6.6.2.1.5 ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΕΣ

Οι πολουρεθάνες είναι πολυμερή που προκύπτουν από αντιδράσεις ισοκυανιδίων με πολυόλες μέσω ουρεθανικών δεσμών -NHCO- ([Σχήμα 6.6.2.1.5](#)). Δύο τύποι ισοκυανικών χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολουρεθανικών επιστρωμάτων που τους δίνουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Αλειφατικά ισοκυανίδια με ευρύτερα χρησιμοποιούμενα το 4,4' δισοκυανικό διφενυλμεθάνιο (MDI) και το δισοκυανικό τολουόλιο(ιϋί) και αρωματικά ισοκυανίδια όπως το υδρογονωμένο MDI (HDMI) και το δισοκυανικό εξαμεθυλένιο(HDI). Τα αλειφατικά ισοκυανίδια αν και είναι ακριβότερα χρησιμοποιούνται στα πολουρεθανικά επιστρώματα που απαιτείται εξαιρετική αντίσταση στον ήλιο και αποφυγή δισχρωματιών.[97]



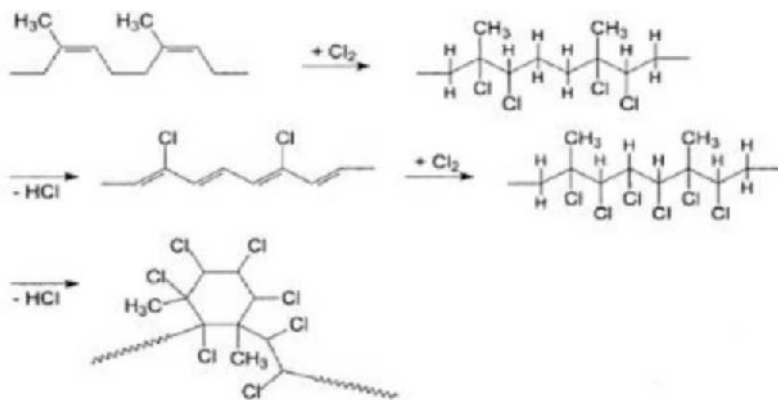
**Σχήμα 6.6.2.1.5 :** Αντίδραση σχηματισμού πολυουρεθάνης, (β) μόριο πολυουρεθάνης

#### 6.6.2.1.6 ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΟ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ

Το χλωριωμένο καουτσούκ αρχικά παρασκευαζόταν από το φυσικό καουτσούκ με θερμική ή χημική διάσπαση των διπλών δεσμών και στη συνέχεια με διαδικασίες χλωρίωσης. Σήμερα παρασκευάζεται από συνθετικό καουτσούκ και η χλωρίωση γίνεται με την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας. Έτσι το χλώριο αρχικά δεσμεύεται στους διπλούς δεσμούς και σχηματίζονται νέοι διπλοί δεσμοί με την απομάκρυνση του υδροχλωρίου που σχηματίζεται ([Σχήμα 6.6.2.1.6](#)). Τα συστήματα επικαλύψεων που περιέχουν χλωριωμένο καουτσούκ έχουν ταχύτερους χρόνους.

στεγνώματος και σχηματίζουν ανθεκτικά και στιλπνά φιλμ με υψηλή στεγανότητα και ταχύτερη επανάληψη εφαρμογών. Έχουν μεγάλη αντίσταση στα πιο πολλά χημικά, οξέα αλκάλια, άλατα, έλαια, ανθεκτικότητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες και δεν είναι εύφλεκτα. Χρησιμοποιούνται στις πισίνες, στη ναυτιλιακή βιομηχανία, σε δεξαμενές, γέφυρες και οδοστρώματα κ.α.

Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η υποβάθμιση και ευθραυστότητα στις υψηλές θερμοκρασίες και η υποβολή αμμοβολής της επιφάνειας επικάλυψης.



**Σχήμα 6.6.2.1.6 :** Παρασκευή χλωριωμένου καουτσούκ

Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά και καλή διαλυτότητα στους περισσότερους διαλύτες. Το είδος και το ποσό του διαλύτη που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της διαδικασίας εφαρμογής που χρησιμοποιείται.

Οι οδηγίες για τον περιορισμό των πτητικών ενώσεων προκάλεσαν μείωση στις πωλήσεις χλωριωμένου καουτσούκ με επιπλέον μείωση στα επόμενα έτη [55,63,69].

#### 6.6.2.1.7 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

Οι πολυεστέρες αναπτύχθηκαν στο τέλος της δεκαετίας του 1940 και δημιουργούνται με αντιδράσεις συμπύκνωσης ανάμεσα στην αιθυλενογλυκόλη και το τereφθαλικό οξύ. Η ομάδα του εστέρα στην πολυεστερική αλυσίδα είναι πολική με το οξυγόνο του καρβονυλίου να είναι ελαφρώς θετικά ενώ του άνθρακα να είναι ελαφρώς αρνητικά φορτισμένο. Το θετικό και αρνητικό φορτίο των διαφορετικών εστερικών ομάδων έχει σαν αποτέλεσμα την γεινίαση τους και έτσι δημιουργείται μια ισχυρή ευθύγραμμη. Οι πολυεστέρες δεν απαιτούν πλαστικοποιητές στη δομή τους.

Οι πολυεστέρες παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στο σκίσιμο και αυτή η ιδιότητα τους χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην παραγωγή φιλμ ταινιών. Από τα μέσα του 1990 οι πολυεστέρες εισήχθησαν και στη βιομηχανία των χρωμάτων όπου αποτελούν βασικές ρητίνες στην παραγωγή μελανιών.

#### 6.6.2.2 ΠΙΓΜΕΝΤΑ (pigments)

Τα πιγμέντα ή χρωστικές ουσίες μέσα στο χρώμα προσφέρουν<sup>226</sup>:

- **Οπτικές λειτουργίες** όπως το να προσδίδουν χρώμα, αδιαφάνεια και στιλπνότητα
- **Προστασία** αναφορικά με την επιφάνεια που προστατεύεται κάτω από το χρώμα αλλά και στο ίδιο το χρώμα και συγκεκριμένα στην ρητίνη η οποία είναι ευπαθής στην UV ακτινοβολία.
- **Ενίσχυση** εφόσον βοηθούν το συνδετικό υλικό να κολλήσει στην επιφάνεια.

Οι χρωστικές ουσίες απαρτίζονται από μικροσκοπικά στερεά σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 1μm σε διάμετρο και κατά συνέπεια μπορούν να αντανακλούν το φως.

Για να είναι ένα πιγμέντο αποτελεσματικό θα πρέπει να είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένο μέσα στο διαλύτη και σε επαφή με αυτόν. Γύρω από τα σωματίδια της χρωστικής ουσίας υπάρχει ένα στρώμα αέρα ή υγρασίας (σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να είναι και κάποιο αέριο) και για έρθει σε επαφή το πιγμέντο με το διαλύτη θα πρέπει αυτό το στρώμα να μετατοπιστεί, διεργασία η οποία είναι γνωστή με τον όρο «διαβροχή». Αν η διαβροχή του πιγμέντου δεν γίνει σωστά τότε μπορεί να παρουσιαστούν ραβδώσεις στην τελική επιφάνεια του χρώματος και έτσι πρέπει να γίνει σωστή επιλογή διαλυτών και πιγμένων κατά την παραγωγή των χρωμάτων.

Πολλά φυσικά αλλά και συνθετικά υλικά χρησιμοποιούνται σήμερα σαν πιγμέντα στη βιομηχανία των χρωμάτων καλύπτοντας όλες τις πιθανές αποχρώσεις αλλά και την τελική όψη του φινιρίσματος. Συνήθως τα πιγμέντα αυτά κατηγοριοποιούνται σε οργανικά (**Πίνακας 6.6.2.2.1**) και ανόργανα (**Πίνακας 6.6.2.2.2**). Υπάρχουν και τα διεσπαρμένα πιγμέντα που μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά αλλά αντί να είναι μόνα τους σε μορφή σκόνης είναι διεσπαρμένα μέσα σε ένα άλλο υλικό.

Τα οργανικά πιγμέντα, προτιμώνται γιατί:

- Είναι πιο φωτεινά
- Είναι πιο ισχυρά (αν και αυτό ποικίλει σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των οργανικών χρωστικών ουσιών)
- Είναι περισσότερο διαφανή (δεν αποτελεί πάντα πλεονέκτημα)

Επιπλέον τα οργανικά πιγμέντα έχουν μεγαλύτερη αντοχή χρωματισμού (δηλαδή απαιτείται μικρότερη ποσότητά τους για την επίτευξη χρώματος ίδιας ισχύς με κάποιο ανόργανο πιγμέντο) και μεγαλύτερη στιλπνότητα.

Τα ανόργανα πιγμέντα χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως καθώς δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της μετανάστευσης, είναι σταθερά σε θερμοκρασία και φως και είναι και πολύ πιο οικονομικά από τα οργανικά πιγμέντα. Χρησιμοποιούνται επίσης και για την παρασκευή ειδικών κατηγοριών

πιγμέντων (αντιδιαβρωτικά) καθώς και για την κατασκευή πιγμέντων λευκού και μαύρου χρώματος καθώς είναι αδύνατον να δημιουργούν καθαρές λευκές και μαύρες αποχρώσεις με την χρήση οργανικών πιγμέντων.

Παράδειγμα λευκού πιγμέντου είναι το διοξείδιο του τιτανίου το οποίο αναμφισβήτητα αποτελεί τη σημαντικότερη χρωστική αυτή τη στιγμή διεθνώς. Παρουσιάζει την μεγαλύτερη αδιαφάνεια και ισχύ χρωματισμού και σε συνδυασμό με την καθαρή λευκή του απόχρωση και το λεπτό μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αδιαφανοποιητής σε χρώματα υψηλής καλυπτικότητας και μειωμένης περιεκτικότητας σε πιγμένο. Κατά συνέπεια κατασκευάζονται χρώματα με υψηλή ελαστικότητα και αυξημένη ανθεκτικότητα.

Χρησιμοποιείται είτε η συγκέντρωση όγκου του πιγμέντου (PVC) είτε η αναλογία πιγμέντου-συνδετικού (P:B). Το PVC είναι ο λόγος του όγκου του πιγμέντου προς τον ολικό όγκο των μη πτητικών συστατικών μιας επικάλυψης. Είναι μάλλον ο σημαντικότερος παράγοντας συνταγολόγησης που πρέπει να ληφθεί υπ' όψη όταν επιλέγονται αντιδιαβρωτικά πιγμένα και ιδιαίτερα όταν απαιτούνται δύο ή περισσότεροι αναστολείς για μία δεδομένη εφαρμογή. Υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο (ή ένα εύρος τιμών του PVC) που αντιστοιχεί στην βέλτιστη συμπεριφορά του πιγμέντου. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην πιο πυκνή διάταξη των μορίων του πιγμέντου λαμβανομένου υπόψη του επιπέδου διασποράς του συστήματος. Είναι δύσκολος ο υπολογισμός του αλλά πολύ σημαντικός για χρώματα που πρέπει να συνδυάζουν άριστη συμπεριφορά και ανθεκτικότητα.

### 6.6.2.3 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν η ουσία αυτή είναι υψηλού ιξώδους και έτσι επιτρέπουν την εφαρμογή του χρώματος σε υγρή κατάσταση. Συγχρόνως βοηθούν στη δημιουργία του υμένα του επιστρώματος με την εξάτμισή τους. Τα περισσότερα οργανικά επιστρώματα περιλαμβάνουν μίγμα διαλυτών αντί μόνο ενός διαλύτη. Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει το ιξώδες, τις ρεολογικές ιδιότητες, την ταχύτητα ξήρανσης και την σπλινότητα του επιστρώματος. Δεν υπάρχει ένας ιδανικός διαλύτης για όλα τα οργανικά επιστρώματα αλλά και για κάθε σύστημα ο ιδανικός διαλύτης είναι διαφορετικός. Κακή επιλογή διαλύτη οδηγεί σε μειωμένη πρόσφυση και σε προβληματική σκλήρυνση. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6.2.3. Η ακετόνη είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο μόνος του ή σε συνδυασμό με αλκοόλες (ισοβουτυλική αλκοόλη),

αρωματικούς υδρογονάνθρακες( τουλουόλιο, ξυλόλιο) ή εστέρες (ν-βουτυλεστέρας).

Χημική Ομάδα	Παράδειγμα
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Νάφθα
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Τολουόλιο, Ξυλόλιο
Κετόνες	Ακετόνη, Μεθυλ-αιθυλ-κετόνη, μεθυλ-Ισοβουτυλοκετόνη
Εστέρες	Αιθυλεστέρας, Οξικός αμυλεστέρας
Αλκοόλες	Μεθανόλη, Προπανόλη, Ισοπροπανόλη, Κυκλοεξανόλη
Νερό	

**Πίνακας 6.6.2.3:** Περισσότερο συχνοί διαλύτες για την παραγωγή χρωμάτων

Συνήθως στο διαλυτικό προστίθεται αραιωτικό (thinners), όπως το νέφτι και η κηροζίνη για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου-χρώματος ώστε να προκύψουν συνθήκες καλύτερης εξάπλωσης του χρώματος. Τα αραιωτικά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και να είναι περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη και η διαφορά τους είναι ότι τα διαλυτικά είναι τα καθεαυτό διαλυτικά των ρητινών ενώ τα αραιωτικά δεν είναι διαλύτες αλλά προστίθενται στο διαλυτικό ώστε να ρίξουν το κόστος. Ο διαλύτης μαζί με το αραιωτικό επιτυγχάνουν ικανοποιητικό βαθμό διασποράς των χρωστικών, πληρωτικών και άλλων μέσων στο συνδετικό υλικό. [96] Συνεπώς επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός κατεργασιμότητας (brushability) κατά την εφαρμογή του υγρού χρώματος και ελέγχονται αποτελεσματικά οι διαδικασίες ξήρανσης και θερμοσκλήρυνσης του χρώματος.

Σήμερα μεγάλο μέρος των οργανικών επικαλύψεων αποτελούνται από συστήματα υψηλής συγκέντρωσης στερεών και συνήθως επιλέγονται συστήματα που περιέχουν περισσότερο από 0,454kg πολυμερούς ανά 0,454kg διαλύτη



#### 6.6.2.4 ΠΛΗΡΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Οι πληρωτικές ουσίες είναι φθηνές σκόνες που χρησιμοποιούνται για την ελάττωση του συνολικού κόστους παραγωγής του χρώματος συνεισφέροντας ταυτόχρονα στην σταθερότητά του κατά την αποθήκευση του, στον έλεγχο ροής, στην μείωση της υδατοπερατότητας και στις μηχανικές του αντοχές.

#### 6.6.2.5 ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα πρόσθετα είναι βοηθητικές ουσίες, οι οποίες προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα, έτσι ώστε να δώσουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες στο επίστρωμα. Χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη σταθερότητα των οργανικών επιστρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμέντων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο οργανικό επίστρωμα, να εξασφαλίσουν και να βελτιώσουν την πρόσφυση και την συνοχή μετά [2] την εφαρμογή του οργανικού επιστρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση των οργανικών επιστρωμάτων. Στην περίπτωση των υδατικών χρωμάτων και των χρωμάτων υψηλών στερεών η επίδραση αυτή είναι μεγαλύτερη παρά στα κλασσικά χρώματα. Ο λόγος είναι ότι σε αυτά τα είδη χρωμάτων, τα πρόσθετα συχνά παίζουν ένα ρόλο διορθωτικό και βοηθούν να γίνει [95]δυνατή η επίτευξη των ιδιοτήτων αυτών [83]. Διακρίνονται σε:

- > **Ξηραντικά πρόσθετα:** Ρυθμίζουν το χρόνο στερεοποίησης μετά την εφαρμογή. Συνήθως είναι οργανικά άλατα κοβαλτίου, μαγγανίου ή μολύβδου.
- > **Αντιοξειδωτικά πρόσθετα :** Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων φύλαξης και για να ελαττώσουν την οξείδωση της περισσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.
- > **Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα :** Διευκολύνουν και διατηρούν την διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.
- > **Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης:** Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς τα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη, αποτρέποντας την ανομοιόμορφη κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.

- > **Διαμορφωτές επιστρώματος:** Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης.

### 6.6 .3 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Οι επιφάνειες από εμφανές μπετόν και οι τοιχοποιίες παρουσιάζουν στην πλειοψηφία τους υψηλή αλκαλικότητα με αποτέλεσμα πολύ συνηθισμένα χρώματα μετάλλων να κρίνονται ακατάλληλα για εφαρμογή. Παράδειγμα αποτελούν τα αλκυδικά χρώματα όπου η εστερική τους δομή υφίσταται εύκολα σαπωνοποίηση από την βασική επιφάνεια. Κάτω όμως από ορισμένες προϋποθέσεις (κατάλληλο αστάρωμα, στοκάρισμα) μπορεί να εφαρμοσθεί και αλκυδικό χρώμα σε τοίχο. Γενικά, τα χρώματα που εφαρμόζονται σε σκυρόδεμα χωρίζονται στα χρώματα υδατικών [2] διασπορών που είναι συνήθως συμβατικών εφαρμογών και στα χρώματα που περιέχουν οργανικούς διαλύτες και προορίζονται για κατασκευές που εκτίθενται σε πιο επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον.

#### 6.6.3.1 ΧΡΩΜΑΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

Στην κατηγορία των χρωμάτων υδατικής διασπορά ο φορέας είναι διεσπαρμένος μέσα σε μια υδατική φάση και κατά την ξήρανση, όσο εξατμίζεται το νερό, τα σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους ώπου κάποια στιγμή συντήκονται (coalescence), σχηματίζοντας τον υμένα του χρώματος .

##### 6.6.3.1.1 ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Τα πιο γνωστά χρώματα υδατικής διασποράς είναι τα **"πλαστικά"** και τα **"ακρυλικά"** χρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε συμβατικές εφαρμογές σε σκυρόδεμα και σε τοιχοποιία. Παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως καλές αντοχές στις εξωτερικές συνθήκες, στο νερό, στο πλύσιμο, στην τριβή, στον ήλιο κ.α. **(Πίνακας 6.6.3.1.1)**.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Απουσία οσμής και κινδύνου για την υγεία	Αργή εξάτμιση σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλή σχετική υγρασία.
Χωρίς κίνδυνο ανάφλεξης ή εκρήξεων	Σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζουν

	μειωμένη αντοχή στο νερό
Ελάχιστη εκπομπή οργανικών διαλυτών στην ατμόσφαιρα	Ψήξη χρώματος κάτω από τους 0°C.

**Πίνακας 6.6.3.1.1:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδατικών διασπορών

- **Πλαστικά Χρώματα**

Το βασικό πολυμερές αυτής της κατηγορίας είναι ο οξικός εστέρας της βινυλικής αλκοόλης (polyvinyl acetate, PVA) αλλά σήμερα τα ομοπολυμερή του δεν χρησιμοποιούνται σχεδόν καθόλου στα χρώματα αλλά σχεδόν αποκλειστικά σε κόλλες, αστάρια τοίχων και σε υδροχρώματα. Για την παραγωγή χρωμάτων χρησιμοποιούνται κυρίως συμπολυμερή PVA με versatic acid (vinyl ester of versatic acid, Veo-Va) και συμπολυμερή PVA με ακρυλικές ρητίνες. Χρησιμοποιούνται κυρίως για οικοδομικά χρώματα τοίχων εσωτερικής χρήσης.

- **Ακρυλικά Χρώματα**

Χρησιμοποιούνται κυρίως για εξωτερικές εφαρμογές σε τοίχους οικοδομών. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατηγορία αυτή είναι καθαρά ακρυλικά πολυμερή και συμπολυμερή στυρενίου- ακρυλικών.

Τα ακρυλικά γαλακτώματα εφαρμόζονται :

α) **σε αρχιτεκτονικές επικαλύψεις** (architectural coatings): τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η μειωμένη οσμή, η καλύτερη ποιότητα του αέρα, η ασφάλεια σε αντίθεση με τις λαδομπογιές. Επίσης μπορούν να εφαρμοστούν με καλά αποτελέσματα ακόμα και σε μέτριας ποιότητας υποστρώματα. Τέλος, όσον αφορά στη μακροχρόνια απόδοση και προστασία, σε πολλές εφαρμογές υπερτερούν έναντι των λαδομπογιών. Ειδικότερα για κατασκευές που εκτίθενται σε έντονες καιρικές συνθήκες, έχουν εξαιρετική απόδοση καθώς δεν απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση.

β) επικαλύψεις συντήρησης χρησιμοποιούνται κυρίως για προστασία από την διάβρωση μεταλλικών επιφανειών όπως γέφυρες, δεξαμενές αποθήκευσης και άλλες βιομηχανικές κατασκευές που εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Τα ακρυλικά γαλακτώματα, σε αντίθεση με τα ακρυλικά χρώματα, δεν συνεχίζουν να σκληραίνουν μετά την ξήρανση του φιλμ (υμένα) του χρώματος και παραμένουν [95] εύκαμπτα ώστε να διαστέλλονται και να συστέλλονται ταυτόχρονα με το υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο προστατεύεται πιο αποτελεσματικά το μέταλλο.

Τα καθαρά ακρυλικά γαλακτώματα έχουν και αρκετές άλλες χρήσεις εκτός από χρώματα για τοίχους. Μάλιστα οι χρήσεις τους διευρύνονται όλο και περισσότερο επειδή είναι αρκετά φιλικά προς το περιβάλλον.

Τα χρώματα αυτά διατίθενται σε γυαλιστερά και ημίστλιπνα και εφαρμόζονται σε ποικιλία από υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένου του χάλυβα, γαλβανισμένων μετάλλων, αλουμινίου, σκυροδέματος, ξύλου. Ένα υδατικό ακρυλικό αστάρι στεγνώνει γρήγορα, επαναβάφεται σε μικρό χρονικό διάστημα και προσφέρει καλή πρόσφυση σε αμμοβολισμένο χάλυβα, γαλβανισμένη λαμαρίνα ή αλουμίνιο.

Ένα ακρυλικό επανόχρωμα εμφανίζει καλή διατήρηση στιλπνότητας, αντοχή στις καιρικές συνθήκες και στην υπεριώδη ακτινοβολία, χωρίς να κιτρινίζει. Στεγνώνει γρήγορα και εφαρμόζεται μέχρι και τους 5° C. Μπορεί να εφαρμοστεί και πάνω σε πολλά χρώματα διαλύτη, σχηματίζοντας υβριδικά συστήματα. Τα ημίστλιπνα επανοχρώματα εφαρμόζονται σε πάχος έως και 80 μικρά, και εμφανίζουν εξίσου καλές ιδιότητες με τα γυαλιστερά, ενώ έχουν και καλύτερη αντοχή στο νερό. Επιπλέον, τα ακρυλικά έχουν καλή αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία, στεγνώνουν γρήγορα, και δεν κιτρινίζουν, ούτε σαπωνοποιούνται.

#### 6.6.3.1.2 ΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΠΡΟΙΟΝΤΑ NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Ο όρος "νανοτεχνολογία" χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους 1- 100nm και αποτελεί σήμερα την αιχμή της τεχνολογίας έχοντας εφαρμοστεί σε όλους σχεδόν τους τομείς της επιστήμης.

Τα νανοσωματίδια επιδεικνύουν μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες, όπως:

- > Το μέγεθός τους είναι μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φάσματος
- > Δυνάμεις όπως Van der Waals, ηλεκτρική αντίσταση και μαγνητικές δυνάμεις παίζουν κυρίαρχο ρόλο σε σχέση με τις βαρυτικές και τις δυνάμεις αδράνειας.
- > Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι η πολύ υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου (**Σχήμα 4.11**). Σαν αποτέλεσμα δημιουργούνται μεγάλα επιφανειακά άτομα και οι ιδιότητές τους κυριαρχούν στην τελική συμπαγή δομή.
- > Τα νανοσωματίδια βελτιώνουν πολλές ιδιότητες των τελικών σωμάτων όπως χημικές και θερμικές ιδιότητες, μειώνουν το βάρος της τελικής δομής καθώς και την αδιαφάνεια.

Όσον αφορά τη βιομηχανία των χρωμάτων για εφαρμογές στο οπλισμένο σκυρόδεμα έχουν γίνει αλλεπάλληλες προσπάθειες ώστε να βρεθεί ένα χρώμα -μια σύνθεση- η οποία θα καλύπτει όλες τις

απαιτήσεις μιας προστατευτικής επικάλυψης. Από τις μέχρι τώρα εφαρμογές των συμβατικών χρωμάτων φαίνεται ότι μπορεί να γίνει επιλογή κάποιων ιδιοτήτων, π.χ. ένα χρώμα να έχει καλή αντίσταση σε χημικά αλλά η αντίσταση του σε καιρικές συνθήκες να είναι φτωχή. Η νανοτεχνολογία υπόσχεται να καλύψει αυτό το κενό προσφέροντας χρώματα με πολλαπλές ιδιότητες.

Τα "νανοχρώματα" είναι υλικά τα οποία παράγονται μέσω συρρίκνωσης σε μοριακό επίπεδο με σκοπό την δημιουργία μιας πολύ πυκνής δομής. Έχουν αναπτυχθεί επιτυχώς χρώματα νανοτεχνολογίας για επικάλυψη και προστασία μεταλλικών επιφανειών όπως αλουμινίου ή μαγνησίου, [90,65]ή γαλβανισμένου χάλυβα με προσθήκη αναστολέων διάβρωσης. Η προσθήκη νανοσωματιδίων στα χρώματα μπορεί να αναβαθμίσει τις ιδιότητες της επικάλυψης επιτρέποντας της να λειτουργεί σαν μια πολλαπλή επίστρωση συνδυάζοντας πολλές ιδιότητες οι οποίες δεν θα ήταν δυνατόν να επιτευχθούν με παραδοσιακά συστήματα, χωρίς το κόστος να είναι απαγορευτικό. Έτσι παράγονται επικαλύψεις οι οποίες είναι ταυτόχρονα πολύς υψηλής αντίστασης στην τριβή και ταυτόχρονα ανθεκτικές στην απορρόφηση υγρασίας και αυτό-καθαριζόμενες. Η αποτελεσματικότητά τους ενισχύεται

Οι βασικές ιδιότητες των επικαλύψεων νανοτεχνολογίας είναι:

- Καλύτερη εμφάνιση της επιφάνειας
- Καλή χημική αντίσταση
- Μειωμένη διαπερατότητα διαβρωτικών ουσιών και κατά συνέπεια μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση.
- Οπτική διαύγεια
- Αύξηση μοριακής και θερμικής σταθερότητας
- Αντιολισθητικές ιδιότητες και αντίσταση κατά του θαμβώματος
- Καλύτερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Καλύτερη διατήρηση στιλπνότητας και άλλων μηχανικών ιδιοτήτων
- Μη αντανακλαστική επιφάνεια
- Χωρίς χρωμικά και μόλυβδο
- Καλή πρόσφυση σε πολλά είδη υποστρωμάτων
- Αντιμικροβιακές, αντιμολυσματικές ιδιότητες
- Καλή αντίσταση στην UV ακτινοβολία
- Ικανότητα αυτοϊασης και αυτοκαθαρισμού

Στα μειονεκτήματα των νανοχρωμάτων περιλαμβάνονται:

- Το ενδεχόμενο της συσσώρευσης των σωματιδίων κατά τη διαδικασία της διασποράς λόγω μεγάλης επιφανειακής ενέργειας
- Υπάρχει περίπτωση τα νανοσωματίδια των πιγμέντων να χάσουν το χρώμα τους λόγω πολύ μικρού μεγέθους και έτσι να χαθεί η αδιαφάνεια
- Απαιτείται πολύ σταθερό μητρικό υλικό για την αναστολή της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων  $TiO_2$
- Ενδέχεται να προκύψουν προβλήματα σκλήρυνσης
- Παρατεταμένη χρήση των νανοσωματιδίων ενδεχομένως να προκαλέσει νέα περιβαλλοντολογικά προβλήματα όπως καινούρια τοξικά υλικά αλλά και να έχει επιπτώσεις στην υγεία εφόσον τα εξαιρετικά μικρά νανοσωματίδια μπορεί να δράσουν σαν καταλύτες στις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο ανθρώπινο σώμα.

#### 6.6.3.2 ΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στις επιφάνειες σκυροδέματος χρησιμοποιούνται επίσης και χρώματα με οργανικούς διαλύτες, όπως ακρυλικά, βινυλικά, χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ, εποξειδικά, χρώματα πολυουρεθάνης κ.ά.

##### – *Ακρυλικά χρώματα διαλύτου*

Είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε πέτρες, τσιμέντο, σκυρόδεμα και άλλες επιφάνειες τοίχων. Υπάρχουν στην αγορά συνήθως με το όνομα «μπετοχρώματα» ή και «τσιμεντοχρώματα». Είναι ανθεκτικά στις καιρικές συνθήκες, στο νερό της βροχής και στην αλκαλικότητα του τσιμέντου. Τα ακρυλικά τσιμεντοχρώματα στους τοίχους έχουν το πλεονέκτημα ότι ενώ δεν επιτρέπουν στο νερό της βροχής να περάσει δια μέσου του υμένα στον τοίχο, είναι διαπερατά από τους υδρατμούς και έτσι επιτρέπουν στον τοίχο να «αναπνέει».

##### – *Χλωριωμένου καουτσούκ*

Χρησιμοποιούνται ευρέως ως βιομηχανικά χρώματα για χημικές μονάδες, διυλιστήρια, δεξαμενές και γέφυρες και έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα βινυλικά, όπως ισχυρή σφράγιση (barrier) χημικές αντοχές, εξωτερική αντοχή και καλή αντοχή στην τριβή και την πρόσκρουση.

Όπως όλα τα χρώματα φυσικής ξήρανσης, είναι δυνατό να επαναδιαλυτοποιηθούν. Αυτό έχει ως πλεονέκτημα την ευελιξία στην επαναβαφή, με μειονέκτημα την έλλειψη αντοχής στους περισσότερους διαλύτες. Το φιλμ μπορεί να καταστραφεί με την επαφή του με κάποιο διαλύτη, ενώ υπάρχει πάντα και το ενδεχόμενο της παγίδευσης του διαλύτη μέσα στη στρώση του χρώματος. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα κατά την επαναβαφή ενός συστήματος χλωριωμένου καουτσούκ σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα καουτσουκικά συστήματα έχουν πολύ καλή αντοχή στο νερό, ενώ είναι αρκετά ανθεκτικά στα οξέα, τα αλκάλια, και τα περισσότερα διαβρωτικά χημικά. Εντούτοις, η αντοχή τους σε φυτικά και ζωικά έλαια είναι περιορισμένη. Λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των ρητινών τους απαιτούν μεγάλες ποσότητες ισχυρών διαλυτών για να διατηρούν το χρώμα στην υγρή φάση κατά την εφαρμογή. Δεν αντέχουν σε μακροχρόνια έκθεση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 70 °C, αφού προκαλείται χημική αποσύνθεση του χρώματος, με δημιουργία υδροχλωρικού οξέος ως κύριο παραπροϊόν της αντίδρασης. Χρησιμοποιούνται με επιτυχία για πισίνες. Το πλεονέκτημα τους έναντι των εποξειδικών/ πολυουρεθανικών συστημάτων είναι ότι συντηρούνται (επαναβάφονται) πολύ ευκολότερα.

#### **- Εποξειδικά**

Ανάλογα με τους διάφορους τύπους εποξειδικών, οι χρήσεις τους είναι διαφορετικές παρουσιάζοντας όμως κάποια κοινά πλεονεκτήματα ([Πίνακας 6.6.3.2](#)).

#### **- Καθαρά εποξειδικά**

Χημικές δεξαμενές, δεξαμενές πόσιμου νερού, σύστημα γενικής βιομηχανικής χρήσης. Επίσης τα καθαρά εποξειδικά χρώματα χρησιμοποιούνται συχνά ως αστάρια σε συστήματα με τελικά χρώματα πολυουρεθάνης.

#### **- Εποξυ-φαινολικά**

Χημικές δεξαμενές, με καλύτερες ιδιότητες από τα καθαρά εποξειδικά. Έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε ορισμένα χημικά καθώς και στην θερμοκρασία έναντι των καθαρών εποξειδικών.

#### **-Εποξειδικά λιϋανϋρακόπισσας**

Δεξαμενές, τοιχία πρανών.

#### **- Εποξειδικές μαστίχες**

Πολλές εφαρμογές σε βιομηχανία και κατασκευές. Κατάλληλα για χρήση πάνω και κάτω από την επιφάνεια του νερού. Απαραίτητη η χρήση επανοχρώματος για έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Καλή διείδυση και πρόσφυση στις περισσότερες επιφάνειες.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ
Καλή αντοχή στο νερό	Χαμηλή αντοχή σε υπεριώδη ακτινοβολία, εμφανίζουν κιμωλίαση στο φως του ήλιου
Καλή πρόσφυση στην επιφάνεια	Εφαρμογή και αντίδραση εξαρτώνται από την θερμοκρασία περιβάλλοντος- κανονικά συστήματα απαιτούν θερμοκρασίες άνω των 10°C, συστήματα για χειμερινές συνθήκες μέχρι -5 °C
Χημικές αντοχές	Δυσκολία στην επαναβαφή μετά την αντίδραση
Αντοχή σε αλκάλια	Συστήματα δύο συστατικών, απαιτούν καλή ανάμιξη και πιθανόν να παρουσιάζουν υψηλές απώλειες
Εξαιρετική αντοχή σε μηχανική καταπόνηση	Μέτρια αντοχή στα οξέα
Μεγάλη διάρκεια ζωής	Προκαλούν αλλεργίες
Ορισμένα συστήματα είναι εγκεκριμένα για επαφή με τρόφιμα και πόσιμο νερό	Απαιτούν εξειδικευμένη γνώση για σωστή εφαρμογή.
Δυνατότητα για υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και χαμηλή σε πτητικά	

### ***Πολυουρεκανικά***

**-Πολυουρεθάνης 2 συστατικών.** Έχουν εξαιρετική[2] αντοχή στις καιρικές συνθήκες, το νερό, τα χημικά. Μεγάλη στιλπνότητα (εκτός από τα ματ και τα σατινέ) και σκληρότητα. Μειονεκτήματα τους είναι το σχετικά υψηλό κόστος και οι ισχυροί οργανικοί διαλύτες. Όμως τελευταία έχουν αναπτυχθεί χρώματα και βερνίκια πολυουρεθάνης 2 συστατικών με νερό αντί διαλύτη, σε καλές σχετικά ποιότητες. Έτσι το ένα σοβαρό μειονέκτημα δεν υφίσταται πλέον.

**-Πολυουρεθάνης 1 συστατικού** (καθαρή πολυουρεθάνη σε αντίθεση με τα τροποποιημένα αλκυδικά). Ξηραίνονται με την υγρασία της ατμόσφαιρας. Έχουν πολύ μεγάλη αντοχή, γυαλάδα, σκληρότητα. Μειονέκτημα το υψηλό κόστος, οι ισχυροί οργανικοί διαλύτες και ο κίνδυνος πολυμερισμού μέσα στο κουτί πριν την χρήση.

Τα συστήματα δύο συστατικών έχουν πλήθος εφαρμογών, για υψηλές επιδόσεις σε μέταλλο, σκυρόδεμα, ξύλο και πλαστικό. Τα πολυουρεθανικά χρησιμοποιούνται κυρίως ως επανοχρώματα σε εποξειδικά συστήματα βαφής. Εμφανίζουν εξαιρετική διατήρηση στιλπνότητας και χρώματος



σε εξωτερικές συνθήκες. Επιπλέον, είναι ανθεκτικά σε χημικά και διαλύτες. Ως χημικά αντιδρώντα χρώματα, ο χρόνος αντίδρασής τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία, η οποία συνήθως οφείλει να είναι πάνω από 0° C.

### ***Πολυεστερικά***

Τα πολυεστερικά χρώματα είναι γρήγορης αντίδρασης, μεγάλου πάχους χρώματα, τα οποία ενισχύονται με νιφάδες γυαλιού. Προσδίδουν μακροχρόνια προστασία σε μεταλλικές κατασκευές γενικά, ειδικότερα σε αντικείμενα που υφίστανται μακροχρόνια υψηλές μηχανικές καταπονήσεις. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κατασκευές σκυροδέματος. Είναι γνωστά για την αντοχή τους σε διαλύτες, χημικά, νερό και διάβρωση.

Συνήθως είναι συστήματα δύο συστατικών και εφαρμόζονται σε κανονικές θερμοκρασίες. Έχουν σχετικά μικρό χρόνο ζωής δοχείου και πρέπει να εφαρμόζονται από ειδικά πιστόλια. Συνήθως αντιδρούν εντός δύο ωρών από την εφαρμογή και μπορούν να εφαρμοστούν σε πάχη 600-1500 μικρών ανά στρώση. Παρουσιάζουν άριστη αντοχή στο νερό και την υγρασία, και προτιμώνται για εφαρμογές όπου υπάρχει έκθεση σε γλυκό ή θαλασσινό νερό. Επίσης έχουν καλή χημική αντοχή σε αργό πετρέλαιο, λιπαντικά λάδια, διαλύματα αλάτων, καθώς και σε πολλά οξέα και διαλύτες. Εντούτοις, έχουν περιορισμένη αντοχή σε αλκαλικό περιβάλλον.

Λόγω του υψηλού πάχους εφαρμογής των συστημάτων αυτών, είναι βασική η σωστή προεργασία της επιφάνειας. Τόσο οι επιφάνειες από χάλυβα, όσο και αυτές από σκυρόδεμα πρέπει να υφίστανται αμμοβολή με ψήγματα (grit blasting). Για χάλυβα, το ελάχιστο είναι Sa211 . Σε επιφάνειες σκυροδέματος, πρέπει να εφαρμόζεται ένα σφραγιστικό βινυλικού εστέρα προκειμένου να εξασφαλίζεται η καλή πρόσφυση για το πολυεστερικό χρώμα.

### ***Βινυλικού εστέρα***

Τα χρώματα βινυλικού εστέρα είναι γνωστά για την καλή τους αντοχή σε διαλύτες και χημικά. Δίνουν λύσεις, ιδιαίτερα σε προστασία εσωτερικού δεξαμενών. Είναι αποτελεσματικά σε προστασία από μια σειρά από χημικά, συμπεριλαμβανομένης της αμόλυβδης βενζίνης. Γενικά έχουν καλύτερες χημικές αντοχές από τα πολυεστερικά χρώματα. Έχουν καλύτερη αντοχή σε διαλύτες, πολύ καλύτερη αντοχή σε αλκαλικό περιβάλλον, και ελαφρώς καλύτερη αντοχή σε οξέα. Η αντοχή τους σε θερμοκρασία είναι επίσης μεγαλύτερη.[2]

#### 6.6.4 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το μεγαλύτερο πρόβλημα αναφορικά με τη ρύπανση του περιβάλλοντος στις βιομηχανίες χρωμάτων είναι οι οργανικοί διαλύτες οι οποίοι από πλευράς υγιεινής όταν έρθουν σε επαφή με το δέρμα διαλύουν το λίπος που ευρίσκεται στην επιφάνειά του και μπορούν να προκαλέσουν δερματίτιδες. Η εισπνοή ορισμένων διαλυτών επίσης μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα.

Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα με τους διαλύτες είναι η συμμετοχή τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση και ιδιαίτερα στην φωτοχημική ρύπανση. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε αφορμή για τη θέσπιση νέων κανονισμών. Για την ΕΕ εκδόθηκε η οδηγία 42/2004/EC με την οποία επιβάλλεται η παραγωγή χρωμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs).

Τα VOCs είναι πτητικά οργανικά συστατικά με αρκετά υψηλή τάση ατμών (vapor pressure) υπό κανονικές συνθήκες, ώστε να εξατμίζονται και να εισέρχονται στην ατμόσφαιρα (αλδεύδες, κετόνες και αρκετοί H/C ανήκουν στα VOCs). Οι διαλύτες, σαν VOCs, μπορεί να προκαλέσουν τη δημιουργία όζοντος, γιατί στην τροπόσφαιρα οι εκπομπές VOCs αντιδρούν υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και παρουσία νιτρικών οξέων μετατρέπουν το οξυγόνο σε όζον. Η παγκόσμια οργάνωση Υγείας (World Health Organisation) έχει θέσει ως όριο στην Ευρώπη για το όζον μέσο όρο των μετρήσεων τα 120μg/m<sup>3</sup> για οκτώ ώρες, αλλά πολύ συχνά αναφέρονται υψηλότερες τιμές.

Σύμφωνα με την Γερμανική νομοθεσία οι οργανικοί διαλύτες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (TA Luft<sup>234</sup>). Η κατηγορία I περιλαμβάνει τους πλέον επιβλαβείς διαλύτες. Στην περίπτωση εκπομπών διαλυτών της κατηγορίας αυτής η περιεκτικότητα τους στα αέρια εξαερισμού πρέπει να είναι το ανώτερο 20 mg/m<sup>3</sup> και ακόμη στο ρεύμα εξαερισμού η εκπεμπόμενη ποσότητα πρέπει να είναι το πολύ 0,1 kg/h. Οι διαλύτες της κατηγορίας II έχουν αντιστοίχως όρια τα 150 mg/m<sup>3</sup> και 3 kg/h. Οι διαλύτες της κατηγορίας III έχουν όρια εκπομπής 300 mg/m<sup>3</sup> και 6 kg/h. Ο **Πίνακας 4.6** δίνει την κατάταξη των διαλυτών. Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες στις οργανικές επικαλύψεις οφείλουν να ανήκουν στις κατηγορίες II και III. Στην περίπτωση της χρησιμοποίησης μιγμάτων διαλυτών ισχύουν τα όρια εκπομπών 300 mg/m<sup>3</sup> και 6 Kg/h. Ακόμη πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαλύτες κατά κύριο λόγο είναι υποπροϊόντα πετρελαίου και η τιμή τους είναι επίσης σημαντική. Για τους λόγους αυτούς σήμερα γίνεται προσπάθεια μείωσης της χρήσης των διαλυτών στην βιομηχανία των χρωμάτων.

Για την αντιμετώπιση της νέας πραγματικότητας οι βιομηχανίες χρωμάτων έχουν τις ακόλουθες λύσεις:

- > ανάπτυξη υδατοδιαλυτών ρητινών (ή διασπορών),
- > ανάπτυξη παραγωγής ρητινών με μικρή περιεκτικότητα σε διαλύτες (μέσης ή υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά),
- > ανάπτυξη ρητινών για παραγωγή χρωμάτων σε μορφή σκόνης,
- > χρησιμοποίηση αποδεκτών για το περιβάλλον διαλυτών.

Από τις λύσεις αυτές οι δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ήδη στην βιομηχανία των αυτοκινήτων (ηλεκτροφορητική βαφή), στην επαναβαφή αυτοκινήτων και άλλων μεταλλικών κατασκευών. Η χρησιμοποίηση υδατικών διασπορών στην βαφή οικοδομών έχει σήμερα γενικευτεί και κατακτά όλο και μεγαλύτερο ποσοστό στην αγορά χρωμάτων. Η τρίτη περίπτωση χρησιμοποιείται στην βιομηχανική βαφή μεταλλικών κατασκευών και ιδιαίτερα στην ηλεκτροστατική βαφή του αλουμινίου. Η τελευταία λύση λόγω της υψηλής τιμής των αποδεκτών διαλυτών δεν έχει χρησιμοποιηθεί ακόμη σε μεγάλη έκταση.

#### 6.6.5 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Ένα επίστρωμα το οποίο προορίζεται για επικάλυψη του σκυροδέματος, οπλισμένου ή μη, δέχεται τις επιβλαβείς επιδράσεις του περιβάλλοντος και εκτός από αυτές πρέπει να αντιμετωπίσει:

- την αυξημένη αλκαλικότητα του σκυροδέματος
- την ανταλλαγή της υγρασίας του περιβάλλοντος με το σκυρόδεμα
- την διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος

Γενικά, οι απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να πληροί μία οργανική επικάλυψη προστατευτική του σκυροδέματος είναι να:

- παρεμποδίζει την είσοδο του νερού
- παρεμποδίζει την είσοδο του CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>
- έχει υψηλή διαπερατότητα σε υδρατμούς
- είναι ανθεκτική σε υψηλή αλκαλικότητα και στην παρουσία αλάτων
- έχει υψηλή συνάφεια με το σκυρόδεμα ακόμα και εάν είναι βρεγμένο
- έχει ανθεκτικότητα στην ηλιακή ακτινοβολία
- έχει διεισδυτική ικανότητα στους πόρους του σκυροδέματος

- έχει ελαστικότητα ώστε να ακολουθεί τις παραμορφώσεις της επιφάνειας χωρίς να κάνει ρωγμές

Η ταυτόχρονη εκπλήρωση όλων των παραπάνω απαιτήσεων είναι δύσκολη και κατά συνέπεια δίνεται βαρύτητα σε συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με τις απαιτήσεις της κατασκευής που πρόκειται να προστατευτεί. Επιπλέον ένα χρώμα οφείλει να ικανοποιεί απαιτήσεις που είναι μεταξύ τους αντίθετες και εξουδετερώνονται π.χ. υδρατμοπερατότητα έναντι αδιαβροχοποίησης, πορώδες διαπνοής έναντι δυνατότητας αυτοκαθαρισμού, ελαστικότητα έναντι μηχανικών αντοχών απότριψης<sup>[90]</sup> κ.α. Στην συνέχεια ακολουθεί εκτενής αναφορά στις πιο σημαντικές ιδιότητες των χρωμάτων.

### **Πρόσφυση**

Ανεπαρκής πρόσφυση του χρώματος συνεπάγεται αποκόλληση (ξεφλούδισμα) του υλικού σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα. Αντίθετα υψηλή τιμή πρόσφυσης πέρα από την μακροχρόνια αντοχή συνεπάγεται και ικανότητα του επιχρίσματος να αντεπεξέλθει σε τυχόν αντίξοες συνθήκες που θα εμφανιστούν στην διάρκεια ζωής του χρώματος [90,2](παροδική ύπαρξη υγρασίας στο υπόστρωμα). Η ικανότητα πρόσφυσης σχετίζεται με τη διεισδυτικότητα και συνάφεια που έχει ένα επίχρισμα με την επιφάνεια πάνω στην οποία εφαρμόζεται. Η χρησιμοποίηση ειδικών ασταριών με υψηλή διεισδυτικότητα και συνάφεια [68]με το υπόστρωμα προτείνεται πάντα για την ενδυνάμωση του υποστρώματος και την καλύτερη πρόσφυση του τελικού στρώματος.

Η δοκιμασία με βάση το πρότυπο **ASTM D4541-09e1** εξετάζει την πρόσφυση ενός χρώματος στην επιφάνεια την οποία εφαρμόζεται, μετρώντας την ελάχιστη τάση εφελκυσμού που απαιτείται για να αποκολληθεί ή να σπάσει το εφαρμοσθέν χρώμα. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, ένα επίχρισμα που εξασφαλίζει την καλή μακροχρόνια πρόσφυση πρέπει να έχει μέση τιμή 5 μετρήσεων μεγαλύτερη του 2MPa και καμία μικρότερη του 1,5MPa.

### **Ελαστικότητα**

Χαμηλή ελαστικότητα (υψηλή διάμετρος άξονα κάμψης) έχει σαν συνέπεια τον αυξημένο κίνδυνο δημιουργίας ρηγματώσεων, ιδιαίτερα σε ανάγλυφες επιφάνειες ή σε μεγάλα πάχη εφαρμογής. Αυτό πέρα από το κακό αισθητικό αποτέλεσμα σημαίνει και μείωση της προστασίας λόγω της δυνατότητας εισροής νερού στο υπόστρωμα μέσω των μικρορωγμών του χρώματος.

Το πρότυπο **DIN 53152 (1993-05)** εξετάζει την ελαστικότητα του χρώματος με βάση την ικανότητα κάμψης μεταλλικού δοκιμίου γύρω από ένα κυλινδρικό άξονα συγκεκριμένης διαμέτρου. Τα χρώματα για να εξασφαλίζουν μακροχρόνια αντοχή στις διαφόρου είδους μικρορηγματώσεις πρέπει να έχουν τιμές ελαστικότητας μικρότερες των 4mm κατά DIN 53152.

### ***Αντοχή Πλυσίματος***

Η αντοχή ενός χρώματος, εσωτερικής ή εξωτερικής χρήσης, στον καθαρισμό με πλύση και τριβή είναι ιδιαίτερα σημαντική αφού αυτή είναι μια βασική διεργασία στον κύκλο συντήρησης κάθε χρώματος. Επιπλέον, στην περίπτωση χρώματος εξωτερικής προστασίας αυτό σημαίνει αντοχή σε προσπίπτουσα βροχή ωθούμενη από δυνατό άνεμο.

Το πρότυπο ASTM D4060 – 10 εξετάζει [68] την ικανότητα ενός χρώματος να αντέξει στην μηχανική καταπόνηση που ασκείται κατά το πλύσιμο της επιφάνειας του με σκληρή βούρτσα, χωρίς να αποκαλυφθεί το υπόστρωμα. Ένα χρώμα που αντέχει σε μηχανική καταπόνηση με τριβή, κατά το προαναφερθέν πρότυπο, μεγαλύτερη από 15000 στροφές, προσφέρει το πλεονέκτημα της πλεονόμενης επιφάνειας και της υψηλής αντοχής σε αλλεπάλληλους κύκλους συντήρησης.

### ***Αντοχή Στα Αλκάλια***

Η αντοχή ενός πλαστικού χρώματος στα αλκάλια είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω του γεγονότος ότι οι περισσότερες επιφάνειες στις οποίες εφαρμόζονται (εμφανές μπετόν, σοβάς) παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή αλκαλικότητα. Επιπλέον, τα διάφορα οικιακά καθαριστικά τα οποία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό επιφανειών είναι αλκαλικής βάσης. Το πρότυπο ASTM D1308-02 εξετάζει την αντοχή ενός επιχρίσματος σε αλκαλικό περιβάλλον με βάση την εναπόθεση διαλύματος NaOH στην επιφάνεια του. Ένα πλαστικό χρώμα έχει καλές αντοχές στα αλκάλια όταν μετά την εναπόθεση NaOH 0,5% στην επιφάνεια του για 4 ώρες δεν παρουσιάζει προβλήματα, όπως μαλάκωμα, εμφάνιση φουσκαλών, αποκόλληση και [67] αποχρωματισμό. Βάσει του ΕΛΟΤ 788 στο σημείο προσβολής με το αλκάλια δεν πρέπει να παρατηρείται καμία αλλαγή της απόχρωσης εκτός από μια ελαφρότατη μεταβολή της στιλπνότητας και της ανακλαστικότητας.

### ***Συμπεριφορά Στη Φωτιά***

Ένα πλαστικό χρώμα, το οποίο έχει μικρή αναφλεξιμότητα σαν επίχρισμα και κατά την καύση του εκλύεται μικρό ποσό θερμότητας δε συμβάλλει στην εξάπλωση της φωτιάς. Με αυτόν τον τρόπο συνεισφέρει στην πυροπροστασία του κτιρίου στο οποίο έχει εφαρμοστεί. Το πρότυπο BS 476-10:2009 εξετάζει τη συμπεριφορά ενός επιχρίσματος στη φωτιά με βάση την ταχύτητα εξάπλωσης της φλόγας και της θερμότητας που εκλύεται κατά [68] την καύση του δοκιμίου. Η συμπεριφορά ενός χρώματος στη φωτιά εξετάζεται πάντα σε συνάρτηση με το συγκεκριμένο υπόστρωμα πάνω στο οποίο έχει εφαρμοστεί. Ένα πλαστικό χρώμα το εφαρμοζόμενο σε μη καιγόμενες δομικές επιφάνειες (σοβάς, μπετόν) πρέπει να καλύπτει τις απαιτήσεις Class 1 κατά BS 476-10:2009 ώστε να θεωρείται ότι έχει ικανοποιητική συμπεριφορά στη φωτιά.

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι υπάρχουν ιδιαίτερες κατηγορίες χρωμάτων όπως χρώματα ανθεκτικά στην υψηλή θερμοκρασία και χρώματα πυρόσβεσης.

### ***Σκληρότητα***

Η έλλειψη ικανοποιητικής σκληρότητας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε τραυματισμό και αποφλοίωση του χρώματος[72]. Η σκληρότητα των χρωμάτων μετράται συνήθως με βάση το πρότυπο ASTM D2134 - 93(2012).

### ***Υδρατμοπερατότητα***

Ένα ιδανικό χρώμα λειτουργεί σαν βαλβίδα πάνω στην πρόσοψη επιτρέποντας στον υδρατμό να περάσει από μέσα προς τα έξω αλλά αποκλείοντας την διείσδυση νερού από έξω προς τα μέσα. Είναι επομένως υδρατμοπερατό αλλά μη υδατοπερατό.

Η διαπερατότητα των υδρατμών έχει να κάνει με το ότι οι πόροι/τριχοειδή δεν φράζουν αλλά αποκτούν αρνητική διαβροχή εφόσον παραμένουν διαπερατοί στους ατμούς. Η αρνητική αυτή διαβροχή δεν πρέπει να είναι παροδική αλλά να διαρκεί αρκετά αφού άλλωστε καλείται να προστατεύσει την επιφάνεια στην οποία εφαρμόζεται η επικάλυψη όχι μόνο αρχικά αλλά και αργότερα.

Ο παράγοντας την διαπερατότητας σε υδρατμούς διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα της επικάλυψης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι εγκλωβισμένοι στα τοιχία υδρατμοί αν δεν αφήνονται να εξέλθουν διαμέσου αυτής έχουν σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται φουσκάλες και έπειτα σκασίματα. Το ισχύον πρότυπο για την μέτρηση της υδρατμοπερατότητας είναι το DIN EN ISO 7783-2.

### ***Υδατοπερατότητα***

Ένα χρώμα εξωτερικής προστασίας με μικρή υδατοπερατότητα (αδιάβροχο) εξασφαλίζει την αποτελεσματική προστασία της επιφάνειας από το νερό της βροχής, την εξωτερική υγρασία και τον παγετό. Επιπροσθέτως, εμποδίζεται η διείσδυση των υδατοδιαλυτών ρύπων καθώς και των επικίνδυνων για τα δομικά στοιχεία υδατοδιαλυτών ουσιών, στους πόρους του χρώματος και στην επιφάνεια. Επομένως, σε ένα ιδανικό χρώμα λαμβάνει χώρα ο φωτοχημικός καθαρισμός του γιατί λόγω του ότι η διείσδυση νερού είναι αδύνατη μέσα στο χρώμα αυτό αποκλείεται και η απόθεση υδατοδιαλυτού ρύπου στους πόρους του. Οι σταγόνες νερού αποθέτουν τον ρύπο μόνο επιφανειακά και αυτός χάνει φωτοχημικά, με την βοήθεια του ήλιου, την πρόσφυση του ώστε να ξεπλένεται με την επόμενη βροχή. Η πρόσοψη παραμένει έτσι «φρεσκοβαμμένη» για πολλά χρόνια.

Η υδατοπερατότητα των χρωμάτων μετράται με το πρότυπο DIN EN 1062-3 (2008-04).

### ***Διαπερατότητα CO<sub>2</sub>***

Η αναφορά στην ενανθράκωση είναι απαραίτητη όταν πρόκειται για επικαλύψεις που θα

εφαρμοστού σε σκυρόδεμα όπου ένα ιδανικό χρώμα οφείλει να λειτουργεί ως φράγμα ενανθράκωσης της επικαλυπτόμενης επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό θα παρεμποδίζεται η φθορά τόσο του σκυροδέματος όσο και του οπλισμού. Το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας προκαλεί ενανθράκωση του σκυροδέματος και κάτω από αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα και διάβρωση του οπλισμού. Τα δύο αυτά είδη διάβρωσης δεν είναι ανεξάρτητα. Εάν δηλαδή το σκυρόδεμα ενανθρακώνεται τότε αργά ή γρήγορα το περιβάλλον θα φτάσει στον οπλισμό και θα τον διαβρώσει.

Αποτελέσματα σχετικής έρευνας έδειξαν ότι καθοριστικό [77] στην διαπερατότητα του αερίου διοξειδίου του άνθρακα διαδραματίζει το μέγεθος των πόρων του σκυροδέματος για ακτίνα μεγαλύτερη από 500nm. Όταν στην επιφάνεια εφαρμόζεται ένα χρώμα ο αριθμός των μεγάλων πόρων (αυτών με ακτίνα μεγαλύτερη από 500nm) ελαττώνεται σημαντικά και το ίδιο συμβαίνει και με την διαπερατότητα του αερίου. Η εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα του σκυροδέματος έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υμένα ο οποίος κλείνει τους τριχοειδείς πόρους της επικαλυπτόμενης επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτόν μειώνεται [80]η διαπερατότητα των αερίων και προστατεύεται αποτελεσματικά το σκυρόδεμα. Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται το πρότυπο prEN 10626:2001.

### ***Αντίσταση στην ώσμωση***

Ώσμωση ονομάζεται η μεταφορά νερού μέσω ημιπερατής μεμβράνης από ένα διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται σαν ημιδιαπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές τοποθετηθούν σε επιφάνεια που έχει χλωριόντα ή άλλα ιόντα αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία φλукταινών (Blistering) στις περιοχές αυτές από τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερο είναι το φαινόμενο της ώσμωσης, τόσο μειώνεται η διάρκεια ζωής και η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης..

### ***Καλυπτικότητα***

Η καλυπτική ικανότητα του χρώματος είναι απόλυτα ταυτισμένη με την ποσότητα του χρώματος και του αριθμού των επιστρώσεων που απαιτούνται για την αποτελεσματική κάλυψη μιας επιφάνειας. Η καλυπτική ικανότητα ενός υψηλής ποιότητας λευκού χρώματος είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ποιότητα και το ποσοστό τιτανίου που περιέχει. Στην περίπτωση των αποχρώσεων η καλυπτικότητα συνδέεται με την ποιότητα και ποσότητα των χρωστικών.

Η μέθοδος με βάση το πρότυπο BS EN ISO 2814:2006 εξετάζει την καλυπτική [85]ικανότητα ενός χρώματος με βάση το λόγο αντίθεσης που παρουσιάζει η κάλυψη του χρώματος πάνω σε μαύρη

και άσπρη επιφάνεια. Σύμφωνα με το προαναφερθέν πρότυπο, για να έχει ένα πλαστικό χρώμα μια ελάχιστη αποδεκτή καλυπτική ικανότητα πρέπει ο λόγος αντίθεσης να είναι μεγαλύτερος του 0,95.

### ***Επιταχυνόμενη Γήρανση***

Η ηλιακή ακτινοβολία, η ζέστη, η υγρασία και η βροχή προκαλούν φωτοχημικές και μηχανικές αλλοιώσεις στα χρώματα λόγω της καταστροφικής τους δράσης κυρίως πάνω στο συνδετικό υλικό του χρώματος (binder) αλλά και στα άλλα υλικά που περιέχονται στο χρώμα. Τα προβλήματα που μπορούν να υπάρξουν σε ένα ματ πλαστικό χρώμα εξωτερικής προστασίας είναι κιμωλίαση (chalking), σκασίματα, φουσκώματα, ξεφλουδίσματα καθώς και αλλοίωση της απόχρωσης.

Η αντοχή ενός υδατικού χρώματος στην επιταχυνόμενη γήρανση, και κατ' επέκταση στις κλιματολογικές συνθήκες, εξαρτάται από την συνταγή του χρώματος και κυρίως από την ποιότητα του συνδετικού μέσου, του τιτανίου και των χρωστικών στην [85] περίπτωση των αποχρώσεων. Το συνδετικό μέσο στα χρώματα εξωτερικής προστασίας πρέπει να είναι καλής ποιότητας ακρυλική ρητίνη λόγω της ιδιαίτερης αντοχής που έχουν στην ηλιακή ακτινοβολία.

Το πρότυπο ASTM G57-06 (2012) εξετάζει την αντοχή του χρώματος στις κλιματολογικές συνθήκες με βάση το χρόνο αντοχής των δοκιμών σε προγραμματισμένους κύκλους ακτινοβολίας UV και υγρασίας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Βάσει του προτύπου αυτού ένα χρώμα εξωτερικής προστασίας πρέπει να έχει ελάχιστο χρόνο αντοχής στο QUV τις 1500 hrs για να προσφέρει αξιόπιστη και μακροχρόνια προστασία.

### ***Πορώδες***

Το πορώδες ενός χρώματος συνδέεται άμεσα με τη δυνατότητα διαφόρων ρύπων που υπάρχουν σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους να διεισδύσουν στο χρώμα, καθώς και με τη δυσκολία απομάκρυνσής τους. Επιπλέον το πορώδες συνδέεται με βαθμό διείσδυσης μιας επίστρωσης στην προηγούμενη.

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3924 - 80(2011) το πορώδες μιας οργανικής επικάλυψης εξετάζεται με βάση τη μείωση της επιφανειακής ανακλασιμότητας που προκαλείται από το λέκιασμα ενός λευκού χρώματος με υλικό λερώματος υψηλής διεισδυτικότητας. Βάσει του προτύπου αυτού για να εξασφαλίζει ένα πλαστικό χρώμα καλό μακροχρόνιο αισθητικό αποτέλεσμα πρέπει να έχει τιμή πορώδους [80] μικρότερη του 5.

### ***Πάχος***

Η χρονική αντοχή ενός υποστρώματος είναι ανάλογη του πάχους του χρώματος που το προστατεύει. Αυτό δικαιολογείται από την άποψη ότι μεγάλο πάχος καταναλώνεται μετά από μεγάλο χρόνο. Πρέπει ωστόσο να τονιστεί ότι μεγάλα πάχη είναι σε μεγάλο βαθμό αντιοικονομικά,



ενώ δεν είναι δεδομένο αν το υπερβολικά μεγάλο πάχος έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί το μέταλλο σε όλη τη διάσταση του. Συνήθως χρησιμοποιείται το πρότυπο ASTM D 6132-08<sup>247</sup> για την αποτίμηση του πάχους του ξηρού φιλμ.

#### 6.6.6 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Κατά την επιλογή ενός συστήματος χρωμάτων γίνεται αρχικά προσδιορισμός του περιβάλλοντος στο οποίο θα βρεθεί η κατασκευή ή το αντικείμενο που πρόκειται να προστατευθεί και κατόπιν η επιλογή του καλύτερου συστήματος, η οποία βασίζεται στην κατά το δυνατόν ευρύτερη κάλυψη των κριτηρίων που αναφέρονται παρακάτω.

- **Καλύτερη δυνατή σταθερότητα της επικάλυψης στις αναμενόμενες συνθήκες:**

Περιλαμβάνει την αντίσταση που εμφανίζει το χρώμα στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (υγρασία, βιομηχανικά αέρια, υπεριώδεις ακτινοβολίες), την χημική αντίσταση (σε οξέα, αλκάλια, άλατα), την μηχανική αντίσταση (σε τριβή, δόνηση), την θερμική αντίσταση, την αντίσταση στην ώσμωση, κ.α.

- > **Ελαχιστοποίηση του κόστους εργασίας:** Αφορά την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος, καθώς και την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών επιδράσεων.

- > **ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ:** ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

- > αλλά και με τον αναμενόμενο χρόνο ζωής του.

- > **Περιβαλλοντικές επιδράσεις του επιστρώματος και της διαδικασίας εφαρμογής του:**

Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περιβαλλοντικοί νόμοι και κανονισμοί που αφορούν τη σύνθεση και τον τρόπο εφαρμογής των διαφόρων χρωμάτων και συστημάτων επικάλυψης. Είναι προφανές ότι δεν υπάρχει ένα χρώμα που να ικανοποιεί όλες αυτές τις απαιτήσεις, όπως επίσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί κάθε χρώμα σε κάθε επιφάνεια.

#### 6.6.7 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Η αύξηση του πάχους ενός επιστρώματος γενικά αυξάνει και την αντιδιαβρωτική του ικανότητα. Πολλές φορές όμως, η δράση μιας επικάλυψης δεν είναι ικανή να ανταπεξέλθει σε όλους τους διαβρωτικούς παράγοντες προστατεύοντας το υπόστρωμα. Επίσης, σε επικαλύψεις ενός στρώματος με μεγάλο πάχος εμφανίζονται αρκετές φορές φαινόμενα όπως ρωγμές λόγω

εσωτερικών μηχανικών τάσεων.

Καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία επιτυγχάνεται με χρήση συστημάτων πολλαπλών επικαλύψεων. Ένα πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης γενικά περιλαμβάνει τα εξής στρώματα

147 **Το Αστάρι (primer):** Εξασφαλίζει καλή πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία μέσω των επιλεγέντων ανά περίπτωση αντιδιαβρωτικών πιγμέντων.

148 **Το Ενδιάμεσο στρώμα (intermediate coat):** εφαρμόζεται μετά το αστάρι, απομονώνει το σύστημα υποστρώμα-αστάρι από το περιβάλλον και χρησιμοποιείται κυρίως για κάλυψη ατελειών της επιφάνειας επικάλυψης όταν απαιτούνται λείες και ομοιόμορφες επιφάνειες.

149 **Το τελικό στρώμα (top coat):** ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΕΙ ΤΑ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (ΥΓΡΑΣΙΑ, ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ). ΕΛΕΓΧΕΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ, ΟΠΩΣ ΑΠΟΧΡΩΣΗ ΚΑΙ ΣΤΙΛΙΠΝΟΤΗΤΑ.

#### 6.6.8 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

Σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον η απώλεια της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων μπορεί κατά προσέγγιση να χωριστεί σε δύο κατηγορίες .Η πρώτη αφορά στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του λόγω φυσικής αποσάθρωσης (επίδραση της ατμόσφαιρας) και προκαλείται κυρίως από την υπεριώδη ακτινοβολία μαζί με την επίδραση του νερού, του οξυγόνου και των ατμοσφαιρικών<sup>[85]</sup> ρυπαντών.

Η δεύτερη συνίσταται στην απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω χημικών επιδράσεων στο επίστρωμα σε συνδυασμό όμως και με επιδράσεις της ατμόσφαιρας όπως η διείσδυση μέσα στο επίστρωμα ρυπαντών (π.χ SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται ρωγμές (από τριχοειδείς μέχρι σχετικά μεγάλου εύρους) που [2] προχωρούν προς το υπόστρωμα. Τελικά εμφανίζεται απολέπιση και φολίδωση του επιστρώματος, γεγονός που υποδηλώνει και το τέλος της προστατευτικής δράσης του χρώματος

## 6.6.9 ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΧΡΗΣΜΑΤΩΝ

Η αστοχία που προκαλείται στα χρώματα και στα επιστρώματα μπορεί γενικά να αποδοθεί σε έξι βασικές αιτίες:

**[147]Ανεπαρκής προετοιμασία της επιφάνειας** του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα εφαρμοσθεί η επικάλυψη. Η προετοιμασία του υποστρώματος συνήθως περιλαμβάνει καθαρισμό για την απομάκρυνση ακαθαρσιών, χημική προεπεξεργασία και τράχυνση της επιφάνειας

**[148]Ακατάλληλη επιλογή επιστρώματος.** Είτε το επιλεγμένο χρώμα είναι ακατάλληλο για το περιβάλλον στο οποίο προορίζεται, είτε δεν είναι συμβατό με την επιφάνεια του υποστρώματος.

**[149]Ακατάλληλη εφαρμογή.** Το πρόβλημα αυτό απαντάται και σε μικρής κλίμακας εφαρμογές και σε μεγαλύτερης κλίμακας έργα και συμβαίνει όταν δεν πληρούνται οι απαιτούμενες προδιαγραφές κατά την εφαρμογή.

**[147]Ανεπαρκής ξήρανση, συντήρηση και λανθασμένοι χρόνοι επαναβαφής.** Το πρόβλημα αυτό και πάλι οφείλεται στην μη τήρηση των προδιαγραφών και των ειδικών παραμέτρων κάθε χρώματος. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η θερμοκρασία του χρώματος και η θερμοκρασία περιβάλλοντος.

**[150]Έλλειψη προστασίας** ενάντια στο νερό και σε υδατικά συστήματα. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα ειδικά όταν η έκθεση γίνει σε περιβάλλοντα που περιέχουν διαβρωτικούς παράγοντες όπως π.χ. χλωριόντα.

**[151]Μηχανικές βλάβες** οι οποίες οφείλονται σε ακατάλληλο χειρισμό του υποστρώματος με αποτέλεσμα την προσβολή του χρώματος.

Υπάρχουν αναρίθμητοι τρόποι αστοχίας οι οποίοι προκύπτουν από τις παραπάνω αιτίες αλλά σε γενικές γραμμές μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- > Αστοχίες που σχετίζονται με τον σχηματισμό του υμένα του χρώματος
- > Αστοχίες που σχετίζονται με το υπόστρωμα
- > Αστοχίες σχετιζόμενες με φυσικά ελαττώματα

#### 6.6.9.1 ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΥΜΕΝΑ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Υπάρχουν πολλοί τύποι αστοχίας των χρωμάτων και των επιστρωμάτων οι οποίες δεν μπορούν να ελεγχτούν και να αποφευχθούν γιατί σχετίζονται με την διαμόρφωση του χρώματος και το σχηματισμό της μεμβράνης του. Εάν το χρώμα το οποίο επιλέχθηκε από τον μηχανικό για μια συγκεκριμένη εφαρμογή δεν είναι κατάλληλο τότε θα αστοχήσει όσο καλή και να είναι η διαδικασία εφαρμογής του. Οι αστοχίες αυτής της κατηγορίας οφείλονται στα κύρια συστατικά του χρώματος και περιλαμβάνουν τις ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν, τον τύπου του πιγμέντου και τον διαλύτη του χρώματος.

#### 6.6.9.2 ΑΣΤΟΧΙΕΣ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ

Πριν την εφαρμογή μιας επικάλυψης η επιφάνεια του σκυροδέματος πρέπει να είναι στεγνή και καθαρή. Οι αστοχίες που παρατηρούνται λόγω ανεπαρκούς προετοιμασίας της επιφάνειας είναι έλλειψη πρόσφυσης, ξεφλούδισμα [2] του χρώματος, εκδορές και σχηματισμός αλάτων κάτω από την επιφάνεια της επικάλυψης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 7.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως ήδη γνωρίζουμε η διάβρωση επηρεάζει άμεσα και δραστικά την διάρκεια ζωής των μεταλλικών κατασκευών. Η μείωση της αντοχής των κατασκευών λόγω της διάβρωσης, είναι πολύ σημαντική για την σωστή και ασφαλή λειτουργία τους. Ένας τρόπος προστασίας των μετάλλων είναι και η χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων δηλαδή οργανικών επικαλύψεων και ένας άλλος η χρήση αναστολέων διάβρωσης στο σκυρόδεμα.

Στην προκείμενη διπλωματική εργασία μας δίνεται η δυνατότητα διερεύνησης της κατάλληλης μεθόδου προστασίας που προσφέρουν οι επικαλύψεις καθώς και οι αναστολείς διάβρωσης σε συνδυασμό στο οπλισμένο σκυρόδεμα σε σχέση με την διάβρωση που προκαλούν στον οπλισμό τα χλωριόντα  $Cl^-$  και το  $CO_2$  όταν η κατασκευή βρίσκεται σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Η επικάλυψη που μελετήσαμε για την εφαρμογή στην εξωτερική επιφάνεια του σκυροδέματος είναι επικάλυψη ειδικών εφαρμογών και βιομηχανικών χρήσεων, όπως σε δεξαμενές νερού, γέφυρες και πισίνες.

Η προκείμενη επικάλυψη που χρησιμοποιήσαμε προστατεύει το οπλισμένο σκυρόδεμα και δραστικά εμποδίζοντας την διάχυση των χλωριόντων που παθητικοποιούν το χάλυβα και προστατεύουν το σκυρόδεμα από την εναθράκωση.

Στην συνέχεια μελετήθηκε ο συνδυασμός δύο μεθόδων προστασίας, της επικάλυψης με έναν αναστολέα διάβρωσης σε σχέση με το αποτέλεσμα προστασίας του οπλισμένου σκυροδέματος που περιέχει μόνο αναστολέα διάβρωσης. Απαραίτητη κρίθηκε η δημιουργία τυφλών δοκιμίων που δεν περιείχαν ούτε αναστολέα διάβρωσης ούτε οργανική επικάλυψη στην επιφάνεια.

Αρχικά εκτιμήθηκε η συμπεριφορά έναντι διάβρωσης μακράς διάρκειας η οποία επετεύχθη με

μερική εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα 3,5% κ.β. NaCl για διάστημα 236 ημερών. Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης λαμβάνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα. Το παραπάνω περιβάλλον προσομοιάζει τη διάβρωση σε παράκτιες και παραθαλάσσιες περιοχές ή σε περιοχές όπου υπάρχει μεταφορά ιόντων χλωρίου.

Οι μέθοδοι αποτίμησης της διάβρωσης από χλωρίοντα περιελάμβαναν ηλεκτροχημικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης, της αντίστασης πόλωσης και του ρυθμού διάβρωσης. Μετά το τέλος των πειραμάτων μετρήθηκε και η απώλεια μάζας των εγκιβωτισμένων οπλισμών καθώς και οπτικός έλεγχος αυτών.

## 7.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Απαραίτητο βήμα πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας κρίθηκε η προετοιμασία των χάλυβων που θα εγκιβωτιστούν στο σκυρόδεμα καθώς και ο καθαρισμός των καλουπιών στα οποία θα ακολουθήσει η χύτευση του οπλισμένου σκυροδέματος.

Οι χάλυβδινες ράβδοι, κρίθηκε απαραίτητο να καθαριστούν επιφανειακά πριν την χρήση τους από τα επιφανειακά οξείδια που φέρουν στην επιφάνεια τους έτσι ώστε να ενεργοποιηθούν και να προσδεθούν καλύτερα με το τσιμεντοκονίαμα.

Για αυτό το λόγο τοποθετήθηκαν σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με αναστολέα διάβρωσης, όπου και παρέμειναν για 10-15 λεπτά. Στην συνέχεια αφού διαδοχικά ξεπλύθηκαν με νερό βρύσης και απιονισμένο νερό, εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα ακετόνης.

Αφού καθαρίστηκαν, οι ράβδοι ζυγίστηκαν σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Αντίστοιχα τα καλούπια, καθαρίστηκαν και λειάνθηκε η εσωτερική τους επιφάνεια ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα από παλαιότερη χρήση τους για να διευκολυνθεί η αποκόλληση των δοκιμίων μετά την σκληρυνσή τους .

### 7.3 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία κατασκευάστηκαν συνολικά 18 δοκίμια από τα οποία τα 6 δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος που περιείχαν αναστολέα διάβρωσης ενώ εξωτερικά τους δεν χρησιμοποιήθηκε επικάλυψη, 6 δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος που περιείχαν και αναστολέα διάβρωσης Sika® FerroGard® -901+ και παράλληλα χρησιμοποιήθηκε στην επιφάνεια αυτών επικάλυψη καθώς επίσης και 6 δοκίμια αναφοράς που δεν περιείχαν ούτε αναστολέα διάβρωσης αλλά ούτε εξωτερικά οργανική επικάλυψη.

Για όλα τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο τύπου CEM II 32.5N με χημική σύσταση που δίνεται στον **Πίνακας 7.1.** και σαν αδρανή υλικά χρησιμοποιήθηκαν χαλίκια, ψηφίδες και άμμος σε αναλογίες που φαίνονται στον **Πίνακας 7.3**, όπου δίδεται η αναλυτική μελέτη [2] σύνθεσης για την κατασκευή των δοκιμίων. Το νερό ήταν ποιότητας ποσίμου και η αναλογία νερού /τσιμέντου ήταν 0,62. Οι οπλισμοί ήταν τύπου B500C με διάμετρο 10mm, ύψος 100mm και είναι σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 1421-3. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν οπλισμοί τύπου B500C με την % χημική σύσταση του Πίνακας 7.2.

% Συγκέντρωση οξειδίων κ.β. τσιμέντου		Ποσοστιαία συγκέντρωση	
SiO <sub>2</sub>	20.67		56.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.99	C <sub>2</sub> S	16.49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.18	C <sub>3</sub> A	7.85
CaO	63.60	C <sub>4</sub> AF	9.67
MgO	2.73		
K <sub>2</sub> O	0.37		
Na <sub>2</sub> O	0.29		
SO <sub>3</sub>	2.414		
CaO(f)	2.41		
LOI	2.52		

**Πίνακας 7.1:** % Ορυκτολογική Σύσταση τσιμέντου Portland (OPC) τύπου Π32.5N

	S	Si	Ni	Cr	Cu	V	Mo			
%	0.22	1.24	0.044	0.032	0.28	0.10	0.10	0.52	0.075	0.028

**Πίνακας 7.2:** % Χημική σύσταση χαλύβων B500C

<b>ΥΛΙΚΑ</b>	<b>ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ</b>	
	<b>1m<sup>3</sup></b>	<b>1kg</b>
<b>Τσιμέντο</b>	285	12825
<b>Χαλίκι</b>	520	2340
<b>Ψηφίδα</b>	290	13050
<b>Άμμος</b>	1100	49500
<b>Νερό</b>	185	8325
<b>Πρόσμικτο (Glenium)</b>	5,2	67
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	2380	

**Πίνακας 7.3:** Σύνθεση υλικών δοκιμίων οπλισμένου σκυροδέματος

Τα δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της διάβρωσης μακράς διάρκειας και εμβαπτίσθηκαν μερικώς σε διάλυμα 3,5% κ.β. NaCl .

Οι οπλισμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου B500C με διάμετρο 10mm, ύψος 100mm και [6]είναι σύμφωνοι με το ΕΛΟΤ 1421-3. Η αναλογία άμμου/τσιμέντου/νερού ήταν 1/3/0,55 και τα δοκίμια ήταν κυλινδρικά με διαστάσεις 40mm διαμέτρου και 100mm μήκους. Οι χαλύβδινοι οπλισμοί ήταν ομοαξονικά τοποθετημένοι [68]\_και πριν από τον εγκιβωτισμό τους καθαρίστηκαν σύμφωνα με το ISO/DIS 8407.3και ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0,1mg.

Οι οπλισμοί τοποθετήθηκαν κατά 20mm από τη βάση του δοκιμίου. Τα δοκίμια παρέμειναν στα καλούπια για 24 ώρες σε περιβάλλον 20°C και σχετικής υγρασίας RH=100% και στη συνέχεια μετά την απομάκρυνση τους από τα καλούπια τους .

Η ξήρανση και η σταθεροποίηση των δοκιμίων οπλισμένου σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον εργαστηρίου για 8 ημέρες. Για την λήψη ηλεκτροχημικών μετρήσεων η ηλεκτρική συνέχεια των οπλισμών επιτεύχθηκε δια μέσω χάλκινου καλωδίου γύρω από κάθε οπλισμό και ένα μείγμα από δύο διαφορετικές εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη του εκτεθειμένου μέρους του οπλισμού, ώστε να προστατευθεί από την ατμοσφαιρική διάβρωση.



#### 7.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Για την επικάλυψη που τοποθετήθηκε στην επιφάνεια των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε και το αντίστοιχο αστάρι σαν πρώτη στρώση με σκοπό την προετοιμασία της επιφάνειας και τη βελτίωση της πρόσφυσης με την επικάλυψη που ακολούθησε.

Η επικάλυψη εφαρμόστηκε στην επιφάνεια των δοκιμίων με πινέλο σε δύο στρώσεις, η δεύτερη στρώση 24 ώρες μετά την πρώτη και κάθετα σε αυτήν. Μετά το τέλος και της δεύτερης στρώσης τα δοκίμια αφέθηκαν σε περιβάλλον εργαστηρίου για τουλάχιστον 7 ημέρες πριν από οποιαδήποτε έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Η επικάλυψη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα επαλειφόμενο αστάρι οπλισμού (brushable steel protection primer EN 1504-7) παρασκευασμένο από την εταιρία MARMOLINE\_ Προηγμένα οικοδομικά υλικά. Η αναγραφόμενη ονομασία του ήταν MSTEEL 44, 100% ελληνικό προϊόν. Η αραίωση του προϊόντος έγινε με τρεχούμενο νερό, με την αναλογία τσιμεντοχρώματος/νερό να γίνεται σε 2/1, αντί της αναγραφόμενης προτεινόμενης αναλογίας 4/1, παρέμβαση που κρίθηκε απαραίτητη για την περαιτέρω αραίωση του εφαρμοζόμενου ασταριού και την καλύτερη δυνατή εφαρμογή του.

#### 7.5 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΚΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Μετά την εφαρμογή του ασταριού και την ξήρανσή του, όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου, προκειμένου να επιτευχθεί η ταχύτερη διάβρωσή τους εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η σκόνη NaCl διαλύθηκε κατά 3.5% κ.β. σε νερό βρύσης, ενώ χρειάστηκαν 2lt H<sub>2</sub>O και 70gr NaCl για να παρασκευαστεί το απαραίτητο διαβρωτικό περιβάλλον. Η πειραματική διαδικασία διήρκησε περίπου 11 μήνες και λαμβάνονταν μετρήσεις δυναμικού και ρεύματος διάβρωσης σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με :

I) ηλεκτροχημικές μεθόδους ( διάβρωση μακράς διάρκειας, γραμμική πόλωση)

II) αποτίμηση της απώλειας μάζας των οπλισμών μετά το πέρας της έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον .

### 8.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

#### 8.1.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (OCP)

Η χρονική καταγραφή του δυναμικού διάβρωσης (*E<sub>corr</sub>*) είναι από τις πλέον συνηθισμένες τεχνικές για την αποτίμηση της διαβρωτικής κατάστασης του χάλυβα και αποτελεί μέθοδο μη καταστροφική η οποία επιτρέπει την παρακολούθηση και τον χαρακτηρισμό της κατάστασης του οπλισμού στο σκυρόδεμα συναρτήσει του χρόνου. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι [2]ότι δεν δίνει πληροφορίες σχετικά με την κινητική της διάβρωσης, με αποτέλεσμα να γίνετε γνωστή η κατάσταση του οπλισμού αλλά όχι ο ρυθμός με τον οποίο εξελίξετε το φαινόμενο.

#### 8.1.2 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

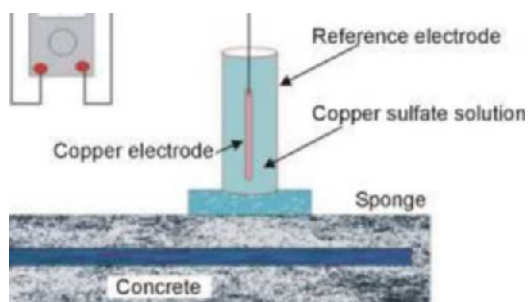
Ως δυναμικό διάβρωσης (*E<sub>corr</sub>*) ή δυναμικό ισορροπίας ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (EOCP) ορίζεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στον χαλύβδινο οπλισμό (ημιστοιχείο) και σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (ημιστοιχείο). Οι προκύπτουσες τιμές [2]εξαρτώνται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιείται και από την κατάσταση του εγκιβωτισμένου χάλυβα.

Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης δεν μετρώνται άμεσα στην διεπιφάνεια σκυροδέματος/οπλισμού (**Σχήμα 8.1**) λόγω της ύπαρξης του πάχους επικάλυψης του σκυροδέματος. Σαν αποτέλεσμα οι τιμές επηρεάζονται α) από την πτώση του δυναμικού (iR drop) που εμφανίζεται εξαιτίας της επικάλυψης του σκυροδέματος και β) από τα δυναμικά συνένωσης/επαγόμενα ρεύματα (junction potentials).

Όταν επιτευχθεί ηλεκτρολυτική σύνδεση ανάμεσα στον οπλισμό και σε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς,

το ηλεκτρικό κύκλωμα είναι κλειστό και το δυναμικό διάβρωσης μπορεί να μετρηθεί με τη βοήθεια ενός βολτομέτρου μεγάλης εσωτερικής αντίστασης ώστε το ρεύμα το οποίο διέρχεται από αυτό να είναι πρακτικά μηδενικό όπως και το γινόμενο  $IR'$ . Η πειραματική διάταξη στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος για την μέτρηση του δυναμικού δίνεται στο [Σχήμα 8.2](#).

Voltmeter



**Σχήμα 8.2:** Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα

### 8.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Είναι πάντα απαραίτητο να αναφέρεται το είδος του ηλεκτροδίου αναφοράς που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης. Συνήθως στην πράξη χρησιμοποιούνται τα ηλεκτρόδια που αναφέρονται στον [Πίνακα 8.1](#), όπου δίνεται και η τιμή τους έναντι του πρότυπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου (SHE)'. .

**Πίνακας 8.1:** Συνήθη ηλεκτρόδια αναφοράς για μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης

Ηλεκτρόδιο	Ονομασία	Δυναμικό έναντι πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου
Κεκορεσμένου χαλκού/θειικού χαλκού	CSE	+ 0,318 vs SHE
Κεκορεσμένου καλομέλανα (Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) KCl	SCE	+ 0,241 vs SHE
Χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) KCl	SSCE	+ 0,199 vs SHE

Για επί τόπου μετρήσεις χρησιμοποιείται κυρίως το ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου χαλκού/θειικού χαλκού εξαιτίας του ότι είναι το πιο ανθεκτικό και λόγω του ότι παρέχει μεγάλη ακρίβεια<sup>283</sup> και

επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Τα υπόλοιπα δύο ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα.

#### 8.1.4 ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα συναρτήσει του χρόνου αποτελεί ένδειξη της κατάστασης του οπλισμού στο σκυρόδεμα δηλαδή εάν ο χαλύβδινος οπλισμός βρίσκεται σε ενεργή ή παθητική κατάσταση. Οι τιμές όμως του δυναμικού εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως από το πάχος της επικάλυψης, την αντίσταση του σκυροδέματος (περιεχόμενη υγρασία) και την διαθεσιμότητα του οξυγόνου. Παραδείγματα εύρους τιμών δυναμικού για διάφορες συνθήκες σκυροδέματος δίνονται στον [Πίνακας 8.2](#).

**Πίνακας 8.2:** Κατάσταση σκυροδέματος και εύρος τιμών δυναμικού διάβρωσης

Κατάσταση σκυροδέματος	Δυναμικό ως προς Cu/CuSO <sub>4</sub> , sat (V) <sub>i</sub>
Σκυρόδεμα κορεσμένο σε νερό σε περιβάλλον απουσίας οξυγόνου	-0,9...-1,0 V
Σκυρόδεμα με υγρασία και χλωριόντα	-0,4...-0,6 V
Σκυρόδεμα με υγρασία χωρίς χλωριόντα	+0,1...-0,2 V
Ενανθρακωμένο σκυρόδεμα με υγρασία	+0,1...-0,4 V
Ξηρό ενανθρακωμένο σκυρόδεμα	+0,2...0 V
Ξηρό σκυρόδεμα	+0,2...0 V

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-87<sup>1</sup> οι τιμές του μετρούμενου δυναμικού διάβρωσης, αποτελούν ένδειξη για την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο οπλισμός στο σκυρόδεμα. Για την περίπτωση ηλεκτροδίου κεκορεσμένου καλομέλανα οι τιμές διαμορφώνονται όπως φαίνεται στον **Πίνακας 8.3:** Πιθανότητα διάβρωσης ανάλογα με την τιμή του δυναμικού διάβρωσης σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-87<sup>1</sup>

Δυναμικό διάβρωσης (mV) vs <sub>i</sub> SCE	Πιθανότητα διάβρωσης
>-126	Παθητική κατάσταση (90% πιθανότητα, ο οπλισμός δε διαβρώνεται)
-126 to -276	Ασαφής κατάσταση
<-276	Υψηλή (90% κίνδυνος διάβρωσης)
<-426	Διάβρωση σε εκτεταμένο βαθμό

## 8.2 ΤΕΧΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ (LPR)

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι από τις πλέον συνηθισμένες τεχνικές για την μέτρηση των βασικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων κατά την διάβρωση του οπλισμού του [2]σκυροδέματος. Η ακριβής διαδικασία της τεχνικής περιγράφεται στο πρότυπο ASTM G59 -97(2009). Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι:

- η ταχύτητα των μετρήσεων η οποία είναι πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για συγκριτικά πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφόρων αναστολέων
- είναι μη καταστρεπτική μέθοδος, επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ακριβείς μετρήσεις πολύ μικρών ποσοστών διάβρωσης (μικρότερων από 0.1 mpy) που είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν με συμβατικές τεχνικές απώλειας βάρους ή τεχνικές αναλυτικής χημείας. Η μέτρηση χαμηλών ποσοστών διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πυρηνικές, φαρμακευτικές και σε βιομηχανίες τροφίμων όπου ακόμα και ίχνη ακαθαρσιών και μόλυνσης αποτελούν πρόβλημα
- οι μετρήσεις του ποσοστού διάβρωσης που προκύπτουν από την τεχνική αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε κατασκευές που δεν μπορούν να ελεγχθούν οπτικά ή να υποβληθούν σε δοκιμές απώλειας βάρους, όπως για παράδειγμα υπόγειοι αγωγοί και δεξαμενές ή τμήματα μεγάλων χημικών εγκαταστάσεων (εργοστασίων)
- οι ωμικές πτώσεις τάσης είναι συνήθως αμελητέες και με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μπορούν πρακτικά να μηδενιστούν.

### 8.2.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή πόλωσης  $\pm 20\text{mV}$  από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος. Η πειραματική διάταξη είναι ένα ηλεκτροχημικό κελί που αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια, ένα εκ των οποίων είναι οι χαλύβδινοι οπλισμοί που αποτελούν το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα (SCE) που αντιπροσωπεύει το ηλεκτρόδιο αναφοράς και οι ράβδοι

άνθρακα που αποτελούν το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Μέσω της διάταξης αυτής προσδιορίζεται η κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων ενός μετάλλου που διαβρώνεται από τουλάχιστον τρεις παραμέτρους: την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ( $i_{corr}$ ), το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{corr}$ ) και τις σταθερές Tafel ( $\beta_a$  και  $\beta_c$ ), οπότε και από τις καμπύλες πόλωσης ( $E-i$ ). Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζεται η αντίσταση πόλωσης  $R_p$  και ο ρυθμός διάβρωσης.

### 8.2.2 ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΧΑΛΥΒΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

Οι μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης επηρεάζονται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία, οδηγώντας σε συσχέτιση του ρεύματος διάβρωσης και της αντίστασης πόλωσης συναρτήσει της κατάστασης του οπλισμού του σκυροδέματος, οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 8**.

**Πίνακας 8:** Συσχέτιση των τιμών της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης χαλύβδινων οπλισμών σε σκυρόδεμα και της κατάστασης του οπλισμού στο σκυρόδεμα.

$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $kn*cm^2$ )	Κατάσταση οπλισμού
<0.1	>260	Παθητική κατάσταση
0.1-0.5	52-260	Χαμηλός έως μέτριος ρυθμός διάβρωσης
0.5-1	26-52	Μέτριος έως υψηλός βαθμός διάβρωσης
>1	<26	Υψηλός ρυθμός διάβρωσης

### 8.3 ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΟΠΛΙΣΜΩΝ

Για τον υπολογισμό τα απώλειες μάζας των χαλύβων οπλισμού του σκυροδέματος λαμβάνεται το βάρος του οπλισμού πριν την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον ως αρχικό βάρος, ενώ ως τελικό βάρος λαμβάνεται το βάρος του οπλισμού μετά την έκθεσή του στο διαβρωτικό διάλυμα. Απαραίτητη είναι η απομάκρυνση υπολειμμάτων σκουριάς και εποξειδικών ρητινών από τον τα ζύγιση οπλισμό πριν γίνει καταγραφή του βάρους του. Η διαφορά βάρους προκύπτει από τη διαφορά τα αρχικής μείον την τελική τιμή μάζας του οπλισμού, οδηγώντας στην εκτίμηση τα διάβρωσης που γίνεται με τον υπολογισμό του ποσοστού τα μεταβολής κατά βάρος των οπλισμών καθώς τα και από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης [14].

Πριν από κάθε ζύγιση των οπλισμών προηγείται μια διαδικασία καθαρισμού τα με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος που περιέχει αναστολέα διάβρωσης έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν

οξείδια από την επιφάνειά τα. Στη συνέχεια, οι οπλισμοί ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και εμβαπτίζονται σε ακετόνη για την απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών από την επιφάνειά τα. Τα διαδικασίας τα έπεται η ζύγιση με ακρίβεια δευτέρου δεκαδικού ψηφίου 0.1 mg, διαδικασία που ακολουθείται μετά το σπάσιμο των δοκιμίων και απεγκιβωτισμού των χαλύβδινων οπλισμών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Στην ενότητα που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια τα πειραματικής διαδικασίας με την εφαρμογή των προαναφερθέντων μεθόδων.

Όπως προαναφέραμε τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ήταν 6 δοκίμια αναφοράς που ονομάστηκαν (T) που δεν περιείχαν ούτε αναστολέα ούτε επικάλυψη, 6 δοκίμια που περιείχαν αναστολέα διάβρωσης που ονομάστηκαν (Fer) από το όνομα του αναστολέα που χρησιμοποιήθηκε (Ferrogard) και 6 δοκίμια με επικάλυψη και αναστολέα που ονομάστηκαν (fer+βαφ).

### 9.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Κατά τη διάρκεια των 11 μηνών, τα δοκίμια παρέμειναν εμβαπτισμένα στο διαβρωτικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, προκειμένου να επιτευχθεί επιταχυνόμενη διάβρωσή τους. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων του δυναμικού διάβρωσης για κάθε ομάδα δοκιμίων.

#### 9.1.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΥΦΛΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

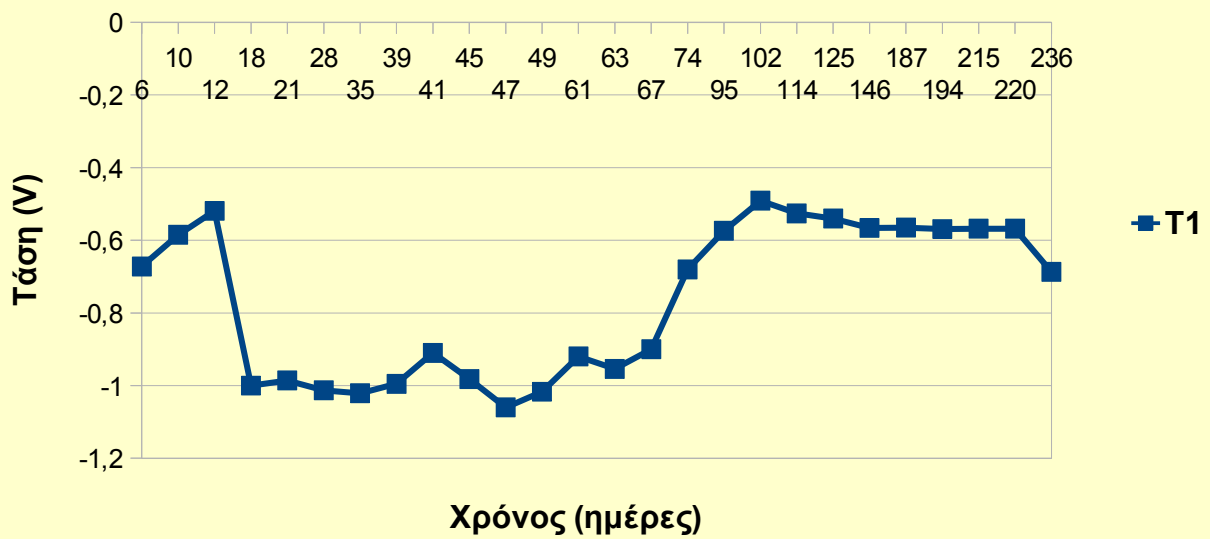
Τα 6 δοκίμια της κατηγορίας αποτελούνταν μόνο από οπλισμένο σκυρόδεμα, χωρίς να φέρουν καμία επικάλυψη, παίζοντας το ρόλο των δοκιμίων αναφοράς. Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των έξι δοκιμίων και του συνολικού μέσου όρου αυτών διαμορφώθηκαν όπως φαίνεται στον πίνακα και στο διάγραμμα που ακολουθούν. Το δοκίμιο T3 δεν έδωσε όλες τις ενδεχόμενες μετρήσεις που πολύ πιθανό να οφείλεται σε κατασκευαστικό λάθος κατά τον εγκιβωτισμό αυτού και για αυτό δεν παρουσιάζεται στις μετρήσεις.

**Πίνακας 9.1.1** Μέτρηση Δυναμικού διάβρωσης τυφλών δοκιμίων (Volt) σε συνάρτηση με το χρόνο

Days	T1	T2	T4	T5	T6	M.O.Τάσης (V)
6	-0,672	-1,087	-0,999	-0,28	-0,992	-0,806
10	-0,585	-1,076	-0,767	-0,282	-1,006	-0,7432
12	-0,519	-1,065	-0,989	-0,27	-0,996	-0,7678
18	-1	-0,89	-1,031	-0,286	-1,04	-0,7783333333
21	-0,986	-0,87	-0,988	-0,274	-0,994	-0,7553333333
28	-1,013	-0,92	-1,002	-0,281	-1,067	-0,8566
35	-1,021	-0,924	-0,994	-0,31	-1,001	-0,85
39	-0,995	-0,898	-0,956	-0,28	-0,963	-0,8184
41	-0,91	-0,875	-0,942	-0,265	-0,945	-0,7874
45	-0,982	-0,9	-0,947	-0,256	-0,947	-0,8064
47	-1,06	-0,493	-0,954	-0,938	-0,576	-0,7823333333
49	-1,017	-0,928	-0,982	-0,302	-0,974	-0,8406
61	-0,92	-0,893	-0,904	-0,25	-0,908	-0,775
63	-0,954	-0,895	-0,918	-0,267	-0,916	-0,79
67	-0,9	-0,805	-0,891	-0,242	-0,898	-0,7472
74	-0,68	-0,867	-0,894	-0,256	-0,908	-0,721
95	-0,574	-0,767	-0,959	-0,308	-0,961	-0,7138
102	-0,491	-0,411	-0,892	-0,253	-0,893	-0,588
114	-0,526	-0,766	-0,916	-0,3	-0,914	-0,6844
125	-0,54	-0,854	-0,951	-0,347	-0,948	-0,728
146	-0,566	-0,897	-0,929	-0,313	-0,932	-0,7274
187	-0,565	-0,89	-0,918	-0,317	-0,917	-0,7214
194	-0,569	-0,892	-0,945	-0,348	-0,926	-0,736
215	-0,568	-0,888	-0,927	-0,425	-0,908	-0,7432
220	-0,568	-0,874	-0,878	-0,512	-0,9	-0,7464
236	-0,687	-0,875	-0,881	-0,538	-0,895	-0,7752

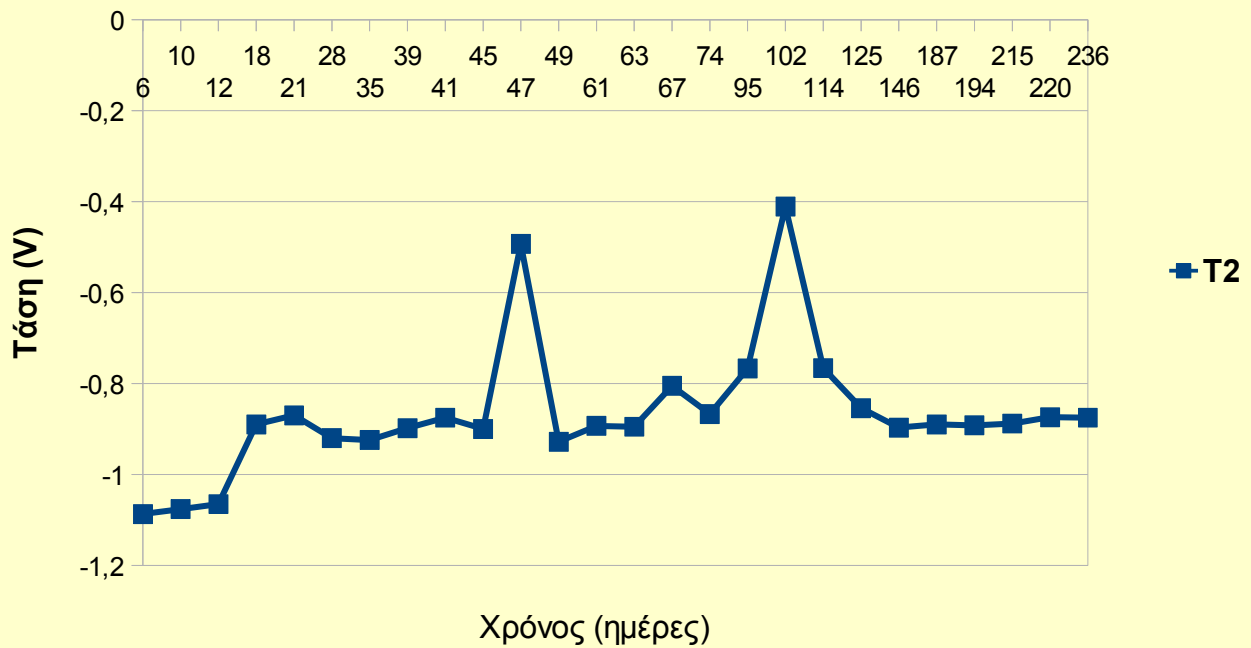


### Διάβρωση Δοκιμίου αναφοράς 1 σε σχέση με το χρόνο



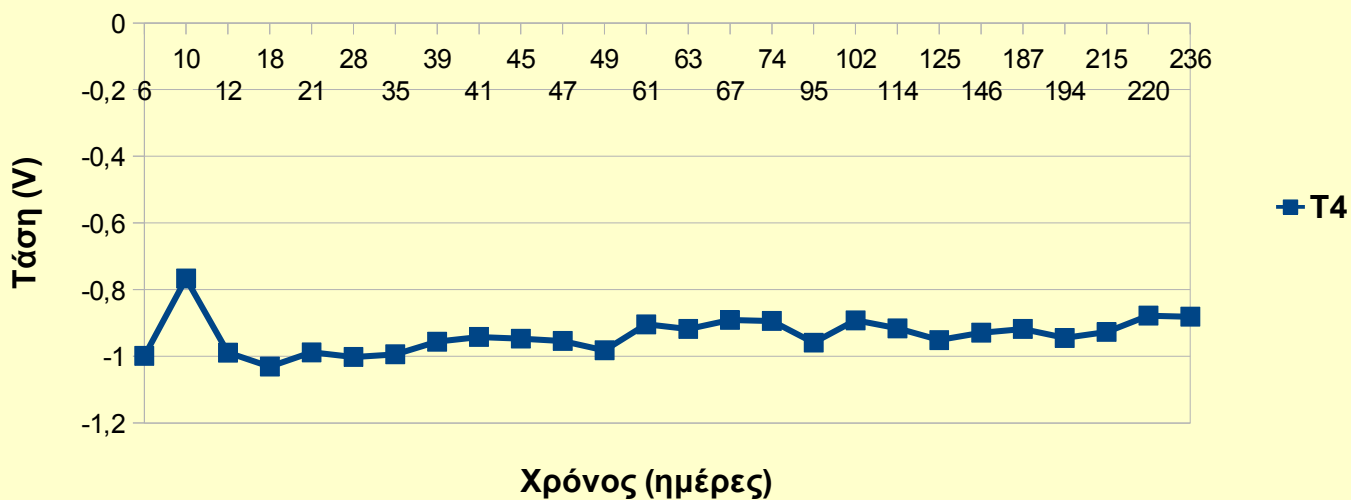
Διάγραμμα 1. Διάβρωση δοκίμιου αναφοράς T1 σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάβρωση Δοκιμίου Αναφοράς 2 σε σχέση με το χρόνο



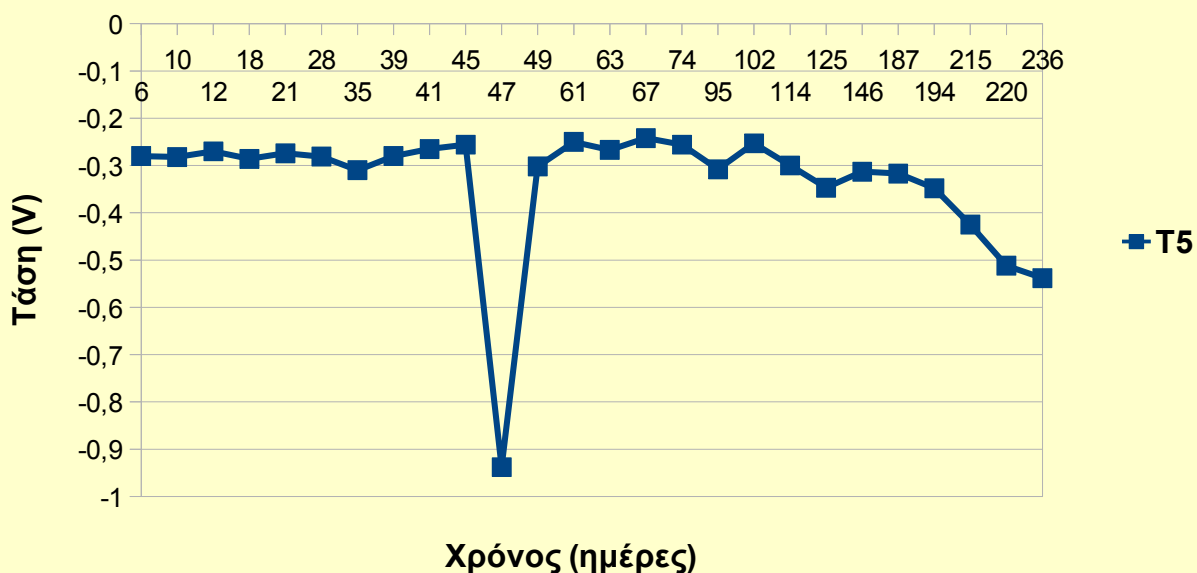
Διάγραμμα 2. Διάβρωση δοκίμιου αναφοράς T2 σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάβρωση Δοκιμίου Αναφοράς 4 σε σχέση με το χρόνο

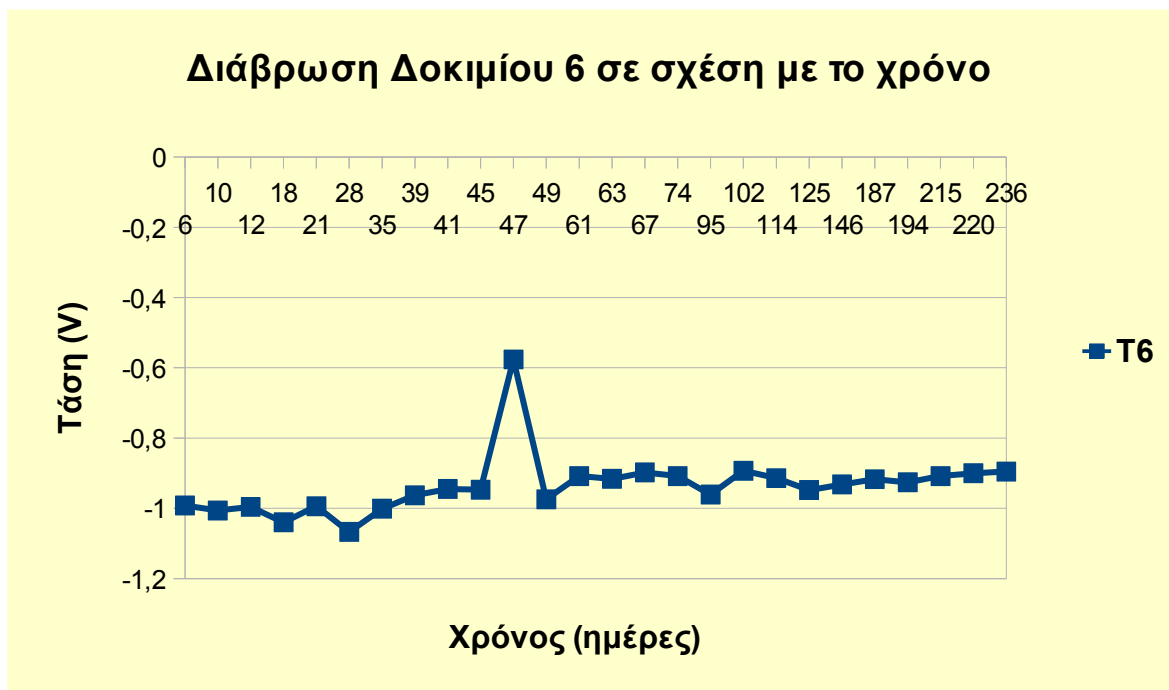


Διάγραμμα 3. Διάβρωση δοκίμιου αναφοράς T4 σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάβρωση Δοκιμίου 5 σε σχέση με το χρόνο



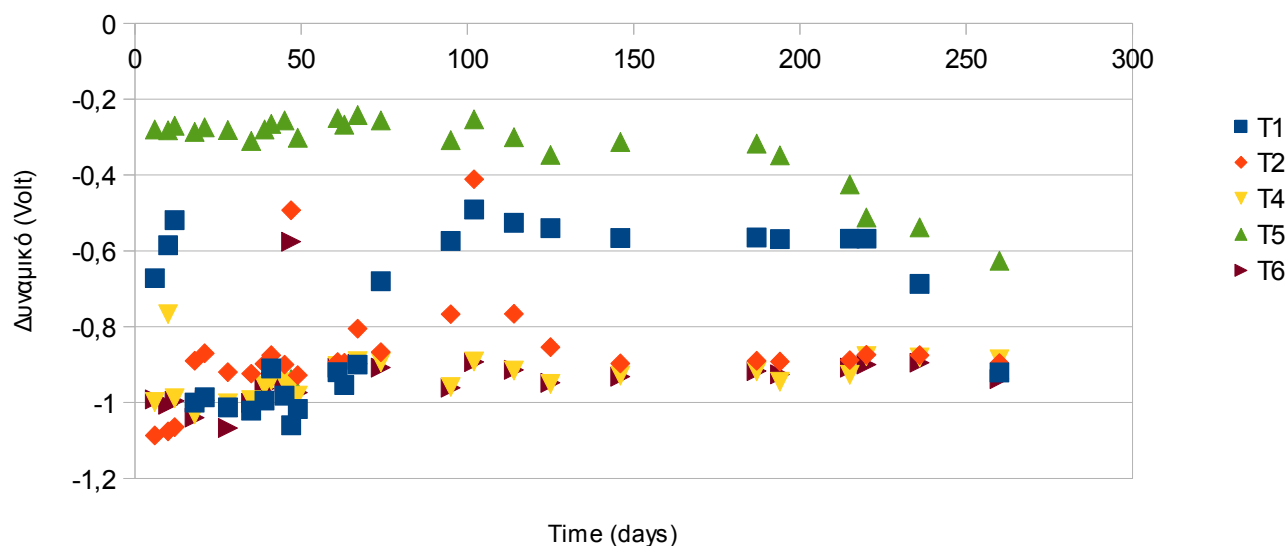
Διάγραμμα 4. Διάβρωση δοκίμιου αναφοράς T5 σε συνάρτηση με το χρόνο



Διάγραμμα 5. Διάβρωση δοκίμιου αναφοράς T6 σε συνάρτηση με το χρόνο

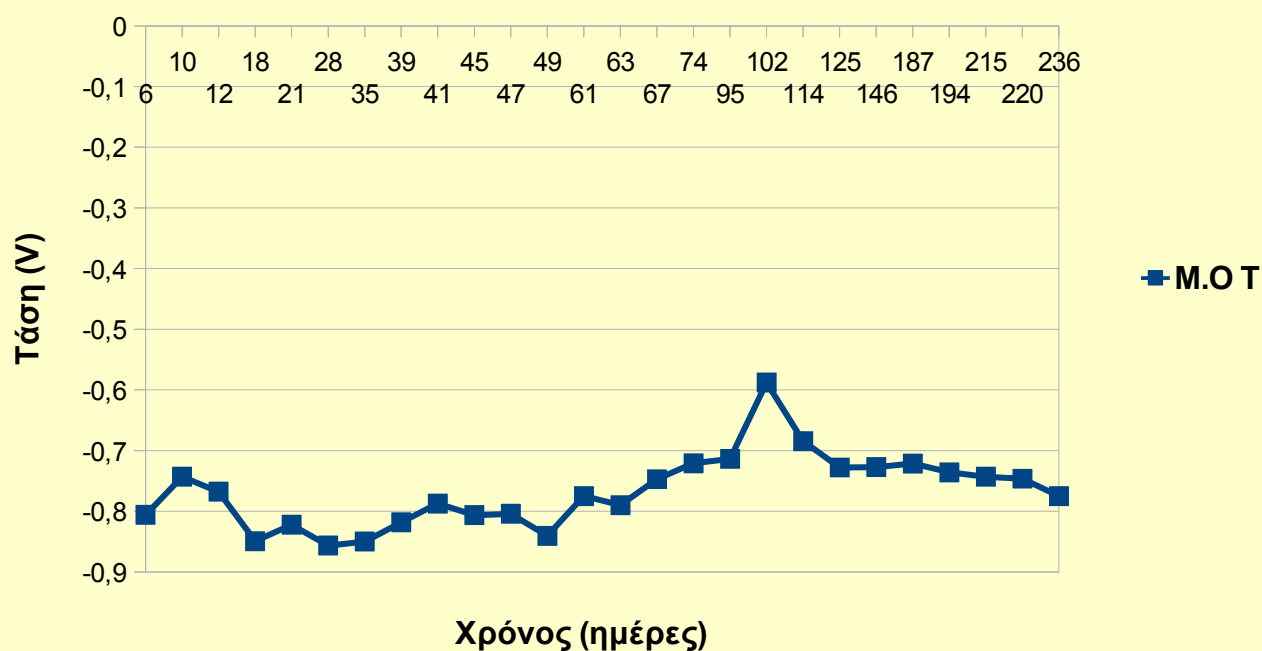
### Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Δυναμικού Δοκιμίων Αναφοράς

σε συνάρτηση με το χρόνο



Διάγραμμα 6. Συγκεντρωτικό διάγραμμα τιμών δυναμικού δοκιμίων αναφοράς σε σχέση με το χρόνο

## Μ.Ο Διάβρωσης Δοκιμίων Αναφοράς σε σχέση με το χρόνο



Διάγραμμα 7. Μ.Ο Διάβρωσης δοκιμίων αναφοράς  $T$  σε συνάρτηση με το χρόνο

### 9.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

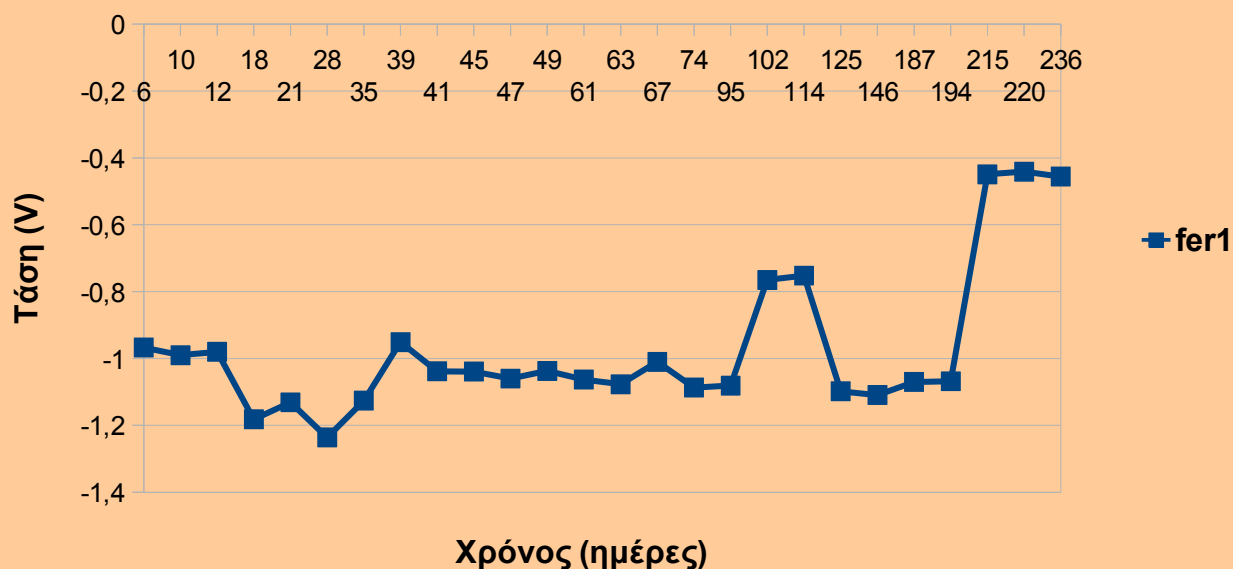
Στην τρίτη ομάδα δοκιμίων περιλαμβάνονται δοκίμια στα οποία ενώ η εξωτερική επιφάνεια του σπλισμένου σκυροδέματος έχει παραμείνει ανέπαφη, το σκυρόδεμα περιέχει αναστολέα διάβρωσης. Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης του κάθε δοκιμίου και του συνολικού μέσου όρου αυτών διαμορφώθηκαν όπως φαίνεται στον πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Πίνακας 9.1.2. Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης σε (Volt) για τα δοκίμια με αναστολέα σε συνάρτηση με το χρόνο

Days	fer1	fer2	fer3	fer4	fer5	fer6	Μ.Ο Τάσης(V)
6	-0,967	-1,01	-0,35	-0,884	-0,513	-0,386	-0,685
10	-0,99	-1,056	-0,381	-0,978	-0,515	-0,374	-0,7156666667
12	-0,98	-1,044	-0,432	-0,998	-0,524	-0,36	-0,723
18	-1,182	-1,114	-0,638	-1,074	-0,558	-0,37	-0,8226666667

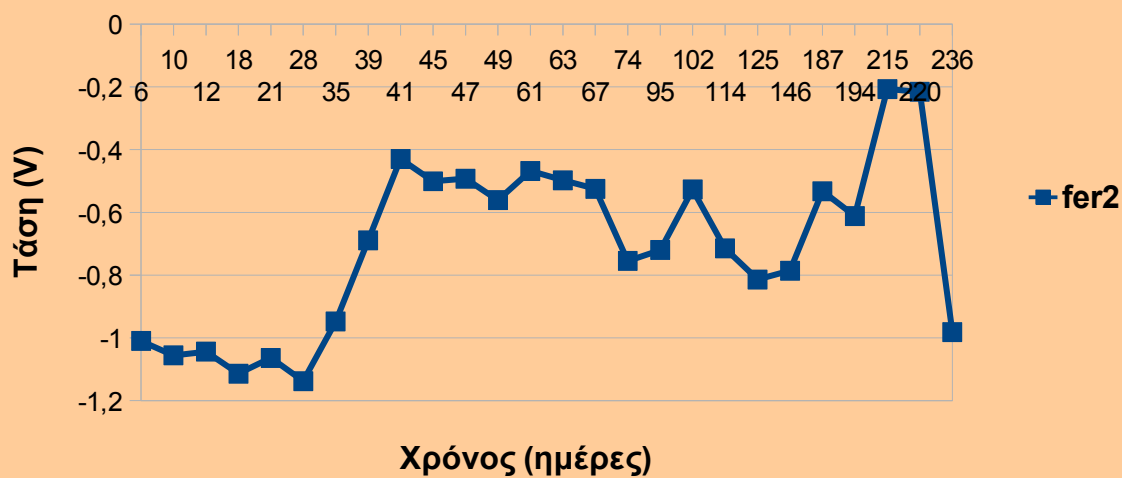
21	-1,131	-1,064	-0,61	-1,02	-0,541	-0,352	-0,7863333333
28	-1,236	-1,138	-0,812	-1,099	-0,874	-0,573	-0,9553333333
35	-1,126	-0,948	-0,762	-0,998	-0,935	-0,58	-0,8915
39	-0,951	-0,689	-0,69	-0,966	-0,96	-0,695	-0,8251666667
41	-1,038	-0,43	-0,942	-0,957	-0,943	-0,707	-0,8361666667
45	-1,039	-0,501	-0,696	-0,959	-0,945	-0,741	-0,8135
47	-1,06	-0,493	-0,673	-0,954	-0,938	-0,576	-0,7823333333
49	-1,037	-0,561	-0,36	-0,973	-0,961	-0,562	-0,7423333333
61	-1,063	-0,468	-0,602	-0,919	-0,89	-0,362	-0,7173333333
63	-1,077	-0,498	-0,647	-0,926	-0,896	-0,361	-0,7341666667
67	-1,01	-0,525	-0,388	-0,902	-0,873	-0,242	-0,6566666667
74	-1,087	-0,755	-0,462	-0,918	-0,878	-0,718	-0,803
95	-1,081	-0,72	-0,545	-0,94	-0,825	-0,522	-0,7721666667
102	-0,765	-0,527	-0,371	-0,891	-0,683	-0,532	-0,6281666667
114	-0,752	-0,715	-0,642	-0,948	-0,652	-0,518	-0,7045
125	-1,098	-0,814	-0,677	-0,955	-0,923	-0,472	-0,8231666667
146	-1,109	-0,786	-0,62	-0,926	-0,901	-0,356	-0,783
187	-1,07	-0,533	-0,929	-0,903	-0,874	-0,244	-0,7588333333
194	-1,068	-0,612	-0,97	-0,909	-0,875	-0,39	-0,804
215	-0,449	-0,207	-0,545	-0,928	-0,889	-0,477	-0,5825
220	-0,441	-0,216	-0,474	-0,89	-0,849	-0,166	-0,506
236	-0,456	-0,982	-0,48	-0,877	-0,845	-0,666	-0,8425

### Διάβρωση Δοκιμίου 1 με αναστολέα σε σχέση με το χρόνο

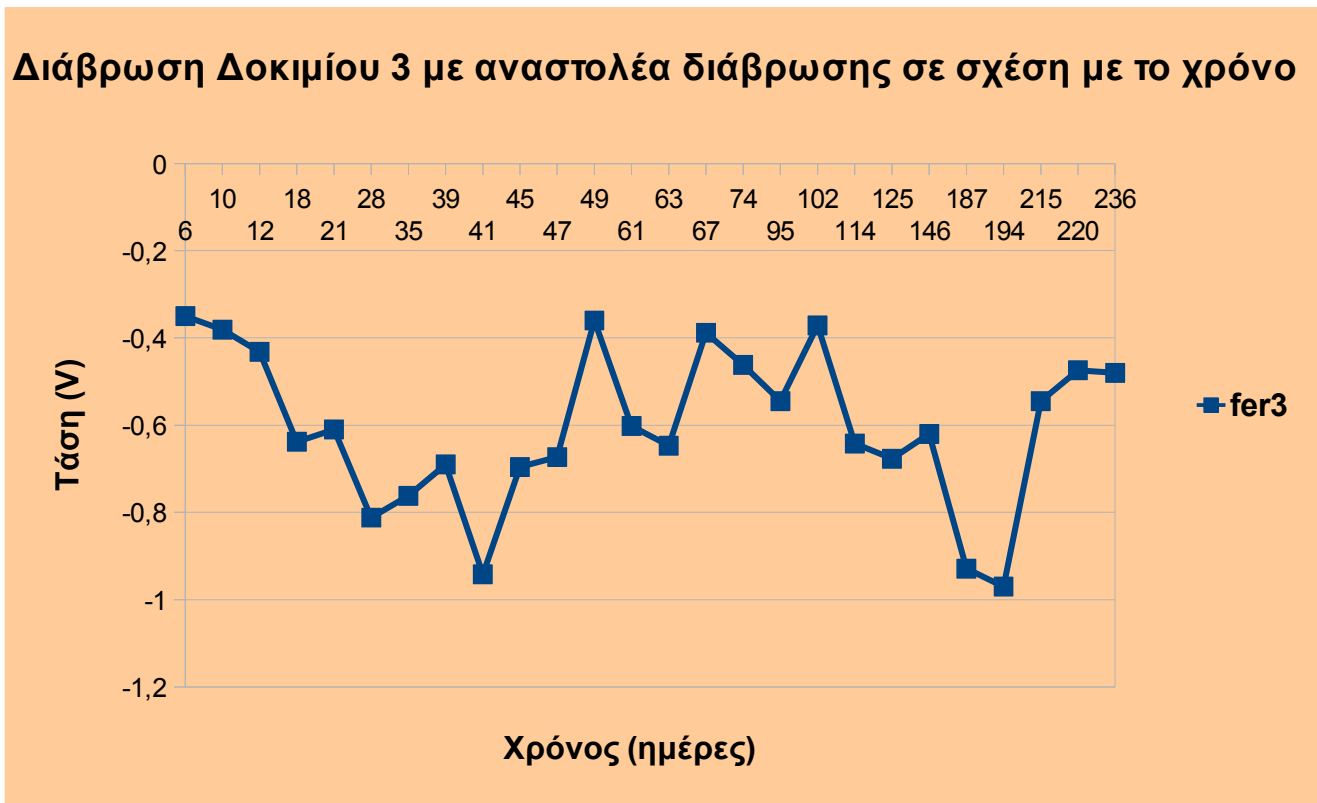


Διάγραμμα 8. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer1* σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάβρωση Δοκιμίου 2 με αναστολέα σε σχέση με το χρόνο

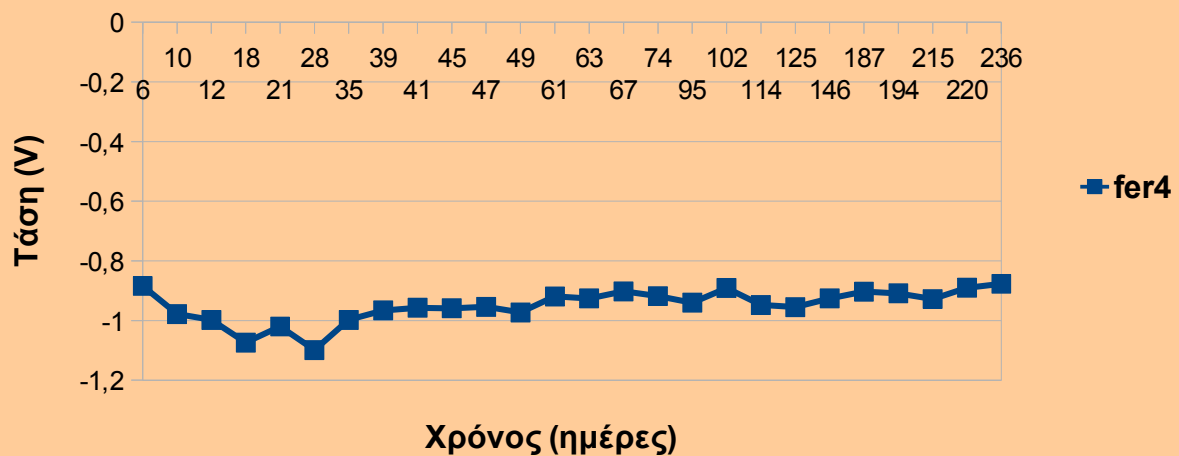


Διάγραμμα 9. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer2* σε συνάρτηση με το χρόνο



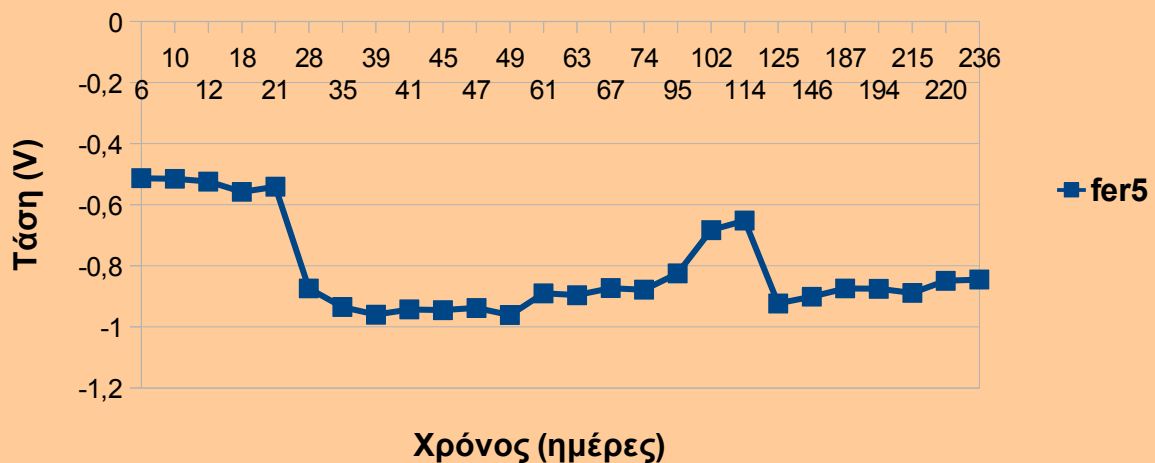
Διάγραμμα 10. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer3* σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάβρωση Δοκιμίου 4 με αναστολέα σε σχέση με το χρόνο



Διάγραμμα 11. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer4* σε συνάρτηση με το χρόνο

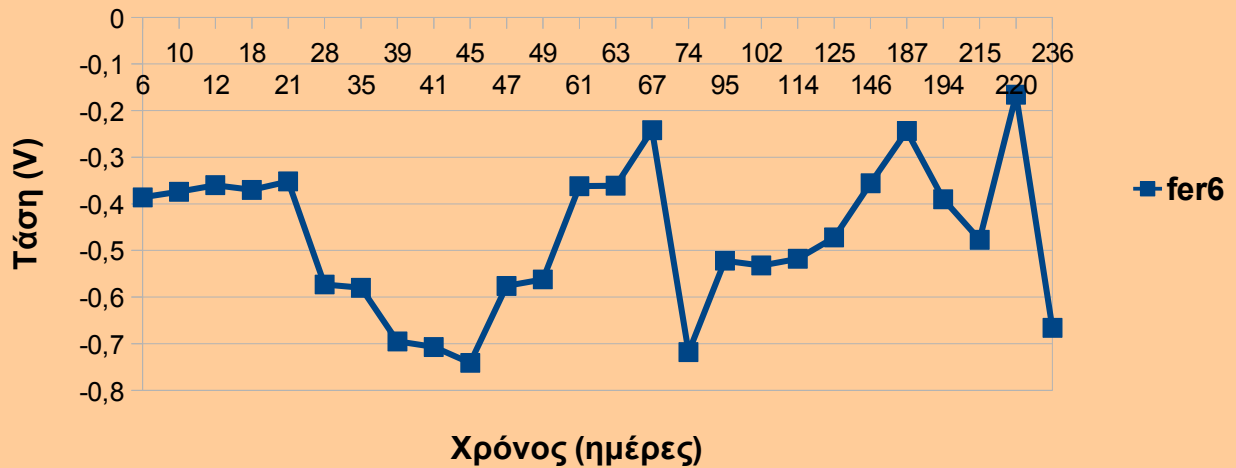
### Διάβρωση Δοκιμίου 5 με αναστολέα σε σχέση με το χρόνο



Διάγραμμα 12. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer5* σε συνάρτηση με το χρόνο

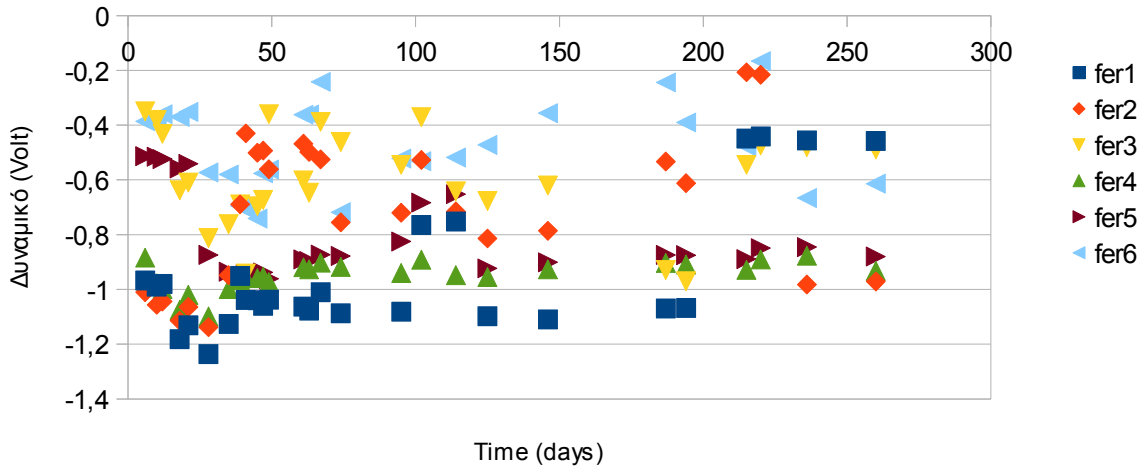


### Διάβρωση Δοκιμίου 6 με αναστολέα σε σχέση με το χρόνο



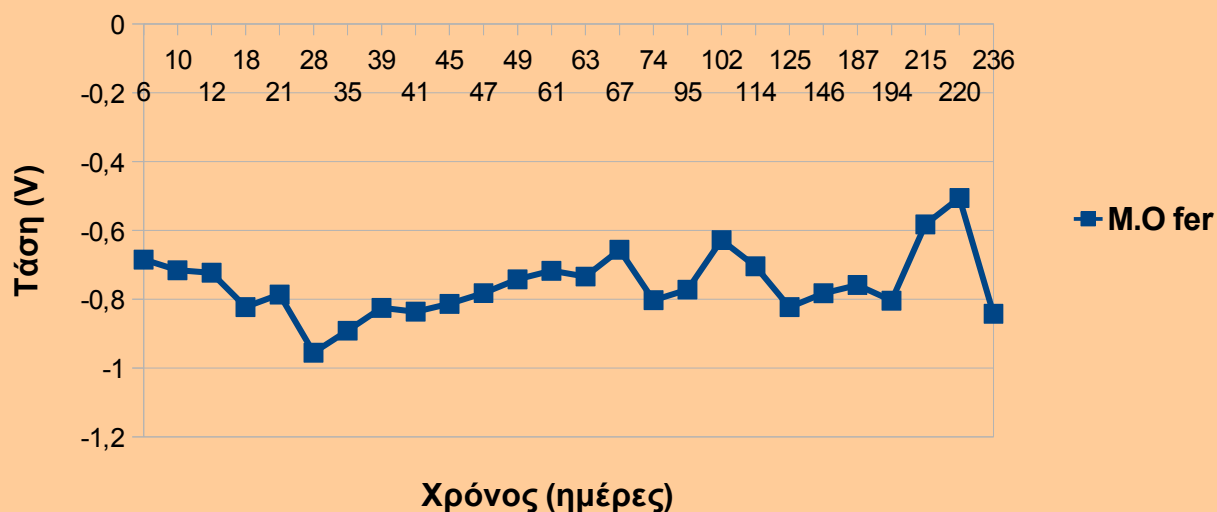
Διάγραμμα 13. Διάβρωση δοκιμίου με αναστολέα διάβρωσης *fer6* σε συνάρτηση με το χρόνο

### Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Δυναμικού δοκιμίων με αναστολέα σε συνάρτηση με το χρόνο



Διάγραμμα 14. Συγκεντρωτικό διάγραμμα τιμών δυναμικού δοκιμίων αναφοράς σε σχέση με το χρόνο

### Μ.Ο Διάβρωσης Δοκιμίων που περιέχουν αναστολέα σε σχέση με το χρόνο



Διάγραμμα 15. Μ.Ο Διάβρωσης δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης *fer* σε συνάρτηση με το χρόνο

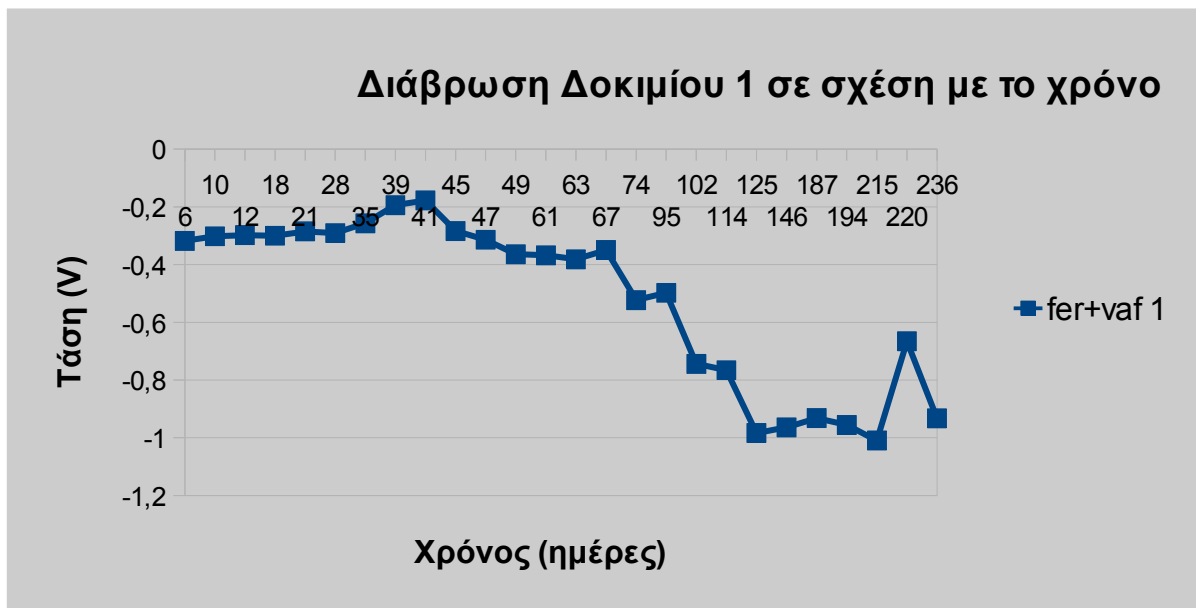
#### 9.1.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

Η τρίτη ομάδα δοκιμίων αποτελείται από δοκίμια στα οποία το οπλισμένο σκυρόδεμα περιέχει και αναστολέα διάβρωσης καθώς επίσης και επιφανειακή επικάλυψη. Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης του κάθε δοκιμίου και του συνολικού μέσου όρου αυτών διαμορφώθηκαν όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν.

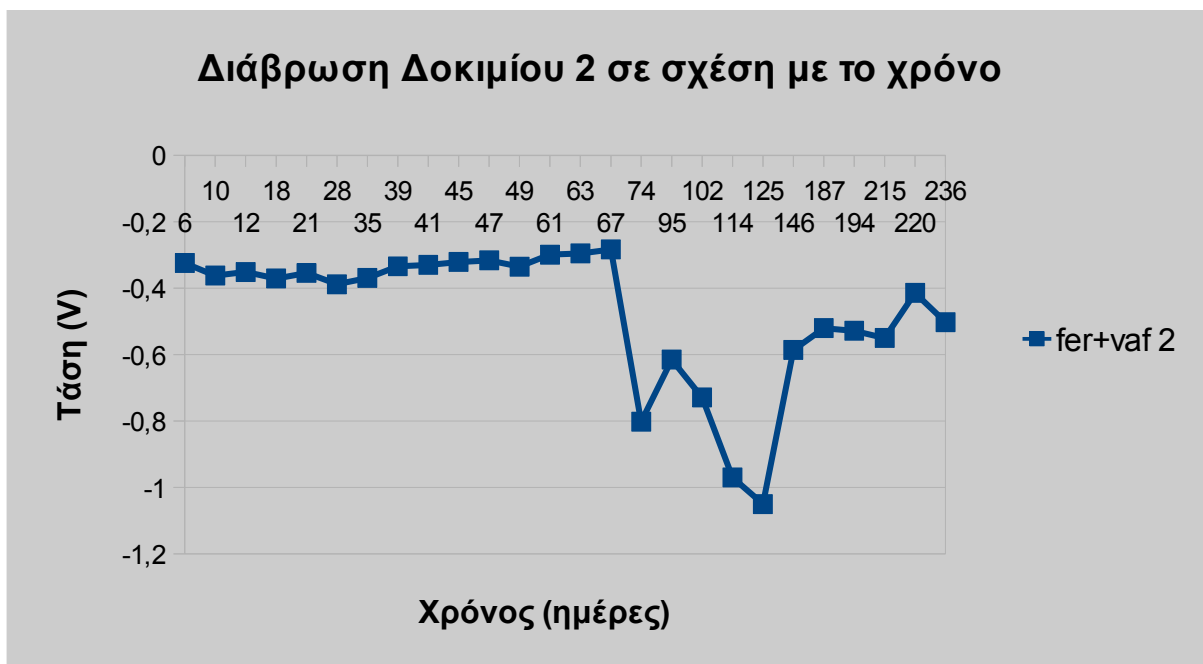
**Πίνακας 9.1.3.** Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης σε (Volt) για τα δοκίμια με αναστολέα και βαφή σε συνάρτηση με το χρόνο

Days	<i>fer+vaf 1</i>	<i>fer+vaf 2</i>	<i>fer+vaf3</i>	<i>fer+vaf4</i>	<i>fer+vaf5</i>	<i>fer+vaf6</i>	Μ.ΟΤάσης (v)
6	-0,318	-0,324	-0,105	-0,129	-0,139	-0,126	-0,1901666667
10	-0,302	-0,362	-0,173	-0,126	-0,138	-0,122	-0,2038333333
12	-0,298	-0,351	-0,096	-0,123	-0,133	-0,116	-0,1861666667
18	-0,3	-0,371	-0,096	-0,129	-0,21	-0,118	-0,204
21	-0,285	-0,354	-0,093	-0,125	-0,134	-0,115	-0,1843333333

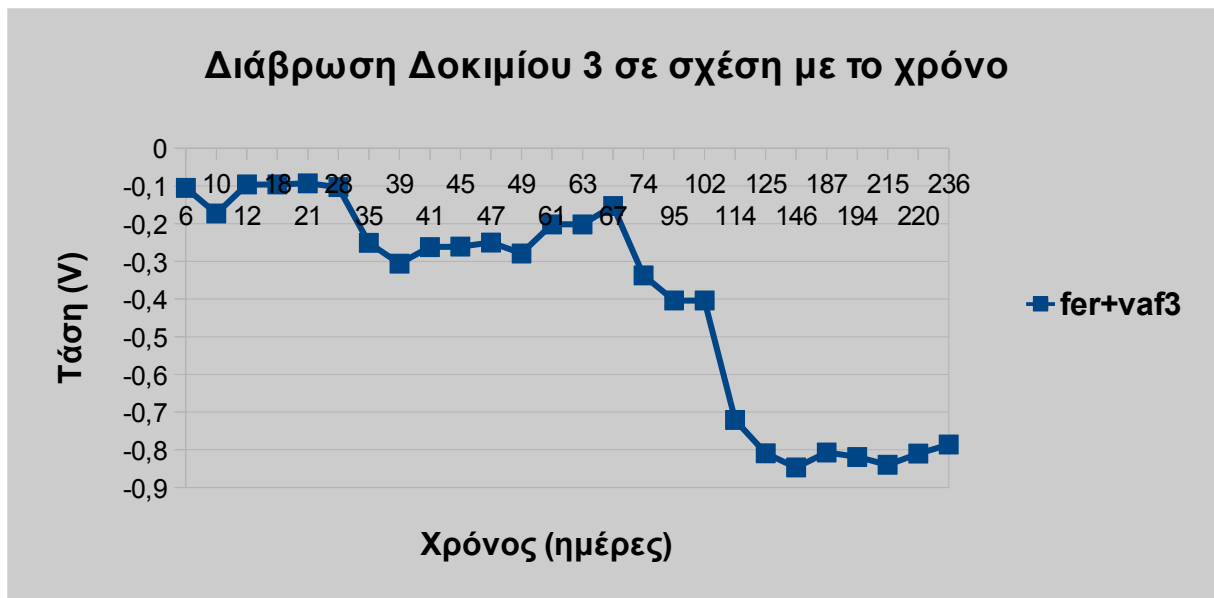
28	-0,291	-0,388	-0,103	-0,146	-0,154	-0,128	-0,2016666667
35	-0,257	-0,369	-0,251	-0,309	-0,352	-0,138	-0,2793333333
39	-0,194	-0,334	-0,306	-0,195	-0,289	-0,088	-0,2343333333
41	-0,178	-0,33	-0,262	-0,167	-0,267	-0,071	-0,2125
45	-0,284	-0,321	-0,261	-0,147	-0,224	-0,076	-0,2188333333
47	-0,314	-0,316	-0,25	-0,149	-0,2	-0,085	-0,219
49	-0,364	-0,335	-0,279	-0,175	-0,193	-0,104	-0,2416666667
61	-0,368	-0,299	-0,202	-0,38	-0,134	-0,083	-0,2443333333
63	-0,382	-0,295	-0,202	-0,318	-0,085	-0,093	-0,2291666667
67	-0,35	-0,283	-0,153	-0,404	-0,132	-0,086	-0,2346666667
74	-0,523	-0,802	-0,337	-0,885	-0,31	-0,393	-0,5416666667
95	-0,498	-0,615	-0,404	-0,504	-0,3	-0,09	-0,4018333333
102	-0,744	-0,729	-0,404	-0,594	-0,269	-0,074	-0,469
114	-0,766	-0,97	-0,721	-0,78	-0,556	-0,224	-0,6695
125	-0,984	-1,05	-0,809	-0,8	-0,833	-0,35	-0,8043333333
146	-0,964	-0,586	-0,847	-0,818	-0,892	-0,85	-0,8261666667
187	-0,932	-0,52	-0,807	-0,772	-0,867	-0,769	-0,7778333333
194	-0,956	-0,528	-0,819	-0,777	-0,875	-0,803	-0,793
215	-1,01	-0,55	-0,84	-0,522	-0,701	-0,54	-0,6938333333
220	-0,666	-0,414	-0,81	-0,75	-0,776	-0,54	-0,6593333333
236	-0,933	-0,502	-0,786	-0,76	0,789	-0,76	-0,755



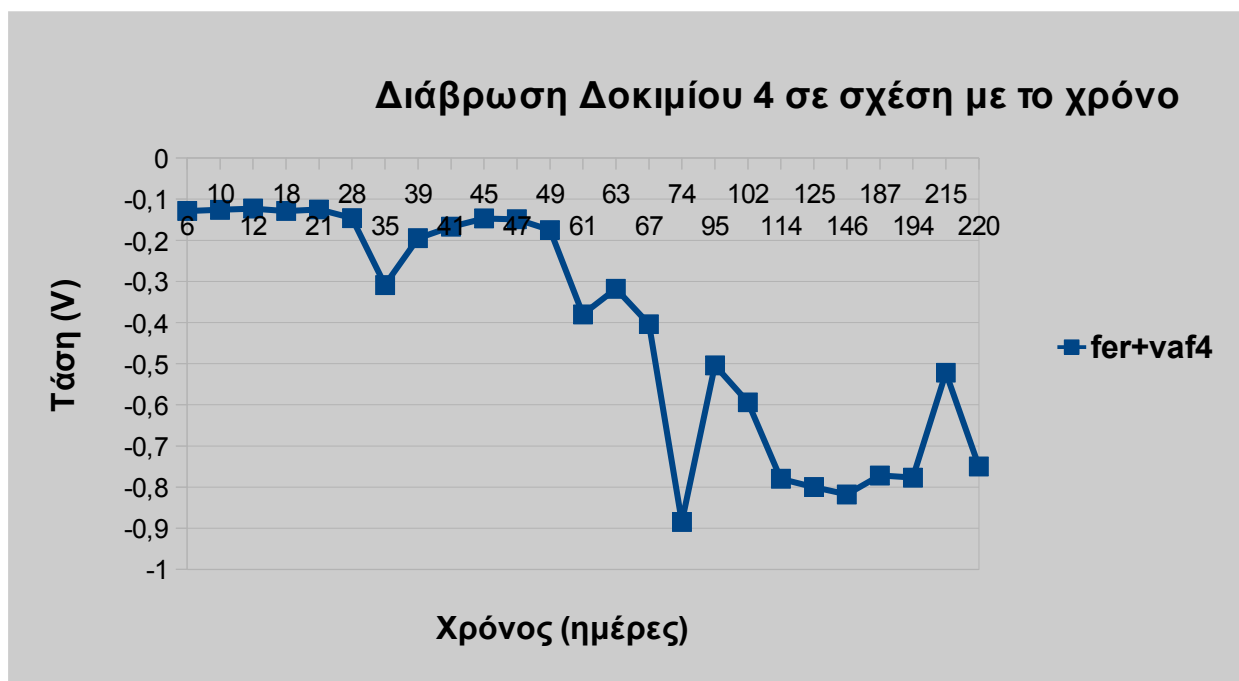
Διάγραμμα 16. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή fer+vaf 1 σε συνάρτηση με το χρόνο



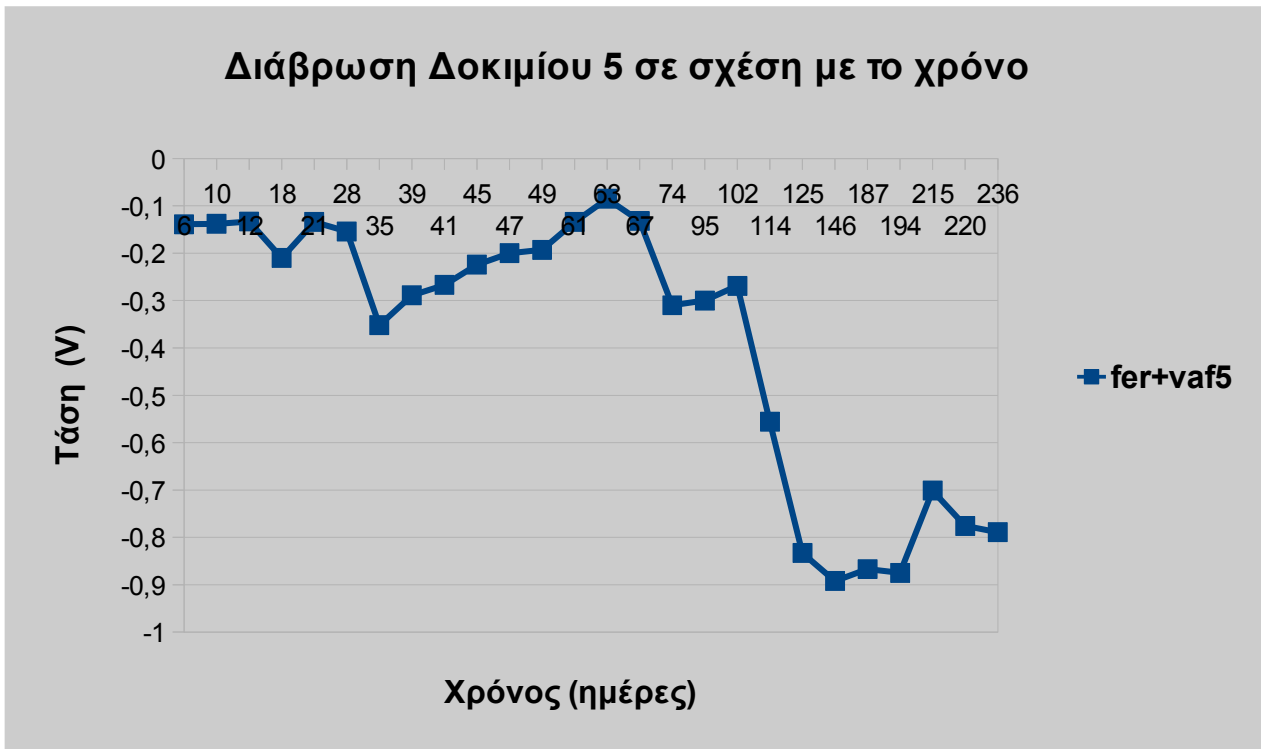
Διάγραμμα 17. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή fer+vaf 2 σε συνάρτηση με το χρόνο



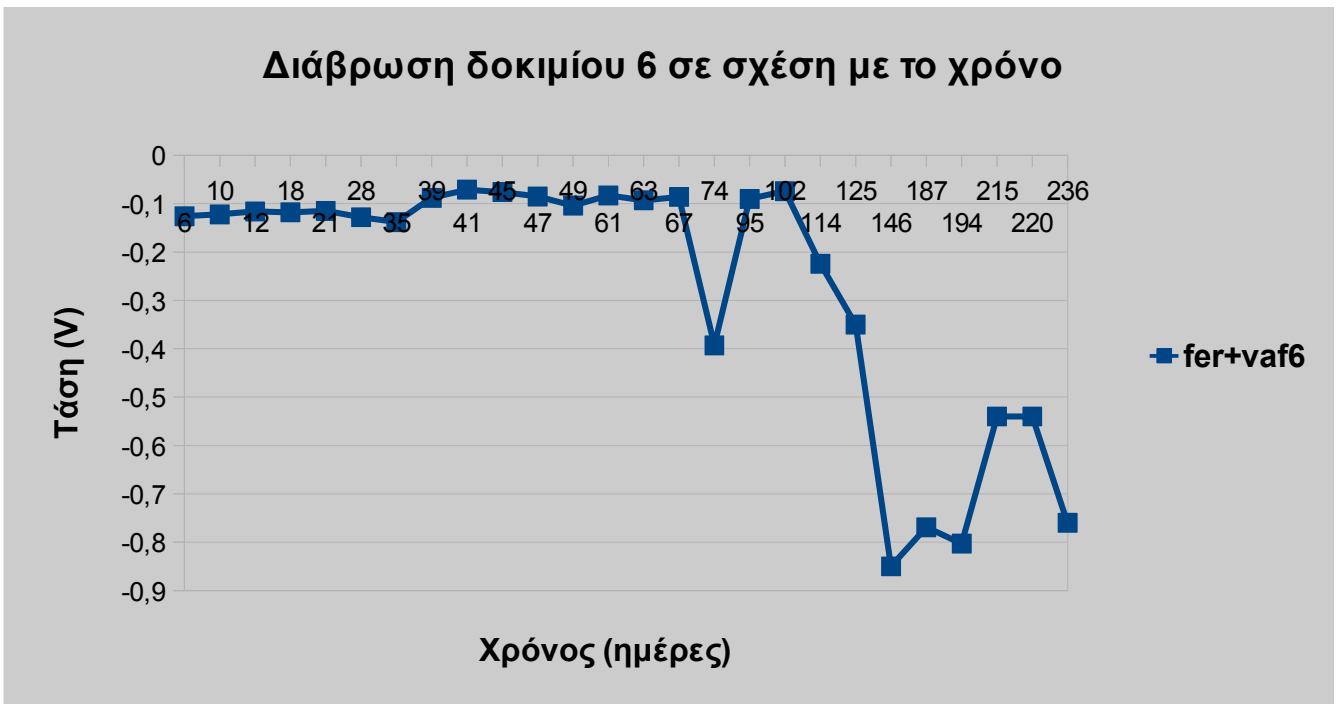
Διάγραμμα 18. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή fer+vaf 3 σε συνάρτηση με το χρόνο



Διάγραμμα 19. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή fer+vaf 4 σε συνάρτηση με το χρόνο

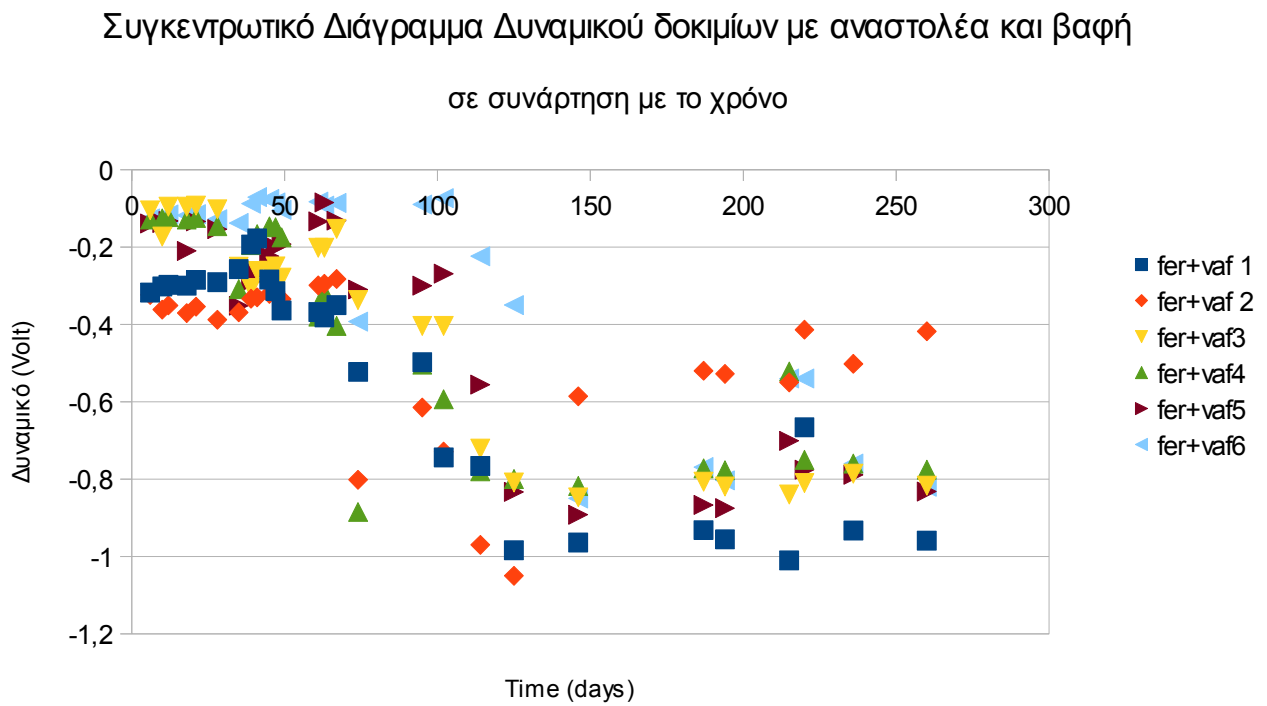


Διάγραμμα 20. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή *fer+vaf 5* σε συνάρτηση με το χρόνο



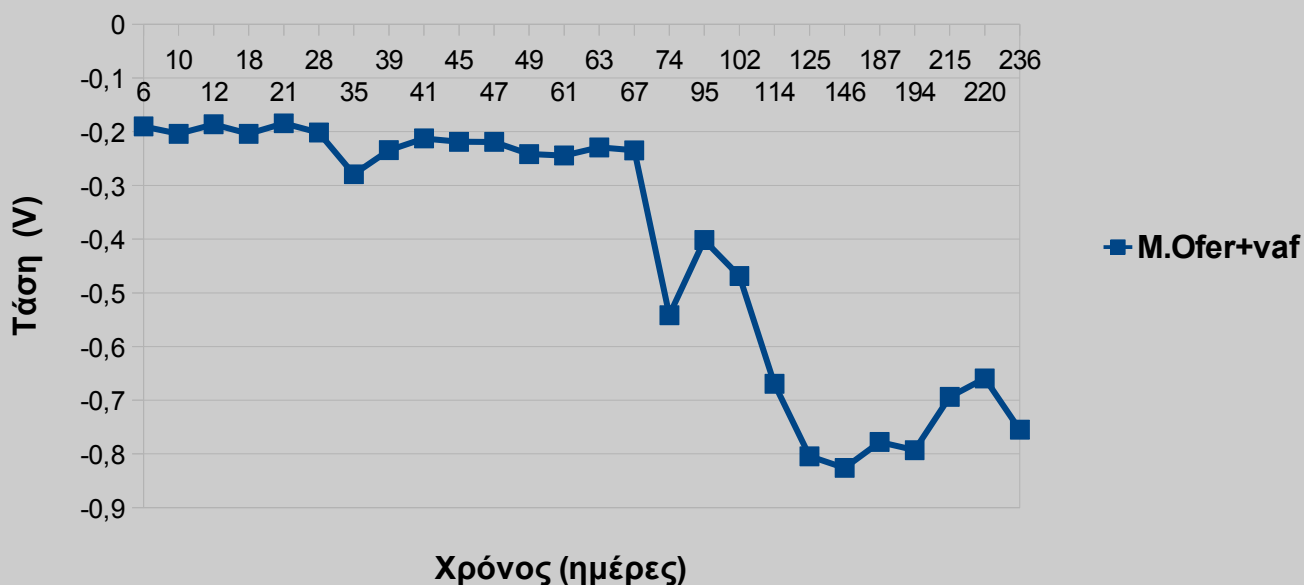
Διάγραμμα 21. Διάβρωση δοκίμιου με αναστολέα διάβρωσης και βαφή *fer+vaf 6* σε συνάρτηση με το χρόνο

με το χρόνο



Διάγραμμα 22. Συγκεντρωτικό διάγραμμα τιμών δυναμικού δοκιμίων αναφοράς σε σχέση με το χρόνο

## Διάβρωση Δοκιμίων με αναστολέα και βαφή M.O σε σχέση με το χρόνο

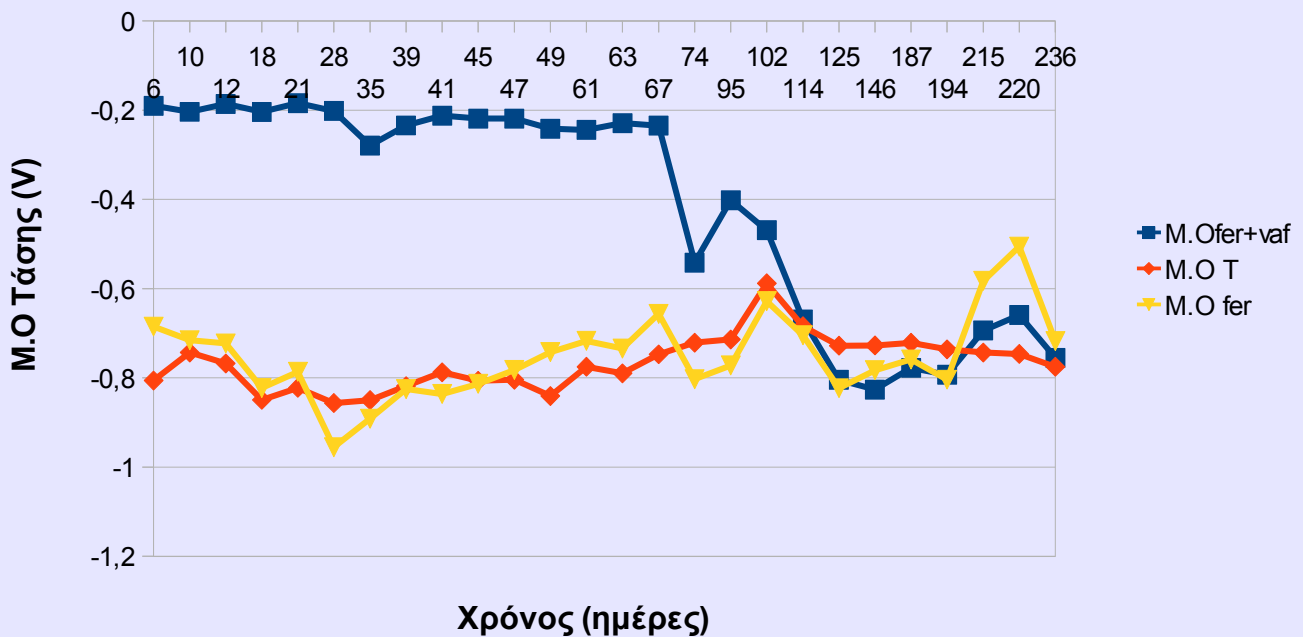


*Διάγραμμα 23. M.O Διάβρωσης δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης και βαφή fer+vaf σε συνάρτηση με το χρόνο*

Παρακάτω παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσου όρου τάσεων και των τριών κατηγοριών δοκιμίων. Τον μέσο όρο αυτών που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης και βαφή (M.Ofer+vaf) , τον μέσο όρο αυτών που περιέχουν μόνο αναστολέα (M.O fer) καθώς και των μέσο ορο των τυφλών δοκιμίων (M.O.T).



## Διάγραμμα δυναμικού διάβρωσης σε συναρτήση με το χρόνο



Διάγραμμα 24. Μ.Ο Τάσεων Διάβρωσης όλων των δοκιμίων και των τριών κατηγοριών σε συναρτήση με το χρόνο

### 9.1.4 Νο 1 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Από την πορεία του Μ.Ο δυναμικού διάβρωσης συναρτήσε του χρόνου προκύπτει ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερη διαφορά ανάμεσα στα δοκίμια αναφοράς και στα δοκίμια που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης. Ωστόσο, η καμπύλη μέσου όρου των δοκιμίων που περιέχουν αναστολέα διάβρωση και επικάλυψη εμφανίζει ηλεκτροθετικότερες τιμές σε σχέση με τις άλλες δύο κατηγορίες ειδικά τις πρώτες 70 μέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον με  $E_{corr} > -0,426$  V, το οποίο είναι πολύ λογικό αν σκεφτεί κανείς πως τα δοκίμια αυτής της κατηγορίας συνδυάζουν δύο πιθανούς τρόπους προστασίας από την διάβρωση.

Σημειώνεται ότι μετά τις 70 μέρες το δυναμικό μειώνεται σημαντικά για τα προκείμενα δοκίμια και στις 115 μέρες φτάνει να έχει παρόμοιες τιμές δυναμικού διάβρωσης με τις άλλες δύο κατηγορίες. Πιθανότατα η διαφορά αυτή οφείλεται στην καθυστέρηση που έχουν υποστεί τα

χλωριόντα μέχρι να καταφέρουν να διαπεράσουν το στρώμα της βαφής, ώστε να αρχίσουν να προκαλούν την διάβρωση.

## 9.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ Linear Polarization Technique, LPR

Όπως προαναφέραμε με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης μπορούμε να προσδιορίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης για όλες τις κατηγορίες δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν . Κατ' επέκταση καταγράφεται η αντίσταση πόλωσης για το κάθε δοκίμιο  $R_p(\Omega)$  σε 4 διαφορετικούς χρόνους . Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη επεξεργασία αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις λιγότερα από 6 δοκίμια από κάθε κατηγορία.

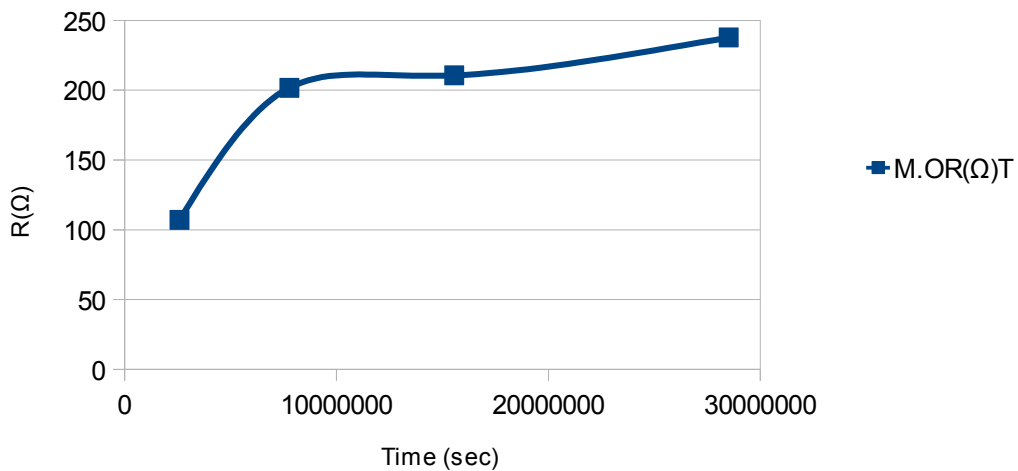
### 9.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΥΦΛΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στον πίνακα που ακολουθεί, εν θέτονται οι τιμές του μέσου όρου αντίστασης πόλωσης  $M.O.R_p$  για τα τέσσερα τυφλά δοκίμια που μετρήθηκαν  $T_1, T_2, T_4, T_6$  . Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται και στα διαγράμματα που ακολουθούν για το διάστημα 11 μηνών.

**Πίνακας 9.2.1:** Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης  $M.O.R_p (\Omega)$  τυφλών δοκιμίων, συναρτήσει του χρόνου. (  $T_1, T_2, T_4, T_6$  )

Χρόνος (months)	$M.O R_p(\Omega)$ για τα δοκίμια ( $T_1, T_2, T_4, T_6$ )
1	107,093
3	201,693
6	210,654
11	237,79

Διάγραμμα Μ.Ο R(Ω) σε σχέση με το χρόνο  
για τα δοκίμια αναφοράς



Διάγραμμα 25. Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης των τυφλών δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο

#### 9.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

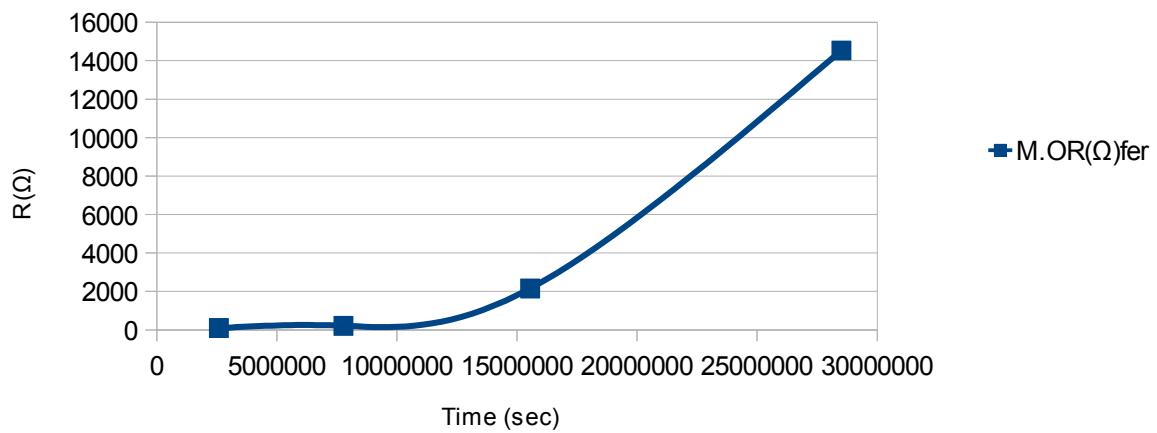
Αντίστοιχα για τα δοκίμια που περιέχουν μόνο αναστολέα διάβρωσης, στον πίνακα που ακολουθεί, εν θέτονται οι τιμές του μέσου όρου αντίστασης πόλωσης M.O.Rp για τα τρία δοκίμια που μετρήθηκαν (*fer4*, *fer5*, *fer6*). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται και στα διαγράμματα που ακολουθούν για το διάστημα 11 μηνών.

**Πίνακας 9.2.2:** Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης M.O.Rp (Ω) τυφλών δοκιμίων, συναρτήσει του χρόνου. (*fer4*, *fer5*, *fer6*)

Χρόνος (Months)	M.O Rp(Ω) για τα δοκίμια ( <i>fer4</i> , <i>fer5</i> , <i>fer6</i> )
1	92,169
3	215,225
6	2153,5885
11	14531,7775

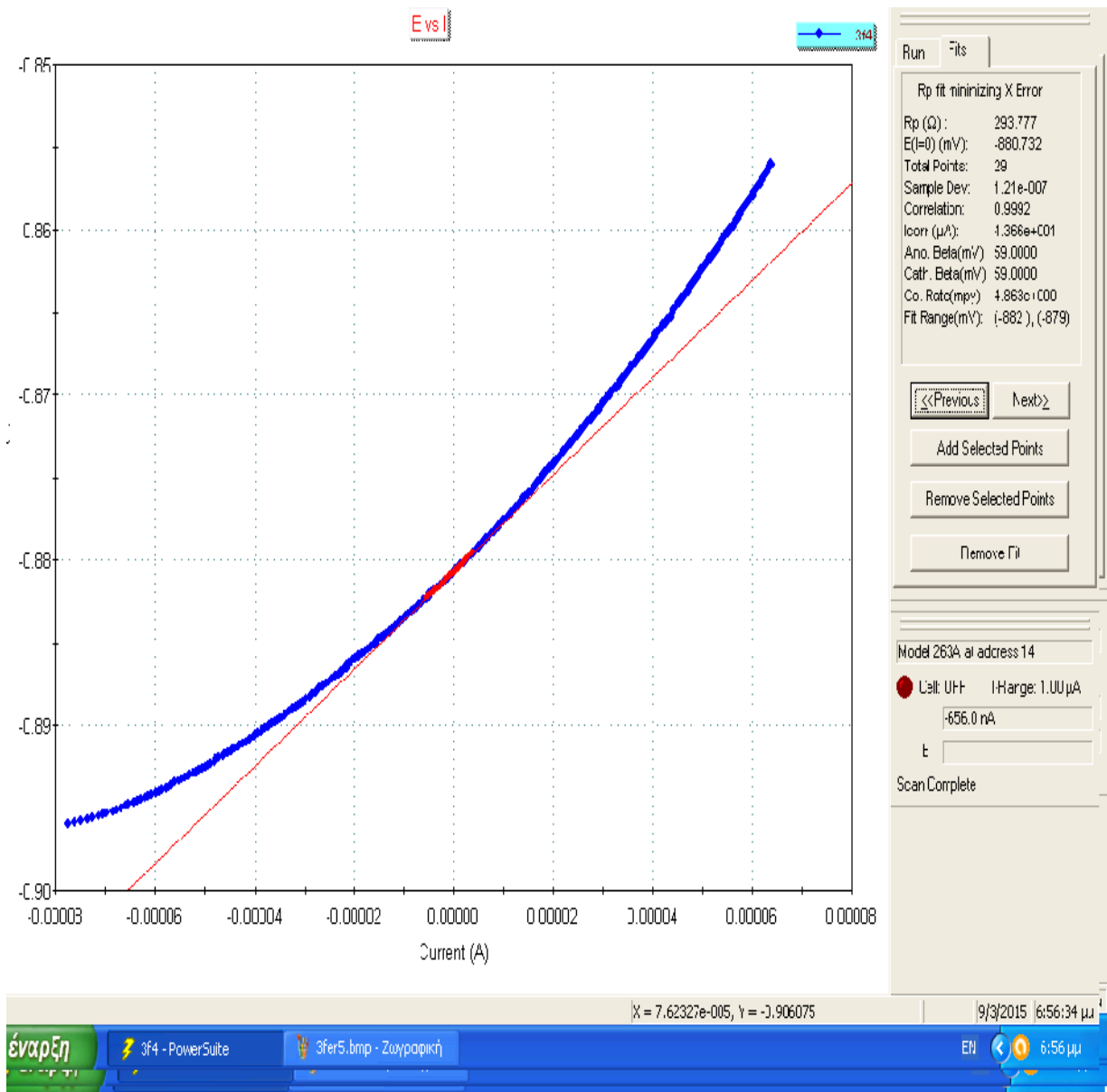
### Διάγραμμα Μ.Ο $R(\Omega)$ σε σχέση με το χρόνο

για τα δοκίμια που περιέχουν μόνο αναστολέα διάβρωσης

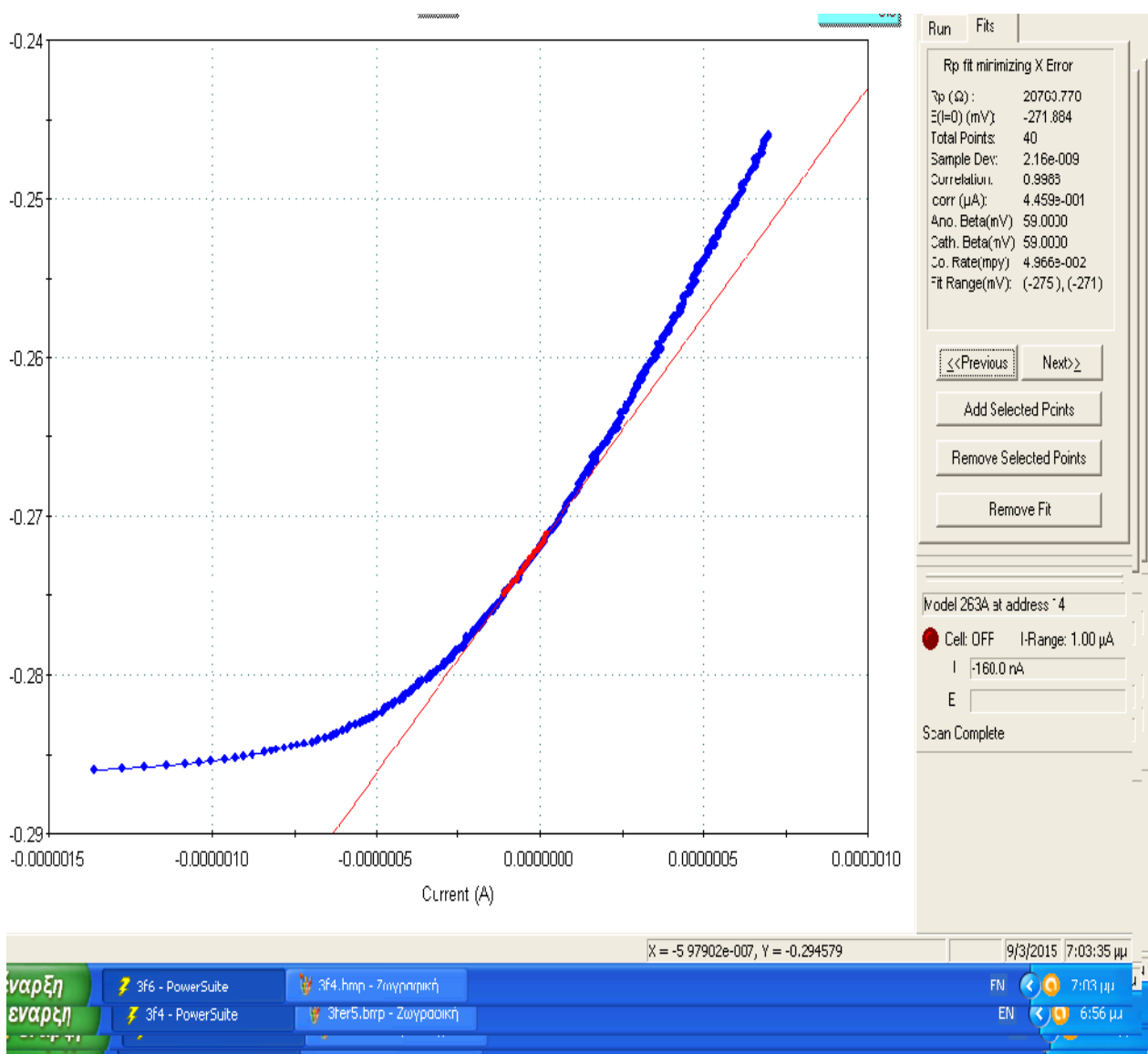


**Διάγραμμα 26. Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο**

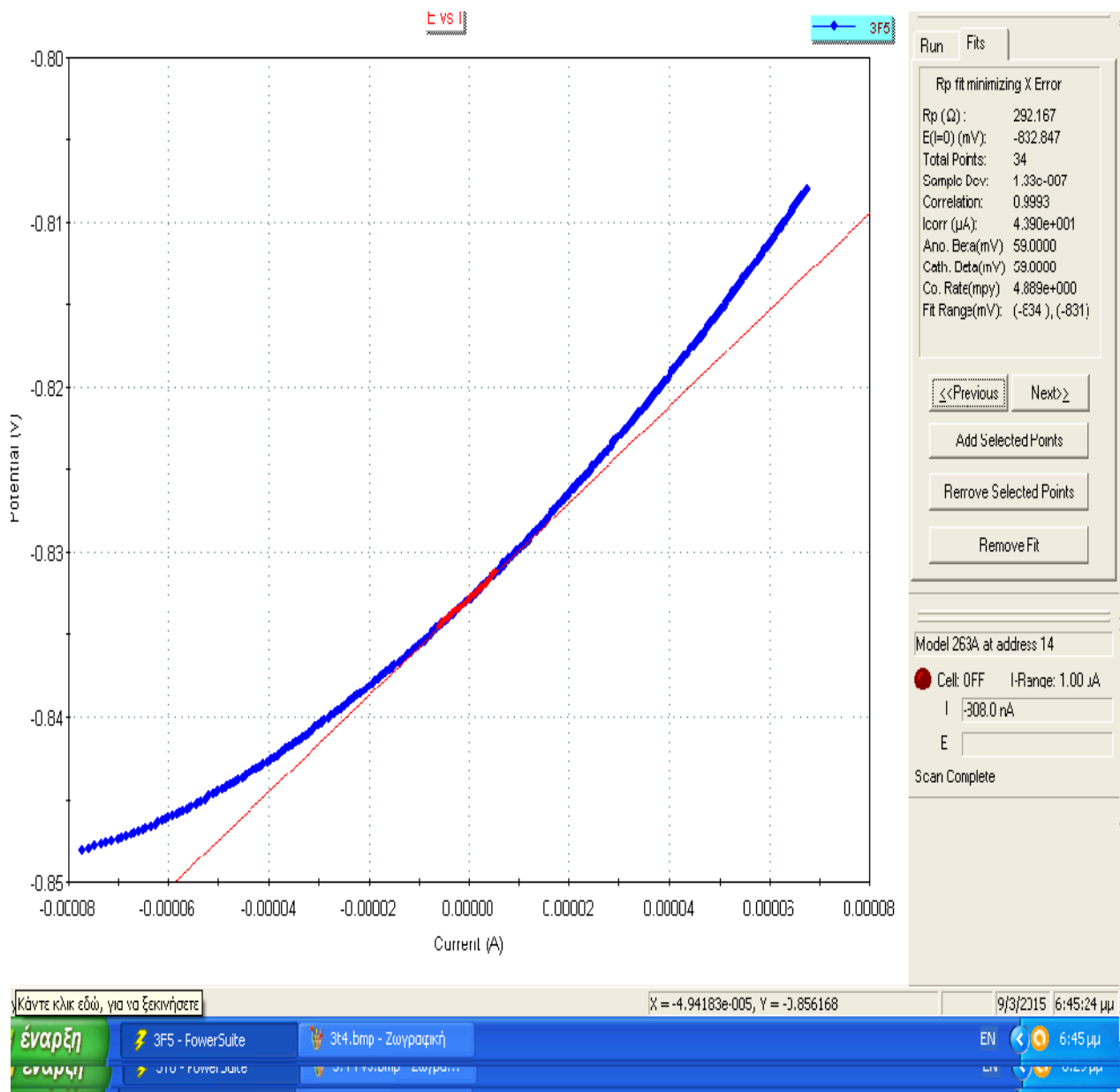
Παρακάτω, παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες από τις καμπύλες γραμμικής πόλωσης όπως τις δίνει το μηχάνημα μέτρησης της αντίστασης πόλωσης, που χρησιμοποιούμε ώστε να επαληθευτεί η ορθότητα των μετρήσεων.



Γράφημα 1. Γραμμική πόλωση του δοκιμίου fer4 με αναστολέα διάβρωσης στο χρονικό διάστημα των 11 μηνών.



Γράφημα 2. Γραμμική πόλωση του δοκιμίου fer6 με αναστολέα διάβρωσης στο χρονικό διάστημα των 11 μηνών.



Γράφημα 3. Γραμμική πόλωση του δοκιμίου *fer5* με αναστολέα διάβρωσης στο χρονικό διάστημα των 11 μηνών.

### 9.2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΦΗ

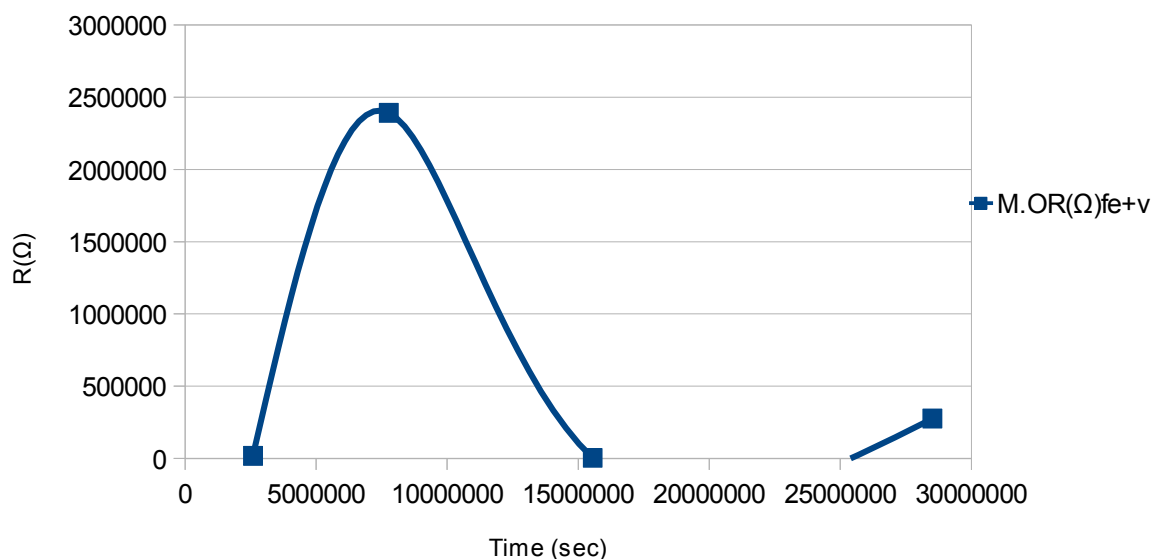
Σε αυτό το σημείο αντίστοιχα για τα δοκίμια που περιέχουν και αναστολέα διάβρωσης στο τσιμεντοκονίαμα αλλά και έχουν επικάλυψη στην εξωτερική τους επιφάνεια εν θέτονται οι τιμές του μέσου όρου αντίστασης πόλωσης M.O.Rp για τα τέσσερα δοκίμια που μετρήθηκαν (*fer+vaf3, fer+vaf4, fer+vaf5, fer+vaf6*). Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και στα διαγράμματα που ακολουθούν για το διάστημα 11 μηνών.

**Πίνακας 9.2.3:** Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης M.O.Rp ( $\Omega$ ) δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη, συναρτήσει του χρόνου. (*fer+vaf3, fer+vaf4, fer+vaf5, fer+vaf6*)

Χρόνος (Months)	M.O Rp( $\Omega$ ) για τα δοκίμια ( <i>fer+vaf3, fer+vaf4, fer+vaf5, fer+vaf6</i> )
1	17852,969
3	2390903,613
6	4126,2665
11	275385,921

Διάγραμμα M.O R( $\Omega$ ) σε σχέση με το χρόνο

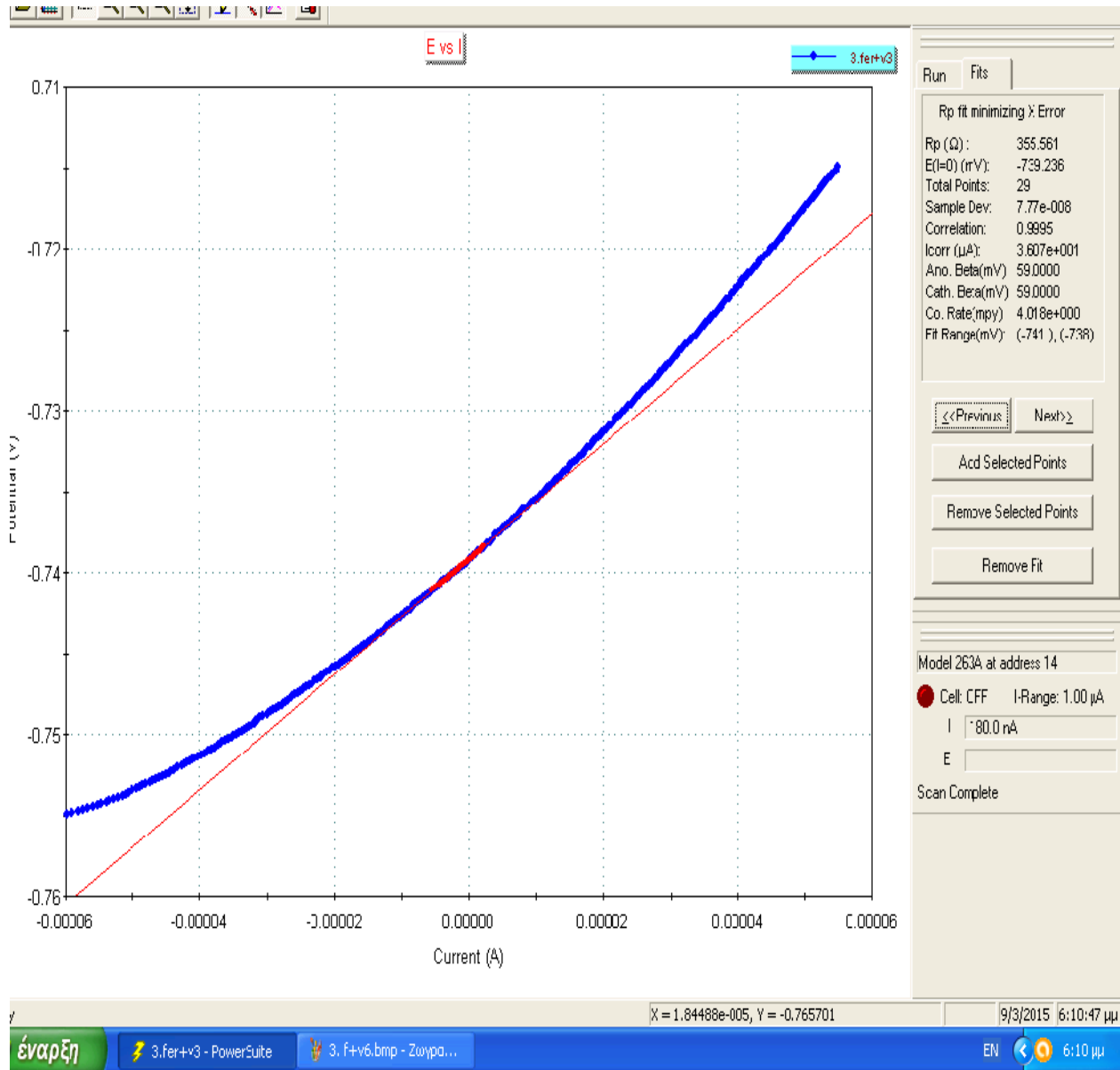
για τα δοκίμια με αναστολέα και βαφή



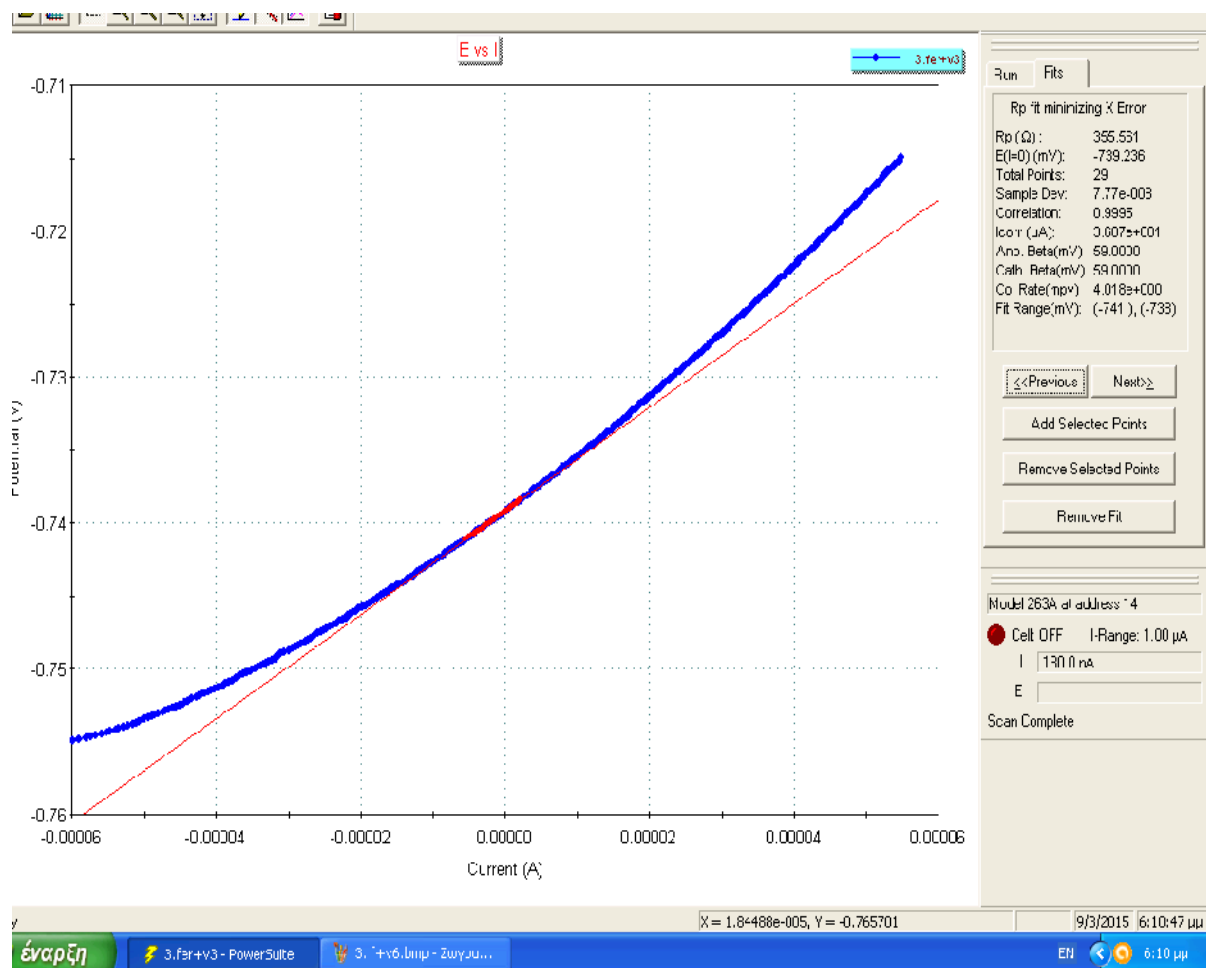


**Διάγραμμα 27. Μέσος όρος αντίστασης γραμμικής πόλωσης των δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη σε συνάρτηση με το χρόνο**

Παρακάτω, παρουσιάζονται κάποιες από τις καμπύλες γραμμικής πόλωσης όπως τις δίνει το μηχάνημα μέτρησης της αντίστασης πόλωσης, ώστε να επαληθευτεί η ορθότητα των μετρήσεων.



**Γράφημα 4. Γραμμική πόλωση του δοκιμίου fer+na3 με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη στο χρονικό διάστημα των 11 .**

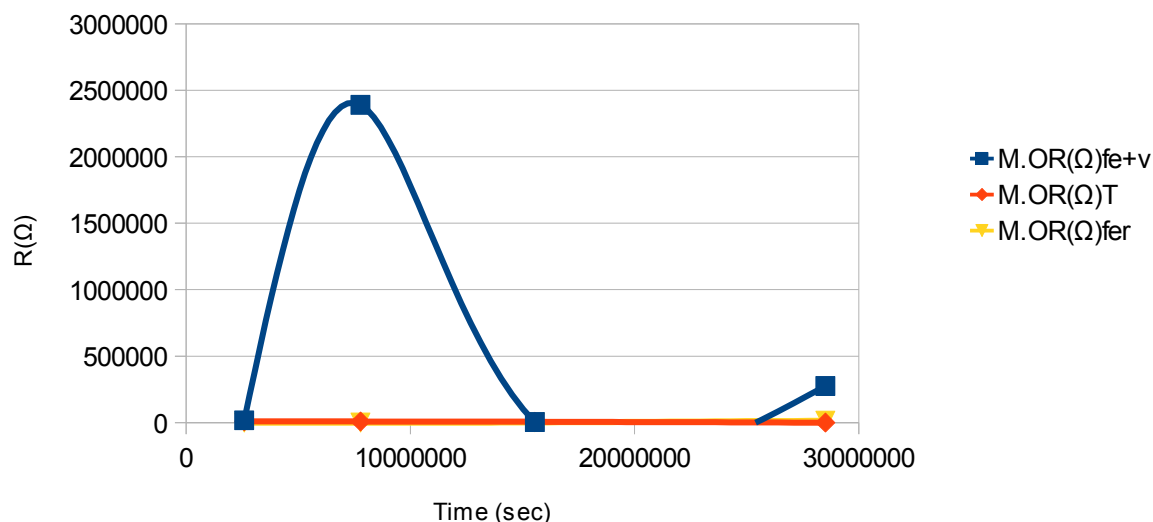


Γράφημα 5. Γραμμική πόλωση του δοκιμίου  $fer^{+}/va6$  με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη στο χρονικό διάστημα των 11 μηνών.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστεί και ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που να συμπεριλαμβάνει όλους τους παραπάνω μέσους όρους όλων των κατηγοριών δοκιμίων ώστε να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση των μέσο όρων αντιστάσεων πόλωσης αυτών.

## Διάγραμμα M.O R(Ω) σε σχέση με το χρόνο

και για τις τρεις κατηγορίες δοκιμίων



Διάγραμμα 28. Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων αντίστασης γραμμικής πόλωσης όλων των κατηγοριών δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο

### 9.2.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Σε αυτό το σημείο κρίθηκε απαραίτητο να υπολογιστεί η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας των οπλισμών με σκοπό τον συσχετισμό της θεωρητικής απώλειας μάζας, με την πραγματική ζύγιση με σκοπό την εγκυρότερη διεξαγωγή αποτελεσμάτων. Η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας πραγματοποιήθηκε με την χρήση του νόμου του Faraday:

$$\beta = m = M I t / z F$$

- $m$  η μάζα του μετάλλου που καταναλώνεται [g],
- $I$  το ηλεκτρικό ρεύμα [A],
- $t$  ο χρόνος [s],
- $F$  η σταθερά Faraday [A-s ή Cb/mol],

- $z$  ο αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων ( $z=2$  για την αντίδραση  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ )
- $M$  το Ατομικό Βάρος μετάλλου [56g για το Fe].

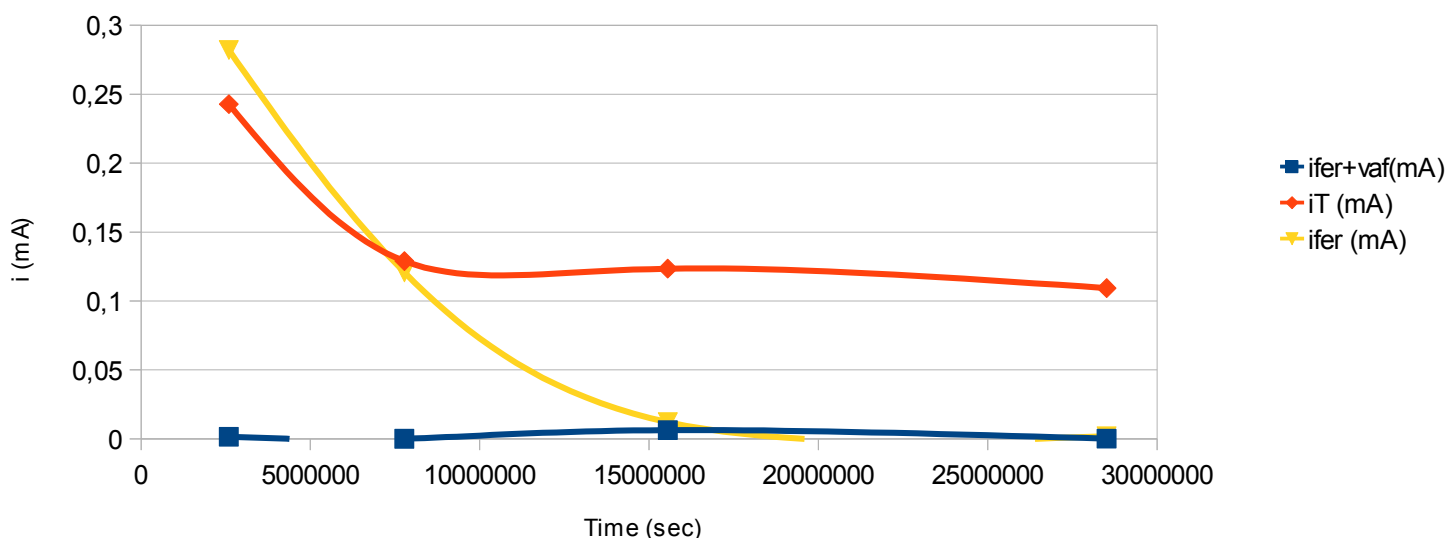
Για να προσδιοριστεί η ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας, χρησιμοποιήσαμε τους μέσους όρους των τιμών ρεύματος του  $I_{\text{corr}}(A)$  για κάθε κατηγορία δοκιμίων (T , fer, fer+vaf ) οι οποίοι εν θέτονται στον παρακάτω πίνακα .

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.4.1** Μ.Ο ρεύματος διάβρωσης για τις τρεις κατηγορίες δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο

Time (sec)	I <sub>corr</sub> T (mA)	I <sub>corr</sub> fer (mA)	I <sub>corr</sub> Fer+vaf (mA)
25920000	0,242779	0,282090508	0,00144563
7776000	0,1289087	0,12080381	0,00000187
1555200	0,123425143	0,01207273	0,006301
28512000	0,109340017	0,001789182	0,00009441

### Διάγραμμα έντασης ρευματός διάβρωσης σε σχέση με το χρόνο

και για τις 3 κατηγορίες δοκιμίων



**Διάγραμμα 29** Μέσος όρος έντασης ρεύματος διάβρωσης για τις τρεις κατηγορίες δοκιμίων σε

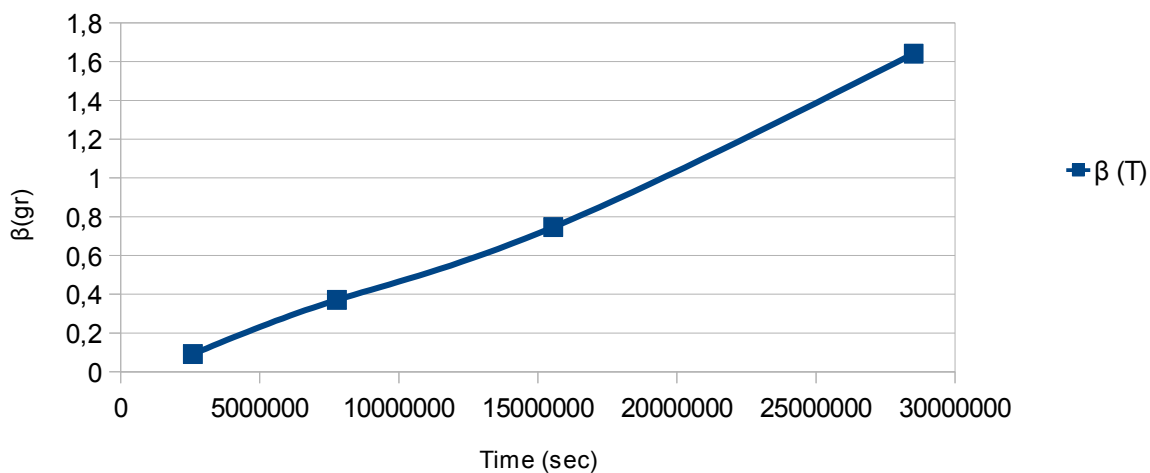
συνάρτηση με το χρόνο .

Στο παρακάτω πίνακα παραπείθονται για τις τρεις κατηγορίες δοκιμών οι αντίστοιχες τιμές ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας σε gr καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα αυτών.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2.4.2** Ηλεκτοχημική απώλεια μάζας για κάθε κατηγορία δοκιμών σε συνάρτηση με το χρόνο

Time (sec)	$\beta$ (gr) T	$\beta$ (gr) fer	$\beta$ (gr) fer +vaf
2592000	0,0912163	0,106020705	0,0005430888
7776000	0,3705	0,40880705	0,0016300182
15552000	0,74618959	0,66466063	0,009278738
28512000	1,6409	1,205549631	0,023468971

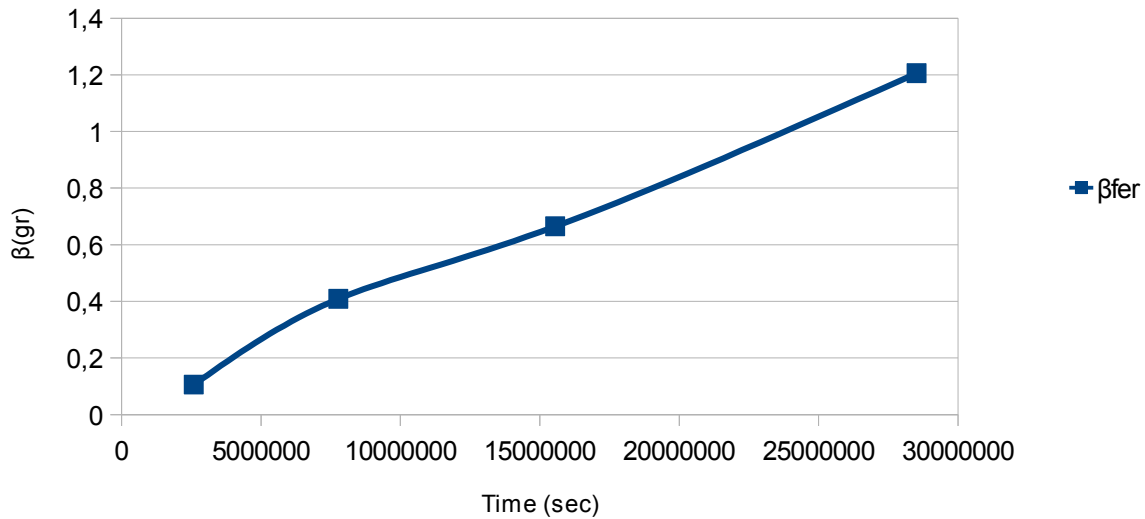
Διάγραμμα ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο  
για τα δοκίμια αναφοράς



**Διάγραμμα 30.** Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας τυφλών δοκιμών σε συνάρτηση με το χρόνο

### Διάγραμμα Ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο

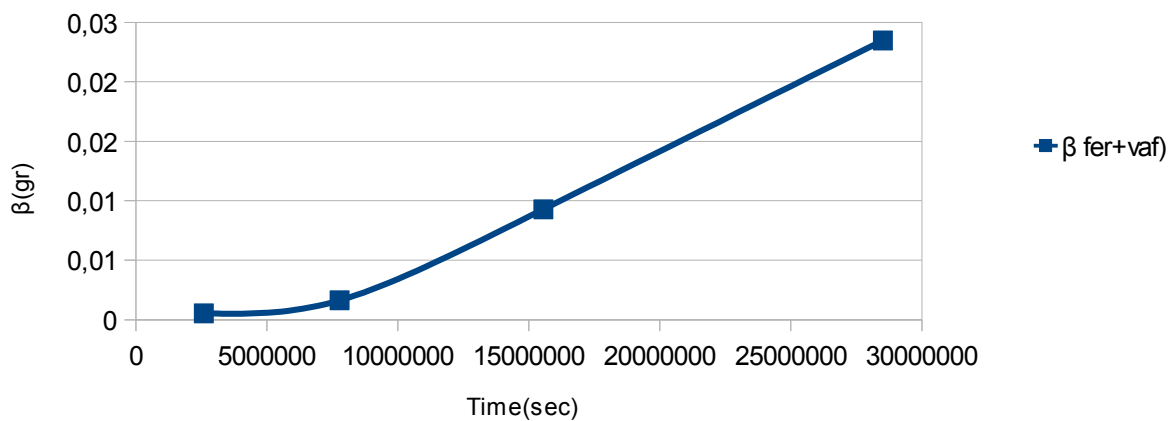
Για τα δοκίμια που περιέχουν μόνο αναστολέα



Διάγραμμα 30. Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο .

### Διάγραμμα Ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο

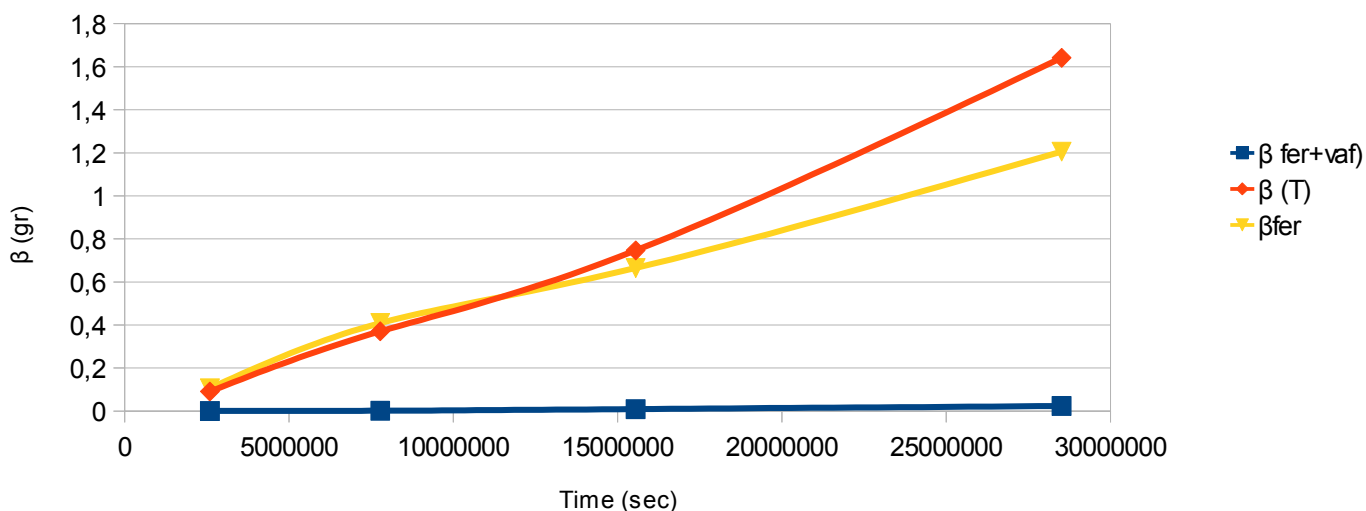
στα δοκίμια με αναστολέα και βαφή



Διάγραμμα 31 Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας των δοκιμίων με επικάλυψη και αναστολέα

## διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο

Διάγραμμα Ηλεκτροχημική Απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο  
και για τις 3 κατηγορίες δοκιμών



Διάγραμμα 32 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας και των τριών κατηγοριών δοκιμών σε συνάρτηση με το χρόνο.

### 9.2.5. No2 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Από την πορεία της καμπύλης ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας του συγκεντρωτικού διαγράμματος για τις τρεις κατηγορίες δοκιμών προκύπτει ότι η απώλεια μάζας μέχρι το χρονικό διάστημα των 6 μηνών για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης καθώς και για τα δοκίμια αναφοράς ταυτίζονται. Από τους 6 μήνες και μετά τα δοκίμια με τον αναστολέα παρουσιάζουν μικρότερη απώλεια μάζας από ότι τα δοκίμια αναφοράς, γεγονός που υποδηλώνει ότι πιθανότατα ο αναστολέας χρειάζεται ένα ορισμένο χρονικό διάστημα για να δράσει. Επιπλέον σε όλο το διάστημα της πειραματικής διαδικασίας τα δοκίμια που περιέχουν και αναστολέα διάβρωσης και

βαφή εμφανίζουν ελάχιστη διάβρωση και κατ' επέκταση απώλεια μάζας.

### 9.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Για να μετρήσουμε την απώλεια μάζας του σιδηροοπλισμού και για τις τρεις κατηγορίες δοκιμίων, οι χάλυβες που χρησιμοποιήσαμε ζυγίστηκαν πριν εγκιβωτιστούν καθώς και μετά το πέρας της ενδιάμεσης πειραματικής διαδικασίας. Όπως προαναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, πριν την ζύγιση κρίνεται απαραίτητο οι οπλισμοί να καθαριστούν από τυχόν υπολείμματα σκυροδέματος στην επιφάνεια τους και στην μέτρηση αρχικής απώλειας βάρους αλλά και στην τελική ζύγιση, ώστε η μέτρηση να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβής. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε υδροχλωρικό οξύ μέσα στο οποίο αφήνουμε τους οπλισμούς για 30 min. Έπειτα ζυγίζουμε σε εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας.

**Πίνακας 9.3 Αρχικά βάρη οπλισμών, Τελικά Βάρη οπλισμών, Απώλεια μάζας και για τις τρεις κατηγορίες δοκιμίων**

Δοκίμιο	Αρχικό Βάρος (g)	Τελικό Βάρος (g)	Απώλεια Βάρους (g)	Απώλεια %
T1	64,19	63,42	0,77	1,2
T2	63,28	62,5	0,78	1,23
T3	61,72	60,91	0,81	1,31
T4	60,0036	58,9728	1,0308	1,7179
T5	58,5912	57,5975	0,9937	1,696
T6	61,5138	60,4569	1,0569	1,7181
Fer 1	60,7507	60,5258	0,2249	0,37
Fer 2	60,9049	60,563	0,3419	0,5614
Fer 3	60,2932	60,015	0,2782	0,46
Fer 4	59,0135	58,6746	0,3389	0,5624
Fer 5	60,1337	59,7961	0,3367	0,5615
Fer 6	62,0129	61,6645	0,3484	0,5618
Fer+vaf 1	62,559	62,2455	0,3135	0,5012
Fer+vaf 2	59,4332	59,1228	0,3104	0,5222
Fer+vaf 3	60,4741	60,1606	0,3135	0,5184
Fer+vaf 4	60,591	60,3204	0,27	0,45
Fer+vaf 5	59,8471	59,591	0,25	0,43
Fer+vaf 6	60,3091	60,0085	0,3006	0,4985

Η βαρυμετρική απώλεια μάζας των δοκιμίων, μετρήθηκε σε δύο διαφορετικούς χρόνους. Στους



πρώτους 6 μήνες καταγράφηκε η απώλεια μάζας των δοκιμίων αναφοράς T1,T2,T3 , των δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης Fer1, Fer3 καθώς και των δοκιμίων που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη Fer+vaf 4 , Fer+vaf 5. Η δεύτερη μέτρηση απώλειας μάζας έγινε στους 11 μήνες μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας για τα δοκίμια αναφοράς T4,T5,T6, των δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης Fer2, Fer4, Fer5, Fer6 και για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη Fer+vaf1, Fer+vaf2, Fer+vaf3, Fer+vaf6.

Η μέτρηση απώλειας μάζας σε δύο διαφορετικούς χρόνους, μας δίνει την δυνατότητα να συγκρίνουμε την δράση των μεθόδων προστασίας σε συνάρτηση με το χρόνο.

**Εικόνα 9.3. Τα δοκίμια πριν την αφαίρεση του σκυροδέματος, και οι οπλισμοί πριν την ζύγιση.**

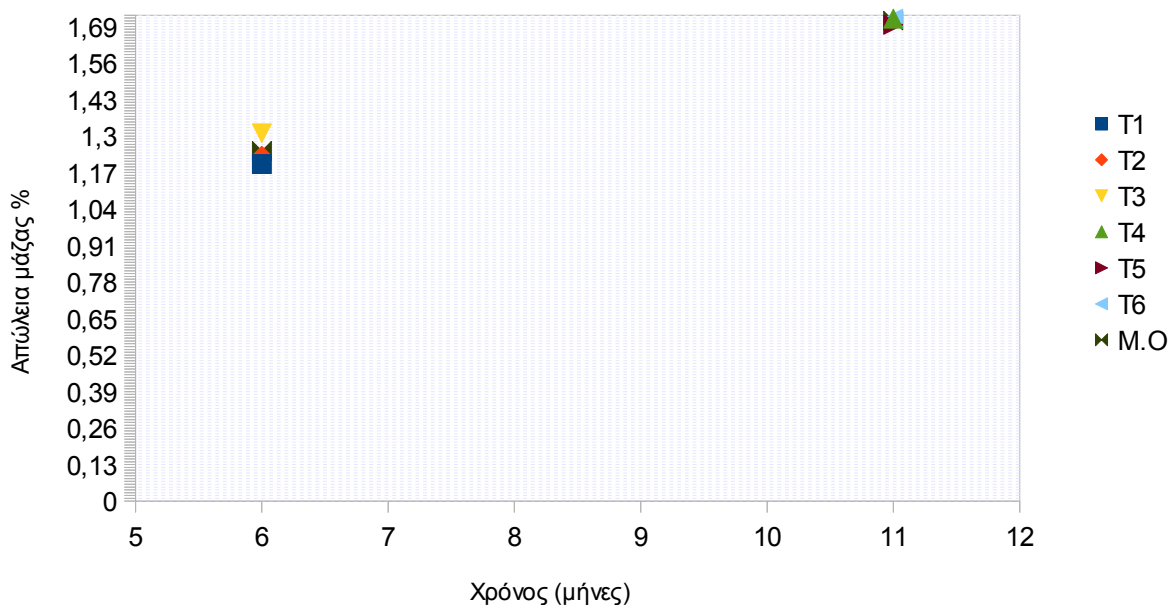


Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές απώλειας μάζας σε δύο χρόνους 6, 11 μήνες καθώς και οι αντίστοιχοι μέσοι όροι αυτών. Παράλληλα παρατήθονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα βαρυμετρικής απώλειας μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς και τα διαγράμματα Μ.Ο απώλειας μάζας για κάθε κατηγορία δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3.1**

Χρόνος (μήνες)	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ % ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ						Μ.Ο
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	
6	1,2	1,23	1,31				1,2466
11				1,7179	1,696	1,7181	1,710666

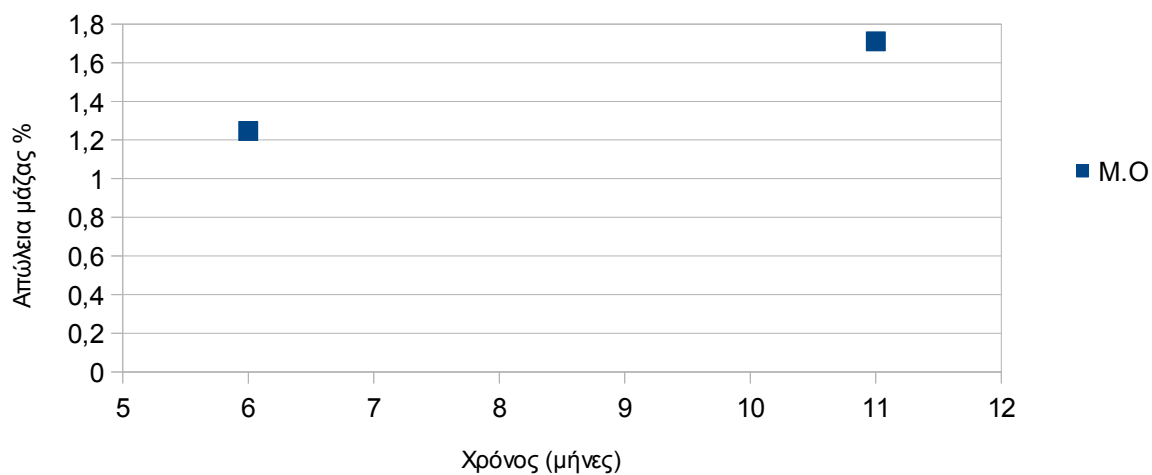
Διάγραμμα βαρυμετρικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια αναφοράς



*Διάγραμμα 33. Βαρυμετρική απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια αναφοράς*

## Μ.Ο Απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο

Για τα δοκίμια αναφοράς

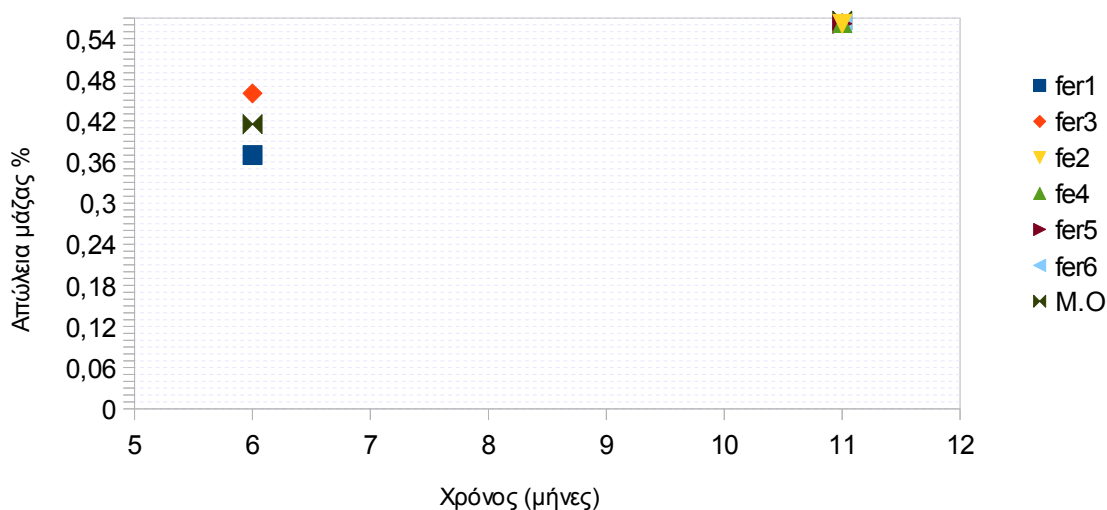


*Διάγραμμα 34. Μ.Ο απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια αναφοράς για τους 6 και τους 11 μήνες*

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3.2**

Χρόνος (μήνες)	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ % ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ						
	Fer1	Fer2	Fer3	Fer4	Fer5	Fer6	M.O
6	0,37		0,46				0,415
11		0,5624		0,5624	0,5615	0,5618	0,566275

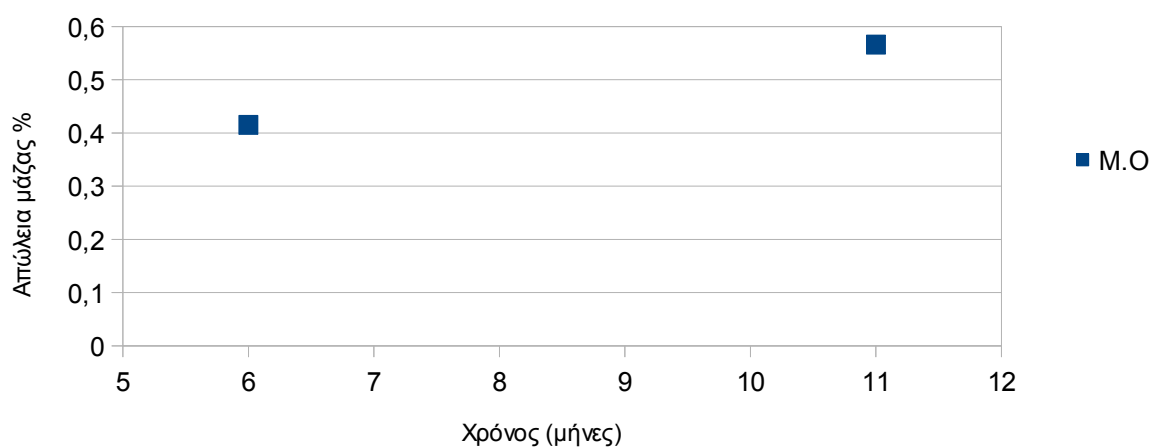
Διαγραμμαμά βαρυμετρικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο  
για τα δοκίμια που περιέχουν αναστολέα



Διάγραμμα 35. Βαρυμετρική απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης

### M.O Απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο

Για τα δοκίμια με αναστολέα



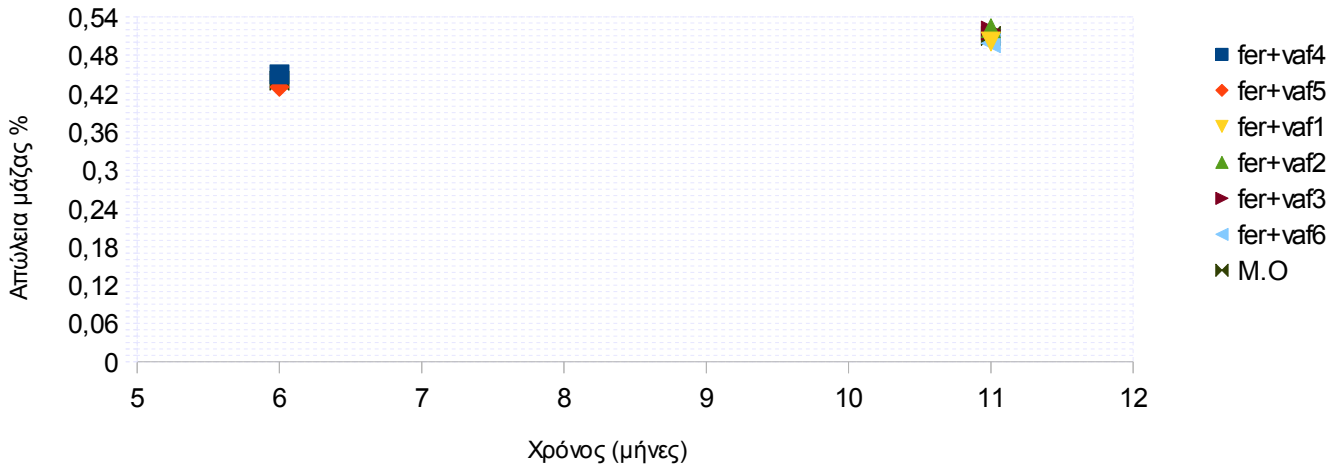
Διάγραμμα 36. M.O απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης για τους 6 και τους 11 μήνες

### ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3.3

Χρόνος (μήνες)	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ % ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ						
	Fer+vaf1	Fer+vaf 2	Fer+vaf 3	Fer+vaf 4	Fer+vaf5	Fer+vaf 6	M.O
6				0,45	0,43		0,44

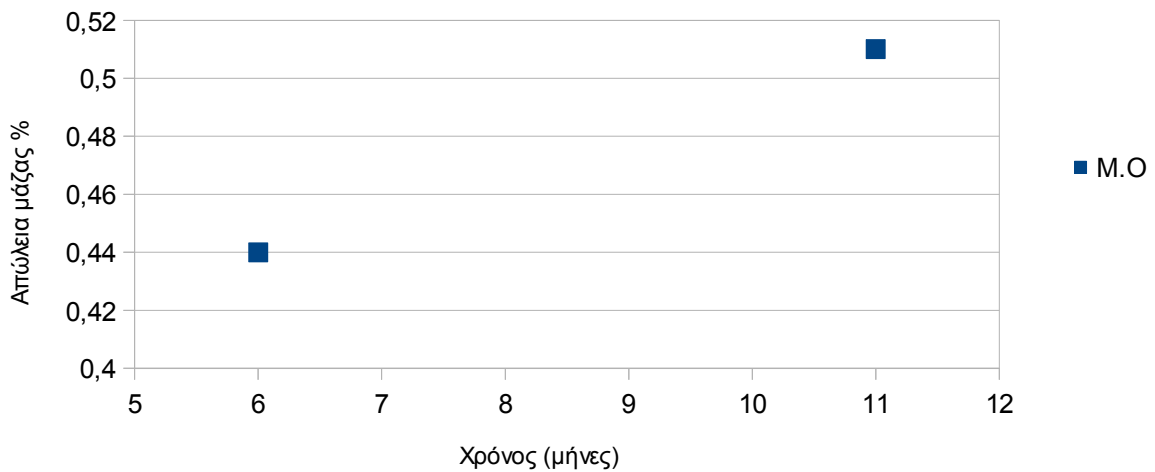
11	0,5012	0,5222	0,5184			0,4985	0,510075
----	--------	--------	--------	--	--	--------	----------

Διάγραμμα βαρυμετρικής απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο  
για τα δοκίμια με αναστολέα και βαφή



Διάγραμμα 37. Βαρυμετρική απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη

M.O Απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο  
Για τα δοκίμια με αναστολέα και βαφή



Διάγραμμα 38. M.O απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη για τους 6 και τους 11 μήνες

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο, να δείξουμε ότι η απώλεια μάζας των οπλισμών υπακούν στην παραβολική καμπύλη των μετάλλων όπου κατά τον Wagner η ταχύτητα προώθησης του στρώματος προϊόντος διάβρωσης διέπεται από τον ακόλουθο νόμο:

$$y^2 = Kt \quad (\text{βλέπε κεφάλαιο 3.1.2})$$

όπου  $y$  είναι το πάχος στρώματος προϊόντος διάβρωσης (Μ.Ο απώλειας μάζας οπλισμού),  $K$  είναι μια σταθερά της ταχύτητας και  $t$  ο χρόνος.

Ο Wagner ονόμασε την παραβολή αυτή Anlaufparabel και η ονομασία αυτή χαρακτηρίζει σήμερα την παραβολική χρονική εξέλιξη οποιασδήποτε αντίδρασης στην οποία μετέχει στέρεο σώμα. Μεταφράστηκε δε ως παραβολή εξίσωσης ή εξάνθησης.

Με βάση τα παραπάνω ο μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης με βραδύτερο στάδιο τη διάχυση σε στερεή κατάσταση των ιόντων του μετάλλου από την επιφάνεια του προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα είναι ο παρακάτω.

$$y^2 = k t$$

Όπου

$y$  : ο Μ.Ο απώλειας μάζας

$k$  : σταθερά ταχύτητας

$t$  : χρόνος μέτρησης απώλειας μάζας (μήνες)

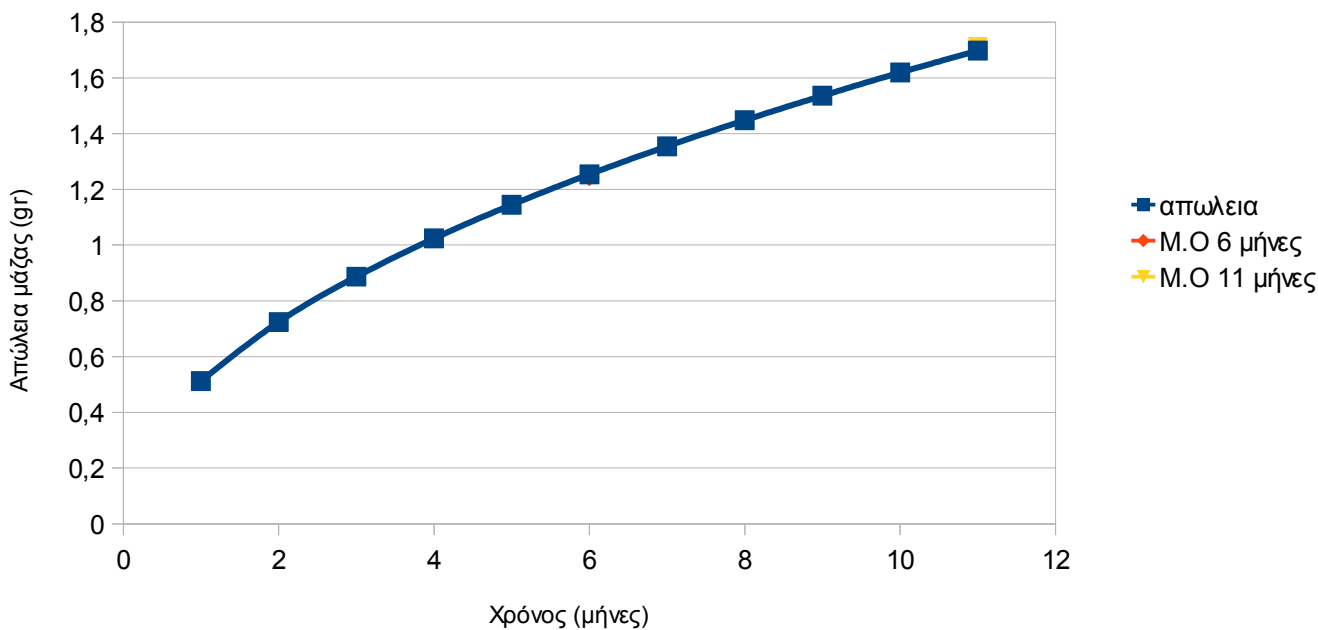
Έτσι για κάθε, κατηγορία δοκιμίων έχουμε ένα  $k_6$  στους 6 μήνες διάβρωσης και ένα  $k_{11}$  για τους 11 μήνες διάβρωσης. Στην καμπύλη απώλεια μάζας χρησιμοποιήσαμε το Μ.Ο των  $k_6$  και  $k_{11}$  για κάθε κατηγορία δοκιμίων. Με αυτόν τον τρόπο για κάθε Μ.Ο  $k$  και  $t$  από 1 έως 11 μήνες υπολογίζεται η αντίστοιχη απώλεια μάζας για κάθε κατηγορία δοκιμίων. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω φαίνεται συγκριτικά πόσο κοντά βρίσκεται ο Μ.Ο απώλειας μάζας για τους 6 και 11 μήνες κάθε κατηγορίας δοκιμίων.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3.4**

Χρόνος (μήνες)	Απώλεια μάζας για όλες τις κατηγορίες δοκιμίων $y^2 = k t$		
	M.O k (T) = 0,26205	M.O k(fer)=0,02862	M.O k(fer+vaf)= 0,02812
0	0	0	0
1	0,511908195	0,1691746	0,167690191
2	0,72347512	0,23248824	0,237149742
3	0,8865102	0,293018771	0,2904793
4	1,02381639	0,338348932	0,335380381
5	1,144661522	0,378285606	0,3749666665
6	1,253913873	0,41439112	0,410755402
7	1,354381778	0,44793566	0,443666541
8	1,447895024	0,478497649	0,474299483
9	1,535724585	0,507523398	0,503070572
10	1,618795849	0,534976635	0,530282943
11	1,69780741	0,561088228	0,556165443

Διάγραμμα Απώλειας Μαζας σε σχέση με το χρόνο

για M.O K=0,26205 Δοκίμια αναφοράς

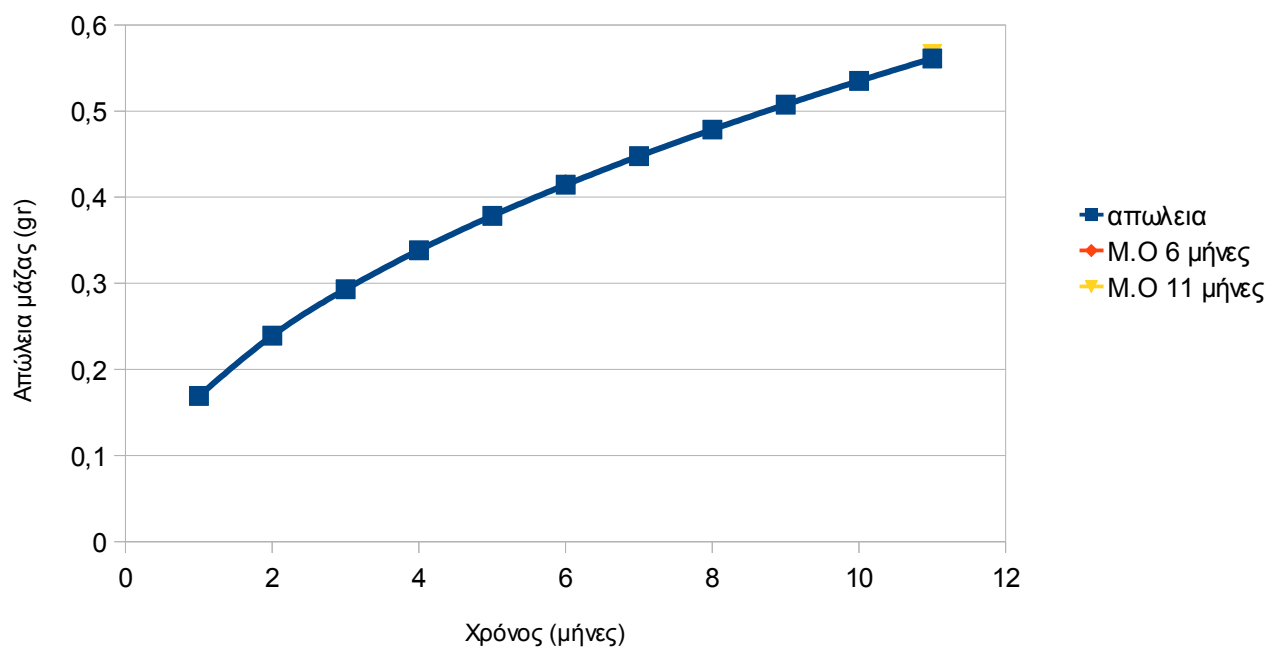


Διάγραμμα 39. M.O απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια αναφοράς για τους 6 και τους 11

μήνες με βάση την καμπύλη  $y^2 = k t$

### Διάγραμμα Απώλειας Μαζας σε σχέση με το χρόνο

για Μ.Ο  $K=0,02862$  Δοκίμια με αναστολέα

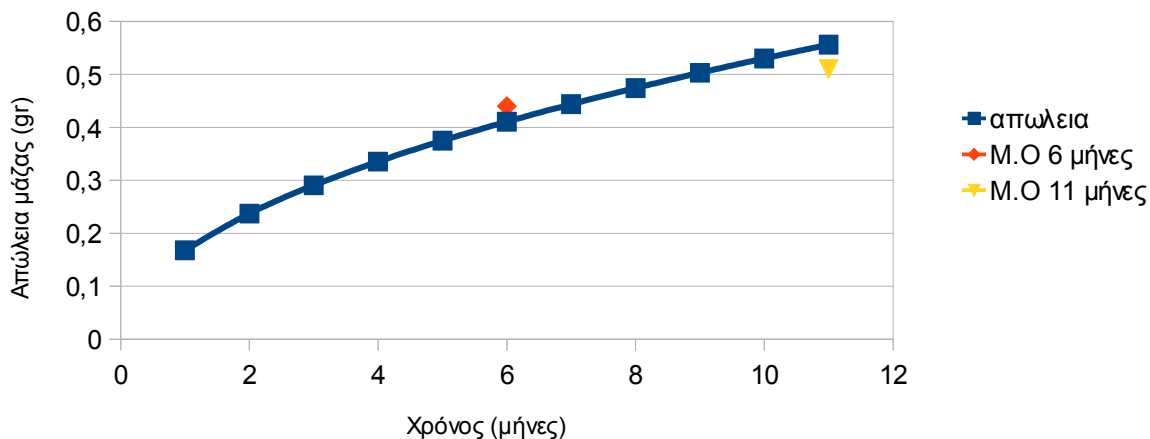


Διάγραμμα 40. Μ.Ο απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης για τους 6 και τους 11 μήνες με βάση την καμπύλη  $y^2 = k t$



## Διάγραμμα Απώλειας Μαζας σε σχέση με το χρόνο

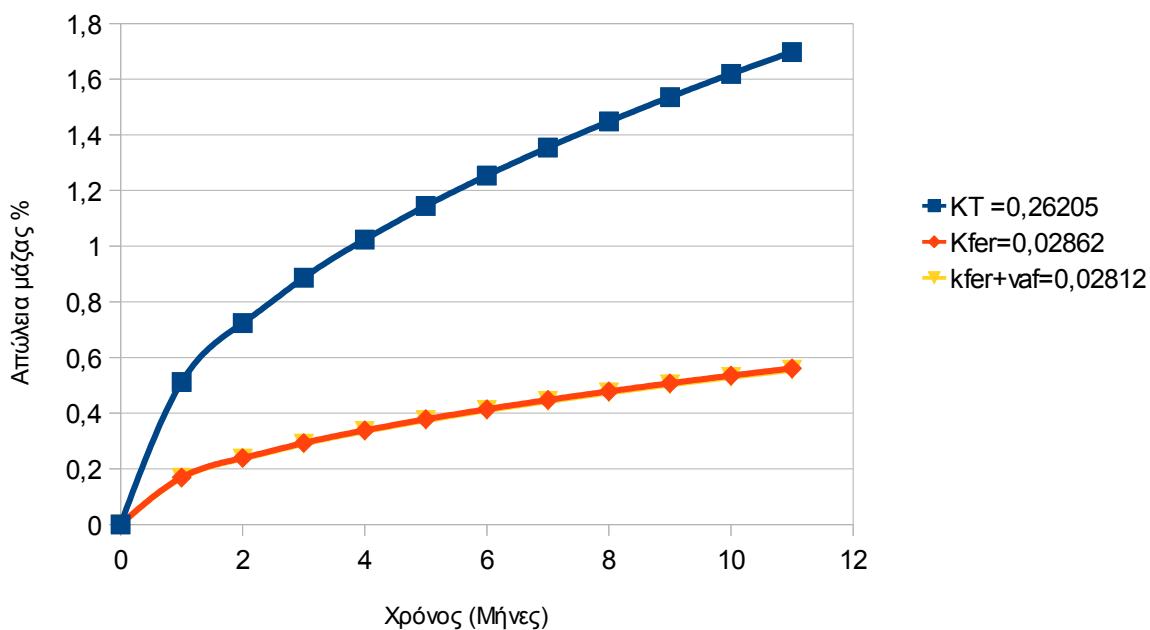
για Μ.Ο  $K=0,02812$  Δοκίμια με αναστολέα και βαφή



Διάγραμμα 40. Μ.Ο απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και βαφή για τους 6 και τους 11 μήνες με βάση την καμπύλη  $y^2 = k t$

## Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο

Για τα δοκίμια των τριών κατηγοριών



Διάγραμμα 41. Συγκεντρωτικό διάγραμμα απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο για τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και βαφή, δοκίμια αναφοράς και τα δοκίμια με αναστολέα με βάση την καμπύλη  $y^2 = k t$

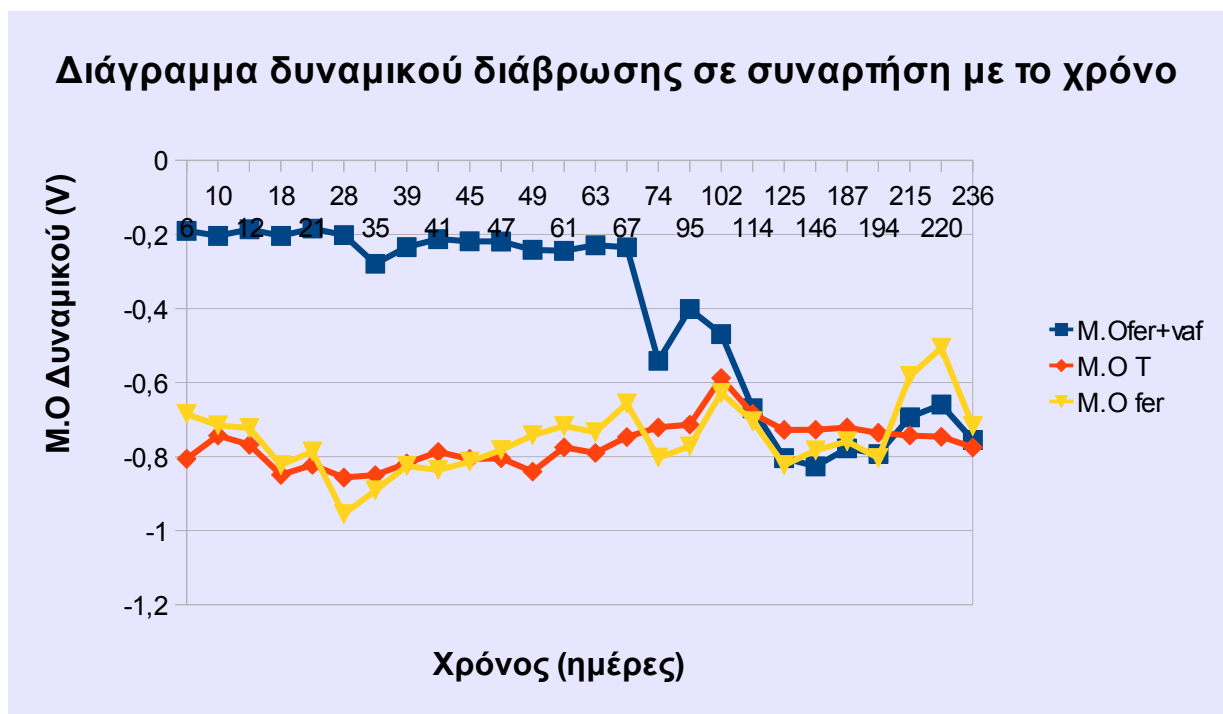
#### 9.4. Νο3 ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Από τα αποτελέσματα της βαρυμετρικής απώλειας μάζας προκύπτει ότι τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης καθώς και τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη παρέχουν ικανοποιητική προστασία στον οπλισμό. Διάκριση στις κατηγορίες με αναστολέα διάβρωσης και σε αυτά με αναστολέα διάβρωσης και βαφή δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί εφόσον οι τιμές απώλειας μάζας των δοκιμίων είναι αρκετά κοντά.

#### 9.5 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Προκειμένου να διεξάγουμε τα γενικά συμπεράσματα της προκείμενης διπλωματικής εργασίας παρατίθενται τρία συγκεκριμένα διαγράμματα Δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, Θεωρητικής απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο και Βαρυμετρικής απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο.

- 1ο ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ / ΧΡΟΝΟΥ

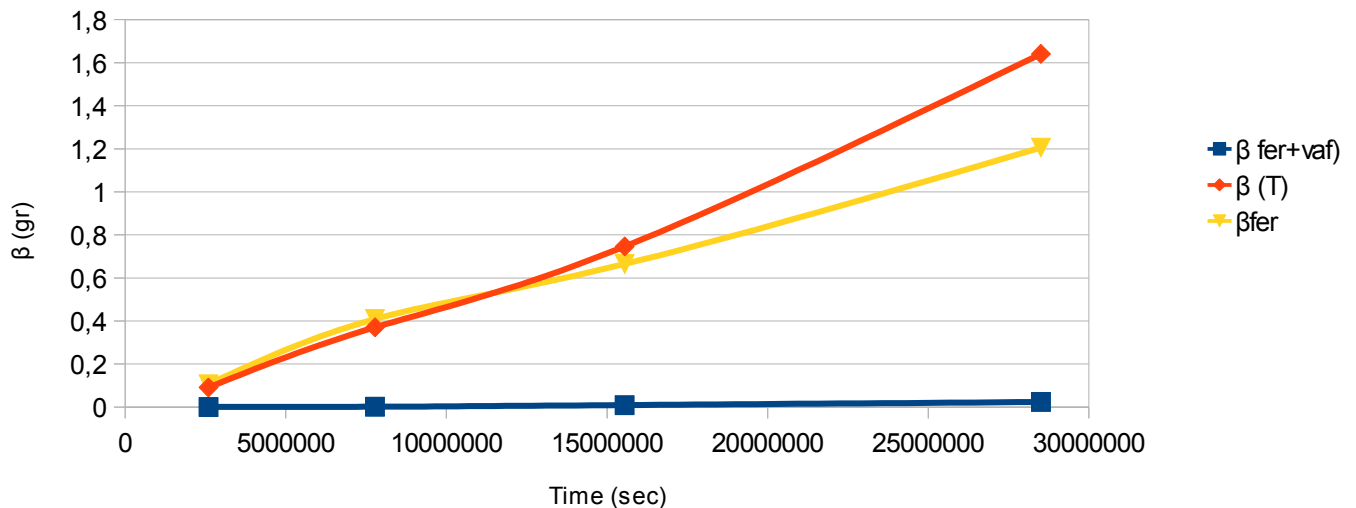


Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι τα δοκίμια που περιείχαν αναστολέα διάβρωσης

και επικάλυψη παρέχουν την καλύτερη προστασία για το οπλισμένο σκυρόδεμα. Τα δοκίμια που περιέχουν μόνο αναστολέα διάβρωσης και τα δοκίμια αναφοράς που δεν περιέχουν καμία από τις προαναφερόμενες μεθόδους προστασίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα έχουν παρόμοια πορεία.

- 2ο ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ/ ΧΡΟΝΟΥ

Διάγραμμα Ηλεκτροχημική Απώλεια μάζας σε σχέση με το χρόνο  
και για τις 3 κατηγορίες δοκιμών

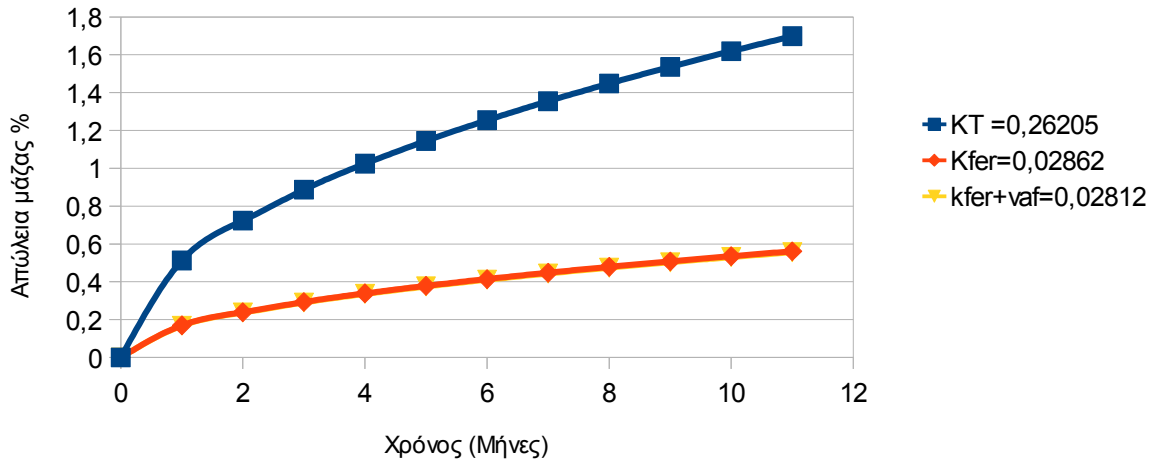


Από το διάγραμμα θεωρητικής απώλειας μάζας προκύπτει και πάλι ότι τα δοκίμια που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη έχουν την καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης. Στο διάγραμμα που προηγείται παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς.

- 3ο ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ – ΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ/ ΧΡΟΝΟΣ

### Συγκεντρωτικό Διάγραμμα Απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο

Για τα δοκίμια των τριών κατηγοριών



Από το τελευταίο συγκεντρωτικό διάγραμμα βαρυμετρικής απώλειας μάζας προκύπτει ότι τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη έχουν καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς. Διάκριση ανάμεσα στα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης και σε αυτά με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη δεν μπορεί να παρατηρηθεί γιατί οι τιμές είναι αρκετά κοντά. Επιπλέον και από τα τρία διαγράμματα των μετρήσεων μας προκύπτει ότι δοκίμια με αναστολέα , καθώς και αυτά με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη έχουν την καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης.

Τα δοκίμια με αναστολέα παρόλα αυτά παρουσιάζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ των δοκιμίων αναφοράς και των δοκιμίων με αναστολέα διάβρωσης και επικάλυψη.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

1. prEN 1992-1-1, Eurocode 2: Design of Concrete Structures - Part 1: General Rules and Rules for Buildings", European Committee for Standardization, 2002
2. T. Zafeiropoulou, E. Rakanta, G. Batis, "Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortars", Progress in Organic Coatings, Vol. 72, 2011, pp.175-180
- 3 J.R. Davis, "Corrosion: Understanding the basics", ASM International, The Materials Information Society, U.S.A, 2004 <sup>3</sup>ISO 8044 -99, "Corrosion of Metals and Alloys - Basic Terms and Definitions"
- 4.Θ.Ν. Σκουλικίδης, "Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000
- 5.Ν. Κουλουμπή, "Διάβρωση και Προστασία", Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2010
- 6.Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, "Διάβρωση και Προστασία Υλικών"», Εκδόσεις Συμεών, Β' Έκδοση, Αθήνα, 2000
- 7.J. Kruger, "Electrochemistry of corrosion" The Johns Hopkins University, 2001
8. D. A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", Prentice - Hall, 1992.
- 9 .B.Y.R. Surnam "Anti-Corrosion Methods and Materials", Vol. 60, No. 2, (2013) 73-83 Emerald Group Publishing Limited [ISSN 0003-5599], [DOI 10.1108/00035591311308047]
10. R.W. Revie, H. H. Uhlig, "Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering", John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, N.Jersey 2008
- 11."Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, Publication No. FHWA-RD-01-156
- <sup>12</sup>P.W. Atkins, "Φυσικοχημεία, Τόμος ", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2001 <sup>13</sup>M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York 1978
- 12.** Γ. Μπατής, "Φθορά και προστασία υλικών-Φθορά και Προστασία Οπλισμένου Σκυροδέματος ", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2006
13. Markos Georgoylakis, Panagiwta Vasileiow, Ntua Athens 2011
- 14** Guang-Ling Song, [Zhenqing Xu](#), "Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, *Corrosion Science*", Volume 63, October 2012, pp. 100-112
- 15E. McCafferty, "Introduction to Corrosion Science", Springer, USA, 2010
- 16 Θ.Ν. Σκουλικίδη: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β' Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ' Έκδοση, Αθήνα, 1985.
- 17 Σωτήρη Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση", Αθήνα 1991
- 18 K. Barton: "Protection Against Atmospheric Corrosion", J. Willey and Sons, London, 1976
- 19 Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου: "Διάβρωση & Προστασία Υλικών", Αθήνα 1994
- 20 Θ. Ν. Σκουλικίδης: "Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης", Ηράκλειο 2000
- 21 Ε. Τσαγκαράκη - Καπλανόγλου: "Προστασία από τη διάβρωση. Χρώματα και Βερνίκια", ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1985
- 22 Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία Π<sub>α</sub><sup>1</sup>β. Αριστοποίηση Φυσικών και Χημικών δράσεων", Αθήνα, 1985.
- 23 Θ. Ν. Σκουλικίδης - Π. Βασιλείου - Α. Ανδρέοπουλος: "Τεχνικά Υλικά. Συμπεριφορά και προστασία", Ε.Μ.Π., 1989.
- 24 Γ. Μπατής: "Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου, κατά υιών διαβρώσεων υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων του αλουμινίου", Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1976.
- 25 Π. Γ. Βασιλείου: "Νέα Αντιδιαβρωτικά χρώματα. Αξιοποίηση των η-ημιαγωγικών ιδιοτήτων μετάλλων οξειδίων", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.,
- 26 M. G. Fontana - N. Greene: "Corrosion Engineering", Mc Graw - Hill, U.S.A., 1982.
- 27 A. Bayliss, D.H. Deacon, "Steelwork corrosion control", Spon Press, 2nd edition, 2002
- 28 <http://events.nace.org/library/corrosion/AtmCorros/mechanical.asp>
- 29 Chadler, K. A., "Marine offshore corrosion", Butterworths, London, 1984
- 30 J.D. Morrison, "Report on the Relative Corrosivity of Atmospheres at Various Distances from the Seacoast", NASA-KSC Report MTB 099-74
- 31 C. Leygraf, T. E. Graedel, "Atmospheric corrosion", Wiley-Interscience, 2000

- 32 Γ. Ι. Βαρουφάκη: "Συμβολή εις την έρευναν της διαβρώσεως αρχαίων βρούνζων", Διατριβή επί Διδακτορία, Αθήνα, 1965
- 33 D. de la Fuente, I. Dvaz, J. Simancas, B. Chico, M. Morcillo, "Long-term atmospheric corrosion of mild steel", Corrosion Science, Vol. 53, 2011, pp. 604-617
- 34 ISO 9223:2012, "Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification"
- 35 ISO 9225:2012, "Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres"
- 36 <http://events.nace.org/library/corrosion/SoilCorrosion/introduction.asp>
- 37 Corrosion: Understanding the Basics ASM International, 2000
- 38 Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία I<sub>1,2</sub>: Οι καταστάσεις της ύλης. 1. Αέρια - Υγρά - Μεσόμορφα - Στερεά. 2. Διαλύματα - Κolloειδή - Αδρομερή - Πλάσμα", Ζ' Έκδοση, Αθήνα, 1986.
- 39 Γ. Μπατής: "Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου, κατά υιών διαβρώσεων υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων του αλουμινίου", Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1976.
- 40 C. E. Locke: "Status of Anodic Protection, Twenty - Five years old", Proc. of the intern. Congress on Metallic Corrosion, Vol. 1, National Research Council of Canada, p316 - 319, 1984
- 41 <http://octane.nmt.edu/WaterQuality/corrosion/CO2.aspx>
- 42 ASTM Standard G48-03: Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion of Stainless Steels and Alloys by Use of FeCl<sub>3</sub>.
- 43 Th. Skoulidikis - G. Batis - N. Kouloumbi: 5<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων κατασκευών, Σελ. 16, Βαρκελώνη, 1980
- 44 <http://aluminumsurface.blogspot.gr/2009/04/corrosion-between-anodized-aluminum-and.html>
- 45 <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/C/corrosion.html>
- 46 <http://www.pump-zone.com/topics/npsh-characteristic-all-pumps>
- 47 <http://corrosion.ksc.nasa.gov/fretcor.htm>
- 48 S. K. Coburn, "Corrosion" , American Society for Metals, National Association of corrosion Engineers, 1984
- 49 <http://www.david-bailey.org.uk/page-eight.htm>
- 50 Δ. Παντελής, Γ. Χρυσουλάκης, "Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών", Παπασωτηρίου, 2003
- 51 <http://corrosion-doctors.org/Forms-selective/dezinc-valve.htm>
- 52 P. Elliott, "Gallery of Corrosion Damage, Corrosion Materials", Vol 13B, ASM Handbook, ASM International, 2005, p 631-646)
- 53 Γ. Μπατής, "Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου κατά τη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων αλουμινίου", Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1976
- 54 <http://www.cdcorrosion.com/mode-corrosion/stress-corrosion-cracking.htm>
- 55 R. H. Jones, "Stress-Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation", ASM International, 1992
- 56 W.Zhao, Y.Wang, T. Zhang, Y. Wang, "Study on the mechanism of high-cycle corrosion fatigue crack initiation in X80 steel", Corrosion Science, Vol. 57, 2012, pp. 99-103
- 57 <http://hghouston.com/resources/corrosion-images/dezincification-corrosion-of-admiralty-brass.aspx>
- 58 V. G. Moisa - V. S. Kuzub: "Anodic Protection with additional Protectors", Zashch. Met., 16(No1), 83, 1980
- 59 J. W. Oldfield: "Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion", ASTM STP 978, p5 - 22, ASTM, 1988.
- 60 R. Sanchez-Tovar, M.T. Montanes, J. Garcia-Anton, "Thermogalvanic corrosion and galvanic effects of copper and AISI 316L stainless steel pairs in heavy LiBr brines under hydrodynamic conditions", Corrosion Science, Vol. 60, 2012, pp. 118-128
- 61 J. H. Fitzgerald III: Fundamentals of Corrosion. Basic Course, Appalachian Underground Corrosion Short Course, Univ. of W. Va., 1981
- 62 Δ.Κ Υφαντής, "Υλικά - Διάβρωση και Προστασία", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
- 63 Ε. Ζαχαρίου - Ρακαντά, "Διερεύνηση της χρήσης ειδικών προσυέτων για την προστασία του σπλισμού στο σκυρόδεμα", Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Αθήνα 2010

- 64 <http://micblast.blogspot.gr/2010/01/how-nitrogen-prevents-corrosion-in-fire.html>
- 65 I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, A.C. Balaskas, G.S. Pappas, C.A. Charitidis, G.C. Kordas, "Hybrid organic-inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys", *Corrosion Science*, Vol 57, 2012, pp.56-66
- 66 P. A. M. Basheer, S. E. Chidiact and A. E. Long, "Predictive models for deterioration of concrete structures", *Construction and Building Materials*, Vol. 10, No. I, pp. 27-37, 1996
- 67 ASTM D4060 - 10 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser
- 68 BS 476-10:2009 "Fire tests on building materials and structures. Guide to the principles, selection, role and application of fire testing and their outputs"
- 69 M. Pourbaix, "Lectures on Corrosion", Plenum Press, New York, 1973.
- 70 V. K. Gouda, "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel - I. Immersed in alkaline solutions", *British Corrosion Journal*, 1970, 5, 198-203.
- 71 H. Arup, "The mechanisms of the protection of steel by concrete", in *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, A. P. Crane (Ed.), Ellis Horwood Ltd., Chichester, 151-157, 1983
- 72 ASTM D2134 - 93(2012) 'Standard Test Method for Determining the Hardness of Organic Coatings with a Sward-Type Hardness Rocker»
- A. Rossi, G. Puddu, B. Elsener, "The surface of iron and Fe10Cr alloys in alkaline media", *Proc. Eurocorr 2001*, Riva del Garda, 30 September -4 October 2001, Associazione Italiana di Metallurgia, Milan
- 73 P. Pedferri, L. Bertolini, "Durability of Reinforced Concrete", McGrawHill Italia, Milan, 2000
- 74 Z. P. Bazant, "Physical model for steel corrosion in concrete sea structures", *Journal of the Structural Division, ASCE*, 1979, 105 (ST6), 1137-1166.
- 75 K. Tuutti, "Corrosion of Steel in Concrete, Swedish foundation for concrete research", Stockholm, 1982
- 76 C. L. Page, "Corrosion and its Control in Reinforced Concrete", The sixth Sir F. Lea Memorial Lecture, 26th Annual Convention of the Institute of Concrete Technology, Bosworth (UK), 6-8 April 1998
- 77 J.F. Lamond, J. H. Pielert "Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-making Materials", Issue 169, Part 4, ASTM International, Jan 1, 2006
- 78 K. K. Σιδερίης, "Αντοχή σκυροδέματος έναντι πυρκαγιάς. Μηχανισμοί αστοχίας και μέθοδοι προστασίας", *Περιοδικό Σκυρόδεμα*, 2003
- 79 C. Repapis, C. Zeris, E. Vintzileou, "Evaluation of the Seismic Behaviour of Existing RC Buildings: II. A Case Study for Regular and Irregular Buildings", *Journal of Earthquake Engineering, Imperial College Press*, Vol. 10, No. 3, pp. 429-452, 2006.
- 80 prEN 1062-6:2001 "Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 6: Determination of carbon dioxide permeability"
- 244BS EN ISO 2814:2006, Paints and varnishes. Comparison of contrast ratio (hiding power) of paints of the same type and colour
- 81 C. Alonso, C. Andrade, "Life time of rebars in carbonated concrete", in *Progress in Understanding and Prevention of Corrosion*, J. M. Costa, A. D. Mercer (Eds.), Institute of Materials, London, 624, 1994
- 82 G. Sergi, "Corrosion of Steel in Concrete: Cement Matrix Variables", PhD Thesis, University of Aston, Birmingham, 1986
- 83 J. P. Broomfield, "Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair", E&FN SPON, 1997
- 84 D. W. S. Ho, R. K. Lewis, "Carbonation of concrete and its prediction", *Cement and Concrete Research*, 1987, 17, 489.
- 85 ASTM G57 - 06(2012) «Standard Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method»
- 86 L.F. Lin, C.Y. Chao, and D.D. MacDonald, "A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical breakdown and Pit Initiation", *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1194-1198 (1981)
- 87 N. Sato, "A Theory for Breakdown of Anodic Oxide Films on Metals", *Electrochimica Acta*, 16, 1683-1692 (1971).
- 88 D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, S.J. Lenhart, "Recent Developments in the Point Defect

- Model for the Growth and Breakdown of Passive Films on Metal Surfaces in: Surfaces, Inhibition, and Passivation", ed. by E. McCafferty, Nat. Res. Lab., Wash. D.C., R.J. Brodd, Gould Inc., Ohio, Proceedings Vol. 86-7, 1986, pp. 402-420, The Electrochemical Society, 1986
- 89 N. Sato, Anodic Breakdown of Passive Films on Metals, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 255-260 (1982).
- 90 I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulios, C.A. Charitidis, G. Kordas, "Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic-inorganic film including containers", *Corrosion Science*, Vol.65, 2012, pp. 481-493
- 91 R. B. Polder, "Cathodic protection of reinforced-concrete structures in the Netherlands - experience and developments", in *Corrosion of Reinforcement in Concrete - Monitoring, Prevention and Rehabilitation*, Papers from Eurocorr' 97, J. Mietz, B. Elsener, R. B. Polder (Eds.), The European Federation of Corrosion Publication number 25, The Institute of Materials, London, 172-184, 1998.
- 92 G. Schuten, J. Leggedoor, R. B. Polder, "Cathodic protection of concrete ground floor elements with mixed in chloride", in *Corrosion of Reinforcement in Concrete, Corrosion Mechanisms and Corrosion Protection*, Papers from Eurocorr'99, J. Mietz, R. B. Polder, B. Elsener, The European Federation of Corrosion Publication number 31, The Institute of Materials, London, 85-92, 2000
- 93 P. R. Vassie, "Reinforcement corrosion and the durability of concrete bridges", *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, Part 1, Vol. 76, paper 8798, 713, 1984
- 94 P. Pedferri, "Cathodic protection and cathodic prevention", *Construction and Building Materials*, 1996, 10, 391-402.
- 95 C.G. Munger, L.D. Vincent, National Association of Corrosion Engineers, «Corrosion Prevention y Protective Coatings 2nd ed., NACE Int. U.S.A 1999
- 96 J. Knoef, "The use of coating additives in environmentally friendlier coatings", 9th Paints Symposium, Athens 2004
- 97 [http://www.123rf.com/photo\\_12857468\\_molecular-structure-of-a-particle-of-polyurethane-a-plastic-commonly-used-in-the-manufacture-of-insu.html](http://www.123rf.com/photo_12857468_molecular-structure-of-a-particle-of-polyurethane-a-plastic-commonly-used-in-the-manufacture-of-insu.html)
98. <http://www.ec.gc.ca/subsnouvelles-news/subs/default.asp?lang=En&n=2478BD9E-1>
- 99.A. M. Atta, F. Ahmed, El-Kafrawy, H.M. Aly, A. Abdel-Azim, «New epoxy resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) as organic coatings», *Progress in Organic Coatings*, Vol 58, Issue 1, 2007
- 100 J. Park, « Innovation in epoxy systems », 9th Paints Symposium, Athens 2004
- 101 A. Bradshaw , N.J. Simms, J.R. Nicholls, "Development of hot corrosion resistant coatings for gas turbines burning biomass and waste derived fuel gases", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 16, No. 15, pp.8-22, February 2013
- 102 R. De Jaeger M. Gleria, "Inorganic Polymers", Nova Publisher, Ch.2, pp.61-161, 2007
- 103 .D. Stoye, W. Freitag, «Resins for coatings, chemistry, properties and applications», C.H. Verlag, N.York 1996
- 104 Θ.Π. Τάσιος, Κ. Αλιγιζάκη, Ανθεκτικότητα Οπλισμένου Σκυροδέματος, Αθήνα, 1992
- 105 R. Lambourne and T.A. Strivens, «Paint and Surface coatings : Theory and Practice», 2nd edition, Woodhead Publishing Limited
- 215<http://www.whatischemistry.unina.it/en/maglacrylic.html>
- 106 J. M. Frederiksen (Ed.), HETEK -Chloride Penetration into Concrete. State of the Art. Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods and Prediction Models, The Road Directorate, Report No. 53, Copenhagen, 1996.
- 107 P. B. Bamforth, "Concrete classification for R. C. structures exposed to marine and other salt-laden environments", *Proc. of Structural Faults and Repair - 93*, Edinburgh, 29 June-1 July 1993.
- 108 R. N. Swamy, H. Hamada, J. C. Laiw, "A critical evaluation of chloride penetration into concrete in marine environment", *Proc. Int. Conf. on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, R. N. Swamy (Ed.), Sheffield Academic Press, 24-29 July 1994.
- 109 H.B. Yamak , "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", *Polymer Science*, Ch. 2 January 23 2013, DOI: 10.5772/51498
- 110 Σταμ. Καμπανής "Χημεία Χρωμάτων", 2009 <sup>213</sup> N. Κουλουμπή, « Χρώματα GRAFFITI - Καθαρισμός-Ανγραφίτι Προστατευτικά Επιστρώματα», Αθήνα 2004
- 111 A. Goldschmidt, H.J. Streitbeger "BASF Handbook on Basics of Coating Technology" <sup>211</sup> DIN EN ISO 4618 Paints and varnishes-Terms and definitions (ISO4618:2006)
- 112 Shiyuan Qian, Daniel Cusson, "Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges", *Cement & Concrete Composites* 26 (2004) pp. 217-233.



- 113 C.M. Hansson, L. Mammoliti, B.B. Hope, «Corrosion Inhibitors in Concrete—PART I: The Principles», *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, pp. 1775-1781, 1998
- 114 G. Batis, N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, "Protection of reinforced Concrete by Coatings and Corrosion Inhibitors", *Pigment and Resin Technology*, Vol. 26, No 3, pp 159-163, 2000
- 115 G. Batis, P. Pantazopoulou, A. Routoulas, "Synergistic Effect of Corrosion Inhibitor and Inorganic Coating on Reinforcement Corrosion", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 48, No 2, pp.107-115, 2001
- 116 G. Batis, N. Kouloumbi, P. Pantazopoulou, "Corrosion Protection of Steel in Pumice Lightweight Mortar by Coatings", *Cement and Concrete Composites*, Vol 27, pp 261-267, 2005
- 117.J. L. Kepler, D. Darwin, C. E. Locke Jr., "Evaluation of corrosion protection methods for reinforced concrete highway structures", *Structural Engineering and Engineering Materials*, SM Report No. 58, UNIVERSITY OF KANSAS CENTER FOR RESEARCH, INC., LAWRENCE, KANSAS, May 2000 <sup>118</sup>
- K.//. Σίδερης, «Τεχνολογία Δομικών Υλικών», Τομ. Β', Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη, 1984.
- 119 A. M. Neville, *Properties of Concrete*, 4th Edn., Longman, Harlow, 1995.
- 120 Τσίμας Σ.-Τσιβιλής Σ., "Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου", Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα (2000)
- 121 I.Vyrides, E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, Efficiency of Amino Alcohols as Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete, *Open Journal of Civil Engineering*, Vol. 3, pp. 1-8, 2013  
doi:10.4236/ojce.2013.32A001
- 122 Ν. Κουλουμπή, Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, Σημειώσεις για το μάθημα «Υλικά Ι», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1998.
- 123 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1983.
- 124 B. Elsener, M. Bórchler, F. Stalder, H. Böhni, "A migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete - Part 2: Inhibitor as repair strategy", *Corrosion*, 2000, 56, 727.
- 125.M. Katsioti, D. Gkanis, P. Pipilikaki, A. Sakellariou, A. Papathanasiou, Ch. Teas, E. Chaniotakis, P. Moundoulas, A. Moropoulou, Study of the substitution of limestone filler with pozzolanic additives in mortars, *Construction and Building Materials*, Vol. 23, Issue 5, May 2009, pp. 1960-1965
- <sup>126</sup> A. Moropoulou, E. Aggelakopoulou, Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 420, Issues 1-2, 2004, pp. 135-140
- <sup>127</sup>Γ. Μπατής, Κ. Μελετίου, Αθ. Ρούτουλας, «Η Προστασία του Οπλισμού του Σκυροδέματος με Ορυκτά Πρόσθετα», 13<sup>ο</sup> Ελληνικό Συνέδριο Σκυροδέματος, Ρέθυμνο, Vol 2, pp 345-352, 1999.
128. S. M. Tnpanier, B. B. Hope, C. M. Hansson, "Corrosion inhibitors in concrete. Part III: Effect on time to chloride- nduced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar", *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, 713.
- 129 Whiting, D. and Detwiler, R. (1998). "Silica Fume Concrete for Bridge Decks," NCHRP Report No. 410, Transportation Research Board, Washington, D.C.
- 130 N. Kouloumbi, G. Batis., «Chloride Corrosion of Steel Rebars in Mortars with Fly Ash Admixtures», *Cement and Concrete Composites*, 14, 199-207, 1992.
- 131 Detwiler, Rachel J., Whiting, David A. and Lagergen, Eric S. (1999). "Statistical Approach to Ingress of Chloride Ions in Silica Fume Concrete for Bridge Decks," *ACI Materials Journal*, Vol. 96, No. 6, Nov.-Dec., pp. 670-675.
- 132 Gj0rv, O. V. "Effect of Condensed Silica Fume on Steel Corrosion in Concrete," *ACI Materials Journal*, Vol. 92, No. 6, Nov.-Dec., pp. 591-598, 1995
- 133 .S. Gavela, A. Ntziouni, E. Rakanta, N. Kouloumbi, V. Kasselouri-Rigopoulou, "Corrosion behaviour of
- 134 C. L. Page, V. T. Ngala, M. M. Page, "Corrosion inhibitors in concrete repair systems", *Magazine of Concrete Research*, 2000, 52, 25-37.
- 135 B. Elsener, M. BocKι^, F. Stalder, H. Böhni, "A migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete - Part 1: prevention of corrosion", *Corrosion*, 1999, 55, 1155-1163.
- 136 Ε. Ντάφλου, Α. Καραντώνης, Γ. Μπατής, "Προστασία του δομικού χάλυβα με τη χρήση πτητικών αναστολέων διάβρωσης. Μελέτη της προσρόφησης του αναστολέα στη μεταλλική επιφάνεια", 16 Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/2009, Πάφος, Κύπρος
- 137 G Batis, P Pantazopoulou, A Routoulas, "Corrosion protection investigation of reinforcement by inorganic coating in the presence of alkanolamine-based inhibitor", *Cement and Concrete Composites*, Vol.

25, Issue 3, 2003, pp. 371-377

138. G. Batis, A. Routoulas and E. Rakanta, «Effects of Migrating Inhibitors on Corrosion of Reinforcing Steel Covered with Repair Mortar», Cement and Concrete Composites, Vol. 25, pp 109-115, 2003.

139 U. Møder, "A new class of corrosion inhibitors", in Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, N. Swamy (Ed.), Sheffield Academic Press, Vol. 2, 851, 1994.

140 B. Elsener, Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete - State of the Art Report, EFC Publication No. 35, The Institute of Materials, Maney Publishing, London, 2001.

141 S. Matsudo and H.H. Uhlig, «Effect of pH, Sulfates, and Chlorides on Behavior of Sodium Chromate and Nitrite as Passivators for Steel», J. Electrochem. Soc., 111, 156-161 (1964).

142 V. Saraswathy and Ha-Won Song, "Improving the durability of concrete by using inhibitors", Building and Environment, Volume 42, Issue 1, 2007, pp. 464-472.

143 .W. Dean Jr et al., «Inhibitor Types», Materials Performance, 20, 47-51 (1981).

144 Research, Volume 35, Issue 3, 2005, pp. 551-561. <sup>163</sup>T.H. Misselbrook, J. Webb and S.L. Gilhespy, "Ammonia emissions from outdoor concrete yards used by livestock—quantification and mitigation", Atmospheric Environment, Volume 40, Issue 35

145.U. Nuerbeger, 'Korrosionsschutz im Massivbau', Expert Verlag, Boebbigen, pp 108-114, 1986.

146. N. S. Berke, "Impregnation of Concrete with Corrosion Inhibitors", Corrosion Forms and Control of Infrastructure, ASTM STP 1137, Philadelphia, 1992.

147 Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Oxford University Press, 1975

148.Miguel Angel Sanjuan, Cesar del Olmo, Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating, Building and Environment 36 (2001) 949-953

149BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003 "Paints and varnishes-Pull off test for adhesion"

150ASTM D4541 - 09e1, "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers", Vo. 06.02, 2009.

151.ASTM D 907 "Standard terminology of adhesives"

152ISO 2409:1992e, "Paints and varnishes - Cross cut test"

153ASTM D3330/D3330M - 04(2010) Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape

154.ASTM B117 - 11 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus"

155.C. Andrade, J. L. Sagrera, M. A. Sanjuan, "Several years study on chloride ion penetration into concrete exposed to Atlantic ocean water", Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, C. Andrade, J. Kropp (Eds.), Paris, 11-12 Sept. 2000, 121-134.

156. G. Batis, A. Routoulas and E. Rakanta, «Effects of Migrating Inhibitors on Corrosion of Reinforcing Steel Covered with Repair Mortar», Cement and Concrete Composites, Vol. 25, pp 109-115, 2003.

157. [http://qualitymarineservices.net/stray current corrosion.html](http://qualitymarineservices.net/stray_current_corrosion.html)