



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

---

**Μελέτη Διάβρωσης Οπλισμένου  
Σκυροδέματος Με Πρόσθετο Παραπροϊόν  
Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου**

---

**ΚΩΝΣΤΑΣ Γ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ**



**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ :**  
**ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ Χ-Σ, Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2011**

*«Στην άμμο τα έργα στήνονται μεγάλα των ανθρώπων,*

*και σαν παιδάκι τα γκρεμίζει ο χρόνος με το πόδι»*

*Κ. Καρυωτάκης, Φθορά, Ελεγεία και Σάτιρες, 1927*

---

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η ύπαρξη του σύμπαντος και ζωή μέσα σε αυτό οφείλονται στη συνεχή ροή μάζας και ενέργειας. Έτσι λοιπόν η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του, τα αναγκάζει να φθείρονται, να καταστρέφονται και να δημιουργούν καινούρια. Όσον αφορά τις ανθρώπινες κατασκευές και ειδικότερα τις δομικές, οι οποίες δεν μπορούν να αποφύγουν την διαδικασία της φθοράς και καταστροφής τους, ο άνθρωπος καταβάλλει συνεχώς προσπάθειες για την προστασία τους από τους διάφορους παράγοντες που τα αλλοιώνουν με σκοπό την αύξηση του χρόνου ζωής τους.

Στην σύγχρονη εποχή το σκυρόδεμα, είναι το πιο διαδεδομένο υλικό των δομικών κατασκευών (κτήρια, γέφυρες, σήραγγες). Η ευρεία διάδοσή του οφείλεται κυρίως στον εξαιρετικά ευνοϊκό συνδυασμό ιδιοτήτων και κόστους όπως στην μεγάλη ανθεκτικότητά του στον χρόνο, στην αντίστασή του έναντι των περιβαλλοντικών επιδράσεων, στη εύκολη και ευρεία διαθεσιμότητα των πρώτων υλών του και στο χαμηλό κόστος παραγωγής του.

Ωστόσο στην σύγχρονη εποχή η επιλογή εναλλακτικών πρώτων υλών τόσο για την βελτίωση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος και την μείωση του κόστους παραγωγής του, όσο και για τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος αποτελούν τα ζητούμενα για την τσιμεντοβιομηχανία.

Με βάση λοιπόν τα προηγούμενα εκπονήθηκε η παρούσα Διπλωματική εργασία, η οποία εντάσσεται στο πρόγραμμα σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με τίτλο «Μελέτη της Διάβρωσης Οπλισμένου Σκυροδέματος με Πρόσθετο Παραπροϊόν Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου». Το θέμα αυτής ανατέθηκε από την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. κυρία Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής κυρία Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη που μου εμπιστεύθηκε την εκπόνηση της Διπλωματικής αυτής εργασίας, για την άριστη συνεργασία μας και για την αμέριστη επιστημονική αλλά και ηθική βοήθεια και στήριξή της καθόλη την διάρκεια εξέλιξης της εργασίας αυτής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή της σχολής κύριο Γεώργιο Μπατή και τις Υποψήφιες Διδάκτορες Ζαφειροπούλου Θεοδοσία και Ζαχαροπούλου Αγγελική για την βοήθεια που μου παρείχαν τόσο στο επιστημονικό κομμάτι που σχετίζεται με την τεχνολογία του τσιμέντου και τους μηχανισμούς διάβρωσής του όσο και στην πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων τους.

Τέλος θα ήθελα να αφιερώσω αυτήν την εργασία στους γονείς μου Γιώργο και Βάνα καθώς με εφοδίασαν με τα απαραίτητα προσόντα και μου συμπαραστάθηκαν υλικά και ηθικά καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου..

---

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Σκοπός αυτής της Διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της προστασίας του χάλυβα οπλισμένου σκυροδέματος, το οποίο έχει ως πρόσθετο παραπροϊόν Μεταλλουργικής Βιομηχανίας, σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων ( $Cl^-$ ).

Το πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη αυτή ήταν η σκωρία μεταλλακτων (Converters slag) από εργοστάσιο παραγωγής σιδηρονικελίου.

Η κατασκευή των δοκιμών και οι εργαστηριακές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. στο εργαστήριο του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών και στην εργαστηριακή μονάδα Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας.

Γενικά έχει μελετηθεί και διαπιστωθεί η προστατευτική δράση διαφόρων τύπων σκωρίας. Η παρούσα όμως έρευνα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σχεδόν πρότυπη καθώς εκμεταλλεύομενη τις θεωρητικές αναφορές στην συγκεκριμένη σκωρία ως πρόσθετο σε τσιμέντα [44], και την προηγούμενη έρευνα ως πρόσθετο σε πιγμέντα [24] μελετάει πειραματικά τον βαθμό αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρει στον οπλισμό του σκυροδέματος εάν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στο σκυρόδεμα αντικαθιστώντας μέρος του τσιμέντου.

Για την μελέτη αυτή κατασκευάστηκαν δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος με τσιμέντο τύπου CEM II, αδρανή, χάλυβα οπλισμού S500s και σκωρία μεταλλακτών. Κατασκευάστηκαν τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες όπου η μία από αυτές περιείχε μόνο τσιμέντο Πόρτλαντ και ήταν η ομάδα αναφοράς ενώ για τις υπόλοιπες τρεις έγινε αντικατάσταση μέρος του τσιμέντου από την σκωρία σε ποσοστό 10%, 20% και 25% κατά βάρος αντίστοιχα. Μετά την κατασκευή τους τα δοκίμια σκυροδέματος παρέμειναν σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριώντων.

Για τον προσδιορισμό της διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης και γραμμικής πόλωσης (LPR) με σκοπό τον προσδιορισμό του ρεύματος διάβρωσης ( $I_{corr}$ ) αλλά και καταστρεπτικές μέθοδοι όπως η μέτρηση της απώλειας μάζας των οπλισμών.

Από την μελέτη και επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων συμπεραίνουμε ότι τα δοκίμια αναφοράς (χωρίς πρόσθετο) δείχνουν την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες, όσο αφορά την προστασία του οπλισμού, με τα δοκίμια όμως που περιείχαν 20% σκωρία να δείχνουν μια τάση για αύξηση της προστασίας του οπλισμού έναντι της διάβρωσης.

Εν τέλει η προσθήκη σκωρίας μεταλλακτών στις ποσότητες που μελετήσαμε και για τον συγκεκριμένο χρόνο έκθεσης των δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον δείχνει ότι το παραπροϊόν αυτό δεν προσέφερε σημαντική προστασία έναντι της διάβρωσης από χλωριόντα διότι πιθανώς τα οξείδια του σιδήρου που περιείχε σε υψηλές ποσότητες παρέμειναν αδρανή. Οπότε η έρευνα πρέπει να στραφεί στην κατεύθυνση της προεπεξεργασίας και προσθήκης της σκωρίας σε διαφορετικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου ή στην συμμετοχή ως πρόσθετο μαζί με άλλα υλικά.

---

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	iv
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	1
1 ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ.....	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΟΡΙΣΜΟΙ .....	1
1.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ .....	2
1.2.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ.....	3
1.2.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ - ΣΗΜΑΝΣΗ .....	24
1.2.3 ΑΔΡΑΝΗ .....	30
1.2.4 ΝΕΡΟ .....	32
1.2.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ .....	33
1.2.6 ΧΑΛΥΒΑΣ ΟΠΛΙΣΜΟΥ .....	35
1.2.7 ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ .....	40
2 ΦΘΟΡΑ ΥΛΙΚΩΝ .....	41
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΟΡΙΣΜΟΙ: .....	41
2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	41
2.2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	42
2.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ .....	51
2.3.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	52
2.3.2 ΑΙΤΙΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	54
3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ .....	64
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	64
3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ.....	64
3.2.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	65
3.2.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	68
3.2.3 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (ΥΛΙΚΟ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ) .....	68
3.2.4 ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ.....	71

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	73
1 ΣΚΟΠΟΣ.....	73
2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ.....	73
2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	73
2.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	76
3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	79
3.1 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	79
3.1.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ .....	79
3.1.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	80
3.1.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	85
3.2 ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ .....	86
3.2.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	86
3.2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	89
3.2.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	91
3.3 ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΟΠΛΙΣΜΟΥ .....	92
3.3.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	92
3.3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	93
3.3.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	98
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	100

---

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## 1 ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

---

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΟΡΙΣΜΟΙ

---

Το σκυρόδεμα, και δη το οπλισμένο αποτελεί το πιο διαδεδομένο υλικό για μεγάλες και μικρές δομικές κατασκευές. Το κύριο συστατικό αυτού είναι το τσιμέντο το οποίο αποτελεί ένα βιομηχανικά επεξεργασμένο μίγμα ορυκτών το οποίο προσδίδει στο υλικό τις απαιτούμενες ιδιότητες αντοχής και σταθερότητας. Η χρήση του και οι ιδιότητες του ήταν γνωστές ήδη από τα αρχαία χρόνια (Αίγυπτος, Ελλάδα, Ρώμη) ενώ από τον 19ο αιώνα και μετά η συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων των υδραυλικών ασβεστόλιθων βοήθησε στην ανάπτυξη τσιμέντων με αυξημένες αντοχές και με οικονομικότερο τρόπο παραγωγής και έδωσε ώθηση στην κατασκευή μεγάλων οικοδομικών έργων και στην οικιστική ανάπτυξη.

Η βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου και η επιλογή εναλλακτικών πρώτων υλών, για την βελτίωση των ιδιοτήτων του προϊόντος λόγω των σύγχρονων αυξημένων δομικών απαιτήσεων, περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος και μείωση του κόστους παραγωγής του αποτελούν συνεχή αντικείμενα μελέτης τις εταιρίες του κλάδου με την βοήθεια πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων.

Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας έχει συμβάλει τα μέγιστα στην ανάπτυξη της τσιμεντοβιομηχανίας η οποία τον χρησιμοποιεί για την παραγωγή ποιοτικού και φθηνού τσιμέντου. Οι ελληνικές τσιμεντοβιομηχανίες με παραγωγή περίπου 16 εκατομμύρια τόννους τσιμέντου ετησίως εκ' των οποίων το 36 % να εξάγεται και με ετήσιο κύκλο εργασιών που φτάνει τα 4 δισεκατομμύρια ευρώ συμβάλουν σημαντικά στο ΑΕΠ της χώρας αλλά και στην απασχόληση νέων επιστημόνων στους τομείς έρευνα και ανάπτυξης για την παραγωγή νέων προϊόντων και βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχοντων. Επίσης οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί που έχουν τεθεί σε Ευρωπαϊκό και εθνικό επίπεδο στις βιομηχανίες, η μείωση των πρώτων υλών, το υψηλό κόστος ενέργειας και η ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών πόρων αποτελούν πεδία συνεχούς μελέτης και έρευνας.

### **ΟΡΙΣΜΟΙ :**

Αρχικά θα αναφερθούμε στους βασικούς ορισμούς που θα αναλύσουμε στην συνέχεια.

*Συνδεδειγμένη ύλη ή κονία* ονομάζεται κάθε υλικό το οποίο αφού υποστεί κατάλληλη προεργασία να μπορεί να γίνει πλαστικό, να εκδηλώσει συγκολλητικές ιδιότητες και σταδιακά να μετατραπεί σε στερεό μέχρι να σχηματίσει σκληρή και συμπαγή μάζα. Οι κονίες διακρίνονται σε υδραυλικές και αερικές. Οι υδραυλικές σκληραίνουν όταν έλθουν σε επαφή με το νερό. Σε αντίθεση με τις αερικές στις οποίες η σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν έλθουν σε επαφή με τον αέρα. Το τσιμέντο είναι παράδειγμα υδραυλικής κονίας ενώ ο ασβέστης αερικής. [1]

*Κλίνκερ* ονομάζεται το προϊόν που προκύπτει από την όπτηση μίγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων. Το τσιμέντο είναι τεχνητή, λεπτόκοκκη κονία, η οποία παρασκευάζεται με άλεση του κλίνκερ.

Το τσιμέντο (cement) σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1 έχει τον εξής ορισμό : «Τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει μια πάστα που λόγω των αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληραίνεται έχοντας έκτοτε την ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και την σταθερότητά της ακόμα και κάτω από το νερό».[59].

Η ανάμιξη του τσιμέντου με άμμο, χαλίκια (σκύρα) και νερό δημιουργεί το *σκυρόδεμα* ή *μπετόν* (cement concrete, beton).

Ο συνδιασμός του χάλυβα με το σκυρόδεμα ονομάζεται *οπλισμένο σκυρόδεμα* (reinforced concrete) ή *οπλισμένο μπετόν*. Ο οπλισμός (χάλυβας) χρησιμοποιείται με την μορφή ράβδων ή πλέγματος και αποτελεί τον σκελετό της κατασκευής.

## 1.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η ποιότητα του απλού ή του οπλισμένου σκυροδέματος εξαρτάται από την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών για την κατασκευή του από την αναλογία τους, τον τρόπο ανάμιξής τους, την συμπύκνωση μέσα στα καλούπια και την συντήρησή του ιδιαίτερα τις πρώτες επτά (7) ημέρες από την παρασκευή του.

Η δομή του σκυροδέματος είναι σχετικά ανομοιογενής και περίπλοκη και ακόμα και σήμερα οι σχέσεις δομής-ιδιοτήτων του υλικού αποτελούν συνεχώς κομμάτι διερεύνησης. Στις πρώτες ύλες του οπλισμένου σκυροδέματος,



περιλαμβάνονται, όπως έχουμε προαναφέρει το τσιμέντο, τα αδρανή, το νερό ανάμιξης, τα βελτιωτικά πρόσμικτα και τα πρόσθετα συστατικά και ο χάλυβας.

Για την αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος στα διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη τσιμέντων και αδρανών. Ευρεία χρήση έχουν ακόμη και τα πολυμερή υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο επικαλυπτικά στο σκυρόδεμα, όσο και με ανάμειξη με τα υλικά που το αποτελούν. Το σκυρόδεμα που κατασκευάζεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται σκυρόδεμα τσιμέντου και πλαστικών υλών (polymer cement concrete - PCC), ενώ αν αντικατασταθεί ολικά το τσιμέντο με ρητίνη, το προϊόν ονομάζεται σκυρόδεμα πλαστικών υλών (polymer concrete - PC).[3]

Εν συνεχεία θα αναφερθούμε και στα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών.

### 1.2.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Το τσιμέντο που καλύπτεται από το πρότυπο EN 197-1, είναι ένα μίγμα ανόργανων, λεπτόκκοκων, αλεσμένων υλικών, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό σκληραίνεται και αποκτά συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών σε συνάρτηση με τον χρόνο, ενώ παράλληλα έχει αενάως σταθερότητα όγκου, ακόμα και μέσα στο νερο. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε συνάρτηση με τις μεγάλες υδραυλικές ικανότητες και υψηλές αντοχές το καθιστούν βασικό υλικό στα υδραυλικά έργα και τις δομικές κατασκευές.

Η υδραυλική σκλήρυνση του τσιμέντου CEM οφείλεται βασικά στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών υλικών του, μπορούν όμως και άλλες χημικές ενώσεις να συμμετέχουν στον μηχανισμό σκλήρυνσης, όπως οι αργλικές ενώσεις. Το άθροισμα των περιεκτικότητων του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) στο CEM τσιμέντο πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% κατά μάζα σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-2.

Τα τσιμέντα CEM αποτελούνται από διαφορετικά υλικά και είναι στατιστικά ομοιογενή στη σύνθεση, ως επακόλουθο ποιοτικά διασφαλισμένης παραγωγής και διεργασιών χειρισμού του υλικού. Η σύνδεση μεταξύ αυτών των διεργασιών παραγωγής και χειρισμού των υλικών καθώς και η συμμόρφωση του τσιμέντου με το ΕΛΟΤ EN 197-1 καθορίζεται από στο ΕΛΟΤ EN 197-2.

Το τσιμέντο αποτελείται από τέσσερις (4) κύριες ορυκτολογικές ενώσεις οι οποίες του προσδίδουν τον υδραυλικό του χαρακτήρα και δημιουργούνται αφού έχει υποστεί μια διαδικασία έψησης:

- ◆ το πυριτικό τριασβέστιο ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) συμβολιζόμενο ως  $\text{C}_3\text{S}$
- ◆ το πυριτικό διασβέστιο ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), συμβολιζόμενο ως  $\text{C}_2\text{S}$

τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά του κλίνκερ και τα 2/3 της μάζας του,

- ◆ το αργλικό τριασβέστιο ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), συμβολιζόμενο ως  $\text{C}_3\text{A}$

- ♦ το αργιλοσιδηρικό τετρασβέστιο ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), συμβολιζόμενο ως  $\text{C}_2\text{AF}$ , τα οποία είναι τα προϊόντα ενυδάτωσης των κύριων συστατικών.
- Επίσης υπάρχει μικρή παρουσία  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  και αλκαλίων ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) μη συνδεδεμένων ορυκτολογικά καθώς και πολύ μικρό ποσοστό άλλων στοιχείων.

#### 1.2.1.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ [4, 5, 6]

---

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου, είναι απλές και βρίσκονται στην φύση σε αφθονία. Αυτές αποτελούνται από :

- ♦ ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ
- ♦ ΤΑ ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ
- ♦ ΤΟ ΘΕΙΪΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ
- ♦ ΤΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ,

##### 1.2.1.1.1 ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα κύρια συστατικά του τσιμέντου είναι τα ακόλουθα :

- Κλίνκερ (K) (clinker)
- Σκωριες (S) (slag)
- Πυριτικές (V) ή Ασβεστιτικές (W) Τεφρες (fly ashes)
- Φυσικές (P) ή Τεχνητές (Q) Ποζολανες (pozzollans)
- Ασβεστολιθος (L) (lime stone)
- Σχιστολιθος (T) (burnt shale)
- Πυριτική Παιπάλη (D) (silica fume)

##### ΚΛΙΝΚΕΡ (K) (Clinker)

Το Κλίνκερ ή εκβολάδα στα ελληνικά δεν είναι φυσικό προϊόν αλλά αποτελεί προϊόν έψησης της φαρίνας. Η φαρίνα αποτελείται από αλεσμένο ασβεστολιθο, από αργιλοπυριτικά ορυκτά καθώς επίσης και από οξείδια του σιδήρου. Ο ασβεστόλιθος αποτελεί το 75-85% της σύνθεσης της φαρίνας και περιέχει το  $\text{CaO}$  για την ένωσή του μέσα στον κλίβανο με το αργίλιο, το σίδηρο και το πυρίτιο, με σκοπό την δημιουργία των σύμπλοκων ενώσεων μέσα στο κλίνκερ

Το Κλίνκερ , για τσιμέντο τυπου Portland, το οποίο έχει και τον κυριότερο ρόλο στην παραγωγή τσιμέντου, παράγεται με επίτηξη ενός επακριβώς καθορισμένου

μίγματος πρώτων υλών (ξηρό αλεσμένο υλικό, πολτός ή αραιή λάσπη) που περιέχει χημικά στοιχεία, που συνήθως εκφράζονται ως οξειδία ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και μικρές ποσότητες άλλων υλικών. Το ξηρό αλεσμένο υλικό, ο πολτός ή η λάσπη είναι σε λεπτό καταμερισμό, επαρκώς αναμεμειγμένα και ως εκ τούτου ομοιογενή. Το Κλίνκερ είναι υδραυλικό υλικό, του οποίου η μάζα πρέπει να απαρτίζεται κατά 75%, τουλάχιστον από ασβεστοπυριτικές ενώσεις ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  και  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), ενώ το υπόλοιπο από φάσεις Κλίνκερ που περιέχουν αργίλιο, σίδηρο καθώς και άλλες ενώσεις. Η αναλογία κατά μάζα του λόγου  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$  πρέπει να είναι μικρότερη του 2 αλλά και η περιεκτικότητα οξειδίου του μαγνησίου να μην είναι μεγαλύτερη του 5%.

### **ΣΚΩΡΙΑ ΥΨΙΚΑΜΙΝΟΥ (Blast Furnace Slag (S))**

Η σκωρία είναι ένα μη μεταλλικό υλικό που αποτελείται από πυριτικά και αργιλοπυριτικά άλατα του ασβεστίου. Η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου, παράγεται από ταχεία ψυξη τηγμένης σκωρίας κατάλληλης σύνθεσης, που λαμβάνεται από την τήξη σιδηρομεταλλεύματος σε μια υψικαμίνο και περιέχει τουλάχιστον 2/3 κατά μάζα υαλώδη σκωρία και παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες με κατάλληλη ενεργοποίηση. Όταν ενυδατώνονται μόνες τους οι σκωρίες το ποσό του υδραυλικού υλικού που σχηματίζεται είναι πάρα πολύ μικρό και ο ρυθμός σχηματισμού του ανεπαρκής. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πάντα σε μίγματα με το τσιμέντο Portland. Η προσθήκη μπορεί να γίνει με ξηρή συνάλεση στο κλίνκερ ή με ανάμιξη εφόσων η σκωρία είναι αρκετά κονιοποιημένη.

Η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου πρέπει να περιέχει κατά τα 2/3, τουλάχιστον, κατά μάζα το άθροισμα των οξειδίων ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ) και πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) μαζί με μικρές ποσότητες άλλων ενώσεων. Ο λόγος κατά μάζα του συνολικού ποσού των οξειδίων ασβεστίου και μαγνησίου προς αυτού του πυριτίου πρέπει να είναι

μεγαλύτερος της μονάδας 
$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} > 1$$

Με την προσθήκη σκωρίας στο τσιμέντο Portland επιτυγχάνουμε την μείωση του ποσού της εκλειώμενης θερμότητας, της συρρίκνωσης και της πρόσληψη νερού. Η ενυδάτωση τσιμέντων με πρόσθετο σκωρία αρχίζει με την ενυδάτωση των ενώσεων του κλίνκερ. Το σχηματιζόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου προωθεί την ενυδάτωση των κόκκων της σκωρίας, οι οποίοι έχουν από μόνοι τους υδραυλικές ιδιότητες, ενώ ταυτόχρονα δεσμεύεται και το ίδιο. Για το λόγο αυτό τα τσιμέντα με πρόσθετο σκωρία έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε διαλύματα αραιά ή μέσης συγκέντρωσης σε  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  και  $\text{NaSO}_4$ . Εάν είναι σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60% η σκωρία τότε καθίστανται ανθεκτικά και σε πυκνά διαλύματα  $\text{NaSO}_4$ . Επίσης διαπιστώνεται η

ανθεκτικότητά τους και σε μαλακά νερά, ενώ η ταχύτητα ανθρακοποίησης είναι μικρότερη από αυτή του τσιμέντου Portland.

Τα μειονεκτήματα των σκωριοτσιμέντων είναι ότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 10°C καθυστερεί σημαντικά η ανάπτυξη των αντοχών, έχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας που κυμένεται από 20-40%. και παρουσιάζει δυσκολία στην άλεσή της. Ακόμη σε περιβάλλον πλούσιο σε χλωριόντα ή σε περιπτώσεις που υπάρχει σημαντικά κυμαινόμενη στάθμη νερού η ταχύτητα διάβρωσης τόσο του οπλισμού όσο και του τσιμέντου είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται σε ένα αμιγούς τύπου τσιμέντο portland.

Όσο αφορά τα ποσοστά ανάμιξης της στο κλίνκερ ποικίλουν σε μεγάλο εύρος από 36% έως και 95% όταν πρύκνται για σκωριοτσιμέντα με προδιαγραφές του ευρωπαϊκού τύπου EN-197.

### **ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ (V, W)**

Η ιπτάμενη αργιλοπυριτική τέφρα (V), είναι μια λεπτή σκόνη από σφαιρικά κυρίως σωματίδια που έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Βασικά αποτελείται από δραστικό οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ενώ το υπόλοιπο από οξείδια του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και άλλες ενώσεις. Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 451-1 το ποσοστό περιεκτικότητας της ελευθέρως άσβεστου δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% το δε ποσοστό του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου το 10% κατά μάζα, ενώ το δραστικό οξείδιο του πυριτίου δεν πρέπει να είναι μικρότερο του 25% κατά μάζα.

Η ιπτάμενη πυριτική τέφρα που έχει περιεκτικότητα σε ελευθέρως άσβεστο μεγαλύτερη του 1% αλλά όχι μεγαλύτερη του 2,5% κατά μάζα είναι αποδεκτή με την προϋπόθεση ότι η απαίτηση σε διαστολή (σταθερότητα όγκου) δεν υπερβαίνει τα 10mm όταν ελέγχεται σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-3 χρησιμοποιώντας τσιμέντο τύπου CEM I 70% και πυριτική τέφρα 30% κατά μάζα.

Η ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα (W), είναι μια λεπτόκοκκη κονία με υδραυλικές ή και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται από δραστικό οξείδιο ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), δραστικό οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και άλλες ενώσεις. Σε αυτό το είδος τέφρας το η περιεκτικότητα του  $\text{CaO}$  πρέπει να είναι υψηλότερη από 10% κατά μάζα. Όταν το ποσοστό του δραστικού  $\text{CaO}$  κατά μάζα είναι μεταξύ 10% και 15% το ποσοστό του δραστικού  $\text{SiO}_2$  πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 25% κατά μάζα.

Όταν η περιεκτικότητα του δραστικού  $\text{CaO}$  είναι μεγαλύτερη από 15% κατά μάζα πρέπει να έχει αντοχή σε θλίψη τουλάχιστον 10 Μρα σε ηλικία 28 ημερών, όταν η δοκιμή διεξάγεται σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-1. Τα δοκίμια που υποβάλλονται στο

τεστ αντοχής παρασκευάζονται μόνο από αλεσμένη ασβεστούχο ιπτάμενη τέφρα αντί για τσιμέντο.

Επίσης όταν η περιεκτικότητα σε θειϊκά ( $SO_3$ ) στη ιπτάμενη τέφρα υπερβαίνει το επιτρεπόμενο ανώτατο όριο αυτής στο τσιμέντο, τότε κατά την παραγωγή του τσιμέντου πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ώστε να μειωθούν ανάλογα τα συστατικά που περιέχουν θειϊκό ασβέστιο.

### **ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ ( P, Q )**

Τα ποζολανικά υλικά είναι είτε φυσικά είτε τεχνητά είναι υλικά πυριτικής, αργιλοπυριτικής ή συνδιασμού αυτών σύνθεσης. Μόνες τους οι ποζολάνες δεν σκλήραινουν όταν αναμειχθούν με το νερό αλλά όταν είναι λεπτοαλεσμένα παρουσία νερού αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το  $Ca(OH)_2$  που προκύπτει από την ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις που αναπτύσσουν τις επιθυμητές αντοχές στο τελικό προϊόν. Οι ενώσεις αυτές είναι όμοιες με εκείνες που σχηματίζονται κατά την σκλήρυνση των υδραυλικών υλικών. Τα κύρια συστατικά των ποζολανών είναι τα διοξείδιο του πυριτίου ( $SiO_2$ ) και το οξειδίο του αργιλίου ( $Al_2O_3$ ). Σε πολύ μικρό ποσοστό περιέχουν και άλλα οξείδια όπως του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ). Να αναφερθεί επίσης ότι η περιεκτικότητα σε  $CaO$  για την σκλήρυνση είναι αμελητέο. Η περιεκτικότητα του δραστικού  $SiO_2$  δεν πρέπει να είναι μικρότερη του 25% κατά μάζα.

Ανάλογα με την προέλευσή τους οι ποζολάνες διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές.

Οι Φυσικές Ποζολάνες (P) είναι συνήθως υλικά που έχουν προέλθει από ηφαιστειογενή ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύνθεση.

Οι Τεχνητές Ποζολάνες (Q) είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, σχιστόλιθοι ή αργιλοι τα οποία έχουν παρασκευασθεί με θερμική κατεργασία (πύρωση σε θερμοκρασία 770-900) ώστε να ενεργοποιηθούν για να αποκτήσουν τις απαιτούμενες ιδιότητες. Τεχνητές ποζολάνες θεωρούνται επίσης και οι σκωρίες των υψικαμίνων καθώς και οι ιπτάμενες τέφρες.

Είναι σημαντικό τα ποζολανικά υλικά να έχουν προετοιμαστεί σωστά. δηλαδή να επιλέγονται, να ομογενοποιούνται, να ξηραίνονται και να αλέθονται, ανάλογα με την μορφή κατά την παραγωγή ή την παράδοσή τους.

Οι ποζολάνες μπορούν να συναλεστούν με το κλίνκερ κατά την παραγωγή των ποζολανικών τσιμέντων, είτε να εισαχθούν ως πρόσθετο κατά την ανάμιξη του σκυροδέματος. Τότε σαν τσιμέντο θεωρείται τόσο το ποσοστό του τσιμέντου Portland όσο και αυτό της ποζολάνης.

Οι φυσικές ποζολάνες στο Portland συντελούν ώστε να :

- i) μειωθεί η θερμότητα ενυδάτωσης
- ii) να αυξηθεί η αντοχή σε διάβρωση
- iii) να καθυστερήσει η ανάπτυξη αντοχών.

Οι παραπάνω ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της συμμετοχής της ποζολάνης στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η υδράσβεστος που έχει απελευθερωθεί από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου, αρχίζει με βραδύ ρυθμό να αντιδρά με τα δραστικά συστατικά της ποζολάνης. Σαν κύριο προϊόν παράγεται CSH. Επειδή η αντίδραση αυτή είναι βραδεία, επιβραδύνεται ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας αλλά και η ανάπτυξη μηχανικών αντοχών. Ταυτόχρονα η δέσμευση της υδρασβέστου συντελεί στην αύξηση της ανθεκτικότητας σε όξινο περιβάλλον. Σημαντικές είναι και οι αντιδράσεις της υδρασβέστου με τα δραστικά οξείδια του σιδήρου, της αργίλου και του πυριτίου που γίνονται στους πόρους της πάστα του τσιμέντου με αποτέλεσμα τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων να προκαλούν μείωση του πορώδους αυτού.

Τα σύνθετα τσιμέντα με ποζολάνη έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι αναπτύσσουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε σχέση με το αμιγές Portland σε μαλακά νερά, σε θαλασιννά νερά και σε αραιά διαλύματα αλάτων μαγνησίου. Ακόμη λόγω την ικανότητάς τους να δεσμεύουν τα χλωριώδη θεωρούνται περισσότερο προστατευτικά για τον οπλισμό του σκυροδέματος.

### **ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΣ (BURNT SHALE (T))**

Ο ψημένος σχιστόλιθος , Burnt Shale (T) είναι ένα υλικό που παράγεται σε ένα ειδικό κλίβανο σε θερμοκρασία 800oC. Το υλικό αυτό εμφανίζει ήπιες υδραυλικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτών των φάσεων του κλίνκερ (πυριτικό διασβέστιο και αργιλικό ασβέστιο) τόσο λόγω σύνθεσης και δομής του υλικού όσο λόγω της διαδικασίας παραγωγής του. Περιέχει επίσης εκτός από μικρές ποσότητες ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου και θεικού ασβεστίου, μεγαλύτερες ποσότητες οξειδίων με ποζολανικές ιδιότητες (διοξείδιο οτυ πυριτίου). Έτσι ο ψημένος σχιστόλιθος σε μορφή λεπτόκοκης σκόνης παρουσιάζει έντονες υδραυλικές ιδιότητες όπως το τσιμέντο τύπου Portland και επιπρόσθετα ποζολανικές ιδιότητες.

Η αντοχή του σε θλίψη προσδιοριζόμενη με το πρότυπο ΕΛΟΤ 196-1 πρέπει να είναι τουλάχιστον 25.0 MPa σε ηλικία 28 ημερών. Η ογκοσταθερότητά του δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mm όταν προσδιορίζεται με το ΕΛΟΤ 196-3 χρησιμοποιώντας 30% w/w σχιστόλιθο και 70% w/w τσιμέντο CEM Ι.Τέλος η

περιεκτικότητα σε θειικά πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν στην παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου για να μειωθούν ανάλογα από τα υπόλοιπα συστατικά.

### **ΠΥΡΙΤΙΚΗ ΠΑΙΠΑΛΗ (D)**

Η πυριτική παιπάλη, (silicaca fume D), προέρχεται από την αναγωγή χαλαζία υψηλής καθαρότητας με άνθρακα σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου κατά την παραγωγή πυριτίου και κραμάτων σιδηροπυριτίου και συνίσταται από πολύ λεπτά σφαιρικά σωματίδια με περιεκτικότητα τουλάχιστον 85% κατά μάζα σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Όταν γίνεται συνάλεση του υλικού με το κλίνκερ και την γύψο, αυτό μπορεί να βρίσκεται σε μορφή δισκίων, σε συμπιεσμένη είτε στην αρχική του.

Η πυριτική παιπάλη πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθεί:

- Η απώλεια πύρωσης να μην υπερβαίνει το 4% της μάζας για χρόνο πύρωσης μίας ώρας προσδιοριζόμενη σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-2
- Η ειδική επιφάνεια (BET) της ακατέργαστης πυριτικής παιπάλης να είναι τουλάχιστον 15 m<sup>2</sup>/gr προσδιοριζόμενη σύμφωνα με το ISO 9277 και
- Το άμορφο SiO<sub>2</sub> να αποτελεί το 85% κατά βάρος του υλικού.

### **ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ (L)**

Ο ασβεστόλιθος (L) χρησιμοποιείται σε ποσοστό όχι μεγαλύτερο από 5% κατά μάζα τσιμέντου και πρέπει να είναι σύμφωνος με τα παρακάτω προϋποθέσεις :

- Το περιεχόμενο CaCO<sub>3</sub> υπολογιζόμενο με αναλυτικές μεθόδους πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% καταβάρος
- Η περιεχόμενη άργιλος προσδιοριζόμενη με το τεστ του κυανού του μεθυλίου, πρέπει να είναι μικρότερη των 1,2gr/100gr , όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στα 500cm<sup>2</sup>/g
- Ο ολικό οργανικός άνθρακός (TOC) δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5% κατά μάζα.

#### **1.2.1.1.2 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ**

Τα δευτερεύοντα συστατικά (minor additional Constituents MAC), θεωρούνται υλικά τα οποία ενσωματώνονται ως πρόσμικτα στην παραγωγή του τσιμέντου σε πολύ μικρά ποσοστά μέχρι 5% . Η χρήση τους είναι πιο συνηθισμένη στα σύνθετα τσιμέντα και όχι στα Portland. Τα προαναφερθέντα υλικά (ασβεστολιθος, τefρες

κτλ) όταν έχουν χρησιμοποιηθεί σαν κύριο συστατικό δεν μπορούν να προστεθούν και ως δευτερεύοντα..

Επί παραδείγματι ένα τσιμέντου τύπου CEM II/B-P με 25% ποζολάνη (P) δεν μπορεί να περιέχει ως δευτερεύον συστατικό (MAC) ποζολάνη, όμως πορεί να έχει ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, άλλο υλικό ή μίγμα αυτών σε ποσοστό μέχρι 5%.

Στα παραπάνω υλικά που χρησιμοποιούνται ως MAC περιλαμβάνεται και η κατηγορία των **φίλλερς (fillers, γεμιστικά)** τα οποία είναι επιλεγμένα φυσικά ή τεχνητά ανόργανα ορυκτά υλικά που έχουν υποστεί επεξεργασία ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή κυρίως και στόχο έχουν να βελτιώσουν τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου ενώ παράλληλα δεν έχουν αρνητική επίδραση στην ενυδάτωση, την απαίτηση για νερό στην θλιπτική αντοχή αυτού. Τα φίλλερς δεν υπακούνται ούτε απαιτείται να έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, αλλά συνήθως επιλέγονται υλικά που είναι αδρανή ή έχουν ασθενείς ποζολανικές ιδιότητες.

#### 1.2.1.2 ΘΕΙΪΚΟ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

---

Το θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ), προστίθεται στα άλλα συστατικά του τσιμέντου κατά την τελική άλεση του κλίνκερ και έχει ρυθμιστικό ρόλο στην πήξη του τσιμέντου μέσω των μηχανισμών ενυδάτωσης. Η γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), η ημιυδρική της μορφή ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) ή ο ανυδρίτης της ( $\text{CaSO}_4$ ) είναι οι μορφές με τις οποίες κυρίως προστίθεται το θειικό ασβέστιο στο τσιμέντο.

Το ποσοστό του θειικού ασβεστίου κυμαίνεται μεταξύ 4-5% του βάρους του κλίνκερ όμως πρέπει να συνυπολογίζεται όπως έχει προαναφερθεί και το ποσοστό του θείου ( $\text{SO}_3$ ) που εμπεριέχεται στα κύρια συστατικά του τσιμέντου.

#### 1.2.1.3 ΣΚΩΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΩΝ (OBM-CONVERTERS SLAG)

---

Η σκωρία, αποτελεί ένα σημαντικό παραπροϊόν των μεταλλουργικών διεργασιών, που αποτελείται, κυρίως από οξείδια μετάλλων, καθώς συλλέγει κάποιες ακαθαρσίες από το σιδηρονικέλιο βελτιώνοντας την ποιότητά του. Η αξιοποίηση του μεταλλουργικού αυτού παραπροϊόντος, αντί της ασφαλούς απόθεσής του, είναι σημαντική για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους καθώς προσφέρει φτηνή εναλλακτική πρώτη ύλη, εξοικονομεί φυσικούς πόρους και μειώνει την ρύπανση του περιβάλλοντος από επιβλαβή στοιχεία όπως βαρέα μέταλλα.



Η βιομηχανία παραγωγής Σιδηρονικελίου ΛΑΡΚΟ παράγει δύο τύπους σκωριών. Αυτές των ηλεκτροκαμίνων και αυτή των μεταλλακτών. Η χρήση της πρώτης ως προσθετο υλικό είναι αρκετά διαδεδομένης και υπάρχουν αρκετά ερευνητικά δεδομένα για την θετική επίδρασή της στην αύξηση της ατοχής του τσιμέντου και προστασία του χάλυβα οπλισμού του σκυροδέματος, χρησιμοποιούμενης είτε μόνη της (σκωριοτσιμέντα) είτε μαζί με ποζολανικά υλικά (σύνθετα τσιμέντα) .

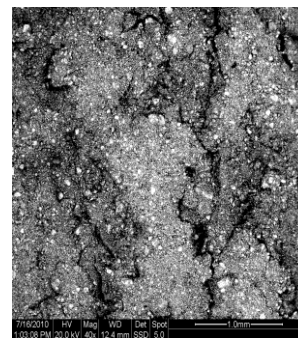
Αντιθέτως η σκουριά Μεταλλακτών - που παράγεται κατά την 4η φάση της παραγωγικής διαδικασίας και αποτελείται κυρίως από οξειδία σιδήρου (μέχρι και 80% FeO) και κοκκοποιείται σε μέγεθος 5 mm. Η σκουριά αυτή είναι ένα υλικό που έχει χαρακτηριστεί ως αδρανές από το ΕΜΠ και άλλα διαπιστευμένα εργαστήρια σύμφωνα με την Οδηγία ΕΚ/33/2003. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής πωλείται χρησιμοποιείται ως σύνολο για την παραγωγή ειδικού τύπου σκυροδέματος και για την κάλυψη υποθαλάσσιων αγωγών πετρελαίου λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους της στην Ευρώπη, τη Βόρεια Αφρική και τη Μέση Ανατολή. [40]

Στόχος της ΛΑΡΚΟ είναι η διακίνηση μεγαλύτερων ποσοτήτων σκουριάς Η/Κ και Μεταλλακτών προς πώληση αφού η αξία των παραπροϊόντων αυτών είναι εξαιρετικά χαμηλή και μόνο σε μεγάλες ποσότητες είναι δυνατόν να μεταφερθούν και να πωληθούν.

Η χρήση της στην τσιμεντοβιομηχανία, ως πρόσθετο στο κλίνκερ στην φάση της ξηρής συνάλεσης, όμοια με την πλέον διαδεδομένη χρήση των σκωριών υψικαμίνου, θα επιφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά, ενεργειακά και οικονομικά πλεονεκτήματα τόσο για την βιομηχανία σιδηρονικελίου όσο και τσιμέντου, συνεισφέροντας παράλληλα στη διατήρηση των φυσικών πόρων. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή της χρησιμοποίησης της μεταλλουργικής σκουριάς, περιορίζεται λόγω των ασθενών υδραυλικών ιδιοτήτων της, εξαιτίας της διαφοροποίησης της χημικής και ορυκτολογικής της σύνθεσης σε σχέση με το κλίνκερ του τσιμέντου Portland. Ανασταλτικό παράγοντα της χρήσης της ως πρόσθετο στο τσιμέντο αποτελεί επίσης το υψηλό ποσοστό σιδήρου (Fe-t).

### **Επίδραση περιεκτικότητας σε FeO της σκουριάς**

Γενικά, για σκουρίες υψηλής περιεκτικότητας σε οξειδία του σιδήρου, η μείωση της περιεκτικότητάς τους σε FeO, συμβάλλει στην ανάπτυξη αντοχών, διότι έτσι αυξάνεται το ποσοστό (μάζα) των άλλων όπως οξειδίων ασβεστίου και πυριτίου, ο συνδυασμός των οποίων οδηγεί στη δημιουργία δραστικών φάσεων φορέων αντοχών. Η βελτίωση των λανθάνουσων υδραυλικών ιδιοτήτων της σκουριάς θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με περαιτέρω κατεργασία και ρύθμιση της χημικής και ορυκτολογικής της σύστασης.



Εικόνα 1 - Φωτογραφία Σκουριάς από SEM

#### 1.2.1.4 ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΠΟΡΤΛΑΝΤ (PORTLAND)

Ως τσιμέντο Portland (Πόρτλαντ) κατά ASTM ορίζεται το προϊόν που προκύπτει από την έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποιήσεως (1380-1420°C) ενός πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος που αποτελείται από περίπου 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος (κλίνκερ) με τη κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Το τσιμέντο Πόρτλαντ και οι διάφοροι τύποι του που κύρια χρησιμοποιούνται στις διάφορες δομικές κατασκευές εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες, να σχηματίζουν δηλαδή κάτω από την επίδραση του νερού σταθερές ένυδρες ενώσεις, ελάχιστα υδατοδιαλυτές και με μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους και με τα αδρανή. Με την πάροδο του χρόνου οι ενώσεις αυτές αυξάνουν τη συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων που προέρχονται από αυτές. Η χρησιμοποίηση ποζολανών, σκωρίας και άλλων κύριων συστατικών για την παραγωγή διαφόρων τύπων τσιμέντου γίνεται με σκοπό την απόκτηση επιπρόσθετων ιδιοτήτων και την μείωση του κόστους παραγωγής.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσής του πυριτικού διασβεστίου (C2S) και του πυριτικού τριασβεστίου (C3S) και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης των άλλων δύο συστατικών του που είναι το αργιλικό τριασβέστιο (C3A) και το στερεό διάλυμα των οξειδίων του ασβεστίου, αργιλίου και σιδήρου καλούμενο και ως «φάση φερρίτη» ή σιδηραργιλικό τετρασβέστιο (C4AF)

Εκτός από το κλίνκερ (βασικό συστατικό του τσιμέντου) τα παραγώμενα τσιμέντα μπορούν να περιέχουν και άλλα συστατικά, κύρια (main constituents) ή δευτερεύοντα (minor additional components) καθώς επίσης διάφορα πρόσθετα και θειϊκό ασβέστιο (ρυθμιστής πήξης).

Τα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα είναι ποζολάνες, σκωρίες, Ιπτάμενες τέφρες, ασβεστόλιθοι, η ποιότητα και το ποσοστό συμμετοχής των οποίων ορίζονται από διεθνή πρότυπα και καθορίζουν τον τύπο του τσιμέντου.

Το υλικό αποκτά και διαφορετικές ονομασίες, καθώς διατρέχει τα διάφορα στάδια της διαδικασίας. Η ορολογία που χρησιμοποιείται είναι η παρακάτω :

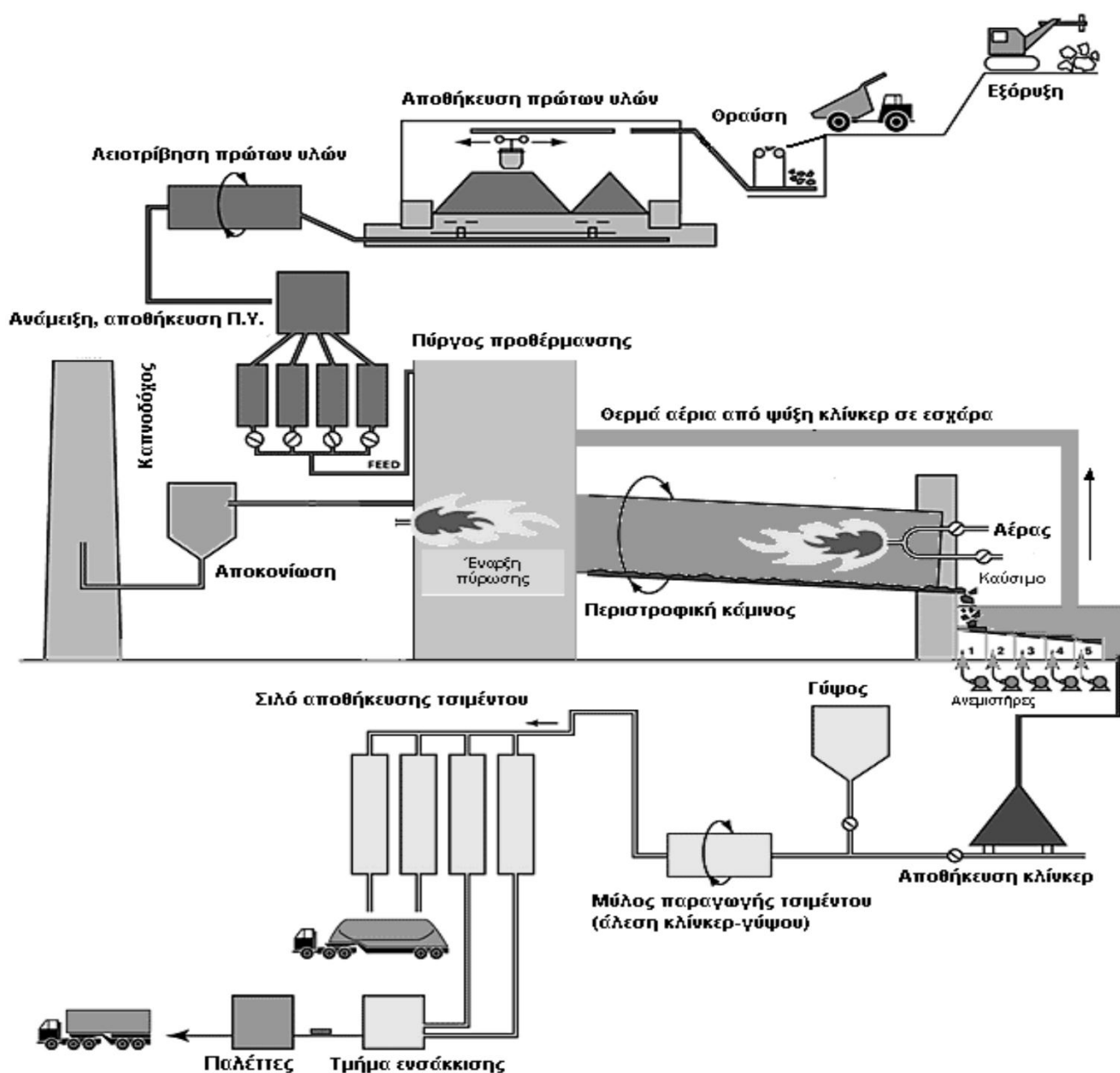
- ❖ **Πέτρωμα ή χώμα :** Το υλικό μέχρι την άλεση του μίγματος των πρώτων υλών
- ❖ **Φαρίνα :** Το προϊόν άλεσης των πρώτων υλών έως την έψηση.
- ❖ **Κλίνκερ :** Το προϊόν της έψησης έως την άλεση του τσιμέντου.
- ❖ **Τσιμέντο :** Το τελικό προϊόν που προκύπτει από την άλεση του κλίνκερ

### 1.2.1.4.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.

Τα κύρια στάδια παραγωγής τσιμέντου είναι :

- ❖ Προετοιμασία του μίγματος πρώτων υλών
- ❖ Έψηση των πρώτων υλών
- ❖ Άλεση του τσιμέντου

Αυτή η κατηγοριοποίηση διακρίνει την παραγωγική διαδικασία στις διεργασίες που προηγούνται της κύριας διεργασίας μετασχηματισμού των πρώτων υλών σε προϊόν (έψηση), και στις διεργασίες που προσδίδουν στο προϊόν επιμέρους ιδιότητες.



Εικόνα 2 - Διάγραμμα Ροής Παραγωγής Τσιμέντου

#### 1.2.1.4.2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Οι πρώτες ύλες μετά την εξόρυξή τους θραύονται και στην συνέχεια οδηγούνται μέσω των διατάξεων προομογενοποίησης τους στους μύλους συνάλεσης των πρώτων υλών, σε αυστηρά καθορισμένη και συνεχώς ελεγχόμενη δοσολογία. Το προϊόν της συνάλεσης (φαρίνα), υπόκειται σε ομογενοποίηση σε ειδικά σιλό και στην συνέχεια οδηγείται σε στις περιστροφικές καμίνους όπου το υλικό μέσω μιας σειράς φυσικοχημικών μετασχηματισμών μετατρέπεται σε κλίνκερ. Ακολουθεί η συνάλεση του κλίνκερ με γύψο και ενδεχόμενος διάφορα άλλα συστατικά ή filler σε αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες αναλογίες. Οι διαφορετικές ποιότητες του τσιμέντου και οι στάθμες αντοχών τους, καθορίζονται από την χημική σύσταση του κλίνκερ, τον βαθμό άλεσης του τσιμέντου καθώς και την παρουσία συγκεκριμένων προσθέτων.

#### 1.2.1.4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου Πορτλαντ τυπου Ι (CEM Ι ) πρέπει να έχουν συγκεκριμένη χημική και ορυκτολογική συσταση και για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιούνται ορυκτά που εξασφαλίζουν κυρίως CaO και SiO<sub>2</sub> στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Λόγω της δυσκολίας εύρεσης ασβεστοπυριτικών ενώσεων (CaO, SiO<sub>2</sub>) στις συγκεκριμένες αναλογίες που απαιτούνται χρησιμοποιούνται συνήθως δύο διαφορετικές πρώτες ύλες, μία σε μεγάλη περιεκτικότητα CaO όπως ο ασβεστόλιθος και μια σε SiO<sub>2</sub> όπως διάφοροι άργιλοι. Παράλληλα στο μίγμα των δύο πρώτων υλών προστίθενται και διάφορα διορθωτικά υλικά ή ευτηκτικά συστατικά με σκοπό είτε την διόρθωση των αναλογιών μεταξύ των κύριων οξειδίων του προϊόντος είτε την επιτάχυνση της κλινκεροποίησης.

Στη συνέχεια το μείγμα χρειάζεται να υποστεί μια σειρά από διεργασίες με σκοπό την καλύτερη προετοιμασία του τόσο από πλευράς ελάτωσης μεγέθους των κόκκων όσο και ομοιογενοποίησης των συστατικών του.

#### 1.2.1.4.4 ΘΡΑΥΣΗ

Πριν το μίγμα εισέλθει στην διαδικασία, για λόγους προστασίας των μηχανημάτων (θραυστήρες) από φθορές και διακοπή της λειτουργίας τους απομακρύνονται όλα τα μεταλλικά αντικείμενα με μαγνητικούς διαχωριστές ή μεταλλικούς ανιχνευτές.

Οι θραυστήρες (τα βασικό μηχάνημα της διεργασίας) κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο και την δύναμη που προκαλούν θραύση στο υλικό.

Η τσιμεντοβιομηχανίες προτιμούν θραυστήρες με σφυριά. Η θραύση προκαλείται λόγω της σφοδρής πρόσκρουσης των τεμαχίων του υλικού από τα

ταχώς περιστρεφόμενα σφυριά στα κατάλληλως επενδυμένα τοιχώματα, ως συνέπεια της υψηλής κινητικής ενέργειας που τους προσδίδεται. Στο κάτω μέρος του θραυστήρα υπάρχει μια σχάρα με κόσκινο ώστε να εξάγεται υλικό μόνο με την κατάλληλη κοκκομετρία.

#### 1.2.1.4.5 ΠΡΟΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ

Το μίγμα των πρώτων υλών παρουσιάζει ανομοιογένεια ως προς την σύστασή του καθώς μπορεί να αποτελείται από τρία ή και τέσσερα συστατικά τελείως διαφορετικής σύστασης ή ακόμη και λόγω εναλλαγής της σύστασης των στρωμάτων στον χώρο του λατομείου.

Στις εγκαταστάσεις προομογενοποιήσεις δημιουργούνται επιμηκεις σωροί με την βοήθεια ειδικών μηχανημάτων (αποθέτες) από τα υλικά, όπου οι ποσότητες τοποθετούνται κατά στρώματα και παραλαμβάνονται κατά εγκάρσιες τομές σε φέτες οπότε θεωρητικά κάθε φέτα αποτελείται από υλικό που ήταν σε όλα τα στρώματα.

#### 1.2.1.4.6 ΑΛΕΣΗ ΦΑΡΙΝΑΣ

Η άλεση της φαρίνας έχει σκοπό την αύξηση της επιφάνειας του στερεού και κατά συνέπεια την επιτάχυνση των αντιδράσεων στις περιστροφικές καμίνους. Η λεπτότητα του τσιμέντου που επιτυγχάνεται με την άλεση συμβάλει στην αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης αντοχών, και στην ενεργοποίηση των επιφανειών των νέων σωματιδίων στις οποίες οφείλει την ενυδάτωση και σκλήρυνση του.

Οι τσιμεντοβιομηχανίες λόγω απαίτησης μεγάλων δυναμιτοτήτων, συνεχούς λειτουργίας, μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας και βελτιωμένες ιδιότητες προϊόντος, έχουν επιλέξει αντίστροφα κλειστά κυκλώματα (reverse closed circuit) άλεσης όπου διαχωρίζεται η τροφοδοσία σε λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα υλικά, απομακρύνεται τα λεπτοκοκκα και εν συνεχεία γίνεται εισαγωγή του χονδρόκοκκου στον μύλο για μείωση του μεγέθους του.

Η άλεση έχει ως βασικό μηχανήμα τους μύλους. Στην τσιμεντοβιομηχανία χρησιμοποιούνται οι σφαιρόμυλοι (ball mills), οι οποίοι είναι κυλινδρικοί χαλύβδινοι θάλαμοι που περιστρέφονται γύρω από έναν οριζόντιο άξονα ενώ στο εσωτερικό αυτών υπάρχουν τα αλεστικά σώματα τα οποία είναι σφαιρες κατασκευασμένες από χάλυβα ή ο χυτοσίδηρο με προσμίξεις χαλκου, μαγγανίου, νικελίου ή χρωμίου. Τα αλεστικά υφίστανται μεγάλες φθορές οι οποίες επιδρούν τόσο σε άμεση οικονομική δαπάνη λόγω αντικατάστασης τους όσο και σε έμμεση λόγω μεταβολής της λεπτότητας του προϊόντος η οποία δημιουργεί προβλήματα στην παραγωγή.

#### 1.2.1.4.7 ΟΜΟΓΕΝΟΠΟΙΗΣΗ.

Πριν γίνει εισαγωγή του προϊόντος στην διαδικασία της έψησης απαιτείται μια διαδικασία ομογενοποίησης της φαρίνας. Η ανάμιξη της φαρίνας εδώ πραγματοποιείται με την εναπόθεσή της σε ειδικά σιλο όπου το από τον πυθμένα

τους εμφυσούνται λεπτά ρεύματα αέρα διαμέσου ειδικά διαμορφωμένων πορώδων πλακών.

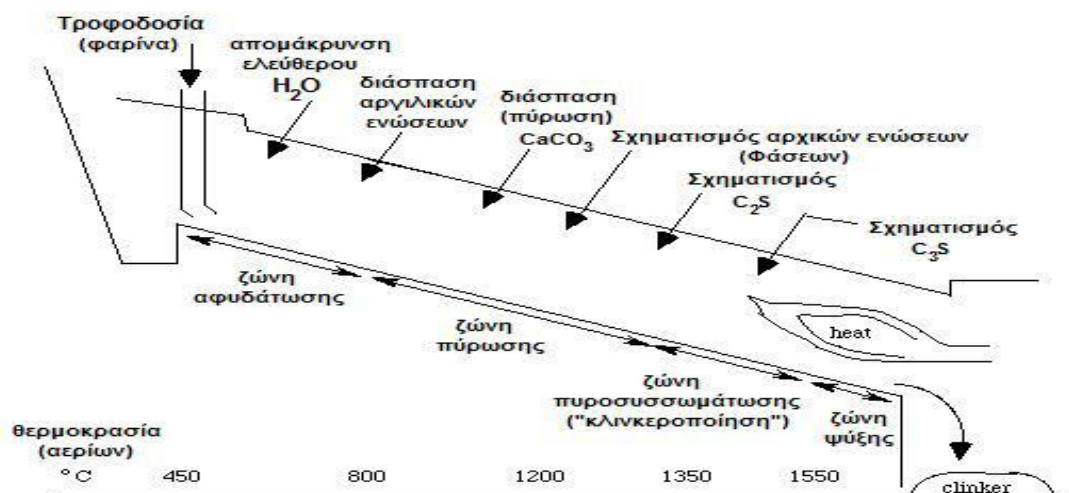
#### 1.2.1.4.8 ΕΨΗΣΗ

Η διεργασία της έψησης της φαρίνας περιλαμβάνει έναν πολύπλοκο φυσικοχημικό μετασχηματισμό των ασβεστολιθικών και αργιλικών συστατικών της σε διπλα και τριπλα οξειδία, τα οποία αποτελούν τις διαφορετικές φάσεις του κλινκερ. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αρκετά περίπλοκες και είναι δύσκολο να μελετηθούν σε ολη τους την λεπτομέρεια.

Οι κυριότεροι μετασχηματισμοί των συστατικών της φαρίνας προς τα συστατικά του κλινκερ περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα :

Θερμοκρασία °C	Μετασχηματισμοί
500-600	Αφυδάτωση και διάσπαση Αργίλων, σχηματισμός μετακαολινίτη ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
600-700	Διάσπαση $\text{MgCO}_3$ προς $\text{MgO}$ , $\text{CO}_2$
700-800	Διάσπαση $\text{CaCO}_3$ προς $\text{CaO}$ , $\text{CO}_2$
800-900	Σχηματισμός του $\text{C}_2\text{S}$
900-950	Μεταβολή των $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ σε κρυσταλλική μορφή
900-1000	Αρχή σχηματισμού του $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ και του $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
1100-1200	Σχηματισμός των $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_4\text{AF}$
1260-1300	Εμφάνιση Υγρής Φάσης
1300-1450	Σχηματισμός του $\text{C}_3\text{S}$ με μείωση του fCaO

Πίνακας 1 - Μετασχηματισμοί φαρίνας ανάλογα την θερμοκρασία



Εικόνα 3 - Διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη διάταξη της περιστροφικής καμίνου για την

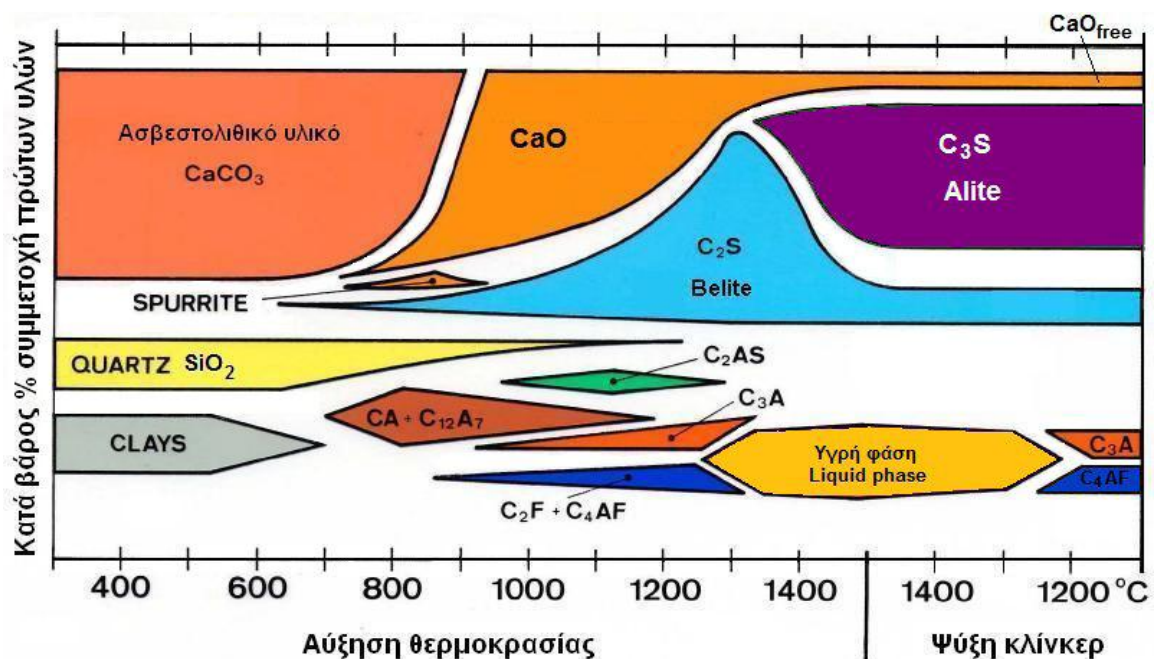


Με την έψηση εξασφαλίζονται οι θερμικές κυριως συνθήκες που απαιτούνται για τις αντιδράσεις μετασχηματισμού των τεσσάρων κυριων φάσεων του κλινκερ (οι οποίες αποτελούν το 95% της μάζας του), τις οποίες απαρτίζουν τα οξειδια του ασβεστίου (CaO), του πυριτιου(SiO<sub>2</sub>), του αργίλου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Το υπόλοιπο 5% το απαρτίζουν τα δευτερεύοντα συστατικά του κλινκερ τα οποία είναι : MgO, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cr, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και διάφορα αλλα οξειδια. Οι κύριες φάσεις που απαρτίζουν το κλινκερ δεν είναι καθαρές αλλά περιέχουν προσμίξεις οι οποίες είναι τα προαναφερθεντα δευτερεύοντα συστατικά.

Οι κύριες φάσεις του κλινκερ, ο χημικός τους τύπος και η ονομασία τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

ΤΥΠΟΣ	ΣΥΝΤΗΜΗΣΗ	ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΜΙΓΟΥΣ ΦΑΣΕΙΣ	ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΗΣ ΣΤΟ ΚΛΙΝΚΕΡ
3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Πυριτικό Τριασβέστιο	Αλίτης (Alite)
2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Πυριτικό Διασβέστιο	Βελίτης (Belite)
3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Αργιλικό Τριασβέστιο	Αργιλική φάση
2CaO.p Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1-p)Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF (ή C <sub>2</sub> A <sub>p</sub> F <sub>1-p</sub> )	Σιδηραργιλικό Τετρασβέστιο	Φάση του φερρίτη (Ferrite)

Πίνακας 2 - Φάσεις κλινκερ



Εικόνα 4 - Αναλυτική παρουσίαση των φυσικοχημικών διεργασιών για την παραγωγή κλινκερ τσιμέντου, με τη θερμοκρασιακή εξέλιξη των αρχικών Π.Υ. και των δημιουργούμενων φάσεων

Η βασική διάταξη για την διαδικασία της έψησης (μετασχηματισμός της φαρίνας σε κλίνκερ) είναι οι περιστροφικές κάμινοι, οι οποίοι πλαισιώνονται από μια σειρά βοηθητικών διατάξεων και διεργασιών όπως η καύση της καύσιμης ύλης, η εναλλαγή θερμότητας των απαερίων και του μίγματος πρώτων υλών, η ψύξη του κλίνκερ και η αποκονίωση των απαερίων της περιστροφικής καμίνου.

Για την έψηση της φαρίνας απαιτείται υψηλή κατανάλωση καυσίμου. Παρόλο που έχουν χρησιμοποιηθεί όλα σχεδόν τα είδη καυσίμου (φυσικό αέριο, κωκ, πετρέλαιο, παραπροϊόντα διύλησης) ο συνυπολογισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την καύση τους επιβάλλει προσεκτικότερη επιλογή τους στην διαδικασία αυτή.

Η σύγχρονες βιομηχανίες επιθυμούν αριστοποιημένες διεργασίες για την μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και πρώτων υλών. Έτσι η ανάκτηση του θερμικού περιεχομένου του κλίνκερ από την περιστροφική κάμινο (θερμοκρασίες της τάξης των 1450οC), μέσω κατάλληλων διατάξεων συμβάλλει αποτελεσματικά στις παραπάνω απαιτήσεις. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος της ταχείας ψύξης από τους 1450 στους 1200 οC, αποτρέπει την μετατροπή του αλίτη σε βελιτη και ελευθέρα άσβεστο και την αύξηση της δραστηριότητας του C3A τα οποία δημιουργούν προβλήματα στην πήξη του τσιμέντου. Η ψήξη του κλίνκερ γίνεται μέσω ψυγείων με σχάρες όπου ρεύματα αέρα συναντούν εγκάρσια δύο ή περισσότερες φορές το κλίνκερ.

#### 1.2.1.4.9 ΚΥΡΙΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ.

**ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΤΡΙΑΣΒΕΣΤΙΟ (C3S)** : Το C3S απαντάται σε διαφορετική κρυσταλλική μορφή ανάλογα με την θερμοκρασία και είναι δυνατόν να ενωθεί με τα διάφορα δευτερεύοντα συστατικά και να σχηματίσει στερεά διαλύματα. Το C3S ενυδατώνεται και σκληραίνει πολύ γρήγορα και είναι υπεύθυνο για την αρχική πήξη και την αρχική αντοχή. Γενικώς, η ανάπτυξη πρώιμης (αρχικής) αντοχής του σκυροδέματος είναι μεγαλύτερη, όσο αυξημένη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C3

**ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΣΒΕΣΤΙΟ (C2S)** : Από τις πέντε διαφορετικές μορφές του ( $\alpha$ C2S,  $\alpha$ HC2S,  $\alpha$ LC2S,  $\beta$ C2S,  $\gamma$ C2S) στην διαδικασία της έψησης επιδιώκεται η εμφάνιση και κρυστάλλωση του  $\beta$ C2S με την μέθοδο της ταχείας ψύξης, το οποίο παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες. Η μετατροπή του  $\gamma$ C2S λόγω μη ταχείας ψύξης από το  $\beta$ C2S είναι ανεπιθύμητη διότι λόγω διαφοράς πυκνότητας των δυο μορφών επιταχύνεται η αποσάθρωση του κλίνκερ. Εκτός της φυσικής διαδικασίας της ταχείας ψύξης, η χημική διαδικασία προσθήκης σταθεροποιητών όπως τα  $Sr^{2+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$  με την μορφή ανθρακικών και θειικών αλάτων ή οξειδίων ενισχύει την σταθερότητα της δομής  $\beta$ C2S. Το C2S ενυδατώνεται και σκληραίνει πολύ αργά και συμβάλλει κατά κύριο



λόγο στην αύξηση της αντοχής μετά την πάροδο μιας εβδομάδας περίπου από την έναρξη της ενυδάτωσης.

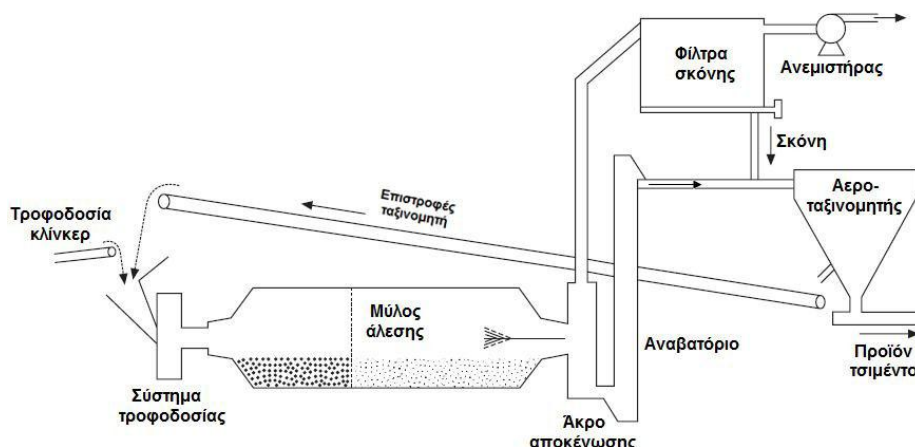
**ΑΡΓΙΛΙΚΟ ΤΡΙΑΣΒΕΣΤΙΟ (C3A)** : Το C3A βρίσκεται μόνο με αυτή την μορφή και έχει την ικανότητα να σχηματίζει στερεά διαλύματα με τα SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O με αντικατάσταση του αργιλιού και του ασβεστίου με τα αντίστοιχα ιόντα σε θερμοκρασίες μεταξύ 1325οc και 1350οc . Το C3A απελευθερώνει μεγάλη ποσότητα θερμότητας κατά το αρχικό χρονικό διάστημα της ενυδάτωσης και της πήξης. Συμβάλλει ελάχιστα στην αύξηση της αρχικής αντοχής. Η γύψος (CaSO<sub>4</sub>), που προστίθεται κατά τη λειοτρίβηση του κλίνκερ, επειδή προσλαμβάνει εύκολα νερό, επιβραδύνει το ρυθμό (ταχύτητα) ενυδάτωσης του C3A. Χωρίς την προσθήκη γύψου, τα τσιμέντα που περιέχουν C3A θα έπηζαν πολύ γρήγορα. Τσιμέντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε C3A είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε εδάφη και νερά που περιέχουν θειικές ενώσεις.εψησιμότητα μίγματος πρώτων υλών.

**ΣΙΔΗΡΑΡΓΙΛΙΚΟ ΤΕΤΡΑΣΒΕΣΤΙΟ - ΦΕΡΡΙΤΗΣ (C4AF)** : Το C4AF μειώνει (ελαττώνει) τη θερμοκρασία μετατροπής σε κλίνκερ και έτσι συμβάλλει θετικά στην κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή του τσιμέντου. Ενυδατώνεται και αυτό σχετικά γρήγορα, αλλά δεν συμβάλλει σχεδόν καθόλου στην ανάπτυξη αντοχής. Οι περισσότεροι χρωματισμοί του τσιμέντου οφείλονται στην παρουσία C4AF και των ένυδρων ενώσεών του

#### 1.2.1.4.10 ΑΛΕΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Μετά την παραγωγή του και την έξοδό του από την διαδικασία της έψησης, το κλίνκερ εισέρχεται σε διατάξεις αλεσής του με σκοπό την ελάττωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων, αλλά και την συνάλεσή του με γύψο και άλλα συστατικά (ποζολάνες, σκωρίες, τέφρες) ανάλογα με τον τύπο τσιμέντου που θα παράχθει.

Η άλεση του τσιμέντου πραγματοποιείται με κυλινδρόπρεσες (high pressure grinding rolls), οι οποίες αποτελούνται από δύο κυλίνδρους, έναν σταθερό και έναν κινητό, με ρυθμιζόμενο το μεταξύ τους άνοιγμα (ανάλογα το προς άλεση υλικό) και με μικρή ταχύτητα περιστροφής. Το τσιμέντο συμπιέζεται στο χώρο μεταξύ των δύο αυτών κυλίνδρων, με αποτέλεσμα τα χονδρόκκα τεμάχια του, λόγω πρόκλησης ρογμών, μειώνονται στο επιθυμητό μέγεθος. Ακόμη να σημειώσουμε ότι θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 105-110°C είναι ανεπιθύμητες λόγω κινδύνου μερικής αφυδάτωσης της γύψου (CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) και μετατροπής της στην ημιυδρική μορφή της ( CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O)



Εικόνα 5 - Συμβατικό κύκλωμα άλεσης κλίνκερ

#### 1.2.1.5 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Ο όρος ενυδάτωση στην τεχνολογία του τσιμέντου αναφέρεται στο σύνολο των αλλαγών που πραγματοποιούνται όταν άνυδρο τσιμέντο, ή κάποιο από τα συστατικά του, όταν αναμιγνύεται με νερό. Η ενυδάτωση το τσιμέντου είναι μια διαδικασία περισσότερο πολύπλοκη από την απλή μετατροπή άνυδρων ενώσεων στις αντίστοιχες ενυδατωμένες και περιλαμβάνει ένα σύνολο φυσικοχημικών και μηχανικών μετατροπών που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και την ανάπτυξη αντοχών του συστήματος τσιμέντο-νερό.

Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου συμμετέχουν τρεις φάσεις, εφόσον το σύστημα νερού-τσιμέντου είναι ετερογενές, η στερεή (κόκκοι τσιμέντου), η υγρή (νερό) και η αέρια φάση (φυσαλίδες αέρα). Τα συστατικά του τσιμέντου δεν ενυδατώνονται με τον ίδιο ρυθμό λόγω της διαφορετικής τους σύνθεσης.

Οι ταχύτητες ενυδάτωσης των ενώσεων (φάσεων) του τσιμέντου κατατάσσονται ως εξής:

$$\mathbf{C3A > C3S > C4AF > C2S}$$

Επίσης τα αργιλικά συστατικά είναι αυτά που σχετίζονται κυρίως με την απώλεια ρευστότητας και την πήξη του τσιμεντοπολτού, ενώ τα πυριτικά αυτά που συμβάλλουν στην σκλήρυνση, δηλαδή στο ρυθμό ανάπτυξης της αντοχής.

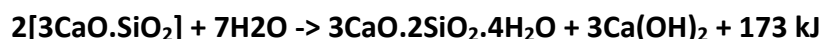
Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώραν με την επίδραση του νερού. Το αργιλικό τριασβέστιο (C3A) και οι θειϊκές φάσεις (π.χ. γύψος), μετά την προσθήκη νερού, δίστανται και αντιδρούν πολύ γρήγορα μεταξύ τους και με μεγάλη έκλυση θερμότητας σχηματίζοντας ενώσεις τύπου γέλης (gel) (**C-A-S-H**), που είναι οι πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού στερεής φάσης βελονοειδούς μορφής (εττρινγκίτης).

Οι ενώσεις αυτής της μορφής παρεμποδίζουν την πρόσβαση του νερού στις αργιλικές φάσεις, οπότε οι αντιδράσεις σχηματισμού τους επιβραδύνονται και η έκλυση θερμότητας μειώνεται. Οι θειϊκές ενώσεις που προστίθενται στο τσιμέντο έχουν στόχο τον έλεγχο της ταχύτητας ενυδάτωσης των αργιλικών φάσεων και σε μικρή περιεκτικότητα συνεισφέρουν στην ταχεία (σχεδόν ακαριαία) πήξη (flash set) της τσιμεντοκονίας, ενώ σε μεγάλες προκαλείται παραγωγή ιζήματος ή κακή πήξη (false set).

Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων ενυδάτωσης των αργιλικών φάσεων και τη δημιουργία των ενώσεων γέλης, λόγω και της σχετικής μικρής διάρκειας του φαινομένου (2-4 ώρες περίοδος ωρίμανσης), το σκυρόδεμα έχει χαμηλή θερμοκρασία, είναι πλαστικό και έχει χαμηλό ιξώδες (είναι ακόμη εργάσιμο). Σχεδόν αμέσως μετά τη λήξη της περιόδου ωρίμανσης, το C3S αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό, απελευθερώνοντας ιόντα  $\text{Ca}^+$  και  $(\text{OH})^-$ , σύμφωνα με την αντίδραση υδρόλυσης και το pH του περιβάλλοντος γίνεται -λόγω της παρουσίας των ιόντων  $(\text{OH})^-$  αρκετά βασικό (περίπου 12). Η υδρόλυση συνεχίζεται μέχρι κορεσμού του συστήματος σε ιόντα ασβεστίου και αφού συμβεί αυτό οδηγείται στην παραγωγή νέων φάσεων, όπως:

- Κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και
- Ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων ινώδους μορφής, οι οποίες προσκολλώνται πάνω στα αδρανή και προσδίδουν αντοχή στο σκυρόδεμα,

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων C3S και C2S, αντιστίχια είναι οι εξής :



Ο σχηματισμός κρυστάλλων υδροξειδίου του ασβεστίου και ένυδρου πυριτικού ασβεστίου δημιουργούν τους «πυρήνες» γύρω από τους οποίους αρχίζει να

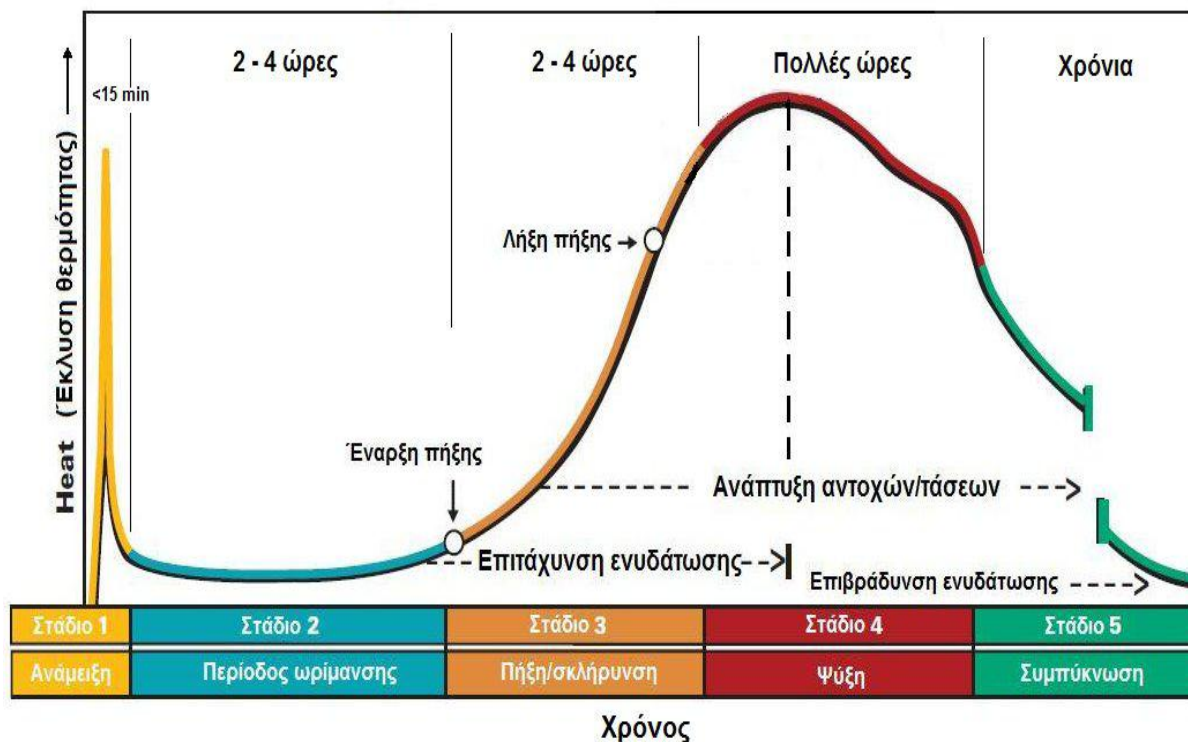
συσσωρεύεται μεγαλύτερη ποσότητα ένυδρου πυριτικού ασβεστίου. Οι κρύσταλλοι αυτοί διαρκώς μεγαλώνουν εμποδίζοντας τα μόρια του νερού να προσεγγίσουν το μη ενυδατωμένο πυριτικό τριασβέστιο. Ο ρυθμός της αντίδρασης ρυθμίζεται τώρα πλέον από το ρυθμό διάχυσης των μορίων του νερού διαμέσου της επικάλυψης του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου.

Η ενυδάτωση, είναι προφανές, ότι θα συνεχιστεί για όσο διάστημα υπάρχει παρουσία νερού και μη ενυδατωμένα συστατικά μέσα στην τσιμεντόπαστα, τα οποία όμως μπορούν να έρθουν σε επαφή με το νερό.

Τελικώς, μπορούμε να συνοψίσουμε την ενυδάτωση στα εξής στάδια:

1. Υδρόλυση του C3S και παραγωγή ιόντων  $\text{Ca}^+$  και  $(\text{OH})^-$
2. Κρυστάλλωση των ελεύθερων ιόντων  $\text{Ca}^+$  και  $(\text{OH})^-$  σε  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
3. Μετατροπή του C3S σε ένυδρο πυριτικό ασβέστιο ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
4. Τα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) αποτελούν τους «πυρήνες» ανάπτυξης, που αρχίζουν να καλύπτονται από στρώματα  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5. Οι κρύσταλλοι (διαδοχικές στρώσεις) του  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  διαρκώς διευρύνονται, καλύπτουν το χώρο μεταξύ τους και εμποδίζουν το νερό να προσεγγίσει το μη ενυδατωμένο C3S
6. Ο ρυθμός της αντίδρασης ενυδάτωσης ρυθμίζεται πλέον από την ταχύτητα (δυνατότητα) διάχυσης του νερού μέσα από τους κρυστάλλους του  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Επειδή λοιπόν ο χώρος αυτός μικραίνει, μειώνεται και η ταχύτητα ενυδάτωσης των μη ενυδατωμένων τεμαχίων C3S

Η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι εξώθερμη χημική αντίδραση με μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας μία έως δύο ημέρες μετά την ανάμιξη. Το 50% περίπου της συνολικής θερμότητας εκλύεται μέχρι την 3η ημέρα, το 75% περίπου μέχρι την 7η και το 85-90% μέχρι τους 6 μήνες. Η συνολική ποσότητα θερμότητας εξαρτάται από τη σύσταση του τσιμέντου και είναι σε πρώτη προσέγγιση ίση με το άθροισμα των ποσοτήτων θερμότητας που αντιστοιχούν στην ενυδάτωση των συστατικών του τσιμέντου ξεχωριστά, οπότε και ο έλεγχός της είναι εν μέρη δυνατός με κατάλληλη σύνθεση του τσιμέντου.



Εικόνα 6 - Ρυθμός έκλυσης θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland

Η πορεία της ενυδάτωσης τέλος, επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων και οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι:

- η σύσταση των φάσεων του τσιμέντου και η παρουσία ξένων ιόντων στο πλέγμα των φάσεων
- η λεπτότητα του τσιμέντου και ειδικά η ειδική επιφάνεια και η κατανομή μεγέθους των κόκκων
- ο λόγος νερού προς τσιμέντο
- η θερμοκρασία διατήρησης των δοκιμών νερού-τσιμέντο
- η παρουσία προσθέτων και άλλων κύριων συστατικών (π.χ. ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κ.α.)

## 1.2.2 ΠΡΟΤΥΠΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ - ΣΗΜΑΝΣΗ

### 1.2.2.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Τα κυριότερα είδη τσιμέντων, διακρίνονται ανάλογα με την σύνθεσή τους σε : Τσιμέντα Πορτλαντ (Portland), (Συνήθη Τσιμέντα Πόρτλαντ - OPC, Λευκά Τσιμέντα - white cement), Σκωριοτσιμεντα, Ποζολανικά, Θειομεταλλουργικά, Αργιλικά, Ειδικού τύπου (οργανικών σχιστόλιθων, υδροφόβα, διογκούμενα, βαθέων γεωτρήσεων). Η ευρεία χρήση του τσιμέντου ως βασικό συστατικό των δομικών κατασκευών, επιβάλλει την ανάγκη δημιουργίας κανόνων και προτύπων τόσο στα συστατικά όσο και στον τρόπο παραγωγής του. Η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε ένα πανευρωπαϊκό πρότυπο, το EN-197-1 και το EN-197-2 για τα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή του τσιμέντου. Τα πρότυπα αυτά ενσωματώθηκαν στην ελληνική νομοθεσία και ο ΕΛΟΤ τα επικύρωσε και θέσπισε τα ελληνικά πρότυπα : ΕΛΟΤ 197-1 “Σύνθεση Προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα” και ΕΛΟΤ 197-2 “Αξιολόγηση Συμμόρφωση”.

Σύμφωνα με τους παραπάνω κανονισμούς οι κύριοι τύποι τσιμέντου είναι οι εξής :

- ✚ CEM I (Πόρτλαντ)
- ✚ CEM II (Σύνθετα Τσιμέντα Πόρτλαντ)
- ✚ CEM III (Σκωριοτσιμέντα)
- ✚ CEM IV (Ποζολανικά τσιμέντα)
- ✚ CEM V (σύνθετα τσιμέντα)

Και οι αναλογίες Κλίνκερ και πρόσθετων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα

Όνομα τσιμέντου		Τύπος τσιμέντου	% Ποσοστό αντικατάστασης κλίνκερ
CEM I	A	Portland cement (Κοινό τσιμέντο)	0-5
	B	Portland-slag cement Portland-silica fume cement Portland-pozzolana cement	6-20
CEM II	A	Portland-fly ash cement Portland-burnt shale cement Portland-limestone cement Portland-composite cement	21-35
	B		
CEM III	A	Blastfurnace cement	36-65
	B	(Σκωριοτσιμέντα)	66-80
	C		81-95
CEM IV	A	Pozzolanic cement (Ποζολανικά τσιμέντα)	11-35
	B		36-55
CEM V	A	Composite cement (Σύνθετα τσιμέντα)	36-60
	B		62-80

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει όλες τις κατηγορίες στις οποίες μπορούν να αναλυθούν οι πέντε βασικοί τύποι τσιμέντου.

Table 1- The 27 products in the family of common cements

Main types	Notation of the 27 products (types of common cement)	Composition [proportion by mass 1)]										Minor additional constituents		
		Clinker K	Blastfurnace slag S	Silica fume D 2)	Natural Pozzolana		Fly ash		Burnt shale T	Limestone*				
					natural P	calced Q	siliceous V	calcareous W		L	LL			
CEM I	Portland cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland-slag cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portland-silica fume cement	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portland-fly ash cement	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
CEM III	Portland-burnt shale cement	CEM II/B-V	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portland-limestone cement	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
CEM IV	Portland-composite cement 3)	CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	Blastfurnace cement	CEM II/A-M	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-M	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM V	Composite cement 3)	CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM IV/A	65-89	-	-	<----->	11-35	<----->	-	-	-	-	0-5	
CEM V	Composite cement 3)	CEM IV/B	45-64	-	-	<----->	36-55	<----->	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/A	40-64	18-30	-	<----->	18-30	<----->	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----->	31-50	<----->	-	-	-	-	0-5	

1) The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents

2) The proportion of silica fume is limited to 10%

3) In Portland-composite cements CEM II/A-M and CEM II/B-M, in Pozzolanic cement CEM IV/A and CEM IV/B and in Composite cements CEM V/A and CEM V/B the main constituents besides clinker shall be declared by designation of the cement. \* L : total organic carbon (TOC) shall not exceed 0.5% by mass; LL: TOC shall not exceed 0.20% by mass

### 1.2.2.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

Επίσης, το νέο πρότυπο προδιαγράφει και 6 κατηγορίες αντοχών, στις οποίες τα τσιμέντα κατατάσσονται ανάλογα με την αντοχή σε θλίψη κονιάματος πρότυπης σύνθεσης και τρόπου παρασκευής, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής : .5/32.5R, 42.5/42.5R, 52.5/52.5R.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των κατηγοριών αυτών.

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή σε Θλίψη MPa				Χρόνος αρχής πήξης min	Σταθερότητα όγκου (Διαστολή) mm
	Πρώιμη αντοχή		Τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες			
32,5 N	-	>16,0	>32,5	<52,5	>75	<10
32,5 R	>10,0	-				
42,5 N	>10,0	-	>42,5	<62,5	>60	
42,5 R	>20,0	-				
52,5 N	>20,0	-	>52,5	-	>45	
52,5 R	>30,0	-				



### 1.2.2.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ

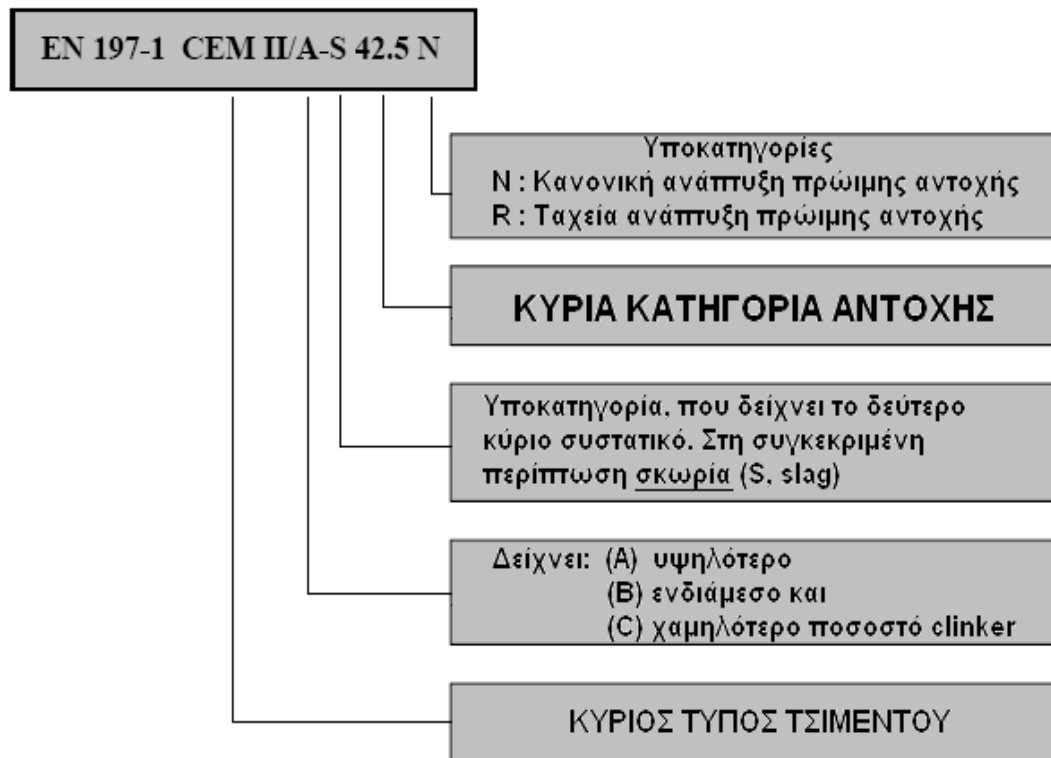
Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 καθορίζονται επίσης και οι χημικές απαιτήσεις του προϊόντος. Αναφορά γίνεται για την απώλεια πύρωσης (LOI), το αδιάλυτο υπόλειμμα, το τριοξείδιο του θείου (SO<sub>3</sub>), τα χλωριόντα και την ποζολανικότητα.

Για τα τσιμέντα τύπου II, IV, V δεν θεσπίζονται απαιτήσεις προδιαγραφών για τους δείκτες απώλειας πύρωσης (LOI) και αδιάλυτου υπολλέματος (IR) διότι περιέχουν υλικά με μεγάλες τιμές αυτων των δεικτων (ασβεστόλιθους και ιπτάμενες τέφρες ή ποζολάνες αντοίσιχα). Οι χημικές απαιτήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:


ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΠΑΡΑΠΟΜ ΠΗ ΔΟΚΙΜΗΣ	ΤΥΠΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΝΤΟΧΗΣ	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ <sup>α)</sup>
Απώλεια πύρωσης (LOI)	EN 196-2	CEM I CEM III	ΟΛΕΣ	<5.0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2 <sup>β)</sup>	CEM I CEM III	ΟΛΕΣ	<5.0%
Περιεκτικότητα Θεικών (SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II <sup>γ)</sup>	32.5 N 32.5 R 42.5 N	<3.5%
			CEM IV CEM V	42.5 R 52.5 N 52.5 R
		CEM III <sup>δ)</sup>	ΟΛΕΣ	<4.0%
Περιεκτικότητα χλωριώντων	EN 196-21	ΟΛΟΙ <sup>ε)</sup>	ΟΛΕΣ	<1,10% <sup>στ)</sup>
Ποζολανική ιδιότητα	EN 196-5	CEM IV	ΟΛΕΣ	Ικανοποιεί την δοκιμή
<p>A) οι απαιτήσεις δίνονται κατά μάζα του τελικού τσιμεντου            B) Προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολλέματος σε υδροχλωρικό οξύ και ανθρακικό νάτριο            Γ) το CEM II/B-T μπορεί να περιέχει θειικά σε όλες τις κατηγορίες αντοχής            Δ) το CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5% θειικά            Ε) το cem III μπορεί να περιέχει περισσότερο από 0,10% χλωριόντα αλλά στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωσή τους πρέπει να αναγράφεται στην συσκευασία και στο δελτίο παράδοσης            ΣΤ) Για προεντεταμένες εφαρμογές τα τσιμέντα μπορούν αναπραχθούν σύμφωνα με χαμηλότερες απαιτήσεις. Σε αυτή την περίπτωση ο παρασκευαστής υποχρεούτε να την αναγράφει στο δελτίο παράδοσης του προϊόντος.</p>				

#### 1.2.2.4 ΣΗΜΑΝΣΗ

Ο συμβολισμός του τσιμέντου σύμφωνα με τον ΕΛΟΤ 197-1 καθορίζεται από τον τύπο του τσιμέντου, το ποσοστό κλίνκερ, τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού, την κατηγορία αντοχής, το επίπεδο πρώιμης αντοχής.



Το τσιμέντο που διατίθεται στην αγορά πρέπει υποχρεωτικά να φέρει στην συσκευασία του πιστοποιημένη ετικέτα η οποία έχει την παρακάτω μορφή :

	<p>Η σήμανση συμμόρφωσης CE αποτελείται από το σύμβολο "CE" το οποίο παρατίθεται στην οδηγία ΕΟΚ/93/68</p>
<p><b>365</b></p>	<p>Αριθμός αναγνώρισης του φορέα πιστοποίησης</p>
<p><b>Οποιαδήποτε Εταιρεία</b></p>	<p>Επωνυμία ή διακριτικό σήμα του παραγωγού</p>
<p><b>Καταχωρημένη διεύθυνση</b></p>	<p>Καταχωρημένη διεύθυνση του παραγωγού</p>
<p><b>Οποιοδήποτε Εργοστάσιο <sup>4)</sup></b></p>	<p>Ονομασία ή διακριτικό σήμα του εργοστασίου όπουπαρήχθη το τσιμέντο <sup>4)</sup></p>
<p><b>έτος 01</b>(ή θέση για σφραγίδαημερομηνίας)</p>	<p>Τα δύο τελευταία ψηφία του έτους κατά το οποίοτοποθετήθηκε η σήμανση στο σάκο <sup>5)</sup></p>
<p><b>365-CPD-xxx/01.16.04/xx</b></p>	<p>Αριθμός του πιστοποιητικού συμμόρφωσης της CE</p>
<p><b>EN 197-1</b></p>	<p>Αριθμός του Ευρωπαϊκού Προτύπου</p>
<p><b>CEM I 42,5R</b></p>	<p>Παράδειγμα πρότυπης ονομασίας, που δείχνει τον τύποτσιμέντου και την κατηγορία αντοχής, όπως ορίζεται στοκεφάλαιο 8 του EN 197-1.</p>
<p><b>Πρόσθετες πληροφορίες</b></p>	<p>Όριο χλωριόντων επί % <sup>6)</sup>                  Όριο απώλειας πυρώσεως ιπτάμενης τέφρας επί %  <sup>7)</sup>Πρότυπη ονομασία προσμίκτου <sup>8)</sup></p>
<p><sup>4)</sup> Θεωρείται αναγκαία για τις απαιτήσεις του EN 197-2 αλλά όχι επιτακτική  <sup>5)</sup> Η χρονιά σήμανσης πρέπει να σχετίζεται ή με τον χρόνο συσκευασίας σε σάκους ή με τον χρόνο παράδοσης από το εργοστάσιο ή την αποθήκη.  <sup>6)</sup> Μόνο όταν τα κοινά τσιμέντα παράγονται για να έχουν διαφορετικό όριο περιεκτικότητας σε χλωριόντα από την τιμή που ορίζεται στον Πίνακα 3 του EN 197-1  <sup>7)</sup> Μόνο όπου, σύμφωνα με το 5.2.4.1 του EN 197-1, χρησιμοποιείται όριο απώλειας πυρώσεως ιπτάμενης τέφρας από 5.0 - 7.0%.  <sup>8)</sup> Μόνο όπου, σύμφωνα με το 5.5 του EN 197-1, χρησιμοποιείται πρόσμικτο συμμορφούμενο με τη σειρά προτύπων EN 934.</p>	

### 1.2.3 ΑΔΡΑΝΗ

Τα αδρανή υλικά (aggregates) οφείλουν την ονομασία τους στο γεγονός ότι παραμένουν χημικά αδρανή, σε αντίθεση με το τσιμέντο και το νερό, στην διαδικασία της σκλήρυνσης του σκυροδέματος. Τα αδρανή υλικά συνδέονται και συγκολλούνται μεταξύ τους και συμβάλλουν, μηχανικά μόνο, στην αντοχή του τελικού προϊόντος.

Για αδρανή υλικά μπορούν θεωρητικά να χρησιμοποιηθούν οποιαδήποτε υλικά συγκεντρώνουν τρεις βασικές ιδιότητες: επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα. Τα καταλληλότερα πετρώματα είναι τα πυριτικά και τα ασβεστολιθικά. Τα αδρανή μπορούν να προέρχονται απ' ευθείας από τη φύση με συλλογή από ρέματα (συλλεκτά) όπου είναι γενικά στρογγυλόμορφα με λεία επιφάνεια ή μπορεί να προέρχονται από θραύση πετρωμάτων (θραυστά) που είναι γενικά κυβόμορφα, γωνιώδη, πλακοειδή ή επιμήκη με τραχεία επιφάνεια. Στα φυσικά αδρανή από θάλασσα η περιεκτικότητα σε άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο πρέπει να είναι <1% του βάρους του τσιμέντου. Επίσης η δυνατότητα βλαπτικότητας των αδρανών κατά την αλκαλοπυριτική αντίδραση (με χημική μέθοδο ή με πρίσματα) πρέπει να εξετάζεται πριν τη χρήση τους στο σκυρόδεμα.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αδρανών που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι:

- η αντοχή τους (αντοχή του μητρικού πετρώματος)
- η καθαρότητα (η ύπαρξη δηλαδή ή όχι πρόσμικτων ουσιών)
- η πρόσφυση με την κονία
- η χημική συμπεριφορά τους με άλλα συστατικά του σκυροδέματος
- η κοκκομετρική τους διαβάθμιση (σχήμα και μέγεθος των κόκκων)

Με την έννοια της **καθαρότητας** εννοείται ότι τα αδρανή δεν πρέπει να έχουν στην επιφάνειά τους, μέσα στη μάζα τους ή μεταξύ τους ξένες ουσίες που μπορεί να εμποδίσουν την πρόσφυση με το κονίαμα ή να έχουν επιβλαβή χημική επίδραση στο τσιμέντο ή στο χαλύβδινο οπλισμό. Τα κυριότερα από τα επιβλαβή αυτά πρόσμικτα είναι: πυριτική παιπάλη, οργανικές προσμίξεις, θειούχες ενώσεις, ενώσεις του μολύβδου ή του ψευδαργύρου, χλωριούχες ή φωσφορικές ενώσεις

Σχετικά με **την χημική συμπεριφορά** θα πρέπει να ελέγχεται κατά πόσο τα αδρανή περιέχουν ποιότητες πυριτίου επιδεκτές σε προσβολή από τα αλκάλια (Na<sub>2</sub>O και K<sub>2</sub>O) που προέρχονται από το τσιμέντο, ενώ παράλληλα το σκυρόδεμα εκτίθεται σε υγρό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει ο κίνδυνος αντίδρασης μεταξύ των αλκαλίων και των αδρανών με αποτέλεσμα τη φθορά ή και την καταστροφή του σκυροδέματος.

Ως προς την **κοκκομετρική σύνθεση ή διαβάθμιση** θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι κόκκοι των αδρανών υλικών στηρίζονται ο ένας πάνω στον άλλο, αλλά λόγω του ακανόνιστου πολυγωνικού σχήματος που έχουν δεν εφάπτονται απόλυτα μεταξύ τους παρά αφήνουν ενδιάμεσα κενά. Τα κενά αυτά μεταξύ των αδρανών τα γεμίζει το κονίαμα που συνδέει με αυτό τον τρόπο τους κόκκους σε ένα συμπαγές υλικό. Η ποσότητα του κονιάματος πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με τα μεταξύ των κόκκων κενά. Επειδή από την άλλη μεριά το κονίαμα είναι περισσότερο πορώδες και λιγότερο ανθεκτικό από το πέτρωμα των αδρανών, όσο λιγότερα είναι τα παραπάνω κενά, τόσο αυξάνεται η αντοχή και η πυκνότητα του σκυροδέματος. Προτιμώνται τα αδρανή υλικά όπου το κλάσμα κόκκων διαμέτρου μικρότερης από 250 μm είναι το 10-25 % της συνολικής ποσότητας.

Η καταλληλότητα των αδρανών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σκυροδέματος προδιαγράφεται από τις απαιτήσεις του ΕΛΟΤ 408.

Οι ιδιότητες που πρέπει να πληρούν ελέγχονται ως προς τα εξής χαρακτηριστικά:

- 1) Γεωμετρικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την σύνθεση και την αντλησιμότητα του σκυροδέματος (η συνολική επιφάνεια των αδρανών, το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα του κόκκου.
- 2) Φυσικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την αντοχή και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος.
  - i) Αντοχή μητρικού πετρώματος.
  - ii) Αντοχή σε επιφανειακή φθορά και κρούση.
  - iii) Ανθεκτικότητα σε αποσάθρωση
  - iv) Πορώδες

Το πρότυπο ΕΛΟΤ EN12620 , καθορίζει για τα αδρανή, μια σειρά δοκιμών που πρέπει να εκτελεστούν και τα αποτελέσματά τους να δηλωθούν από τον παραγωγό. Μερικές από αυτές είναι:

- Περιεκτικότητα σε χλωροϊόντα (<\_1% κατά βάρος)
- Θειικά διαλυτά σε όξινο περιβάλλον (από 0 - 0,8% κατά βάρος)
- Σύνολο θεικών (<\_1% κατά βάρος)
- Ύπαρξη στοιχείων που επηρεάζουν τον ρυθμό πήξης και ξήρανσης του σκυροδέματος (ύπαρξη οργανικών υλικών αποσάθρωσης),
- Περιεκτικότητα σε ανθρακικά
- Εκπομπή ραδιενέργειας
- Διαφυγή βαρέων μετάλλων
- Διαφυγή πολυαρωματικών ανθράκων
- Διαφυγή άλλων επιβλαβών ουσιών.

#### 1.2.4 ΝΕΡΟ

---

Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί στην Παρασκευή του σκυροδέματος πρέπει να είναι κατάλληλης ποιότητας σύμφωνα με τα ελληνικά πρότυπα (ΕΛΟΤ 345). Έτσι το νερό αναμίξεως και συντηρήσεως σκυροδέματος, πρέπει να είναι καθαρό και να μη περιέχει συστατικά που μπορούν να προκαλέσουν μακροχρόνια δυσμενείς επιρροές στην αντοχή και ανθεκτικότητά του ή να μειώσουν την προστασία του οπλισμού του από την διάβρωση. Για τον λόγο αυτό αποφεύγεται να χρησιμοποιούνται υπόγεια ή επιφανειακά ύδατα διότι ενδέχεται να περιέχουν βιομηχανικά απόβλητα, ζωικά απορρίματα, ελαιόδης και λιπαρές ουσίες ή ανθρακικό κάλιο, συστατικά δηλαδή που το κρίνουν ακατάλληλο και επικίνδυνο για τον σκοπό που επιθυμούμε. Έτσι για την παραγωγή σκυροδέματος προτιμάται η χρήση νερού που χαρακτηρίζεται πόσιμο και πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις :

- Περιεκτικότητα αλάτων μικρότερη του 3,5%
- Περιεκτικότητα σε θειϊκά μικρότερη του 0,5%
- pH μεγαλύτερο από 4
- περιεκτικότητα σε νάτριο μικρότερη από 3%
- χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυμένες και αιωρούμενες οργανικές ουσίες.
- Πλήρη έλλειψη σε λίπη και έλαια.

##### 1.2.4.1 ΛΟΓΟΣ ΝΕΡΟΥ ΠΡΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (W/C)

---

Για να επιτευχθεί η πλήρης ενυδάτωση του τσιμέντου έχει θεωρητικά υπολογιστεί ότι ο λόγος νερού προς τσιμέντο πρέπει να κυμένεται μεταξύ 0,225 και 0,250. Όμως στις πρακτικές εφαρμογές απαιτείται και ένας ικανοποιητικός χρόνος εργασιμότητας του τσιμέντου ο οποίος αυξάνει την ελάχιστη τιμή του λόγου στο 0,4 , αλλά οι συνηθέστερες τιμές είναι ακόμη μεγαλύτερες (0,45 - 0,65). Οσο αυξάνει ο λόγος αυτός όμως έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλώνει και το πορώδες του υλικού.

## 1.2.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

---

### 1.2.5.1 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΔΙΑΡΚΕΙΑ

---

Όπως όλα σχεδόν τα σύνθετα τεχνητά υλικά, έτσι και το σκυρόδεμα και κυρίως το οπλισμένο, έχει πεπερασμένο χρόνο ζωής, πέρα από τον οποίο κρίνεται λειτουργικά ανεπαρκές. Έτσι το πρόβλημα της ανθεκτικότητας σε διάρκεια θεωρείται σήμερα διεθνώς ίσως το σημαντικότερο πρόβλημα των κατασκευών σκυροδέματος. Επηρεάζεται από τρεις ομάδες παραγόντων, τη διαπερατότητα, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις φυσικές, χημικές ή μηχανικές επιδράσεις.

Η διαπερατότητα αποτελεί το πλέον καθοριστικό στοιχείο για την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και εξαρτάται από πλήθος παραγόντων:

- ◆ τη σύσταση του τσιμέντου
- ◆ το λόγο W/C (νερό / τσιμέντο)
- ◆ το πορώδες
- ◆ τη συμπύκνωση
- ◆ τη συντήρηση
- ◆ την ύπαρξη ρωγμών

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζονται από τη διαθέσιμη υγρασία, τη παρουσία διαβρωτικών ουσιών στο νερό και τη θερμοκρασία.

Στις φυσικές επιδράσεις υπάγονται η μηχανική φθορά (απότριψη, υδροφθορά) και ακραίες θερμοκρασίες (παγετός ή πυρκαγιά). Στις χημικές επιδράσεις, αναφέρονται τα οξέα, τα άλατα, οι βάσεις και τα βακτηρίδια. Τέλος, στις μηχανικές επιδράσεις αναφέρονται τα επιβαλλόμενα φορτία και οι επιβαλλόμενες παραμορφώσεις, όπως η διαφορική καθίζηση, η συστολή ξήρανσης, ο ερπυσμός, ο σεισμός κ.α. [9]

### 1.2.5.2 ΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ

---

Ως εργασιμότητα ορίζεται η ιδιότητα εκείνη που καθορίζει το έργο που απαιτείται για τη μεταφορά, διάστρωση, συμπύκνωση και τελείωμα του σκυροδέματος, χωρίς απόμιξη των υλικών. Η εργασιμότητα εξαρτάται βασικά από την ευκολία ροής, δηλαδή την ρευστότητα του νωπού σκυροδέματος και τη συνοχή της μάζας, δηλαδή τη συνεκτικότητα. Τονίζεται ότι η σημασία της εργασιμότητας στην τεχνολογία του σκυροδέματος είναι τεράστια, αφού είναι γνωστό πλέον ότι σκυροδέματα που διαστρώνονται ή συμπυκνώνονται δύσκολα, παρουσιάζουν προβληματική αντοχή και ανθεκτικότητα σε διάρκεια. [9]

### 1.2.5.3 ΑΝΤΟΧΗ

---

Ο όρος αντοχή στο σκυρόδεμα, αναφέρεται στη μέγιστη τάση που μπορεί να μεταφέρει το υλικό, η οποία προκαλεί θραύση. Η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, είναι ιδιαίτερα μεγάλη και τα στοιχεία από σκυρόδεμα σχεδιάζονται έτσι ώστε να εκμεταλλευόμαστε την ιδιότητα αυτή.

Ο πλέον καθοριστικός παράγοντας για τη θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, είναι η σχέση του λόγου W/C με το πορώδες. Αύξηση του λόγου W/C προκαλεί αύξηση του πορώδους και κατά συνέπεια μείωση της αντοχής του τσιμεντοπολτού.

Ο εγκλωβισμένος αέρας στη δομή του σκυροδέματος, επηρεάζει επίσης την αντοχή του. Η παρουσία κενών αέρα στη δομή, οφείλεται είτε σε κακή συμπύκνωση είτε στη χρήση αερακτικών πρόσθετων που σχηματίζουν στη μάζα του σκυροδέματος μικροσκοπικές φυσαλίδες. Έτσι, αυξάνεται το πορώδες και μειώνεται η αντοχή.

Είναι γεγονός πως το είδος των αδρανών που χρησιμοποιούνται στα κοινά σκυροδέματα, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αντοχή του σκυροδέματος, επειδή τα συνηθισμένα αδρανή χαρακτηρίζονται από αντοχή σαφώς μεγαλύτερη από αυτής του τσιμεντοπολτού. Μερικά όμως χαρακτηριστικά των αδρανών όπως είναι το μέγεθος, το σχήμα, η επιφανειακή υφή, η διαβάθμιση και η ορυκτολογική τους σύνθεση ενδέχεται να επηρεάσουν την αντοχή του σκυροδέματος, είτε έμμεσα, μεταβάλλοντας τις απαιτήσεις νερού ως προς τσιμέντο, είτε άμεσα. Για παράδειγμα, αύξηση της περιεκτικότητας των χονδρών αδρανών έναντι των λεπτόκοκκων επιφέρει αύξηση της εργασιμότητας η οποία με τη σειρά της επιφέρει μείωση της αντοχής. Σκυροδέματα των οποίων τα αδρανή έχουν τραχείες επιφάνειες εμφανίζουν σε νεαρή ηλικία κάπως αυξημένες αντοχές σε σχέση με τα σκυροδέματα που περιέχουν λεία αδρανή, λόγω καλύτερης πρόσφυσης μεταξύ αδρανών και ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού. Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση των αδρανών, είναι γενικά αποδεκτό ότι η χρήση ασβεστολιθικών αδρανών έναντι πυριτικών δίνει σκυροδέματα με αυξημένες αντοχές.



## 1.2.6 ΧΑΛΥΒΑΣ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

### 1.2.6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο χάλυβας (κοινή ονομασία, ατσάλι) ένα από τα πιο διαδεδομένα κατασκευαστικά υλικά και αποτελείται από ένα κράμα σιδήρου – άνθρακα, που περιέχει άνθρακα (C) σε ποσοστό έως 2% w/w, μαγγάνιο (Mn) έως 1% w/w και σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις προσμίξεις πυριτίου (Si), φωσφόρου (P), θείου (S) και οξυγόνου (O).

Ο χάλυβας δεν αποτελεί μοναδικό στην συσταση προϊόν. Η ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη και έρευνα για το υλικό αυτό μας επέτρεψε, τόσο με διαφοροποιήσεις στις διεργασίες παραγωγής του όσο και με διάφορες προσμίξεις στο βασικό κράμα, να δημιουργήσουμε περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές ιδιότητες.

Η ταξινόμηση του χάλυβα μπορεί να γίνει ανάλογα με την χημική του σύσταση ή με την κατεργασία που υφίσταται για την παραγωγή του.

◆ Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

- **Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες ( carbon steels).** Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται ευρέως και παρουσιάζουν ευκολία συγκολλησεως. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:
  - χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (mild steels)  $C < 0,3\%$
  - χάλυβες μέτριου άνθρακα (medium carbon steels)  $0,3\% < C < 0,6\%$
  - χάλυβες υψηλού άνθρακα (high carbon steels)  $0,6\% < C < 1\%$
  - χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (ultra-high carbon steels)  $1\% < C < 2\%$
- **Κραματωμένοι χάλυβες (alloy steels).** Είναι κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι
  - ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % κ.β.
  - ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες, όπως οι ανοξείδωτοι ( $Cr > 10,5\%$ ), οι ταχυχάλυβες ( $C=0.7\%$ ,  $Cr=4,0\%$ ,  $5,0\% < Mo < 10\%$ ,  $Co < 8,0\%$ )

◆ Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:

- χάλυβες διαμόρφωσης, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.)

- χυτοχάλυβες, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή χελωνών και επαναχυτεύονται για την παραγωγή και δημιουργία διαφόρων εξαρτημάτων.
- ◆ Ακόμη ανάλογα με την κύρια κρυσταλλική φάση τους διακρίνονται σε :  
ωστενιτικούς, μαρτενσιτικούς, μπαινιτικούς και άλλου είδους χάλυβες.

#### *1.2.6.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΛΥΒΑ- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ*

Η κύρια διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή χάλυβα είναι αυτή της ανάτηξης παλαιοσιδήρου (σκραπ) σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου

.Για τον χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος η διαδικασία παραγωγής του , με την μέθοδο της θερμικής κατεργασίας Temcore είναι η εξής :

##### **1ο στάδιο:**

Καθώς η ράβδος εξέρχεται θερμή (περίπου στους 1000οC) από το τελευταίο έλαστρο διαμόρφωσης, υποβάλλεται σε δραστική ψύξη με καταιονισμό νερού, με αποτέλεσμα ο ρυθμός ψύξης σε ορισμένο βάθος από την επιφάνεια της ράβδου να ξεπερνάει την κρίσιμη ταχύτητα μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. Ο εξωτερικός αυτός φλοιός της ράβδου υφίσταται μαρτενσιτική βαφή και γίνεται εξαιρετικά σκληρός. Στο τέλος του πρώτου αυτού σταδίου το εσωτερικό της ράβδου είναι ωστενιτικό και περιβάλλεται από ζώνη αποτελούμενη από ωστενίτη και μαρτενσίτη. Το ποσοστό του μαρτενσίτη αυξάνεται καθώς πλησιάζουμε την εξωτερική επιφάνεια.

##### **2ο στάδιο:**

Μετά το στάδιο της επιφανειακής απότομης ψύξης της ράβδου, αυτή εκτίθεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασιακή διαβάθμιση στο εσωτερικό της ράβδου είναι σημαντική λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας στο εσωτερικό. Καθώς η θερμότητα του πυρήνα της ράβδου διαχέεται προς τα έξω, επιφέρει επαναφορά του μαρτενσίτη της εξωτερικής στοιβάδας, τον μαλακώνει και του προσδίδει ολκιμότητα. Το δεύτερο στάδιο θεωρείται λήξαν εφόσον η θερμοκρασία λάβει μία μέγιστη τιμή, καλούμενη και θερμοκρασία επαναφοράς. Η διάρκεια του δεύτερου σταδίου εξαρτάται από την διάμετρο της ράβδου και από τις συνθήκες ψύξης του πρώτου σταδίου.

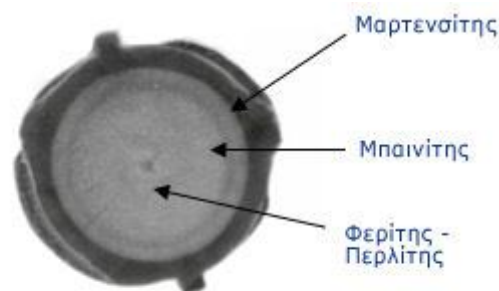
##### **3ο στάδιο:**

Το τρίτο στάδιο πραγματοποιείται κατά την παραμονή της ράβδου στην τράπεζα ψύξης, όπου και ο ωστενίτης στον πυρήνα της ράβδου διασπάται πλέον περίπου ισοθερμοκρασιακά σε φερρίτη και περλίτη ή και μπαινίτη. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία στο εσωτερικό της ράβδου παραμένει πρακτικά αμετάβλητη από το πρώτο στάδιο.

Η ονομασία των χαλύβων αυτών αντικατοπτρίζει την αρχή της διαδικασίας με την οποία παράγονται: TEMPering = επαναφορά της ήδη βαμμένης μαρτενσιτικά εξωτερικής στοιβάδας από θερμότητα που παρέχεται από το θερμό εσωτερικό (CORE = καρδιά) της ράβδου.

Ως αποτέλεσμα της παραπάνω παραγωγικής διαδικασίας των χαλύβων (μέθοδος Tempcore) η μικρογραφική δομή τους αποτελείται από τρεις κύριες ζώνες μεταβαλλόμενης σκληρότητας. Αυτές ξεκινώντας από το κέντρο της ράβδου είναι:

- α) η φερριτοπερλιτική,
- β) η μεταβαλλόμενη δομή κυρίως μπαινιτική και
- γ) η επαναφερμένη μαρτενσιτική στην επιφάνεια της ράβδου



**Κάθετη στο διαμήκη άξονα τομή ράβδου χάλυβα μετά από εμπόηση σε Nital**

Η μέθοδος θερμικής κατεργασίας αποτελεί την πλέον οικονομική λύση για την παραγωγή υψηλής ποιότητας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος που συνδυάζουν υψηλή αντοχή, υψηλή ολκιμότητα και εξαιρετική συγκολλησιμότητα. Οι χάλυβες αυτοί είναι συνήθως γνωστοί ως χάλυβες Tempcore ή Thermex - από τα ονόματα των βιομηχανικών πατεντών που είχαν κατατεθεί, με κάποιες διαφορές μεταξύ τους.[10]

### 1.2.6.3 ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η μηχανική αντοχή των χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος είναι το σημαντικότερο τεχνικό χαρακτηριστικό τους που επιπλέον συμβάλλει και σε αντίστοιχη ταξινόμησή τους. Η ποιότητά τους όμως είναι συνδιασμός πολλών παραγόντων και οι παραμέτροι που πρέπει να ικανοποιούνται ή τουλάχιστον να απαιτούνται είναι :

- Ικανοποίηση των απαιτήσεων των εκάστοτε ισχυόντων Προτύπων σε σχέση με τις μηχανικές αντοχές τους (όριο διαρροής και εφελκυστική αντοχή)
- Δυνατότητα ανάληψης σημαντικών πλαστικών παραμορφώσεων, που εκφράζεται μέσω συγκεκριμένων απαιτήσεων για την ολκιμότητα και την δυσθραυστότητα.
- Ικανότητα του συστήματος σκυρόδεμα/οπλισμός μεταφοράς εφελκυστικών δυνάμεων από τον οπλισμό στο σκυρόδεμα. Η αντοχή συνάφειας είναι

συνάρτηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος και είναι σημαντικός παράγοντας επηρεασμού της ικανότητας ανάληψης παραμορφώσεων από τα δομικά στοιχεία οπλισμένου σκυροδέματος. Σημαντική προϋπόθεση για αυτό είναι η ύπαρξη κατάλληλης τραχύτητας του οπλισμού, που εξασφαλίζεται με την τήρηση ειδικών απαιτήσεων για την γεωμετρία επιφάνειας.

- Δυνατότητα διατήρησης των βασικών προδιαγραφόμενων ιδιοτήτων, εντός των απαιτήσεων των Προτύπων και των κατασκευαστικών κανονισμών, σε τυπικές συνθήκες διαμόρφωσης των χαλύβων οπλισμού πριν την ενσωμάτωσή τους στο έργο.
- Διατήρηση των βασικών ιδιοτήτων των χαλύβων οπλισμού, σε περιπτώσεις ιδιαίτερα επιβλαβούς περιβάλλοντος. Εδώ υπάγονται θέματα και απαιτήσεις προστασίας από την διάβρωση.
- Συμπεριφορά των χαλύβων οπλισμού σε ειδικές συνθήκες, όπως σε πολύ υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες ή περιπτώσεις στις οποίες μπορούν να εμφανιστούν προβλήματα κόπωσης

#### 1.2.6.4 ΠΟΙΟΤΗΤΑ – ΣΗΜΑΝΣΗ ΧΑΛΥΒΑ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η ευρεία χρήση του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (Χ.Ο.Σ.) στις κατασκευές έχει επιβάλει την δημιουργία προτύπων με σκοπό την ταξινόμησή τους και την διασφάλιση της ποιότητας του.

Σήμερα τα πρότυπα που ισχύουν είναι ο νέος Κανονισμός Τεχνολογίας Χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος (ΚΤΧ-208) (ημερομηνία ισχύος 2008) και τα πρότυπα ΕΛΟΤ EN 10080, ΕΛΟΤ 1421-2 και ΕΛΟΤ 1421-3 (ημερομηνία ισχύος 2006). Το ΕΛΟΤ EN 10080 είναι το γενικό Ευρωπαϊκό Πρότυπο – Πλαίσιο, που ισχύει σε όλη την Ε.Ε. και καθορίζει γενικές απαιτήσεις για την παραγωγή του προϊόντος, για το σύνολο των χαρακτηριστικών που πρέπει να εξετάζονται, για τις μεθόδους ελέγχων και δοκιμών, τα όρια των συστατικών των κραμάτων, τα όρια των ανεπιθύμητων στοιχείων, τη γεωμετρία των διατομών των νευρώσεων και τη σήμανση αναγνώρισης τους.

Βάσει των προηγούμενων Προτύπων (1421-2, 1421-3), οι κατηγορίες ποιότητας στις οποίες κατατάσσεται ο Χ.Ο.Σ. είναι οι εξής τρεις : B500C, B500B και B500A. Ο νέος κανονισμός καταργεί τις διακρίσεις S220, S400, S500, S400s, S500s (όπου το s προσδιορίζει συγκολλίσιμο χάλυβα) σύμφωνα με τα παλιά πρότυπα 959/94 και 971/94. Οι τρεις καινούριες κατηγορίες έχουν την ίδια απαίτηση σε όριο διαρροής (500MPa ), με τα διακριτικά C, B και A να αντιστοιχούν στην ολκιμότητα του χάλυβα, με το C να υποδηλώνει την υψηλή, το B τη μέση και το A τη χαμηλή ολκιμότητα. Η ολκιμότητα είναι όρος που μετράει την παραμόρφωση που μπορεί να υποστεί ένα υλικό χωρίς να σπάσει. Το Ελληνικό Πρότυπο ορίζει και δέχεται δύο μόνο κατηγορίες εξ αυτών, την C και την A. Στην πράξη, στις κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος, γίνεται χρήση των χαλύβων B500C.

Ο χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος πρέπει να έχει υψηλή ολκιμότητα, αφού ο ολκιμος χάλυβας οδηγεί σε σκελετό υψηλής πλαστιμότητας, υψηλής δηλαδή ικανότητας των μελών του σκελετού να παραμορφώνονται, χωρίς σημαντική μείωση της αντοχής τους. Όλα αυτά συντελούν σε μεγαλύτερη απορρόφηση σεισμικής ενέργειας, μειώνοντας τον κίνδυνο κατάρρευσης του κτιρίου. Έτσι, σε μια κατασκευή σχεδόν στο σύνολό του ο χάλυβας που χρησιμοποιείται είναι ολκιμότητας C, ενώ χάλυβας ολκιμότητας A μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε δομικά στοιχεία που δεν έχουν μεγάλες απαιτήσεις για σιδηρό οπλισμό, όπως οι πλάκες που ακουμπούν στο έδαφος.

Για την εύκολη αναγνώριση του Χάλυβα Οπλισμού Σκυροδέματος έχει θεσπιστεί και ισχύει ένα υποχρεωτικό σύστημα σύμανσης. Έτσι, ο χάλυβας αναγνωρίζεται βάσει της διάταξης των νευρώσεων στην επιφάνεια της κάθε ράβδου. Ο τρόπος διάταξης φανερώνει τη χώρα και το εργοστάσιο παραγωγής, καθώς και την κατηγορία του χάλυβα, όπως καθορίζονται από τα Ευρωπαϊκά και διεθνή πρότυπα.

Οι χάλυβες με νευρώσεις πρέπει να δείχνουν την χώρα προέλευσης του προϊόντος, την ποιότητα του χάλυβα και το εργοστάσιο παραγωγής του.

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 10080 η σύμανση της χώρας προέλευσης, για τις ευρωπαϊκές χώρες που χρησιμοποιείται συνηθέστερα στην Ελλάδα είναι η παρακάτω :

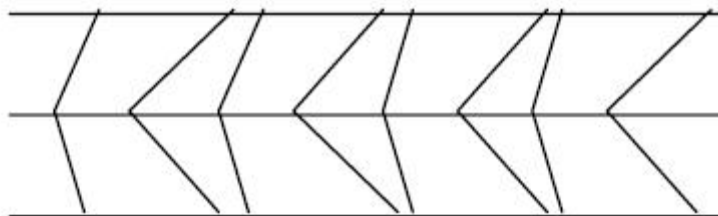
<b>Αυστρία – Γερμανία</b>	1 γραμμή	\
<b>Βέλγιο – Ολλανδία – Λουξεμβούργο – Ελβετία</b>	2 γραμμές	\\
<b>Γαλλία</b>	3 γραμμές	\\\
<b>Ιταλία</b>	4 γραμμές	\\ \
<b>Βρετανία – Ιρλανδία – Ισλανδία</b>	5 γραμμές	\\ \
<b>Δανία – Νορβηγία – Σουηδία – Φινλανδία</b>	6 γραμμές	\\ \ \
<b>Ισπανία – Πορτογαλία</b>	7 γραμμές	\\ \ \ \
<b>Ελλάδα</b>	8 γραμμές	\\ \ \ \ \
<b>Άλλες χώρες</b>	9 γραμμές	\\ \ \ \ \ \

Οι χάλυβες κατηγορίας B500A φέρουν στην επιφάνειά τους δύο ή περισσότερες σειρές πλάγιων νευρώσεων της ίδιας φοράς και παράλληλες μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 1 – Σύμανση χάλυβα κατηγορίας B500A με δύο σειρές νευρώσεων

Στους χάλυβες της κατηγορίας B500c, σε κάθε σειρά, οι νευρώσεις έχουν εναλλασσόμενες γωνίες κλίσης ως προς τον διαμήκη άξονα της ράβδου, όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα 1.



Σχήμα 1 – Σήμανση χάλυβα κατηγορίας B500C με δύο σειρές νευρώσεων

### 1.2.7 ΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ

---

Βελτιωτικά ή χημικά πρόσμικτα είναι τα υλικά που προστίθενται σε μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα του τσιμέντου, κατά τη διάρκεια της αναμίξεως του σκυροδέματος, με σκοπό να τροποποιήσουν τις ιδιότητες κυρίως του νωπού αλλά και του σκληρυμένου σκυροδέματος. Η ποσότητα των υλικών αυτών δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% κατά βάρος του τσιμέντου όταν χρησιμοποιούνται ανόργανα υλικά και το 0,5% όταν πρόκειται για οργανικά.

Ανάλογα με την κύρια δράση τους, τα υλικά αυτά κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Ρευστοποιητικά
- Αερακτικά
- Επιβραδυντικά
- Επιταχυντικά
- Στεγανωτικά

Εκτός από αυτά υπάρχουν και άλλα ειδικά πρόσμικτα, όπως αντιπαγετικά, διογκωτικά, αντιδιαβρωτικά.

## 2 ΦΘΟΡΑ ΥΛΙΚΩΝ

---

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ- ΟΡΙΣΜΟΙ:

---

Όλα τα υλικά φυσικά ή χημικά υφίστανται «φθορά». Με τον όρο φθορά ορίζεται η απομείωση των ιδιοτήτων (φυσικών, χημικών, μηχανικών,) των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής), της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής των υλικών.

Τόσο η δομή όσο και η μέθοδος επεξεργασίας ενός υλικού συνδέονται και επηρεάζουν άμεσα την αντοχή του και αντίστασή του στην φθορά. Η ανθρώπινη λοιπόν παρέμβαση στα υλικά για την προστασία τους από την φθορά βασίζεται στην μελέτη του περιβάλλοντος έκθεσης του υλικού, καθώς η αλληλεπίδραση υλικού–εξωτερικού περιβάλλοντος είναι και ο βασικότερος παράγοντας για την εμφάνισή της.

Τα φαινόμενα φθοράς μπορούν να διακριθούν ανάλογα με τον τρόπο που επιδρούν στα υλικά ως εξής. :

- Μηχανική ή φυσική φθορά : Αφορά τόσο την μηχανική χαλάρωση των δομών και διαχωρισμό των συστατικών του υλικού, λόγω θλιπτικών, εφελκυστικών ή διατμητικών τάσεων, όσο και αναπτυσσόμενων δυνάμεων εσωτερικά του υλικού, λόγω ανισοτροπίας ή διαδικασιών που σχετίζονται με την απουσία αλλάτων και κ'λυκλων ύγρανσης-ψυξης.
- Χημική φθορά : Περιλαμβάνει τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο υλικό υπό την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων ή θερμοδυναμικής αστάθειας ορισμένων συστατικών του υλικού.
- Βιολογική φθορά : Αφορά την φθορά από διάφορους οργανισμούς στα υλικά και σχετίζεται άμεσα με τους δύο προηγούμενους τύπους.

### 2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

---

Με τον όρο διάβρωση εννοείται η καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρείστευση ενός υλικού, εξαιτίας ηλεκτροχημικής, χημικής ή μηχανικής επίδρασης με το περιβάλλον του. Ο όρος διάβρωση αναφέρεται τόσο στην ίδια την διαδικασία όσο και στα αποτελέσματα αυτής. Ο παραπάνω ορισμός δεν είναι ο μοναδικός που συναντάται στην βιβλιογραφία για το σφαινόμενο της διάβρωσης. Επειδή ο όρος διάβρωση έχει επικρατήσει να αναφέρεται στην φθορά των μετάλλων και των κραμμάτων αυτών, ένας άλλος ορισμός που απαντάται είναι ο εξής «Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρμητη ή εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, χημικής ή μηχανικής

φύσεως αλλοίωση της επιφάνειας των μεταλικών υλικών (καθαρά μέταλλα και κράμματα) που οδηγεί στην απώλεια υλικού.»

Ο ΕΛΟΤ έχει ορίσει την διάβρωση ως την αντίδραση ενός υλικού με το περιβάλλον του, η οποία προκαλεί μια μετρήσιμη μεταβολή του υλικού και μπορεί να υποβαθμίσει την λειτουργία ενός εξαρτήματος ή ολόκληρου συστήματος.

### 2.2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

---

Ως σύστημα διάβρωσης ορίζεται το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο στο οποίο εκτίθεται. Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται κυρίως στην διεπιφάνεια του ετερογενούς αυτού συστήματος, οπότε η επιφάνεια του υλικού είναι εκείνη η οποία τυγχάνει μεγαλύτερης προσοχής και μελέτης στην εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διάβρωση σχετίζονται τόσο με το υλικό, όσο και με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Συγκεκριμένα οι παράμετροι του υλικού που μπορεί να επηρεάσουν τη διάβρωση είναι:

- Χημική σύσταση και δομή
- Συνθήκες χύτευσης
- Μηχανικές κατεργασίες
- Θερμικές κατεργασίες
- Τελική κατεργασία της επιφάνειας

Ενώ οι παράμετροι του περιβάλλοντος που μπορεί να επηρεάσουν τη διάβρωση είναι:

- Χημικές ή ηλεκτροχημικές παράμετροι
- Το pH
- Το είδος των εν διαλύσει ιόντων
- Η αγωγιμότητα του διαβρωτικού μέσου
- Η παρουσία ή όχι διαλυμένου οξυγόνου
- Η ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού μέσου
- Η μηχανική καταπόνηση που επιβάλλεται στο υλικό από το περιβάλλον
- Η ύπαρξη ζώντων οργανισμών κ.α.

Δεν υπάρχει ενιαία συστηματική κατάταξη των τύπων της διάβρωσης στη βιβλιογραφία διότι δεν χρησιμοποιούνται πάντοτε τα ίδια κριτήρια . Στο DIN 50900



(Tail I, April 1982 Corrosion deers Metallic – Bereft) γίνεται η γενική διάκριση μεταξύ διάβρωσης με και χωρίς μηχανική καταπόνηση.

. Σε γενικές γραμμές με κριτήριο τη γεωμετρική κατανομή της διάβρωσης στην επιφάνεια χωρίς μηχανική καταπόνηση διακρίνουμε δύο τύπους:

- Την ομοιόμορφη ή γενική ( uniform or general corrosion) αν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από ομοιόμορφο στρώμα διάβρωσης, ή η μεταλλική επιφάνεια διαλύεται ομοιόμορφα (ταχύτητα διάβρωσης σταθερή σε όλη την επιφάνεια) και
- την τοπική διάβρωση (localized corrosion) όταν η προσβολή είναι εντοπισμένη σε ορισμένες περιοχές της επιφανείας δηλαδή υπάρχουν διαφορετικές ταχύτητες διάβρωσης στην επιφάνεια. Σε αυτήν την περίπτωση η προσβολή μπορεί να εξειδικευθεί ανάλογα
  - με τη μορφή (ρωγμές, cracks, κοιλότητες, shallow pits,) ή
  - την έκτασή της οπότε διακρίνουμε
    - διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) όπως π.χ. στον ανοξείδωτο χάλυβα παρουσία χλωριόντων και
    - νηματοειδή διάβρωση (filiform corrosion ) όπως π.χ. κάτω από λεπτούς υμένες χρωμάτων σε βαμμένα φύλλα αλουμινίου ή και χάλυβα

Αναλυτικότερα οι κατηγορίες είναι :

### 2.2.1.1 ΧΩΡΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

---

#### 2.2.1.1.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ (general corrosion)

Η ομοιόμορφη διάβρωση επιτυγχάνεται όταν ο μέσος όρος ταχύτητας διάβρωσης ανά μονάδα επιφάνειας, είναι ο ίδιος σε όλη την επιφάνεια. Η ομοιόμορφη διάβρωση μπορεί να συμβεί στην ενεργή ή στην παθητική κατάσταση. Η διάβρωση στην ενεργή κατάσταση (corrosion in the active state) συμβαίνει με άμεση μεταφορά μεταλλικών ιόντων από τη μεταλλική φάση στον ηλεκτρολύτη. ενώ στην παθητική κατάσταση (corrosion in the passive state) περιλαμβάνει αρχικά τον σχηματισμό και την ανάπτυξη ενός 'παθητικοποιημένου φιλμ' στερεών προϊόντων διάβρωσης, που χωρίζουν τη μεταλλική φάση από τον ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια τη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων, μέσω του φιλμ, στον ηλεκτρολύτη.

Η ομοιόμορφη διάβρωση συνήθως αφήνει πίσω της ένα επικάθισμα ή απόθεμα. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς. Μερικά γνωστά παραδείγματα αυτού του τύπου διάβρωσης είναι το αμαύρωμα των ασημικών και η γενική σκωρίαση των

χαλύβων, του σιδήρου και των κραμάτων χαλκού στο νερό της θάλασσας. Μπορεί να προβλεφθεί και να προσχεδιαστεί με σχετική ευκολία ενώ η απώλεια βάρους είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ποσοστού διάβρωσης των μετάλλων που έχουν υποστεί αυτού του είδους τη διάβρωση.

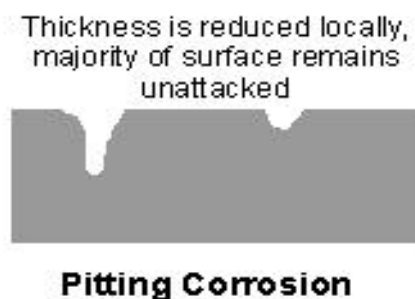


Εικόνα 7 - Ομοιόμορφη Διάβρωση

#### 2.2.1.1.2 ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (pitting)

Ο βελονισμός ή κηλιδωματική διάβρωση είναι μια μορφή πολύ εντοπισμένης διαβρωτικής προσβολής στην οποία σχηματίζονται κηλίδες ή οπές. Συνήθως διεισδύουν από το επάνω μέρος μιας οριζόντιας επιφάνειας προς τα κάτω με μια σχεδόν κάθετη κατεύθυνση. Είναι ένας εξαιρετικά σοβαρός τύπος διάβρωσης, που συχνά προχωρεί χωρίς να εντοπισθεί και με πολύ μικρή απώλεια υλικού μέχρι την εκδήλωση αστοχίας.

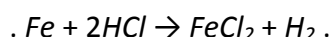
Στο βελονισμό η οξείδωση συμβαίνει μέσα στην εσοχή με συμπληρωματική αναγωγή στην επιφάνεια. Θεωρείται ότι η βαρύτητα προκαλεί την ανάπτυξη των κοιλοτήτων προς τα κάτω και το διάλυμα στην κορυφή της κοιλότητας γίνεται περισσότερο πυκνό όσο συνεχίζεται η ανάπτυξη των κοιλοτήτων. Ο βελονισμός μπορεί να ξεκινήσει από ένα επιφανειακό ελάττωμα και έτσι με λείανση των επιφανειών μπορούμε να προστατεύσουμε το υλικό από αυτόν τον τύπο διάβρωσης. [17]



Εικόνα 8 - Διάβρωση με βελονισμούς

### 2.2.1.1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μέταλλα τα οποία στην ηλεκτροχημική σειρά χαρακτηρίζονται με αρνητικό δυναμικό διαλύονται από οξέα με έκλυση αερίου υδρογόνου π.χ



Από την εξίσωση φαίνεται ότι τα ηλεκτρόνια αποσπώνται από το μέταλλο και προσλαμβάνονται από τα  $H^+$ .



Το μέταλλο διαλύεται υπό μορφή ιόντων που μεταβαίνουν στο διάλυμα. Χαρακτηριστικό αυτής της μορφής διάβρωσης είναι, ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν προς το μέταλλο. Η χημική διάβρωση μπορεί να εξελιχθεί και σε ηλεκτροχημική αναλόγως των συνθηκών. Τα αποτελέσματα αυτής είναι μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.

### 2.2.1.1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το είδος αυτό συναντάται αρκετά συχνά και έχει σαν χαρακτηριστικό του την ύπαρξη διαφοράς δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή και θέσεων με διαφορετικό δυναμικό πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η διαφορά αυτή του δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποστεί ενεργειακή υποβάθμιση, ενώ η δημιουργία γαλβανικού στοιχείου οφείλεται σε αταξίες ή ατέλειες δομής, του κρυσταλλικού πλέγματος (εάν το μέταλλο έχει υποστεί θερμική ή μηχανική κατεργασία στην επιφάνειά του) ή στην παρουσία διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια του μετάλλου.

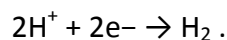
Η πορεία της ηλεκτροχημικής διάβρωσης στα μέταλλα συνίσταται στην μεταφορά ενός μεταλλικού ιόντος από το κρυσταλλικό πλέγμα προς την επιφάνεια, αφήνοντας ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων, που το συνοδεύουν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Παραπέρα, το ιόν αυτό μπορεί να διαλυθεί στο περιβάλλον του ή να σχηματίσει ένα άλλο ιοντικό κρυσταλλικό πλέγμα (άλας ή οξείδιο). Τα ηλεκτρόνια, που μενουν στο κρυσταλλικό πλέγμα αντιδρούν με μια ουσία δέκτη ηλεκτρονίων, όπως για παράδειγμα μια ουσία από το διαβρωτικό περιβάλλον που μπορεί να αναχθεί. Χαρακτηριστικό της πορείας της ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) δια μέσου της διεπιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό μέσω με αποτέλεσμα την δημιουργία διαφοράς δυναμικού και την ροή ρεύματος. Για την εμφάνιση αυτής της δράσης πρέπει το διαβρωτικό μέσο να επιτρέπει την κίνηση ιόντων. Επίσης η φύση της ουσίας που θα δεχθεί τα ηλεκτρόνια, που μεταφέρονται από το μέταλλο που διαβρώνεται, επηρεάζει σημαντικά την όλη πορεία της διάβρωσης.

### 2.2.1.1.5 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ Η ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που βρίσκονται σε επαφή και σε αγώγιμο περιβάλλον, υφίσταται διαφορά δυναμικού (διαφορετικά  $E^0$ ) που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος, μέταλλο με μικρότερο  $E^0$ ) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος, μέταλλο με μεγαλύτερο  $E^0$ ). Αυτή η μορφή διάβρωσης παρατηρείται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο.

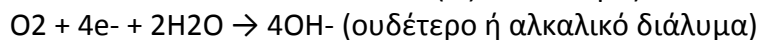
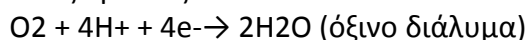
### 2.2.1.1.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Προκαλείται από τη ρόφηση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια. Στη διάβρωση του τύπου αυτού εξετάζεται με λεπτομέρεια η εξέλιξη της καθοδικής δράσης



### 2.2.1.1.7 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΟΞΥΓΟΝΟ

Όταν το διαβρωτικό περιβάλλον περιέχει επαρκές οξυγόνο σε διαλυμένη μορφή είναι δυνατές οι ακόλουθες δράσεις:



Η διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου ερμηνεύει σε σημαντικό βαθμό την ατμοσφαιρική διάβρωση του σιδήρου.

### 2.2.1.1.8 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Εκλεκτική διάβρωση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία διαλύεται μόνο το λιγότερο ευγενές μέταλλο ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή αλλά με μεγάλη μείωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού.

### 2.2.1.2 ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

---

#### 2.2.1.2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΡΟΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται σε μεταλλικά υλικά, όπου το διαβρωτικό περιβάλλον είναι υγρό που κινείται και μάλιστα με τυρβώδη ροή (turbulent flow). Αυτή η μορφή παρατηρείται συνήθως στο εσωτερικό μεταλλικών σωληνώσεων (π.χ. σε δικλείδες ή βάνες ύδρευσης). Για την αντιμετώπιση του φαινομένου μπορεί ή να ελαττωθεί η ταχύτητα ροής ή η ορμή του ρευστού ή να αλλάξουν οι ιδιότητες του ρευστού, όπως για παράδειγμα να αυξηθεί η τιμή του pH.

#### 2.2.1.2.2 ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΟΥ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΨΑΘΥΡΗ ΘΡΑΥΣΗ

Πρόκειται για ταυτόχρονη καταπόνηση και διάβρωση. Είναι συνέπεια τις συνδιασμένης δράσης μηχανικών τάσεων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος οδηγεί σε ψαθιρή θραύση για τάσεις ακόμη και για το 10% του ορίου θραύσης. και αποτελεί τον πιο επικύνδυνο τύπο διάβρωσης για τις μεταλλικές κυρίως κατασκευές. Διακρίνονται τρία στάδια εξέλιξης του φαινομένου : α) το στάδιο δημιουργίας εσοχής από βιάβρωση με βελονισμούς, β) η περίοδος εκκόλαψης, όπου το βάθος της εσοχής δεν μεταβάλλεται αισθητά (μη εμφάνιση μακροσκοπικών ενδείξεων) και γ) η περίοδος γρήγορης προώθησης της ρωγμής και θραύσης του υλικού.

#### 2.2.1.2.3 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΠΗΛΛΑΙΩΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το είδος αυτό είναι αμιγώς μηχανικής φύσεως. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται δημιουργία εσοχών, σπηλαίων και κρατηρών λόγω κρούσης του υλικού με ατμοποιημένες φυσαλίδες ρέοντος ρευστού λόγω δημιουργίας τοπικής υποπίεσης. Οι φυσαλίδες σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια με ιδιαίτερα υψηλή πίεση και καταπονούν το υλικό. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται κατά την γρήγορη ροή ρευστών μέσα από σωληνώσεις ή την περιστροφή πτερυγίων με μεγάλη ταχύτητα (έλικες αεροπλάνων, πλοίων, αντλίες).

### 2.2.1.3 ΑΛΛΑ ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

---

Εκτός των ήδη αναφερθέντων υπάρχουν ακόμη και τα εξής είδη διάβρωσης.

#### 2.2.1.3.1 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Προκαλείται διαφορετική πόλωση του μετάλλου γιατί, μειώνεται το ιξώδες του διαβρωτικού περιβάλλοντος, τα ιόντα κινούνται πιο γρήγορα, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που οδηγούν σε τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή επαφής με ρευστά από

εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και εξασφάλιση της συνέχειας της μόνωσης ή της επένδυσης.

#### 2.2.1.3.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΣΩ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΔΙΑΦΥΓΗΣ

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Η περίπτωση αυτή διάβρωσης μπορεί να παρατηρηθεί σε οποιαδήποτε μεταλλική κατασκευή που γειτνιάζει με γειωμένες πηγές συνεχούς ρεύματος (σιδηρόδρομικά δίκτυα διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας) Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές αυτές και αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.

#### 2.2.1.3.3 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.

Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών οι οποίοι συνήθως αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε προσβάλλοντας τα προστατευτικά επιστρώματα των αναστολέων είτε παράγοντας διαβρωτικές ουσίες που τις εναποθέτουν στο υλικό.



Εικόνα 9 - Βιολογική Διάβρωση

#### 2.2.1.4 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά την ταχύτητα, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της. Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

##### 2.2.1.4.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Κυριότεροι παράγοντες της ατμοσφαιρικής διάβρωσης είναι το οξυγόνο, η υγρασία, και το CO<sub>2</sub>. Οι βροχοπτώσεις επιπλέον αυξάνουν την υγρασία και την ικανότητα διάβρωσης, μπορεί όμως να αποβούν ευεργετικές όταν διαλύουν και απομακρύνουν μολυσμένα συστατικά. Η κίνηση του αέρα μπορεί να 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 από τις κλιματολογικές συνθήκες, δηλαδή αν το κλίμα είναι ξηρό, τροπικό ή πολικό. Ανάλογα με τα διαβρωτικά συστατικά της η ατμόσφαιρα μπορεί να ταξινομηθεί σε:

- ατμόσφαιρα βιομηχανικών περιοχών, η οποία χαρακτηρίζεται ως η πιο διαβρωτική λόγω των H<sub>2</sub>S και το SO<sub>2</sub> που περιέχει,
- ατμόσφαιρα που υπάρχει κοντά σε θάλασσες, στην οποία υπάρχουν κυρίως χλωριούχα άλατα που προέρχονται από το θαλασσινό νερό

##### 2.2.1.4.2 ΈΔΑΦΟΣ

Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος -μέταλλο-υγρός αέρας).

##### 2.2.1.4.3 ΓΛΥΚΟ ΝΕΡΟ

Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

##### 2.2.1.4.4 ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Ο περισσότερο διαβρωτικός τύπος νερού είναι το νερό της θάλασσας. Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο, στην αύξηση της ταχύτητας κίνησης του νερού (τρικυμία) αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών.



#### 2.2.1.4.5 ΧΗΜΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή.

#### 2.2.1.4.6 ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό και αυτό επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή, τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).

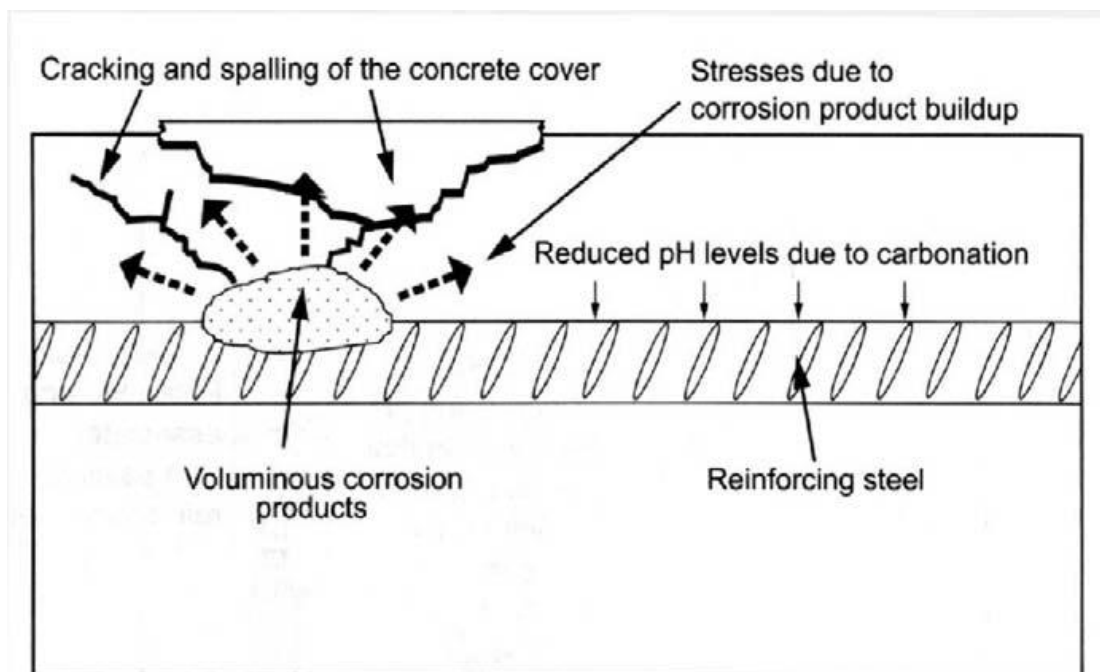


### 2.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Η διάβρωση του σκυροδέματος είναι ένα σύνθετο φαινόμενο, το οποίο οφείλεται συνήθως σε περισσότερα από ένα αίτια. Γενικά, η διάβρωση του σκυροδέματος μπορεί να είναι φυσική ή χημική. Η φυσική διάβρωση σχετίζεται με φθορές από καθαρά μηχανικούς λόγους, ενώ η χημική με φαινόμενα χημικά ή φυσικοχημικά, χωρίς να αποκλείεται και η συνέργια μηχανικών αιτιών.

Η χημική διάβρωση μπορεί να διακριθεί σε τρία είδη:

- ◆ Διάβρωση λόγω έκπλυσης ιόντων από το σκυρόδεμα στο υγρό περιβάλλον
- ◆ Διάβρωση λόγω ανταλλαγής ιόντων μεταξύ διαβρωτικού περιβάλλοντος και σκυροδέματος
- ◆ Διάβρωση μέσω σχηματισμού μεγαλομοριακών ενώσεων



Εικόνα 10 - Σχηματική απεικόνιση καταστροφής σκυροδέματος λόγω σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης

### 2.3.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

---

Όπως έχει προαναφερθεί οι πρώτε ύλες που δημιουργούν το σκυρόδεμα είναι το τσιμέντο, τα αδρανή και το νερό. Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται, προστίθενται κάποια βελτιωτικά των ιδιοτήτων του. Η ποιότητα του σκυροδέματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα των υλικών από τα οποία συντίθενται, αλλά και από άλλους παράγοντες όπως η αναλογία και ο τρόπος ανάμιξής τους, η συντήρηση, η κατασκευή των καλουπιών και η συμπύκνωση του σκυροδέματος μέσα στα καλούπια. [19]

#### 2.3.1.1 ΤΣΙΜΕΝΤΟ

---

Το τσιμέντο τύπου Portland με ή χωρίς πρόσθετα είναι ο πιο κοινός και ευρέως χρησιμοποιούμενος τυπος τσιμέντου. Τα όποια πρόσθετα χρησιμοποιούνται για την προστασία του από διαφορετικούς παράγοντες. Επί παραδείγματι το τσιμέντο που είναι ανθεκτικό σε θειικά, σε περιβάλλον που περιέχει χλωριόντα επιταχύνει τη διάβρωση του σιδηροπλισμού, τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολάνες, εξαιτίας της ποζολανικής δράσης, έχουν μειωμένο το πορώδες, αυτά με πρόσθετο θηραϊκή γη σε ποσοστό 15 και 30% παρουσιάζουν μικρότερο πορώδες από αυτά με τσιμέντο Portland, το οποίο παρεμποδίζει τη μεταφορά των διαβρωτικών συστατικών του περιβάλλοντος στον οπλισμό. Πολλές ποζολάνες πέραν από τη μείωση του πορώδους παρεμποδίζουν τη διάβρωση με δέσμευση χλωριόντων εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους σε  $Al_2O_3$ . Η χρήση της σκωρίας υψικαμίνων και της υπτάμενης τέφρας ως πρόσθετα στο τσιμέντο μειώνει τον κίνδυνο πραγματοποίησης αλκαλοπυριτικής δράσης. Αυτό οφείλεται στη μείωση της ποσότητας των αλκαλίων στους πόρους του σκυροδέματος εξαιτίας των προσμίξεων αυτών. [19, 20, 21]

#### 2.3.1.2 ΑΔΡΑΝΗ

---

Τα αδρανή αποτελούν το 65-70% του συνολικού όγκου του σκυροδέματος και οι ιδιότητές τους επηρεάζουν την ποιότητά του. Η κοκκομετρική τους διαβάθμιση αποτελεί το κυριότερο χαρακτηριστικό των αδρανών και έχει επίδραση στην ποιότητα του σκυροδέματος. Άλλες σημαντικές ιδιότητες των αδρανών είναι οι περιεχόμενες επιβλαβείς ουσίες, η αντοχή τους σε θλίψη και τριβή, το σχήμα και η υφή της επιφάνειάς τους, η απορρόφηση νερού και τέλος η αντοχή τους σε φυσικές μεταβολές και σε χημικές επιδράσεις.

Τα αδρανή επιδρούν τόσο στη μηχανική αντοχή όσο και σε μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του σκυροδέματος που έχει άμεση επίδραση στη διάβρωσή του, το πορώδες. Ανάλογα με τη χρήση του σκυροδέματος και κυρίως σε ειδικές περιπτώσεις κατασκευών που διατρέχουν μεγάλο κίνδυνο χημικής προσβολής, η επιλογή των αδρανών πρέπει να υπακούει σε ελληνικές ή διεθνής προδιαγραφές.

Εάν τα αδρανή είναι συμπαγή (χωρίς πόρους) τότε η διέλευση των διαβρωτικών συστατικών πραγματοποιείται μέσα από τους πόρους του τσιμέντου. Εάν όμως είναι πορώδη, η διέλευση των διαβρωτικών συστατικών γίνεται και μέσα από τους πόρους των αδρανών και φυσικά η διάβρωση είναι μεγαλύτερη.

Όταν τα αδρανή περιέχουν άμορφο ή σε κρυπτοκρυσταλλική μορφή πυρίτιο, υπάρχει ο κίνδυνος αντίδρασης αυτού με τα αλκάλια του σκυροδέματος (αλκαλοπυριτική δράση). Προϊόν της αντίδρασης είναι ένα αρχικά διαυγές και στη συνέχεια λευκό, παχύρρευστο πήγμα (silica gel), το οποίο διογκώνεται με την απορρόφηση του νερού των πόρων και προκαλεί ρωγμές στο σκυρόδεμα. Η ρηγμάτωση που προκαλείται από την αλκαλοπυριτική δράση ευνοεί τη διάβρωση του σιδηροπλισμού, ο οποίος εξαιτίας των ρωγμών, εκτίθεται πλέον στο διαβρωτικό περιβάλλον.[19,22]

### 2.3.1.3 NEPO

Το νερό επηρεάζει σε μικρό βαθμό την ποιότητα του σκυροδέματος, κυρίως με την ποσότητα, παρά με την ποιότητά του. Τα όρια αναλογίας νερού προς τσιμέντο κυμαίνονται γενικά μεταξύ 0.6/1 και 0.4/1, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ρευστότητα του παραγόμενου υλικού, προκειμένου να είναι κατάλληλο για κατασκευές, αλλά και η αντοχή του στη διάβρωση. Όταν η αναλογία νερού προς τσιμέντο ξεπεράσει το 0.6/1, η διαπερατότητα του σκυροδέματος, άρα και η πιθανότητα χημικής προσβολής, αυξάνεται δυσανάλογα, εξαιτίας της μεγάλης αύξησης του μεγέθους και του αριθμού των τριχοειδών πόρων. Όταν η αναλογία νερού προς τσιμέντο κυμαίνεται μεταξύ 0.4/1 και 0.45/1, εξασφαλίζεται από τη μία η μείωση του πορώδους και από την άλλη η αύξηση της μηχανικής αντοχής του σκυροδέματος. Όσον αφορά τη χημική σύσταση του νερού για σκυρόδεμα ισχύει το σχέδιο προτύπου ΕΛΟΤ 345.

Σχετικά με τη σύσταση του νερού, όταν μεν πρόκειται για πόσιμο, οπότε οι διαφορές στη χημική του σύσταση είναι σχετικά μικρές, δεν προκύπτουν σημαντικές διαφορές στην ποιότητα του σκυροδέματος. Όταν όμως πρόκειται για νερό ποταμών ή θάλασσας, η σύστασή του γίνεται ιδιαίτερα σημαντική, με κυριότερο παράγοντα την περιεκτικότητά του σε χλωριόντα, της οποίας η τιμή δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.05% κ.β. τσιμέντου / νερό με περιεκτικότητα σε χλωριόντα μεγαλύτερη από 0.15% κ.β. τσιμέντου μπορεί να αρχίσει τη διάβρωση του εγκιβωτισμένου σιδηροπλισμού. [19,22,23]

### 2.3.2 ΑΙΤΙΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στη χώρα μας λόγω κλιματικών κυρίως συνθηκών το κύριο πρόβλημα, από άποψη ανθεκτικότητας, του οπλισμένου σκυροδέματος είναι η διάβρωση των οπλισμών.

Το σκυρόδεμα δημιουργεί ένα έντονα αλκαλικό περιβάλλον, με την τιμή του pH να κυμαίνεται από 12.6 έως 13.5. Η υψηλή αλκαλικότητα είναι αποτέλεσμα υδατικού διαλύματος πλούσιου σε υδροξείδια του ασβεστίου, του νατρίου και του καλίου, η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται γοργά κατά την ενυδάτωση του σκυροδέματος. Με την πάροδο λίγων ημερών όμως η συγκέντρωση λαμβάνει μια σταθερή τιμή, που εξαρτάται από τα συνολικά παρόντα αλκάλια στο τσιμέντο.

Η διάβρωση του χάλυβα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της διατομής της ράβδου κατά την ποσότητα του χάλυβα που μετατρέπεται σε σκουριά. Εκτός όμως από αυτό που είναι και το πιο προφανές, η διάβρωση μειώνει και την ολκιμότητα του χάλυβα, με αποτέλεσμα πολύ δυσμενείς επιπτώσεις στη αντισεισμική συμπεριφορά του.

Επιπλέον επειδή η σκουριά έχει 2 έως 6 φορές μεγαλύτερο όγκο από αυτόν του σιδηρού από τον οποίο έχει παραχθεί προκαλεί ρηγμάτωση αποτινάσσοντας την επικάλυψη, μειώνοντας ή και μηδενίζοντας την συνάφεια, και εκθέτοντας ακόμη περισσότερο τη ράβδο σε διάβρωση.

Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι η μείωση της αντοχής, το γεγονός αυτό σε συνάρτηση με το ότι τα κτήρια αυτά έχουν κατασκευαστεί χωρίς τη χρήση αντισεισμικού κανονισμού τα κάνει πιο ευάλωτα και καθιστά την επισκευή ή ενίσχυση τους αναγκαία.

Οι ράβδοι του οπλισμού προστατεύονται από τη διάβρωση μέσω ενός πολύ λεπτού επιφανειακού στρώματος ένυδρου οξειδίου του σιδήρου που δημιουργείται λόγω της υψηλής αλκαλικότητας του σκυροδέματος που τις περιβάλλει. Αν και η ακριβής φύση αυτού του στρώματος είναι άγνωστη, ωστόσο ο χάλυβας απομονώνεται από το περιβάλλον και η διάβρωσή του επιβραδύνεται εφόσον το στρώμα παραμένει άθικτο. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως παθητικοποίηση του χάλυβα. [24, 25, 26]

Παρόλα αυτά όμως, το στρώμα αυτό κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να διαρραγεί και έτσι ο οπλισμός να εκτίθεται πλέον στο διαβρωτικό περιβάλλον. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επιδρούν στη διάβρωση του χάλυβα και οδηγούν στην καταστροφή του παθητικοποιημένου στρώματος.

Οι τρεις όμως βασικοί λόγοι διάβρωσης του χάλυβα με τους οποίους θα ασχοληθούμε είναι :

- ◆ Επίδραση χλωριόντων
- ◆ Ρωγμές
- ◆ Ενανθράκωση του σκυροδέματος

### 2.3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

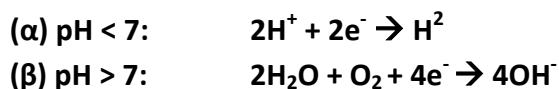
Η διάβρωση του οπλισμού στο σκυρόδεμα είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο για τη συντέλεση του οποίου είναι απαραίτητη η ύπαρξη: [15]

- Ανόδου
- Καθόδου
- Ηλεκτρολύτη
- Οξυγόνου

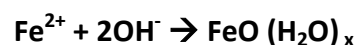
Η **άνοδος** διαβρώνεται εξαιτίας της απώλειας ηλεκτρονίων και έτσι τα μεταλλικά άτομα μετατρέπονται σε ιόντα. Αυτά τα ιόντα μπορούν να παραμείνουν στο διάλυμα ή να αντιδράσουν και να σχηματίσουν τα αδιάλυτα προϊόντα διάβρωσης. Η αντίδραση διάβρωσης ενός μετάλλου εκφράζεται κυρίως από τη απλουστευμένη αντίδραση:



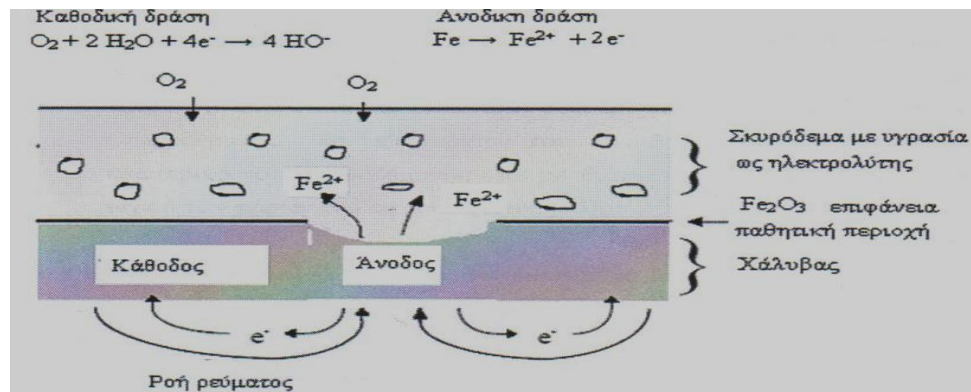
Η **κάθοδος** πρέπει να προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την οξείδωση/διάβρωση της ανόδου. Υπάρχουν δύο βασικές αντιδράσεις που εμφανίζονται στην κάθοδο ανάλογα με το pH. [56]



Ο **ηλεκτρολύτης** συμβάλει στην μεταφορά και τελικά την αντίδραση των ιόντων του μετάλλου που προήλθαν από την ανοδική δράση και των ιόντων που προήλθαν από την καθοδική δράση προς σχηματισμό στερεού προϊόντος (π.χ. σκουριά). Ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη ο σχηματισμός του προϊόντος πραγματοποιείται στην επιφάνεια του μετάλλου είτε πιο μακριά. Παρακάτω δίνεται η αντίδραση ιόντων σιδήρου με υδροξυλιόντα προς σχηματισμό στερεού προϊόντος.



Εφόσον η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται με ηλεκτρικά αγωγίμη σύνδεση (η ίδια διατομή του οπλισμού) τότε το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται από την άνοδο στην κάθοδο. Αν πληρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις, τότε στην διεπιφάνεια του μετάλλου του οπλισμού και του ηλεκτρολύτη, δημιουργούνται τοπικά ή μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία στα οποία λαμβάνουν χώρα η ανοδική και η καθοδική δράση της διάβρωσης. Η αφαίρεση οποιουδήποτε από τα παραπάνω (π.χ. κάθοδος, ηλεκτρολύτης) προκαλεί διακοπή της αντίδρασης διάβρωσης.



Στο παραπάνω σχήμα, εικονίζεται ο μηχανισμός διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα, όπου είναι εμφανείς οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές που δημιουργούνται στην επιφάνεια του οπλισμού. Ως ηλεκτρολύτης της αντίδρασης δρα το σκυρόδεμα που περιέχει υγρασία. Απαραίτητη προϋπόθεση για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων βλέπουμε ότι είναι η ύπαρξη του οξυγόνου της ατμόσφαιρας. [3,56]

### 2.3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΛΟΓΩ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Ο ρόλος των ιόντων χλωρίου στην πρόκληση της διάβρωσης και της ενίσχυσης του ρεύματος διάβρωσης είναι σημαντικός. Εάν τα χλωριόντα βρίσκονται σε επαρκή ποσότητα, καταστρέφουν το παθητικό στρώμα οξειδίων προκαλώντας διάβρωση του χάλυβα. Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων που είναι ικανές να προκαλέσουν διάβρωση είναι εξαιρετικά χαμηλές. Χαρακτηριστικά δίνονται παρακάτω για διάφορους τύπους σκυροδέματος: [26]

<b>Προεντεταμένο σκυρόδεμα</b>	0.08%
<b>Ενισχυμένο σκυρόδεμα σε υγρό περιβάλλον</b>	0.10%
<b>Ενισχυμένο σκυρόδεμα σε ξηρό περιβάλλον</b>	0.20%

Πίνακας 4 - Συγκεντρώσεις χλωριόντων που προκαλούν διάβρωση

Τα χλωριόντα που βρίσκονται στη μάζα του σκυροδέματος μπορεί να προέρχονται από: [27]

Τα υλικά κατασκευής του (π.χ. άμμος θαλάσσης, γλυφό νερό). Στην περίπτωση αυτή βρίσκονται με τη μορφή των αλάτων τους και είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην μάζα του σκυροδέματος.

Το περιβάλλον (διείσδυση διαλυμάτων αλάτων διάλυσης του πάγου και θαλασσινού νερού). Τότε η συγκέντρωσή τους παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή στην επιφάνεια και μειώνεται όσο προχωράμε στο εσωτερικό του σκυροδέματος. Τα

χλωριόντα του περιβάλλοντος μεταφέρονται στο εσωτερικό του σκυροδέματος, είτε με διάχυση είτε με μεταφορά μέσω του νερού των πόρων του σκυροδέματος.

Κατά τη διείσδυση των χλωριόντων στο εσωτερικό του σκυροδέματος, μέρος αυτών δεσμεύεται από το  $C_3A$  προς σχηματισμό του άλατος Friedel ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl \cdot 10H_2O$ ). Συχνά όμως το υπάρχον  $C_3A$  δεν επαρκεί για τη δέσμευση όλων των χλωριόντων, με αποτέλεσμα μέρος αυτών να παραμένει ελεύθερο στο διάλυμα των πόρων του σκυροδέματος. Αυτά τα ελεύθερα  $Cl^-$  θεωρούνται υπεύθυνα για την προώθηση της διάβρωσης του σιδηροπλισμού. [27,28]

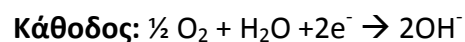
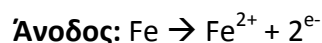
Σύμφωνα όμως με μια άλλη θεωρία τα χλωριόντα δρουν ως καταλύτες στη αντίδραση του σιδήρου με τα υδροξύλια. Η άποψη αυτή συμφωνεί με την εικόνα του χάλυβα σε σκυρόδεμα που έχει υποστεί διάβρωση από την επίδραση χλωριούχων αλάτων. Ο χάλυβας στην αρχή έχει πράσινο χρώμα το οποίο με την έκθεσή του στον αέρα γίνεται καφέ. Το αρχικό πράσινο χρώμα αποδίδεται σε άλας σιδήρου και χλωριόντων, ενώ το καφέ στη μετατροπή του άλατος αυτού σε κοινό οξείδιο μετά από επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.[19]

Για την περίπτωση των χλωριόντων διακρίνονται δύο περιπτώσεις διάβρωσης:

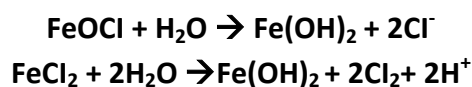
- Διάβρωση με τη δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου
- Διάβρωση με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου

#### Τοπικό Γαλβανικό Στοιχείο:

Όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων αποκτήσει μια ορισμένη τιμή, τότε ελεύθερα χλωριόντα φτάνουν, λόγω διάχυσης, στη επιφάνεια του οπλισμού όπου αρχίζει η αποπαθητικοποίησή του, λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Εκεί πραγματοποιείται η διάλυση του σιδήρου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα ιόντα της καθόδου που σχηματίζονται, αντιδρούν με τα χλωριόντα που έχουν φθάσει στην επιφάνεια του οπλισμού σχηματίζοντας διχλωριούχο σίδηρο ( $FeCl_2$ ) ο οποίος παρουσία του οξυγόνου μετατρέπεται σε χλωρίδιο του τρισθενούς σιδήρου ( $FeOCl$ ). Κατόπιν το χλωρίδιο υδρολύεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Επειδή ως προϊόν των αντιδράσεων αυτών λαμβάνονται χλωριόντα, συμπεραίνει κανείς 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. Μια τέτοια περίπτωση διάβρωσης ονομάζεται ιδιοδιάβρωση. [29]

#### **Γαλβανικό Μακροστοιχείο:**

Μια συνηθισμένη περίπτωση διάβρωσης του οπλισμού είναι αυτή της έκθεσης μιας γέφυρας σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης σε άλατα.

Τα ιόντα χλωρίου μέσα στο σκυρόδεμα συνήθως δεν κατανέμονται ομοιόμορφα. Οι περιοχές του χάλυβα που εκτίθενται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριόντων, είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην επιφάνεια του οπλισμού που αρχίζουν να διαβρώνονται με αποτέλεσμα την θραύση του προστατευτικού στρώματος οξειδίων. Οι περιοχές του χάλυβα που βρίσκονται στο εσωτερικό του οπλισμού, έχουν μικρότερη συγκέντρωση χλωριόντων. Η διαφορετική κατανομή των χλωριόντων οδηγεί στη διάβρωση με την δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου, όπου περιοχές υψηλής συγκέντρωσης αποτελούν την άνοδο, ενώ οι περιοχές ,του χάλυβα με μικρή συγκέντρωση, την κάθοδο.

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στην περίπτωση ενός σκυροδέματος το οποίο έχει υποστεί φθορές και επικαλύπτεται με ένα νέο στρώμα σκυροδέματος.

Όλες οι διαδικασίες διάβρωσης που περιγράφονται ανωτέρω απαιτούν οξυγόνο. Ελλείψει οξυγόνου, το φαινόμενο της διάβρωσης περιορίζεται αρκετά, ακόμη και με συγκεντρώσεις χλωρίου μεγαλύτερες από το κατώτερο όριο. [26]

#### ***2.3.2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΡΩΓΜΕΣ***

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι ένας ξεχωριστός τύπος διάβρωσης που δημιουργείται όταν ασκούνται μηχανικές πιέσεις και ταυτόχρονα το υλικό βρίσκεται υπό την επίδραση παραγόντων που ευνοούν την διάβρωση. Ο μηχανισμός αυτού του τύπου διάβρωσης ακόμα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως και για αυτό τον λόγο έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες. Το φαινόμενο μπορεί να εμφανιστεί παράλληλα με την θραύση του χάλυβα εξαιτίας της διείδυσης στο χάλυβα αερίου υδρογόνου, το οποίο είναι προϊόν μιας αντίδρασης διάβρωσης.

Η διαδικασία αναπτύσσεται σε δύο βήματα:

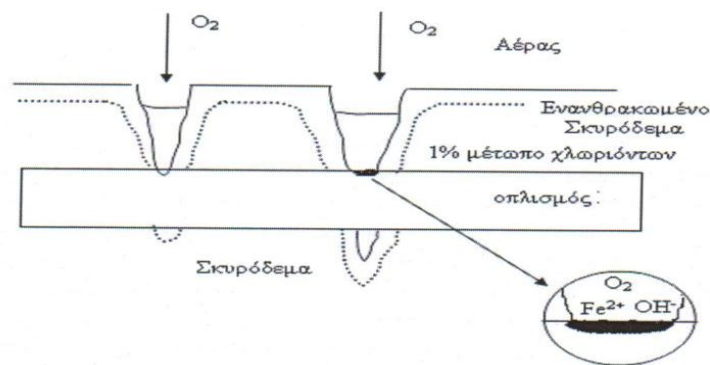
- 1) ένα ή διάφορα μικροραγίσματα δημιουργούνται στην επιφάνεια του χάλυβα
- 2) αυτές οι ρωγμές αυξάνονται έως ότου φθάσουν σε ένα ορισμένο βάθος όπου διαδίδονται πολύ γρήγορα



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

Οι περιπτώσεις διάβρωσης στις ρωγμές ακολουθούν τον ίδιο μηχανισμό με αυτήν των χλωριόντων. Συγκεκριμένα συμβαίνει διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου και με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου.

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.



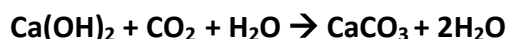
Εικόνα 12 - Διάβρωση του οπλισμού σε ρωγμές του σκυροδέματος (ιδιοδιάβρωση)

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 ακάλυπτη 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.

#### 2.3.2.4 ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

Το υγρό ή ελαφρώς υγρό σκυρόδεμα εμφανίζει ένα έντονο αλκαλικό περιβάλλον (pH 12-13) οφειλόμενο στην παρουσία  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  στον τσιμεντοπολιτό του σκυροδέματος. Όσο ο οπλισμός βρίσκεται μέσα στο αλκαλικό αυτό περιβάλλον είναι προστατευμένος από οξείδωση. Η ενανθράκωση είναι αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας παρουσία υγρασίας συνέπεια της οποίας είναι η πτώση της αλκαλικότητας του σκυροδέματος. Για την

πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτούνται μικρές ποσότητες νερού. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενανθράκωσης παρατηρείται σε αέρα με σχετική υγρασία 50% έως 70%. Το ξηρό σκυρόδεμα δεν θα ενανθρακωθεί, λόγω απουσίας της απαιτούμενης υγρασίας ενώ σε κορεσμένο με νερό σκυρόδεμα εμποδίζεται η διάχυση του αερίου CO<sub>2</sub> στους πόρους του σκυροδέματος. Η αντίδραση της ενανθράκωσης είναι η παρακάτω:



Το νερό που δημιουργείται μετά την αντίδραση διαχέεται προς το εσωτερικό του σκυροδέματος και η διαδικασία συνεχίζεται σε μεγαλύτερα βάθη. Το pH μειώνεται, σε πλήρως δε ενανθρακωμένο σκυρόδεμα παίρνει περίπου την τιμή 8,3.

Το ανθρακικό ασβέστιο που δημιουργείται φράζει τους πόρους του τσιμεντοκονιάματος και έτσι προκαλείται μια αύξηση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος. Κατόπιν το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρώντας με το ανθρακικό οξύ (ανάλογα με την πίεση και την θερμοκρασία το αέριο CO<sub>2</sub> διαλύεται στο νερό και σχηματίζει ανθρακικό οξύ [ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ] σε πολύ μικρές ποσότητες περίπου 1 % κατά βάρος ενώ το υπόλοιπο παραμένει αδιάλυτο ως αέριο CO<sub>2</sub>) δίνει όξινο ανθρακικό ασβέστιο το οποίο είναι ευδιάλυτο στο νερό και έτσι προκαλείται έκπλυση. Αποτέλεσμα της έκπλυσης είναι και οι φωλιές που εμφανίζονται κοντά στην επιφάνεια του σκυροδέματος.

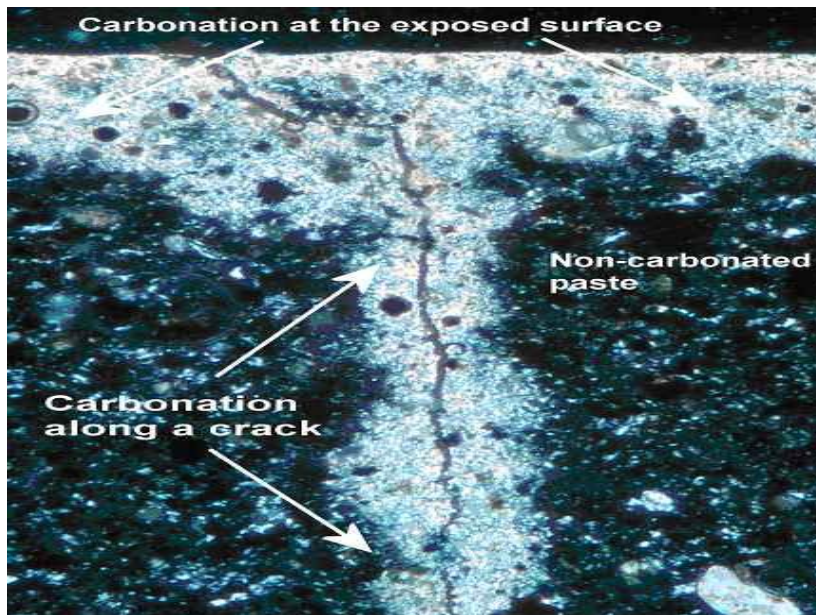


Το ανθρακικό οξύ μπορεί να αντιδράσει με τα ένυδρα άλατα αργιλικού τριασβεστίου ( C<sub>3</sub>-A-H<sub>6</sub> ) και σιδηρικού τριασβεστίου ( C<sub>3</sub>-F-H<sub>6</sub> ) τα οποία στηρίζουν τη συνάφεια μεταξύ του τσιμεντοπολτού και των αδρανών προκαλώντας χαλάρωση του σκυροδέματος. [30,]

#### 2.3.2.4.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Το δημιουργημένο ανθρακικό ασβέστιο δίνει και το όνομα της ενανθράκωσης στο φαινόμενο αυτό. Αξιοσημείωτο είναι ότι η ενανθράκωση μένει απαρατήρητη για πολλά χρόνια. Μόνο όταν οξειδωθεί ο οπλισμός παρατηρούνται αρχικά τριχοειδείς ρωγμές ( βρέχοντας την επιφάνεια ) λόγω αύξησης του όγκου του. Ένα βίαιο φαινόμενο (σεισμός, κρούση, κ.λ.π.) αποκαλύπτει πολλές φορές, λόγω αποκολλήσεων, την κατάσταση οξείδωσης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα ενανθράκωσης, είναι: [30,32]

- Το ποσοστό του τσιμέντου στο σκυρόδεμα : Η αυξημένη περιεκτικότητα του μπετόν σε τσιμέντο μειώνει την ταχύτητα ενανθράκωσης
- Σχέση νερού τσιμέντου (W/C): Το τσιμέντο δεσμεύει χημικά και φυσικά το 0,4 του βάρους του σε νερό. Στην πράξη για να επιτυγχάνεται εργασιμότητα του σκυροδέαματος συχνά αυξάνεται η σχέση αυτή σε 0,5 ή 0,6. Το πλεονάζον και μη δυνάμενο να δεσμευτεί νερό εξατμίζεται αφήνοντας τον όγκο του σαν τριχοειδή και πόρους που αργότερα θα είναι η αφετηρία της ενανθράκωσης. Για μικρές τιμές του λόγου W/C περιορίζεται πολύ η διείσδυση υγρασίας και η διάχυση του αερίου CO<sub>2</sub> λόγω μείωσης του μεγέθους και του αριθμού τριχοειδών πόρων.
- Υγρασία: Οι πλέον ευνοϊκές συνθήκες για την ενανθράκωση είναι όταν η σχετική υγρασία είναι 60-80%.
- Πάχος επικάλυψης: Όσο το πορώδες του σκυροδέματος είναι μεγαλύτερο, τόσο μεγαλύτερο πρέπει να είναι το πάχος της επικάλυψης του οπλισμού από το σκυρόδεμα ώστε να έχουμε τον ίδιο βαθμό προστασίας του οπλισμού. Επικάλυψη με χαμηλή διαπερατότητα μειώνει ή και αναστέλλει τη διείσδυση του CO<sub>2</sub>, μειώνοντας έτσι την ταχύτητα της ενανθράκωσης. Η αύξηση της επικάλυψης δεν εξασφαλίζει τον χάλυβα από τον κίνδυνο της διάβρωσης. Μικρή επικάλυψη καλής ποιότητας είναι πολύ καλύτερη από επικάλυψη μεγάλου πάχους αλλά χαμηλής ποιότητας.
- Θερμοκρασία: Αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την ταχύτητα ενανθράκωσης.
- Ρωγμές: Η ύπαρξη ρωγμών επιταχύνει πολύ τη διαδικασία ενανθράκωσης.
- Η ενανθράκωση επιταχύνεται από πόρους, φωλιές, κακοτεχνίες, ανομοιογενή κακή δόνηση κτλ.



Εικόνα 13 - Σκυρόδεμα που έχει υποστεί ενανθράκωση - Φωτογραφία από μικροσκόπιο με την ενανθρακωμένη περιοχή να είναι επισυμασμένη με ανοιχτό χρώμα

#### 2.3.2.4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Παρόλο που η ενανθράκωση με το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας οδηγεί στην αποσύνθεση των συστατικών του ενυδατωμένου τσιμέντου, η θλιπτική και η καμπτική αντοχή του σκυροδέματος αυξάνει για σκυροδέματα που περιέχουν πολυθειικά τσιμέντα. Η αύξηση αυτή της θλιπτικής αντοχής φτάνει από 30-100% όταν τα δοκίμια βρίσκονται σε χώρους με πλούσια περιεκτικότητα σε  $\text{CO}_2$ . Επίσης το φαινόμενο της ενανθράκωσης μειώνει το πορώδες του σκυροδέματος λόγω εναπόθεσης των προϊόντων αυτής στα τοιχώματα των τριχοειδών πόρων.

Ένα ακόμη αποτέλεσμα της ενανθράκωσης είναι η απόθεση ανθρακικών αλάτων η οποία γίνεται εμφανής με τη δημιουργία λευκών κηλίδων στην επιφάνεια του σκυροδέματος. Οι κηλίδες δημιουργούνται από τα άλατα του σκυροδέματος τα οποία με την επίδραση εξωτερικού νερού, που ενδεχομένως διαπερνά το σκυρόδεμα, "αποπλένονται" και αποτίθενται στην επιφάνεια. Η φθορά μαρτυρεί κακή αρχική ποιότητα του σκυροδέματος (μεγάλο πορώδες ή ασυνέχειες που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού μέσα από τη μάζα του) ή και κακό σχεδιασμό του συστήματος αποστραγγίσεως των επιφανειών του σκυροδέματος. Τα παραπάνω φαινόμενα μπορεί να μειώσουν σε μεγάλο βαθμό την αλκαλικότητα του σκυροδέματος λόγω απομάκρυνσης των ουσιών που συντελούν στη διατήρηση των υψηλών τιμών του pH.

Το σημαντικότερο αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης είναι η μείωση της αλκαλικότητας του περιβάλλοντος μέσα στο σκυρόδεμα που επιτρέπει την οξείδωση των σιδηροπλισμών. Σ' αυτή την περίπτωση μπορεί να συμβεί διάβρωση του χάλυβα λόγω οξείδωσής του παρουσία νερού και οξυγόνου. Ως εκ

τούτου οι κηλίδες σκουριάς οι οποίες έχουν καφέ χρώμα και εμφανίζονται στις παρειές ή στον πυθμένα στοιχείων από οπλισμένο σκυρόδεμα είναι αποτέλεσμα της ενανθράκωσης. Οι κηλίδες αυτές οφείλονται στη διάβρωση του χάλυβα και εμφανίζονται στην επιφάνεια του σκυροδέματος είτε όταν εξωτερικό νερό διεισδύει στη μάζα του σκυροδέματος και παρασύρει (μετά τη διάβρωση) τη σκουριά προς τα έξω είτε από την εσωτερική πίεση που δημιουργείται εξαιτίας του γεγονότος ότι ο όγκος των προϊόντων οξείδωσης είναι κατά 40% μεγαλύτερος απ' τον αρχικό όγκο του χάλυβα.

Η ενανθράκωση είναι σημαντική σε σκυροδέματα μεγάλης ηλικίας. Ακόμη η παρουσία σημαντικής ποσότητας χλωριόντων σε συνδυασμό με την ενανθράκωση μέσα στο σκυρόδεμα προκαλεί μεγαλύτερη διάβρωση του χάλυβα διότι κατά την ενανθράκωση αποσυντίθενται τα σύνθετα χλωριούχα άλατα τα οποία έχουν δεσμευτεί από την αντίδραση χλωριόντων με τα συστατικά του τσιμέντου απελευθερώνοντας περισσότερα χλωριόντα μέσα στο διάλυμα. [30,31]

#### 2.3.2.4.3 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΑΘΟΥΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Το βάθος ενανθράκωσης μπορεί να προσδιοριστεί με εργαστηριακές ή επί τόπου δοκιμές. Συνήθεις εργαστηριακές μέθοδοι είναι η χρησιμοποίηση ακτινών Χ ή χημικές αναλύσεις κατάλληλων δειγμάτων από διαφορετικά στοιχεία σκυροδέματος για να εκτιμηθεί η περιεκτικότητά του σε  $\text{CaCO}_3$  ή κατάλληλες μεθόδους μέτρησης 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. Για να μην υπάρξει αλλοίωση των αποτελεσμάτων θα πρέπει οι φρεσκοθραυσμένες επιφάνειες να είναι σχεδόν κάθετες στην εκτεθειμένη επιφάνεια να έχουν υποστεί πολύ καλή πλύση.

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 πορφυροκόκκινη σε υψηλά αλκαλικό περιβάλλον. Οι παραπάνω μέθοδοι παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι είναι ημικαταστρεπτικές, διότι απαιτούν θραύση της επιφάνειας του σκυροδέματος ενώ γίνονται ανακριβείς όταν το σκυρόδεμα είναι υγρό.

### 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

---

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Οι τεράστιες οικονομικές επιπτώσεις από την κάθε μορφής διάβρωση, επέβαλαν επιτακτικά την ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών τόσο για την πρόβλεψη, όσο και για την προστασία από τη διάβρωση. Έτσι, εκτός από την επιλογή των κατάλληλων υλικών, σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον, πρέπει να γίνεται προσπάθεια περιορισμού των γενικών συνθηκών που επιταχύνουν τη διάβρωση. Στις εγκαταστάσεις ή κατασκευές που κινδυνεύουν από διάβρωση, πρέπει να αποφεύγονται οι γεωμετρικές μακροσκοπικές επιφανειακές ανωμαλίες, οι πλαστικές ή ελαστικές παραμορφώσεις, οι αταξίες δομής, οι εσωτερικές μηχανικές τάσεις, η επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων, η επιφανειακή ανομοιογένεια, οι τριεπιφάνειες, τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα, οι υψηλές θερμοκρασίες και να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση. Στο διαβρωτικό περιβάλλον, πρέπει να μειώνεται η αγωγιμότητα του (με ρύθμιση του pH), η παρουσία μεγάλης ποσότητας διαλυμένου οξυγόνου, καθώς και η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και ιδιοτήτων του.

Η εφαρμογή κατάλληλης ή συνδυασμού κατάλληλων μεθόδων προστασίας από τη διάβρωση, αποβλέπει στην ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης. [14,15]

#### 3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

---

Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας κατατάσσονται ως εξής: [14]

- **Τροποποίηση του υλικού** : Πρόκειται για διεργασίες και προσθήκες που τροποποιούν τη σύσταση (κραματοποίηση ή καθαρισμός), τη δομή (θερμική κατεργασία) ή τις εσωτερικές τάσεις του υλικού.
- **Τροποποίηση του περιβάλλοντος** : Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης είναι οι ακόλουθοι:
  - Απομάκρυνση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών από το νερό με κατεργασία υπό κενό, με κορεσμό με αδρανές αέριο ή με προσθήκη ουσιών που δεσμεύουν το οξυγόνο
  - Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση
  - Απομάκρυνση των αλάτων με ιονεναλλαγή



- Ελάττωση της θερμοκρασίας. ( Υπάρχουν όμως περιπτώσεις μη επίδρασης ή θετικής επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας στην ελάττωση της διάβρωσης για παράδειγμα λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου)
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα ή άλλη κατάλληλη τεχνική
  - Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντα αέρα
  - Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση
  - Χρησιμοποίηση αναστολέων δηλαδή ουσιών που προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις στο διαβρωτικό περιβάλλον και ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης. : [33]
- **Τροποποίηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού -περιβάλλοντος :** Οι κυριότεροι τρόποι τροποποίηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού περιβάλλοντος είναι οι ακόλουθοι:
  - Καθοδική προστασία.
    - 1) με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα
    - 2) με θυσιαζόμενες ανόδους.
  - Ανοδική προστασία
  - Επιστρώματα
  - Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος

### 3.2.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

---

Για την επιλογή ενός υλικού ο πρώτος παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη είναι η αντίστασή του στη διάβρωση στο συγκεκριμένο περιβάλλον. Συγκεκριμένα στην περίπτωση που το οπλισμένο σκυρόδεμα βρίσκεται σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον μια από τις μεθόδους προστασίας είναι η χρήση ειδικών χαλύβων.

#### 3.2.1.1 ΕΙΔΙΚΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ

---

##### **Γαλβανισμένος Χάλυβας**

Η χρήση επιψευδαργυρωμένου χάλυβα στο οπλισμένο σκυρόδεμα αυξάνει την προστασία του από ατμοσφαιρική διάβρωση και από διάβρωση από διάφορα φυσικά είδη νερού. Ο ψευδάργυρος διαβρώνεται σε pH μεγαλύτερο από 12, ενώ το pH του σκυροδέματος στην αρχική περίοδο υπερβαίνει αυτή τη τιμή. Έχει υπολογιστεί ότι το σκυρόδεμα στην αρχική περίοδο των δύο χρόνων καταναλώνει στρώμα ψευδαργύρου γύρω στα 10μm.

Όταν με τη πάροδο του χρόνου το σκυρόδεμα αρχίσει να ενανθρακώνεται, τότε από κάποια χρονική στιγμή και μετά αρχίζει η διάβρωση του ψευδαργύρου. Όσο χρόνο διαβρώνεται ο ψευδάργυρος, ο χάλυβας δεν διαβρώνεται. Η διάβρωση του χάλυβα εμφανίζεται μετά τη κατανάλωση όλου του ψευδαργύρου.

Η επιψευδαργύρωση του δομικού χάλυβα πραγματοποιείται με εμβάπτιση σε λουτρό τηγμένου ψευδαργύρου στους 450°C για ένα χρονικό διάστημα μερικών λεπτών. Το πάχος της επιψευδαργύρωσης συνίσταται να είναι μεταξύ 150-200μm, και εξαρτάται από, τη χημική σύσταση του χάλυβα, τη διάμετρο της ράβδου του σιδήρου την κατάσταση της επιφάνειας του χάλυβα και τις συνθήκες της επιψευδαργύρωσης (χρόνος εμβάπτισης, θερμοκρασία λουτρού).

Σε περίπτωση που η διάβρωση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην είσοδο χλωριόντων στο σκυρόδεμα από το περιβάλλον, τότε ο ψευδάργυρος προστατεύει το χάλυβα μέχρι η συγκέντρωση των χλωριόντων να υπερβεί ένα όριο. Το όριο των χλωριόντων για την ενεργοποίηση της διάβρωσης του ψευδαργύρου είναι 1.5g Cl<sup>-</sup> ανά 100g τσιμέντου (Portland). Πάνω από το όριο αυτό η διάβρωση του ψευδαργύρου είναι ταχύτατη και δεν μπορεί παρά μόνο προσωρινά να προστατεύσει τη διάβρωση του χάλυβα.

Υπάρχουν όμως και αρνητικές επιδράσεις αυτής της μεθόδου προστασίας. Αν η θερμοκρασία ανέβει στους 60°C επέρχεται αντιστροφή του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου Fe-Zn και ο ψευδάργυρος δεν προστατεύει πλέον το χάλυβα. Έχει διαπιστωθεί ότι σε θερμοκρασία 60°C δεν εμφανίζεται το φαινόμενο στον οπλισμό εφόσον το πάχος επικάλυψης είναι μεγαλύτερο από 3-4 cm.

Η συνάφεια μεταξύ σκυροδέματος και στρώματος ψευδαργύρου είναι καλή εκτός όταν λόγω διάβρωσης του ψευδαργύρου υπάρχει έκλυση υδρογόνου οπότε η συνάφεια μειώνεται. Η προσθήκη CrO<sub>4</sub><sup>2n</sup> μπορεί να βελτιώσει τη συνάφεια στη περίπτωση αυτή. [29]

### **Χάλυβας Με Επικάλυψη Εποξεικών Ρητινών**

Η χρησιμοποίηση διαφόρων ειδών ρητινών για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση είναι μια συνηθισμένη μέθοδος προστασίας. Στην περίπτωση του χάλυβα στο σκυρόδεμα η μέθοδος των επικαλύψεων με οργανικά στρώματα που εφαρμόζεται στον υπό προστασία χάλυβα πρέπει, να αντέχει στο υψηλό pH του σκυροδέματος και να έχει καλή συνάφεια με το σκυρόδεμα και τον δομικό χάλυβα.

Τις απαιτήσεις αυτές πληρούν οι εποξεικές ρητίνες. Για την εφαρμογή της εποξεικής επικάλυψης στο δομικό χάλυβα η επιφάνειά του πρέπει να έχει επιμελώς καθαρισθεί από λάδια, λίπη, οξειδία ή άλλα προϊόντα διάβρωσης. Συνήθως ο καθαρισμός επιτυγχάνεται με αμμοβολή. Στην συνέχεια επιτυγχάνεται η επικάλυψη του χάλυβα με εποξεικό επίστρωμα με έναν από τους ακόλουθους τρόπους:

- Ηλεκτροστατική βαφή με χρώμα σε σκόνη και θέρμανση του χάλυβα στους 200-230°C.



- ✦ Θέρμανση του χάλυβα στους 200-250°C και στην συνέχεια εμβάπτιση σε ρευστοστερεά κλίνη χρώματος σε σκόνη.
- ✦ Επικάλυψη με ηλεκτροφορητική βαφή σε υδατικό διάλυμα χρώματος και στη συνέχεια θέρμανση.

Η συνάφεια μεταξύ χάλυβα και σκυροδέματος υφίσταται μείωση από 15-30%. Αντίθετα, η αντοχή σε διάβρωση αυξάνεται σημαντικά. Εάν όμως υπάρχει ρήξη στην συνέχεια της εποξεικής επικάλυψης τότε υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης ιδιαίτερα όταν υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ καλυμμένου και ακάλυπτου οπλισμού.[29]

### **Ανοξειδωτοι Χάλυβες**

Στην θέση του δομικού χάλυβα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ανοξειδωτος χάλυβας. Αυτό συμβαίνει εφόσον ο ανοξειδωτος χάλυβας έχει υψηλότερη αντοχή έναντι στη διάβρωση, σε σχέση με τον κοινό χάλυβα, και επιπλέον καλύπτει τις μηχανικές απαιτήσεις για τον δομικό χάλυβα. Πλέον κατάλληλοι για χρήση οπλισμού στο σκυρόδεμα έχουν προταθεί οι ωστενιτικοί αμαγνητικοί χάλυβες. [29]

### 3.2.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

---

#### 3.2.2.1 ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

---

Όπως ήδη αναφέραμε υπάρχουν πολύ τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον ώστε να έχουμε αναστολή της διάβρωσης. Ο πλέον επικρατής τρόπος είναι η προσθήκη στο διαβρωτικό περιβάλλον αναστολέων διάβρωσης.

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται στο διαβρωτικό περιβάλλον ενός υλικού ελαττώνουν την ταχύτητα της διάβρωσής του. Οι αναστολείς γενικά είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και ο μηχανισμός της δράσης τους έχει διευκρινιστεί σε λίγες μόνο περιπτώσεις. Οι αναστολείς διάβρωσης που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να παρέχουν προστασία στον οπλισμό για μεγάλο χρονικό διάστημα και να μην επηρεάζουν αρνητικά τις υπόλοιπες ιδιότητες του σκυροδέματος.[29,52]

Για να είναι αποτελεσματικός ένας αναστολέας διάβρωσης πρέπει να είναι ισχυρός δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων, να προκαλεί πόλωση των αντίστοιχων ηλεκτροδίων σε σχετικά μικρό ρυθμό ροής ηλεκτρικού ρεύματος, να είναι συμβατός με το προοριζόμενο σύστημα προκειμένου να μην έχει ανεπιθύμητες παρενέργειες και τέλος να είναι αποτελεσματικός στο pH και στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

Ανάλογα με το μηχανισμό της δράσης τους οι αναστολείς ταξινομούνται σε

- Αναστολείς ρόφησης
- Αναστολείς παθητικοποίησης
- Αναστολείς κατακρήμνισης
- Αναστολείς απομάκρυνσης του οξειδωτικού
- Μίγματα αναστολέων

### 3.2.3 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (ΥΛΙΚΟ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ)

---

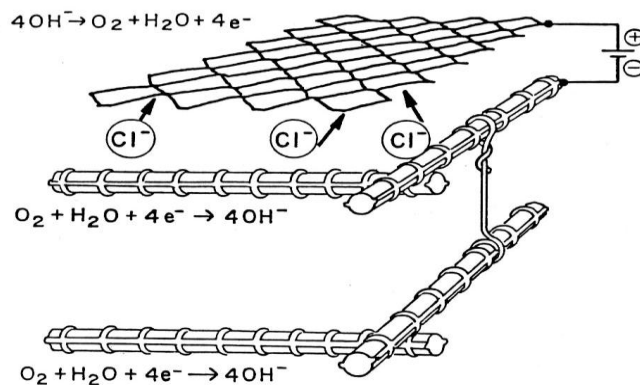
#### 3.2.3.1 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

---

Η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται ευρέως ως μέθοδος προστασίας των οπλισμών από τη διάβρωση σε σημαντικές κατασκευές όπως γέφυρες, θαλάσσιες εξέδρες, υπόγειες σωληνώσεις από σκυρόδεμα οι οποίες υφίστανται διάβρωση από την εγκατάσταση γεωηλεκτρικών στοιχείων κ.α. Σε περίπτωση που το περιβάλλον είναι έντονα διαβρωτικό ή υπάρχουν αμφιβολίες για την τελική ποιότητα του σκυροδέματος, συχνά εγκαθίστανται οι αναγκαίες διευκολύνσεις κατά την φάση της κατασκευής, για ενδεχόμενη εκ των υστέρων εφαρμογή της καθοδικής προστασίας.

Η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας επιτυγχάνεται με την διαβίβαση μιας καθορισμένης ποσότητας ρεύματος. Οι καθοδικές περιοχές πολώνονται στο δυναμικό ισορροπίας των ανοδικών περιοχών. Επομένως δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού μεταξύ των ανοδικών και καθοδικών περιοχών και παύει πλέον το μέταλλο να υφίσταται διάβρωση. Η μέθοδος εφαρμόζεται με δύο τρόπους:

1. χρήση θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων
2. με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα



Εικόνα 14 - Η αρχή της καθοδικής προστασίας του σιδηροπλισμού στο σκυρόδεμα. Στον χάλυβα πραγματοποιείται μόνο η μετατροπή του οξυγόνου προς υδροξύλιο. Τα χλωριόντα πηγαίνουν στην άνοδο και η διάβρωση μεταφέρεται από τον χάλυβα στην άνοδο.

### 3.2.3.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΝΟΔΟΥΣ

Στην περίπτωση αυτή οι θυσιαζόμενες άνοδοι, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από μέταλλο ηλεκτραρνητικότερο από το δεύτερο, συνδέονται με το προς προστασία μέταλλο με αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρονίων από το θυσιαζόμενο μέταλλο προς στο προστατευόμενο. Τα ηλεκτρόνια ρέουν από το θυσιαζόμενο μέταλλο προς το προστατευόμενο μετατρέποντας το τελευταίο σε αρνητικό πόλο ενός ηλεκτραρνητικού κελιού οπότε πραγματοποιείται αναγωγή και όχι οξείδωση.

Οι θυσιαζόμενες άνοδοι που χρησιμοποιούνται στην πράξη για την προστασία του χάλυβα είναι ο ψευδάργυρος και τα κράματα του μαγνησίου.[34]

### 3.2.3.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΑ ΡΕΥΜΑΤΑ

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου με εξωτερική τάση, ο αρνητικός πόλος πηγής συνεχούς ρεύματος συνδέεται με την βοήθεια μονωμένων εξωτερικά, παράλληλων αγωγών, με το προς προστασία μέταλλο. Έτσι και σε αυτή τη περίπτωση τα ηλεκτρόνια που έρχονται στον σπλισμό από τον αρνητικό πόλο της πηγής, τον μετατρέπουν σε αρνητικό πόλο ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ ήταν αρνητικός πόλος γαλβανικού στοιχείου. Τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στο θετικό πόλο της πηγής από τις βοηθητικές ανόδους.[35,36]

Οι άνοδοι είναι είτε καταναλισκόμενες (π.χ. σίδερα ανακύκλωσης) είτε μη καταναλισκόμενες (π.χ. Si-Fe γραφίτης, Pb-Sb-Ag, Pt-Ti, Pt-Ta) οι οποίες όμως έχουν υψηλό κόστος. Οι άνοδοι συνήθως περιβάλλονται από πληρωτικά υλικά όπως καρβουνόσκονη, γύψος ή μπεντονίτης ή μίγμα αργίλου, γύψου και θειικού νατρίου για βελτίωση της ηλεκτρικής επαφής μεταξύ ανόδου και περιβάλλοντος εδάφους. Η τιμή του δυναμικού της πηγής του συνεχούς ρεύματος επηρεάζεται κυρίως από την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος, ενώ το μήκος της προστατευόμενης ανά άνοδο κατασκευής από την αντίσταση της μεταλλικής κατασκευής.



Εικόνα 15 - : Εφαρμογή της καθοδικής προστασίας με εξωτερικά εφαρμοζόμενο ρεύμα σε γέφυρα.

Η μέθοδος της καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα εφαρμόζεται πολύ περισσότερο σε σχέση με την μέθοδο θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις: [37]

- προστασίας σωλήνων μέσα στο έδαφος σε γλυκό ή θαλασσινό νερό
- πλωτών και μη κατασκευών μέσα στη θάλασσα
- πλοίων

#### *3.2.3.4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ*

Η αποφυγή φαινομένων διάβρωσης του σκυροδέματος που βρίσκεται εκτεθειμένο σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα σημαντική και ταυτόχρονα πολύπλοκη. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του άλατος και της υγρασίας μπορούν να οδηγήσουν στην επιταχυνόμενη διάβρωση του και τη σημαντική επιδείνωση στη συγκεκριμένη κατασκευή.

Πιο συγκεκριμένα, οι κατασκευές, που τμήματά τους έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό, είναι περισσότερο ευάλωτες σε ότι αφορά την διάβρωση του

οπλισμού και χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων, συχνή εμφάνιση κύκλων ξήρανσης και ύγρανσης, μεγάλη διαθεσιμότητα οξυγόνου και υψηλά επίπεδα υγρασίας. Σε αυτές τις περιπτώσεις, διακρίνονται τρεις περιοχές:

- η καταδυόμενη ζώνη (πάντα κάτω από το νερό της θάλασσας),
- ο παφλασμός και η παλιρροιακή ζώνη (περιοδική ύγρανση και ξήρανση), και
- η ατμοσφαιρική ζώνη (σπάνια βρέχεται).

Για την προστασία του εκτεθειμένου σκυροδέματος στο θαλάσσιο περιβάλλον χρησιμοποιείται η καθοδική προστασία με την χρήση θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα. Οι μεταβολές στην πυκνότητα του χάλυβα μπορούν επίσης να επιφέρουν ανομοιόμορφη κατανομή του δυναμικού κατά μήκος της επιφάνειας προστασίας. Έρευνες αποδεικνύουν ότι επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι η χρήση ανόδου από πλέγμα τιτάνιου προσφέρει καθοδική προστασία παραπάνω από 75 έτη. [26,35,36]

#### 3.2.4 ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Η εφαρμογή επιφανειακών επιστρωμάτων είναι η πιο κοινή μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση. Συχνά πέρα από την προστατευτική λειτουργία τους η επιλογή των επιστρωμάτων επηρεάζεται και από αισθητικούς παράγοντες. Τα επιστρώματα διακρίνονται σε : [15]

- Μη μεταλλικά επιστρώματα
- Μεταλλικά επιστρώματα
- Οργανικά επιστρώματα

Η επικάλυψη (βαφή) με χρώματα είναι ιστορικά η παλαιότερη μέθοδος προστασίας και διακόσμησης επιφανειών ενώ τις τελευταίες δεκαετίες, παράλληλα με τις κλασικές επικαλύψεις (χρώματα), χρησιμοποιούνται ευρύτατα οι επικαλύψεις με κονίες πολυμερών που εξαιτίας της απουσίας οργανικών διαλυτών είναι περιβαλλοντικά αβλαβείς.

Η επικάλυψη είναι δυνατόν να εφαρμοστεί είτε στην επιφάνεια του χάλυβα ή του σκυροδέματος όπου προστατεύεται τόσο το σκυρόδεμα όσο και ο οπλισμός. Στην περίπτωση της επικάλυψης του οπλισμού πρέπει να εξετάζεται και η επίπτωση στη συνάφεια οπλισμού-σκυροδέματος. Γενικά είναι μια φθηνή μέθοδος, μη ρυπογόνα

για το περιβάλλον που δεν αυξάνει το βάρος της κατασκευής και έχει και αξιόλογα αισθητικά αποτελέσματα.

Για να χρησιμοποιηθεί ένα χρώμα σαν επικάλυψη , θα πρέπει να: [29]

- Αποτρέπει τη διείσδυση του νερού στο σκυρόδεμα
- Αποτρέπει τη διείσδυση του διοξειδίου του θείου και του διοξειδίου του άνθρακα στο σκυρόδεμα
- Αποτρέπει την είσοδο χλωριόντων στο σκυρόδεμα
- Επιτρέπει τη διείσδυση των υδρατμών
- Παρουσιάζει υψηλή συνάφεια με το σκυρόδεμα
- Έχει αντοχή στα άλατα και στην υψηλή αλκαλικότητα του σκυροδέματος
- Είναι ανθεκτικό στην ακτινοβολία του ήλιου
- Μπορεί να διεισδύει μέσα στο σκυρόδεμα
- Είναι ελαστικό ώστε να ακολουθεί τις παραμορφώσεις του σκυροδέματος χωρίς να κάνει ρωγμές

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της επίδρασης της σκωρίας μεταλλακτών από την μεταλλουργική παραγωγή σιδηρονικελίου (ΛΑΡΚΟ) στην προστασία του χάλυβα του οπλισμένου σκυροδέματος σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων (Cl<sup>-</sup>). Το παραπάνω παραπροϊόν χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο στο σκυρόδεμα το οποίο αντικατέστησε μέρος του τσιμέντου Portland σε διάφορες αναλογίες.

## 2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

### 2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

- **Τσιμέντο**

Το τσιμέντο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι τύπου Portland II 35 και η ακριβής σύστασή του δίνεται στον πίνακα 6.

Πίνακας 5 - Σύσταση τσιμέντου Portland

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO <sub>(f)</sub>	LOI
20.67	4.99	3.18	63.60	0.37	0.29	2.414	2.41	2.52

- **Αδρανή**

Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή πρέπει να είναι σύμφωνα με την προδιαγραφή EN 12620, εφ' όσον πρόκειται για κανονικά ή βαριά αδρανή και την προδιαγραφή EN 13055-1, εφ' όσον πρόκειται για ελαφροβαρή αδρανή

Στην παρούσα εργασία ως αδρανές υλικό χρησιμοποιήθηκε άμμος, η οποία πληρεί όλες τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Η κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου που χρησιμοποιήθηκε δίδεται στον πίνακα 7.

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

Πίνακας 6 - Κοκκομετρική διαβάθμιση άμμου

- Νερό

Το χρησιμοποιούμενο νερό πρέπει να ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008, ενώ η χρησιμοποίηση νερού από ανακύκλωση πρέπει να γίνεται με βάση το παράρτημα Α της ίδιας προδιαγραφής.

Στην παρούσα εργασία, για την παρασκευή των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος και την συντήρησή τους, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό του Εργαστηρίου, το οποίο υπερκαλύπτει το προαναφερθέν πρότυπο.

- Οπλισμός

Ο χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε στα δοκίμια ήταν τύπου S500s Tempcore της «ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ», διαμέτρου 10 mm και μήκους 100 mm. Η χημική σύσταση του δομικού χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

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

Πίνακας 7 - - Χημική σύσταση δομικού χάλυβα



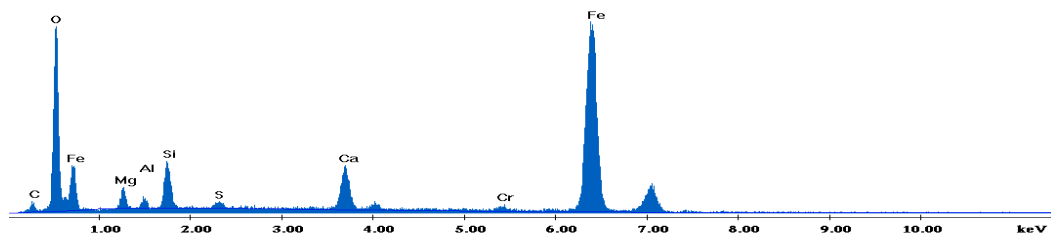
- **Σκωρία**

Η σκωρία μεταλλακτων που χρησιμοποιήθηκε έχει την εξής σύσταση σύμφωνα με την ΛΑΡΚΟ..

C	S	FeO	Fe2O3	Fet	Ni	Co	SiO2	CaO	MgO	Al2O3	Cr2O3	MnO
0,199	0,134	63,23	13,23	58,4	0,32	0,04	10,27	4,14	4,74	2,09	0,88	0,08

Η ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Σάρωσης (SEM) έδειξε τα παρακάτω αποτελέσματα τα οποία συμφωνούν με την χημική ανάλυση που μας παρείχε η ΛΑΡΚΟ για την σκωρία.

C:\EDS\USR\Karagiannihnikos\_\_dip1\_16072010\_edax2\_map\_001.spc  
 Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Στοιχείο	Wt %
C	3.33
O	25.91
Mg	2.76
Al	0.94
Si	4.18
S	0.61
Ca	4.80
Cr	1.03
Fe	56.43

## 2.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Κατασκευάστηκαν τέσσερις σειρές δοκιμών οπλισμένου σκυροδέματος με έξι (6) δοκίμια για κάθε μια από αυτές. Σε τρεις από αυτές αντικατάστασθήκε μέρος του τσιμέντου από σκωρία μεταλλακτών σε ποσοστά 10%, 20% και 25% κατά βάρος ενώ παρασκευάστηκε και μία σειρά με οπλισμένου σκυροδέματος μόνο με κοινό τσιμέντο Πορτλαντ. Ητελευταία αυτή κατηγορία δοκιμών έγινε για να συγκριθεί το μέτρο διάβρωσής της ως προς τα υπόλοιπα. Μετά την παρασκευή τους τα δοκίμια εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων. Αυτό έγινε με την μερική εμβάπτισή τους (περίπου 25% κατ'όγκον) σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) 3,5% κατά βάρος.

Οι κατηγορίες επισημάνθηκαν ως Α για τα δοκίμια αναφοράς (refence) ως Β για τα δοκίμια που περιείχαν 10% σκωρία, ως Γ για αυτά που περιείχαν 20%, και ως Δ για αυτά που περιείχαν 25%.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της σκωρίας ως προς την προστασία που προσφέρει στον οπλισμό του σκυροδέματος εφαρμόσθηκε η παρακάτω μεθοδολογία ελέγχου. :

Κατασκευή των δοκιμών στο εργαστήριο του τομέα «Επιστήμης και τεχνικής των υλικών» της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, με τις προαναφερθήσες πρώτες ύλες.

Εμβάπτιση των δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων (διάλυμα NaCl 3,5% κατά βάρος).

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις Δυναμικού Διάβρωσης με ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα (SCE)

Μέτρηση της αντίστασης πόλωσης (Rp) με την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης (LPR) και υπολογισμός του ρεύματος διάβρωσης (Icorr).

Σπάσιμο δοκιμών και ζύγιση των οπλισμών για την μέτρηση της απώλειας βάρους.



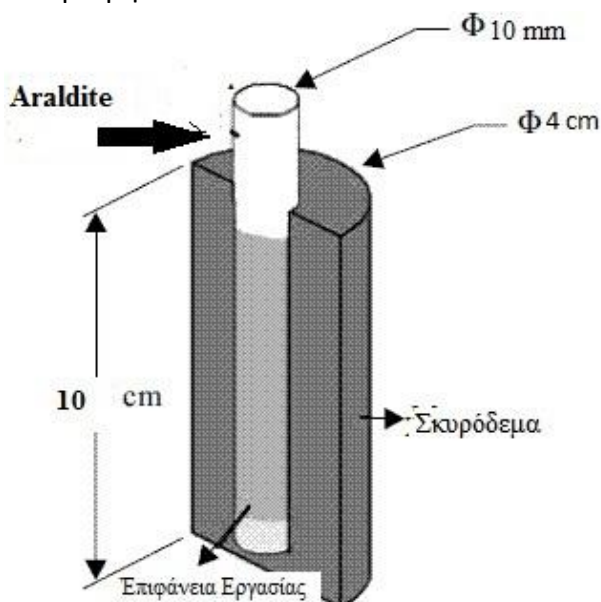
Εικόνα 16- Δοκίμια όπου φαίνονται οι εναποθέσεις των αλάτων στην επιφάνειά τους

Αναλυτικότερα τα στάδια για την κατασκευή των δοκιμών είναι τα εξής.

1. Καθαρισμός του χάλυβα οπλισμού. Οι χαλύβδινοι οπλισμοί πριν τον εγκλεισμό τους στα δοκίμια σκυροδέματος καθαρίστηκαν, σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 8407.3. Η διαδικασία αυτή περιελάμβανε καθαρισμό των οπλισμών σε διάλυμα HCl με αναστολέα διάβρωσης (Dreca) για χρόνο 10 λεπτών, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οξειδία από την επιφάνειά τους. Εν συνεχεία ξεπλένονται με νερό βρύσης, απιονισμένο νερό και γίνεται εμβάπτισή τους σε ακετόνη για απομάκρυνση τυχών λιπαρών ουσιών.
2. Ζύγιση των χαλύβδινων οπλισμών σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, (0,1 mg) καταγραφή του βάρους τους και σήμανση τους ανάλογα με την κατηγορία Α, Β, Γ, Δ και το δοκίμιο 1,2,3,4,5,6 που θα χρησιμοποιηθούν.
3. Προετοιμασία καλουπιών. Ξύστηκε και καθαρίστηκε το εσωτερικό τους από σκόνες και σταγανοποιήθηκαν εξωτερικά με μονοτική ταινία. Τα καλούπια είχαν εσωτερική διάμετρο 40 mm και ύψος 100 mm.
4. Ανάμιξη των πρώτων υλών για την παρασκευή του σκυροδέματος. Για κάθε σειρά δοκιμών χρησιμοποιήθηκε σταθερή αναλογία μεταξύ των πρώτων υλών. Για την σειρά Α (αναφοράς) η αναλογία τσιμέντο/άμμος/νερό ήταν 1/3/0,55. Για τα δοκίμια της σειράς Β χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλογία τσιμέντου/άμμου/νερού (1/3/0,5) αλλά το τσιμέντο αποτελούταν πλέον από 90% Πόρτλαντ και 10% κατα βάρος σκωρία. Στην κατηγορία Γ κάθε δοκίμιο αυτής περιείχε 80% Πόρτλαντ και 20% w/w σκωρία και στην κατηγορία Δ 75% κατα βάρος Πορτλαντ και 25% σκωρία, ενώ η αναλογία των υπολοίπων συστατικών (αδρανή, νερό) παρέμειναν όπως είχαν δηλαδή 3/0,5 για κάθε κιλό τσιμέντο. Αφού αναμίχθηκαν για χρονικό διάστημα περίπου 2 λεπτών τα στερεά υλικά μεταξύ τους και απέκτησαν ομοιογένεια προστέθηκε το νερό και συνεχίστηκε η ανάμιξη. Κατόπιν αυτού ο τσιμεντοπολτός εγχύθηκε στα καλούπια και προστέθηκε ο οπλισμός. Ο τελευταίος εξήχε 150mm-200mm από την βάση του δοκιμίου και από την άνω επιφάνειά του. Ακολούθησε ανάδευση και ομοιόμορφη κρούση των καλουπιών με σκοπό να απεγκλοβιστεί ο περιεχόμενος αέρας και να επιτύχουμε ομοιγενή κατανομή του υλικού.
5. Τα δοκίμια παρέμειναν στα καλούπια για 24 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί η σκλήρυνση του τσιμεντοκονιάματος.
6. Αφού ξεκαλουπώθηκαν τα δοκίμια παρέμειναν για 48 ώρες σε νερό ώστε να «ωριμάσουν».
7. Εν συνεχεία τυλίχθηκε χάλκινο σύρμα στο τμήμα του οπλισμού που εξείχε ώστε να εξασφαλισθεί η αναγκαία ηλεκτρική επαφή για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

8. Τέλος οι εξέχοντες οπλισμοί καθώς και η επάνω επιφάνεια των δοκιμίων του οπλισμένου σκυροδέματος μονώνονται με εποξειδική ρητίνη Araldite ; έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η διάβρωσή τους από το εξωτερικό περιβάλλον.
9. Κατόπιν παρέμειναν 28 ημέρες στο περιβάλλον του εργαστηρίου ώστε να αποκτήσουν τις αντοχές τους.
10. Εν συνεχεία παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) 3,5% κατά βάρος μέσα στο οποίο εμβαπτήστηκαν μερικώς (25% του ύψους τους, δηλαδή περίπου δύο (2) εκατοστά από την βάση τους).

Αφού λοιπόν εξασφαλίστηκε το διαβρωτικό περιβάλλον γίνονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα μετρήσεις για τον προσδιορισμό της διάβρωσης. Στην συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Εικόνα 17 - Σχηματική αναπαράσταση δοκιμίων

### 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

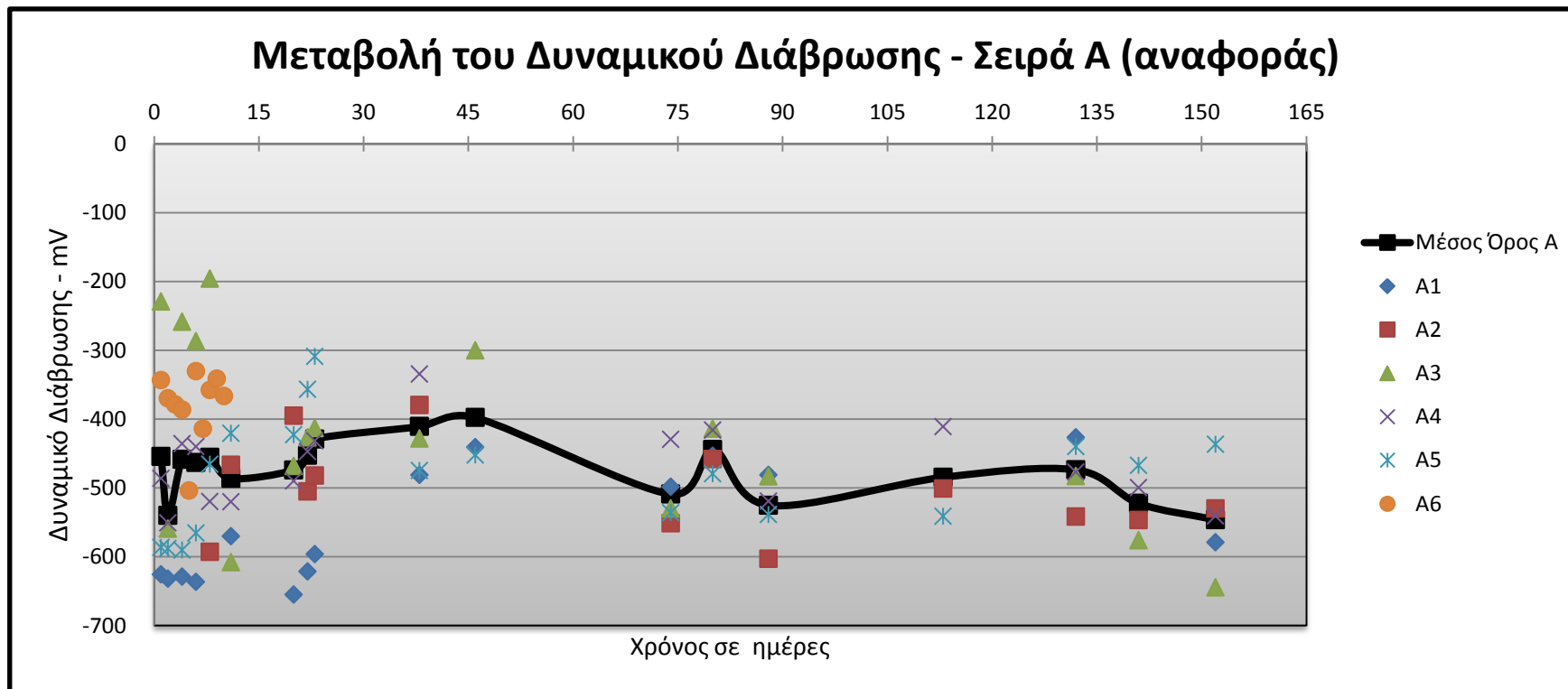
#### 3.1 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

##### 3.1.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

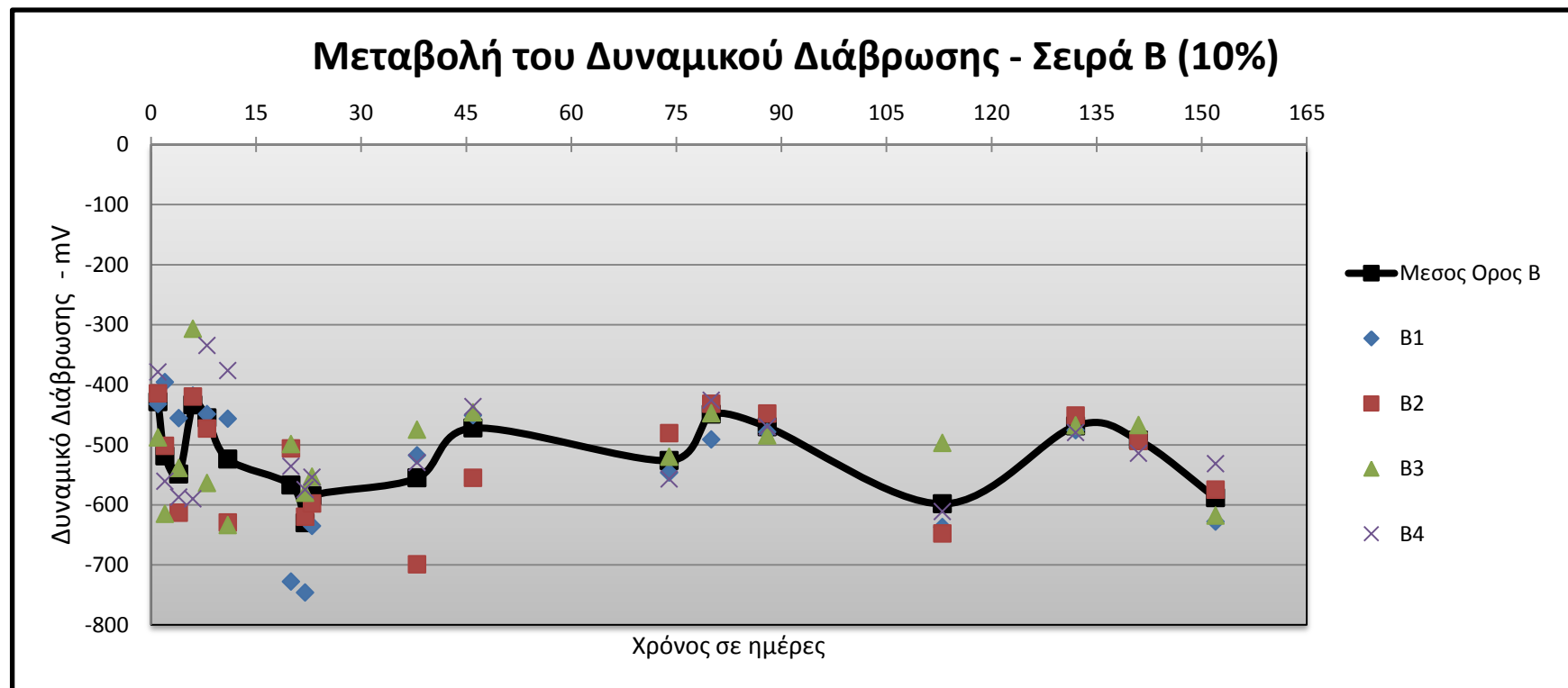
Προκειμένου να προσδιοριστεί η κατάσταση των οπλισμών συναρτήσει του χρόνου έκθεσής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον μέσα στο σκυρόδεμα πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις του Δυναμικού Διάβρωσης, (half cell potential measurements) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-91. Όλες οι δράσεις διάβρωσης περιλαμβάνουν μικτά ηλεκτρόδια. Το δυναμικό ενός τέτοιου μικτού ηλεκτροδίου απουσία ρεύματος, ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>). Το δυναμικό διάβρωσης μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς όπως αυτό του κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode – SCE) ή χαλκού/θεικού χαλκού Cu/CuSO<sub>4</sub> (Cuper Sulfates Electrodes - CSE) και ο υπολογισμός του παρέχει σημαντικές πληροφορίες καθώς η μετατόπισή του προς σχετικά θετικότερη κατεύθυνση υποδηλώνει προδιάθεση μειωμένης διάβρωσης – Παθητική Κατάσταση (π.χ. αναστολή της διάβρωσης, σχηματισμός παθητικού στρώματος στην επιφάνεια του χάλυβα) ενώ η μετατόπισή του προς αρνητικότερες τιμές δηλώνει προδιάθεση αυξημένης διάβρωσης – Ενεργή Κατάσταση (π.χ. βελονισμοί, παρουσία επιταχυντών διάβρωσης). Ο παρακάτω πίνακας μας δείχνει την πιθανότητα διάβρωσης του οπλισμού.[41,

ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ		ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ ΝΑ ΕΜΦΑΝΙΣΤΕΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗ
<u>mV vs. SCE</u>	<u>mV vs. CSE</u>	
< -426	< -500	Υψηλή
< -276	< -350	Μεγάλη (90% Πιθανότητα)
-126 μέχρι -275	-350 έως -200	Μη προσδιοριζόμενη Μορφή
> -125	> -200	Μικρή (εως 10% )

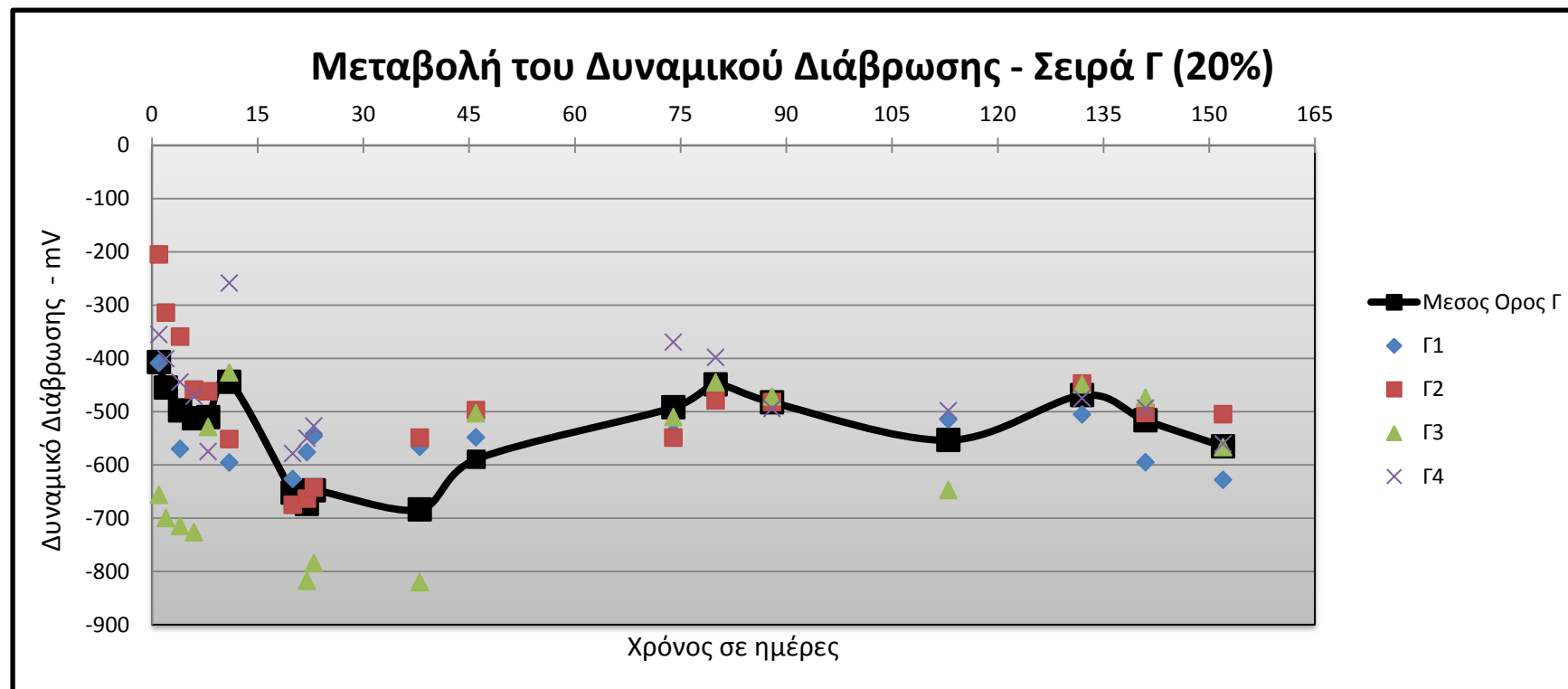
3.1.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ



Διάγραμμα 1 - Δυναμικό Διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων της σειράς A (reference)

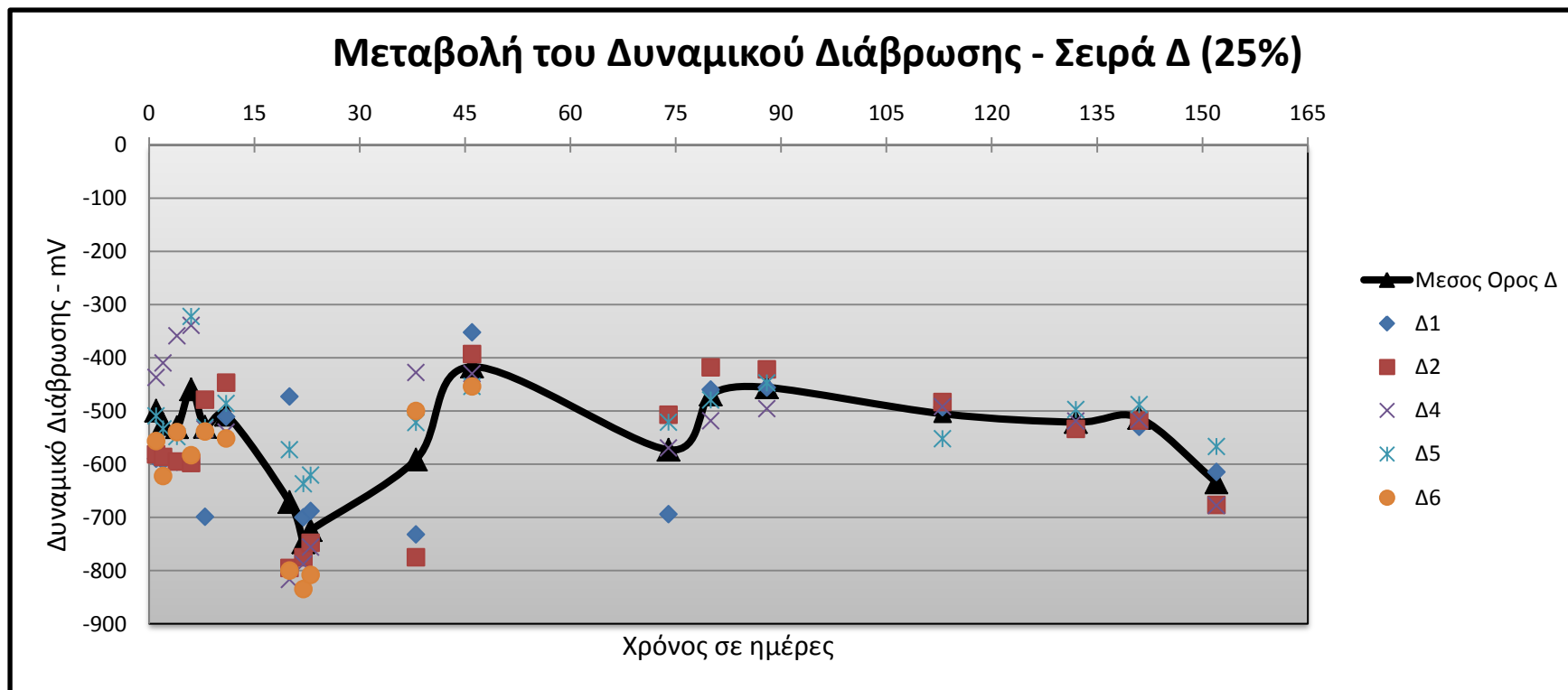


Διάγραμμα 2 - Δυναμικό Διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμών της σειράς Β (10%)

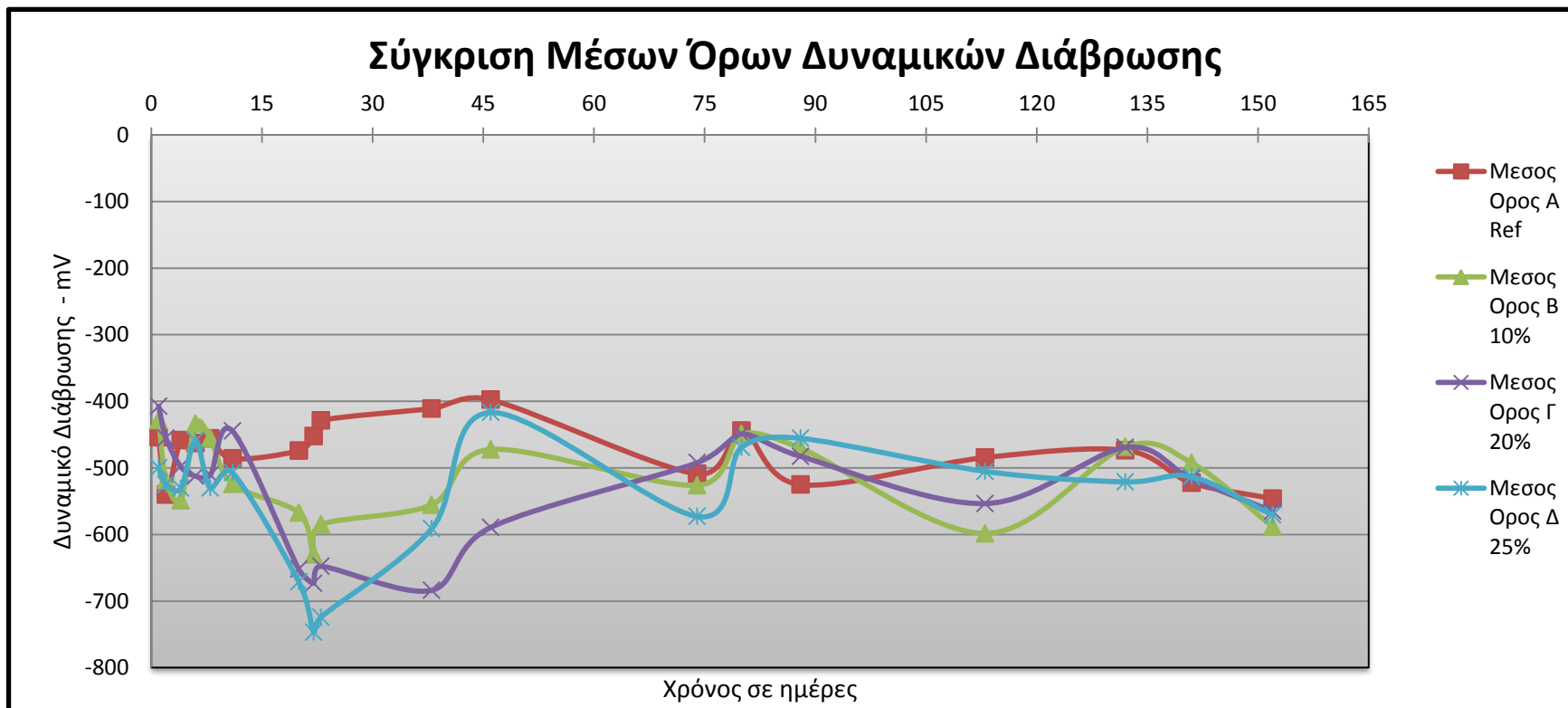


Διάγραμμα 3 - Δυναμικό Διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων της σειράς Γ (20%)





Διάγραμμα 4 - Δυναμικό Διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων της σειράς Δ (25%)



Διάγραμμα 5 - Συγκριτικό Διάγραμμα των Σειρών Α-Β-Γ-Δ των Δυναμικών Διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων

### 3.1.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει ενδείξεις ως προς την τάση για διάβρωση του χάλυβα. Σε όσο αρνητικότερες τιμές βρίσκονται οι μετρήσεις μας τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η πιθανότητα διάβρωσης.

Όπως παρατηρούμε και οι τέσσερις κατηγορίες μετά το πέρας των μετρήσεων βρίσκονται στην περιοχή τιμών των  $-550$  mV, δηλαδή όπως έχουμε αναφέρει ο χάλυβας βρίσκεται πλέον στην ενεργητική κατάσταση, έχει καταστραφεί το παθητικό στρώμα προστασίας του λόγω της διάχυσης των χλωριόντων και έχει αρχίσει η διάβρωσή του.

Το δυναμικό των κατηγοριών Β, Γ, Δ βρίσκεται καθόλη την διάρκεια των μετρήσεων σε αρνητικότερες τιμές σε σχέση με αυτές της σειράς αναφοράς που σημαίνει ότι δεν διαφαίνεται αύξηση της προστασίας από την διάβρωση λόγω χλωριώντων.

Αναλυτικότερα η σειρά των δοκιμών αναφοράς (Α) παρουσιάζει γενικά μείωση του δυναμικού της (αύξημένη τάση για σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης) αλλά με σταθεροποιητική τάση από την αρχή έως το πέρας των μετρήσεων σε αντίθεση με τις υπόλοιπες σειρές. Οι τελευταίες εμφανίζουν τάση μετακίνησης του δυναμικού τους προς θετικότερες τιμές (καλύτερη συμπεριφορά προστασίας του οπλισμού) μέχρι και την 75<sup>η</sup> ημέρα όμως εν τέλει σταθεροποιούνται σε μια περιοχή τιμών μικρότερη των  $-500$  mV, που συνεπάγεται ότι ο οπλισμός αυτών αναμένεται να παρουσιάσει υψηλή διάβρωση σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές.

## 3.2 ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ

### 3.2.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι μια γρήγορη μη καταστροφική ηλεκτροχημική μέθοδος εκτίμησης της διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα.

Η τεχνική αυτή συνίσταται στη σάρωση σε μια περιοχή από -25mV έως +25mV από το δυναμικό ισορροπίας,  $E_{eq}$  και καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος. Έχει υπολογιστεί ότι κοντά στο δυναμικό ισορροπίας ισχύει ο νόμος του Ohm, δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Η κλίση της ευθείας αυτής για δυναμικό  $E=E_{corr}$  δίνει την αντίσταση πόλωσης  $R_p$ , όπου  $R_p = \Delta E / \Delta i$

Έτσι λοιπόν και με βάση την θεωρία των Stern–Geary, όπου βασίστηκε αυτή η τεχνική το ρεύμα διάβρωσης ( $I_{corr}$ ) δίνεται από τον τύπο

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * (\beta_a + \beta_c)}, \text{ όπου } \beta_a, \beta_c \text{ οι σταθερές ανόδου και καθόδου του Tafel}$$

Πειραματικά έχει υπολογιστεί ότι για τον χάλυβα οπλισμού η σταθερά **B** είναι περίπου ίση με **26 mV** όταν αυτός βρίσκεται στην ενεργητική κατάσταση (σε κατάσταση διάβρωσης) ενώ όταν βρίσκεται στην παθητική η τιμή της σταθεράς είναι ίση με 52 mV. Βέβαια οι τιμές αυτές ικανοποιούν το θεωρητικό μοντέλο στην πλειονότητα των συστημάτων σκυρόδεμα - διαβρωτικό περιβάλλον, αλλά για μεγαλύτερη ακρίβεια και εγκυρότητα των μετρήσεων η σταθερές  $\beta_a$  και  $\beta_c$  πρέπει να υπολογιστούν για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά.

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η τιμή των 26 mV για τον υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης στα μετρούμενα δοκίμια.

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί επίσης να συσχετιστεί κατευθείαν με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια βάρους (gr), μέσω υπολογισμών από τον νόμο του Faraday, με την παρακάτω σχέση :

$$m = \frac{M * I * t}{z * F}$$

όπου : **m** : η απώλεια βάρους του σπλισμού (gr),  
**M** : Ατομικό βάρους του μετάλλου (για τον σίδηρο είναι 56 gr)  
**I** : ρεύμα (Amp)  
**T** : χρόνος (sec)  
**Z** : ο αριθμός των χημικών ισοδύναμων που ανταλλάσσονται (2 για την δράση  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ )  
**F** : η σταθερά του Faraday ίση με 96500 (Cb/mol).

Επίσης είναι δυνατό να εκτιμηθεί η απώλεια μάζας με τον υπολογισμό της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης ( $i_{corr}=I_{corr}/A$  όπου A η επιφάνεια του υπό εξέταση χάλυβα που διαβρώνεται), εάν υποθέσουμε ότι η διάβρωση κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του χάλυβα. [38,39,42,43]

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην εργαστηριακή μονάδα «Ηλεκτροχημείας» του τομέα «Επιστήμης των Υλικών» της σχολής Χημικών Μηχανικών. Χρησιμοποιήθηκε ποντενσιοστατής/γαλβανοστάτης με τρία ηλεκτρόδια.

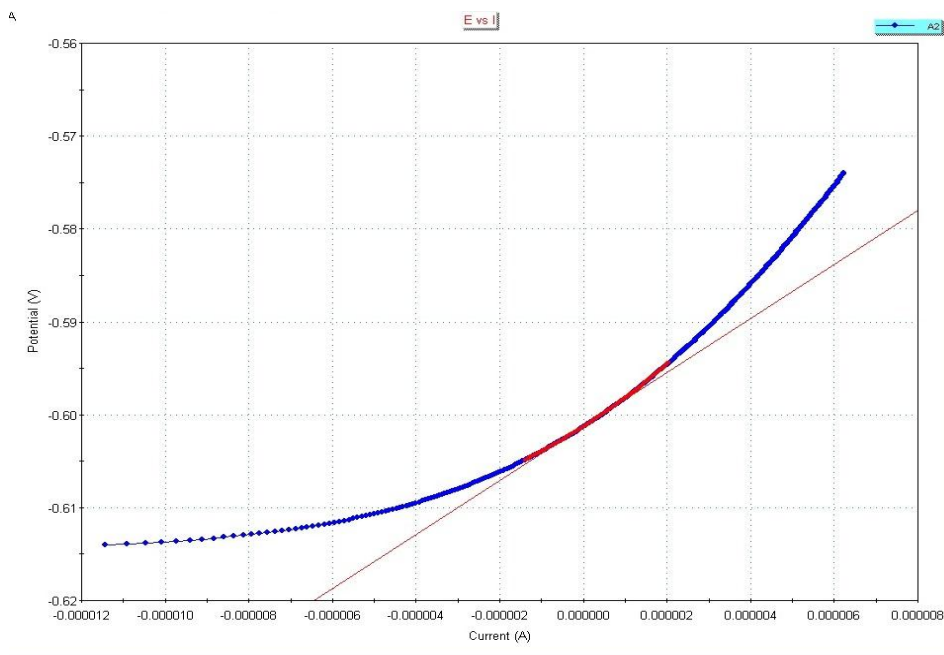
- ❖ Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) το οποίο ήταν ο υπό εξέταση σπλισμός.
- ❖ Το βοηθητικό (auxiliary electrode) που ήταν ράβδοι υαλώδους άνθρακα και ήταν σε επαφή με το δοκίμιο σκυροδέματος.
- ❖ Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) όπου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα KCl (SCE KCl).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε (ποντενσιοστάτης/γαλβανοστάτης) τύπου E.G & Model 263 ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή προκυμένου να γίνει η πεξεργασία των αποτελεσμάτων με το λογισμικό Soft Corr II της E.G & G.Princeton Research. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πρότυπο κελί ηλεκτρόλυσης υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας.

Το ηλεκτρόδιο Αναφοράς μετρά τη διαφορά του δυναμικού λόγω του εμφανιζόμενου ρεύματος. Οι τιμές του δυναμικού σάρωσης ( $E_{eq}$ ) κυμαίνονται από -25 mV έως +25mV.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η κατάσταση της διάβρωσης σε σχέση με την πυκνότητα του ρεύματος καθώς και ο αναμενόμενος χρόνος εμφάνισής της περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πυκνότητα Ρεύματος Πόλωσης - $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Χρόνος Εμφάνισης της Διάβρωσης	Βαθμός Διάβρωσης
Μικρότερο από 0,2	Δεν υπάρχει διάβρωση	Παθητική κατάσταση ή πολύ μικρή διάβρωση
0,2 έως 0,5	Είναι πιθανή η εμφάνιση σε 10 έως 15 χρόνια	Μικρή έως μέτρια
0,5 έως 1,0		Μέτρια έως υψηλή
Μεγαλύτερο από 1,0	Η διάβρωση αναμένεται σε 2 έως 10 χρόνια	Υψηλή
Μεγαλύτερο από 10	Η διάβρωση αναμένεται σε λιγότερο από 2 χρόνια	



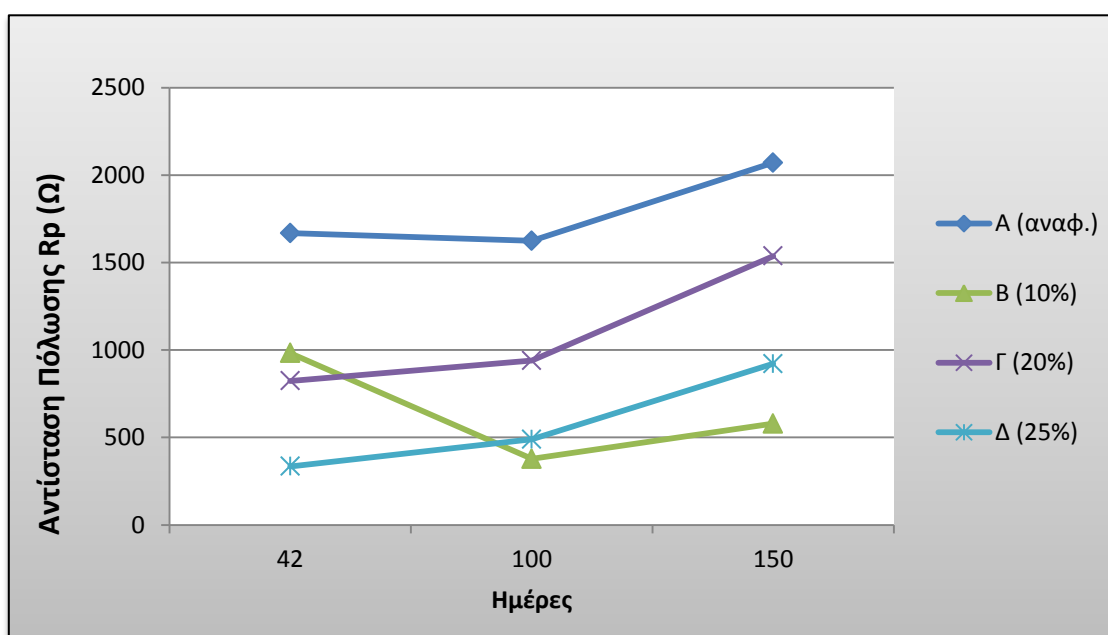
Εικόνα 18 - Τυπική καμπύλη πόλωσης όπου η κλίση αυτής σε μια περιοχή γύρω από το  $E_{corr}$  μας δείχνει την αντίσταση πόλωσης ( $R_p$ )

### 3.2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Αρχικά στον παρακάτω πίνακα και γράφημα παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης πόλωσης ( $R_p$ ) όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις με την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης που προαναφέραμε. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο των μετρήσεων των δειγμάτων που μετρούσαμε κάθε φορά.

ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΠΟΛΩΣΗΣ – $R_p$ ( $\Omega$ )			
Κατηγορία Δοκιμίων	Χρόνος σε Ημέρες		
	42	100	150
A (αναφ)	1668	1624	2071
B (10%)	983	378	579
Γ (20%)	823	940	1537
Δ (25%)	335	489	921

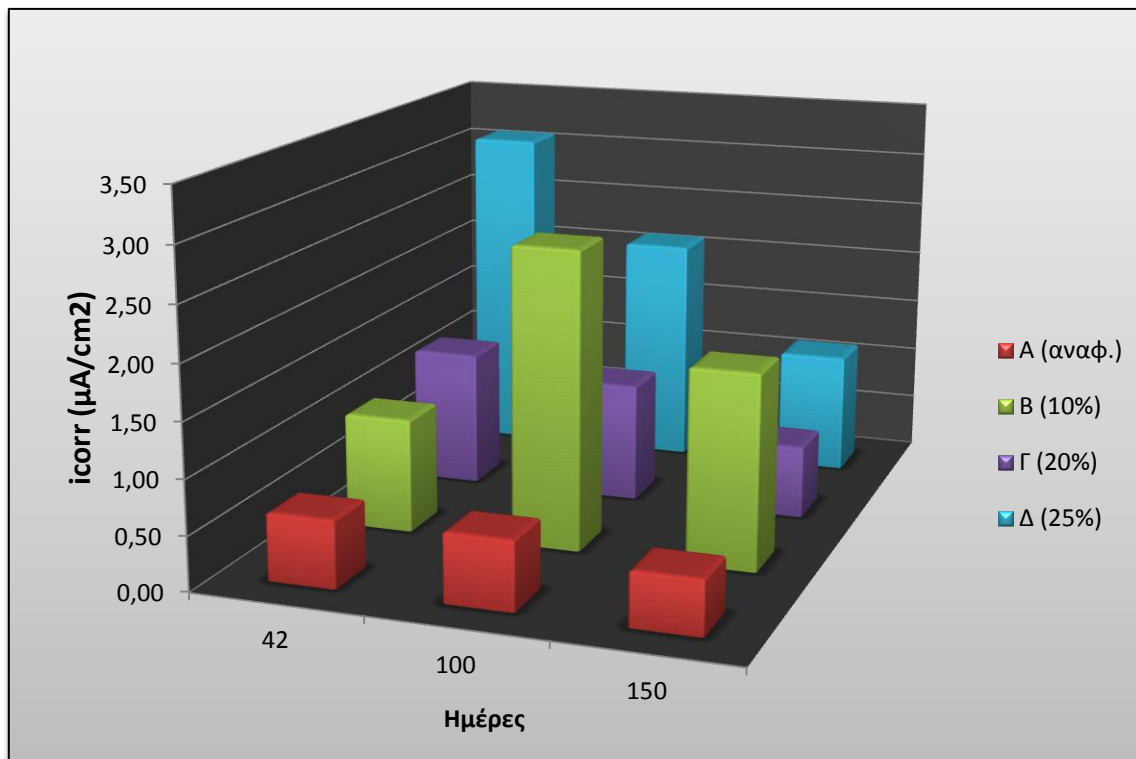
Πίνακας 8 - Μέσος όρος  $R_p$  για κάθε σειρά δοκιμίων



Διάγραμμα 6 - Μεταβολή  $R_p$  για κάθε σειρά δοκιμίων ως προς τον χρόνο

Όπως αναφέραμε η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση  $i = I_{corr}/A$  όπου  $I_{corr} = B/R_p$  με την σταθερά **B** (σταθερά Stern–Geary) ίση με **26mV** από βιβλιογραφικές αναφορές και **A** η επιφάνεια του χάλυβα που βρίσκεται σε κατάσταση διάβρωσης, και στην περίπτωση μας είναι  $25,12 \text{ cm}^2$  ( $A = 2\pi rL$  με ακτίνα  $r = 0,5 \text{ cm}$  και μήκος οπλισμού που βρίσκεται υπό διάβρωση στα δοκίμια  $L = 8 \text{ cm}$ .)

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )			
Κατηγορία Δοκιμίων	Χρόνος σε Ημέρες		
	42	100	150
<b>A (αναφ.)</b>	0,621	0,637	0,500
<b>B (10%)</b>	1,053	2,738	1,788
<b>Γ (20%)</b>	1,258	1,101	0,673
<b>Δ (25%)</b>	3,090	2,117	1,124



**Διάγραμμα 7 - Συγκριτικό Διάγραμμα Μεταβολής Πυκνότητας Ρεύματος Διάβρωσης με το χρόνο**



### 3.2.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα διαγράμματα που προηγήθηκαν παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης πόλωσης [ $R_p$  ( $\Omega$ )] και της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης [ $i_{corr}$  ( $\mu A/cm^2$ )] συναρτήση του χρόνου έκθεσής τους σε διάστημα 42, 100 και 150 ημερών. Οι τιμές αυτές είναι ο μέσος όρος των μετρήσεων των δοκιμίων κάθε σειράς που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την σειρά Α (αναφοράς) το ρεύμα διάβρωσης παραμένει σχεδόν σταθερό στο χρονικό διάστημα που μετρήθηκε. Οι τιμές αυτού κυμαίνονται από 0,63 έως 0,5  $\mu A/cm^2$ . Σύμφωνα με τα προηγούμενα ο χάλυβας οπλισμού βρίσκεται σε κατάσταση μικρής έως μέτριας διάβρωσης.

Τα δοκίμια της σειράς Β με 10% w/w σκωρία εμφανίζουν υψηλές τιμές ρεύματος διάβρωσης στις 42 και 100 ημέρες, 1,05 και 2,78  $\mu A/cm^2$  αντίστοιχα, τιμές που μαρτυρούν υψηλή διάβρωση. Στις 150 ημέρες το ρεύμα διάβρωσης μειώνεται στην τιμή των 1,7  $\mu A/cm^2$  το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει ένδειξη αύξησης της προστασίας του οπλισμού, όμως η τιμή δείχνει είναι στα όρια όπου αναμένεται υψηλή διάβρωση.

Η σειρά Γ με 20% w/w σκωρία δείχνει τιμές ρεύματος διάβρωσης μέχρι 1  $\mu A/cm^2$ , δηλαδή οπλισμό στην ενεργητική κατάσταση με μέτρια προς υψηλή διάβρωση. Η κατηγορία αυτή παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της αναφοράς (Α) και μπορούμε να πούμε ότι το πρόσθετο επιδρά θετικά στην τάση για αύξηση της προστασίας του οπλισμού.

Τέλος η σειρά Δ με 25% w/w σκωρία εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές του ρεύματος διάβρωσης που αν και με το χρόνο μειώνονται παραμένει στην περιοχή της υψηλής διάβρωσης ( $i_{corr} > 1 \mu A/cm^2$ ).

### 3.3 ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

---

#### 3.3.1 ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

---

Η μέτρηση της απώλειας μάζας του οπλισμού ανήκει στις καταστρεπτικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης.

Για την εκτίμηση της διάβρωσης του χάλυβα γίνονται μετρήσεις βάρους των οπλισμών πριν και μετά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Αφού σπάσουμε τα δοκίμια ζυγίζουμε τους οπλισμούς. Πριν, όμως ζυγιστούν, καθαρίζονται με HCl, ακετόνη και απιονισμένο νερό σύμφωνα με την ίδια διαδικασία που έγινε πριν αυτοί ενσωματωθούν στο σκυρόδεμα αλλά και μηχανικά με προσεκτική απόξυση και απομάκρυνση κομματιών σκυροδέματος που δεν αποκολλήθηκαν από αυτούς. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται ώστε να απομακρυνθούν τα οξείδια και γενικά τα προϊόντα διάβρωσης και να μετρήσουμε την καθαρή απώλεια μάζας.. Στην συνέχεια πραγματοποιείται ζύγιση των οπλισμών σε ζυγό με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (0,1 mgr).

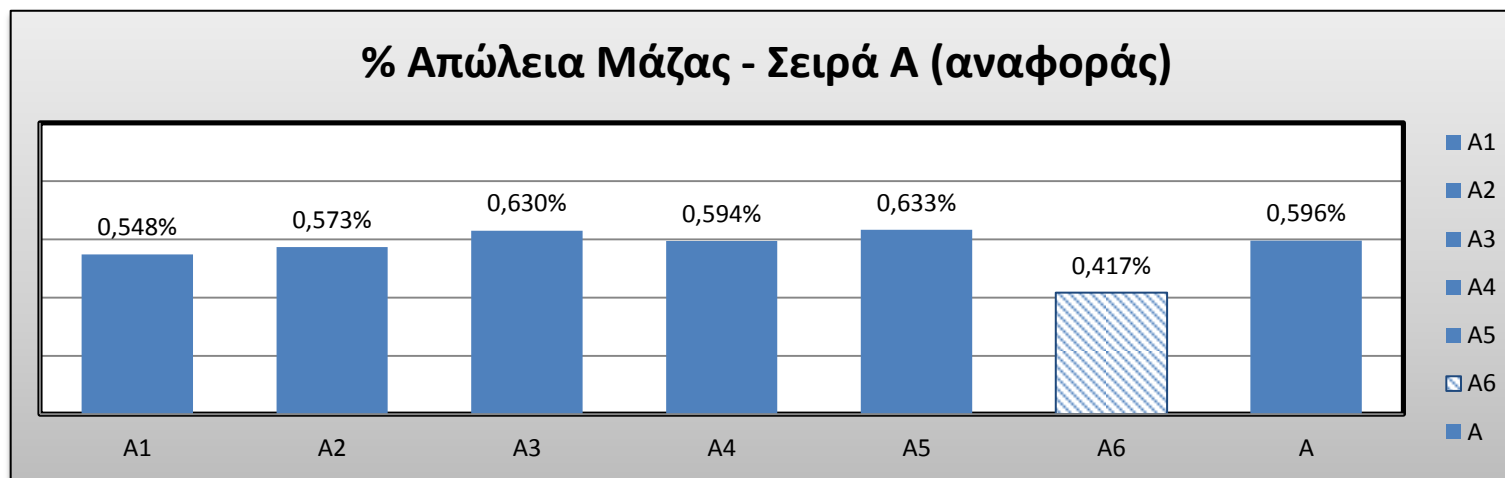
Το ποσοστό της επί της εκατό μεταβολής κατά βάρος των οπλισμών δίνεται από την σχέση :

$$\frac{\text{Μαρχική} - \text{Μτελική}}{\text{Μαρχική}} * 100\%$$

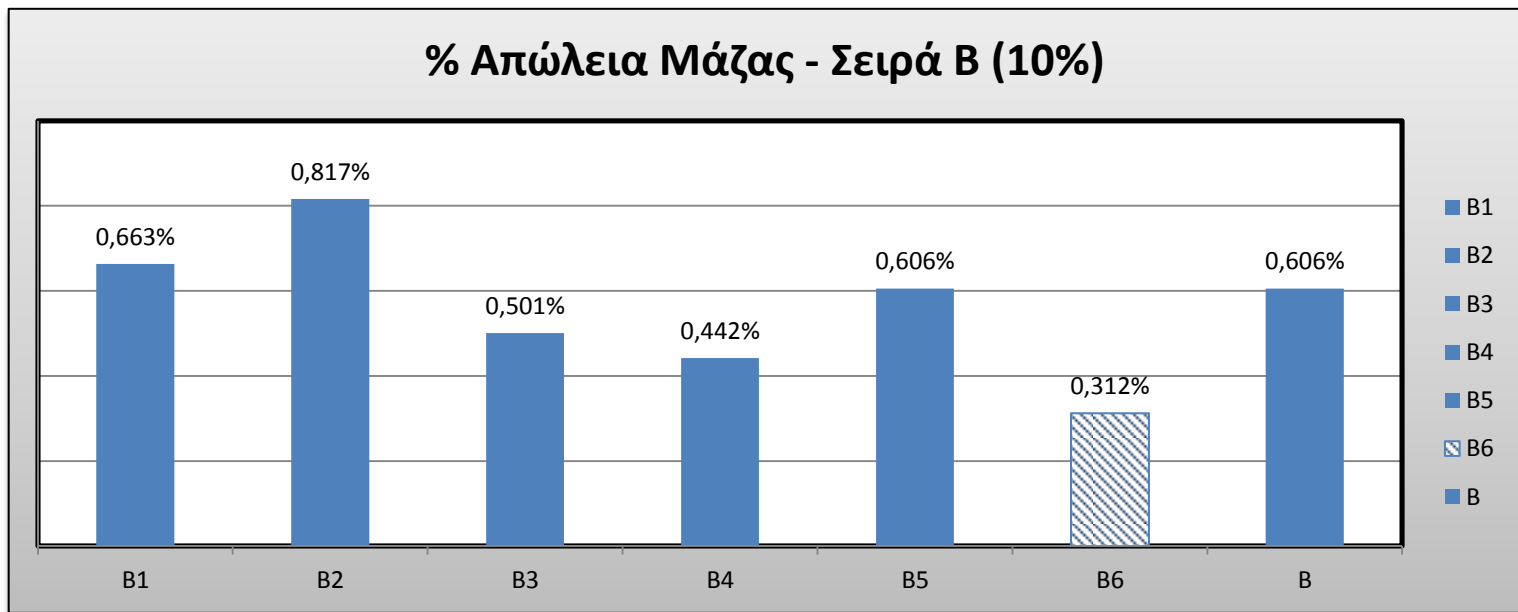
Όπου Μαρχική η αρχική μάζα του οπλισμού και Μτελική η μάζα αυτού μετά την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον.

### 3.3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

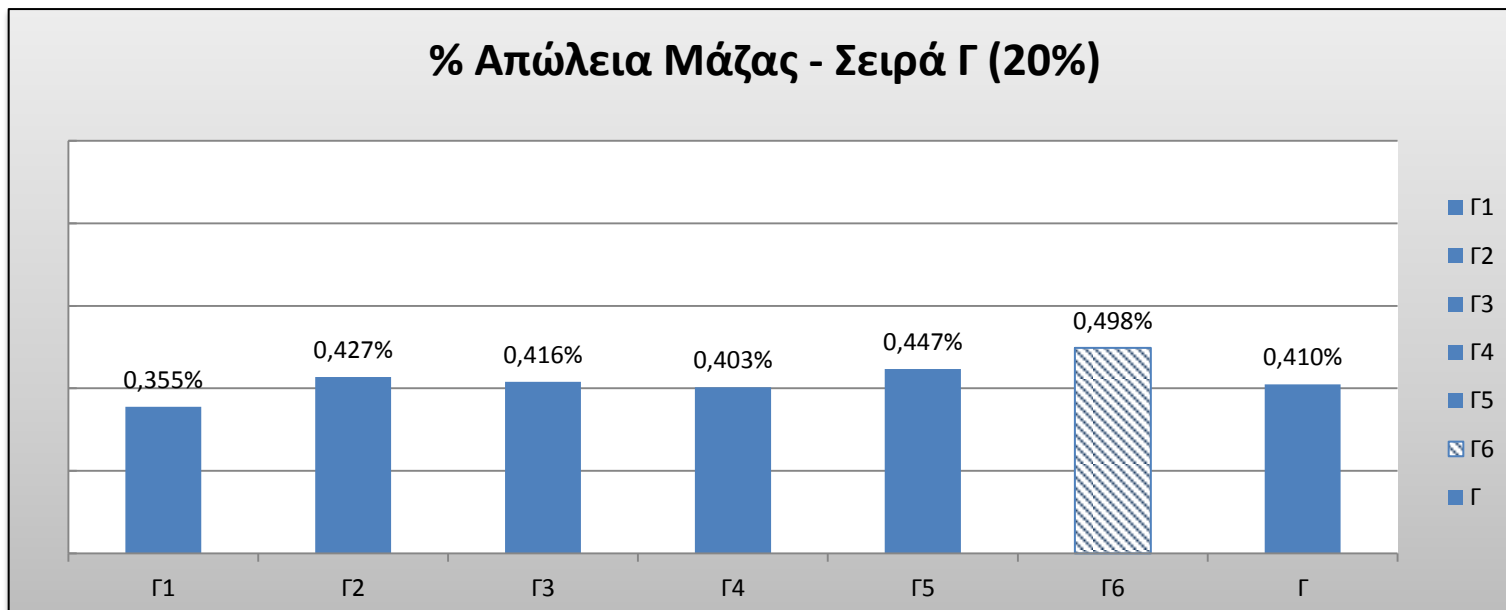
Παρουσιάζονται στα παρακάτω γράφηματα η ποσοστιαία απώλεια μάζας για κάθε δοκίμιο της Σειράς Α, Β, Γ και Δ καθώς και ο μέσος όρος αυτών για το χρονικό διάστημα των 22 εβδομάδων που παρέμειναν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Με διαφορετικό χρωματισμό παρουσιάζεται η διαφορά μάζας για τα δοκίμια που η μέτρησή τους πραγματοποιήθηκε σε διάστημα 11 εβδομάδων από την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον.



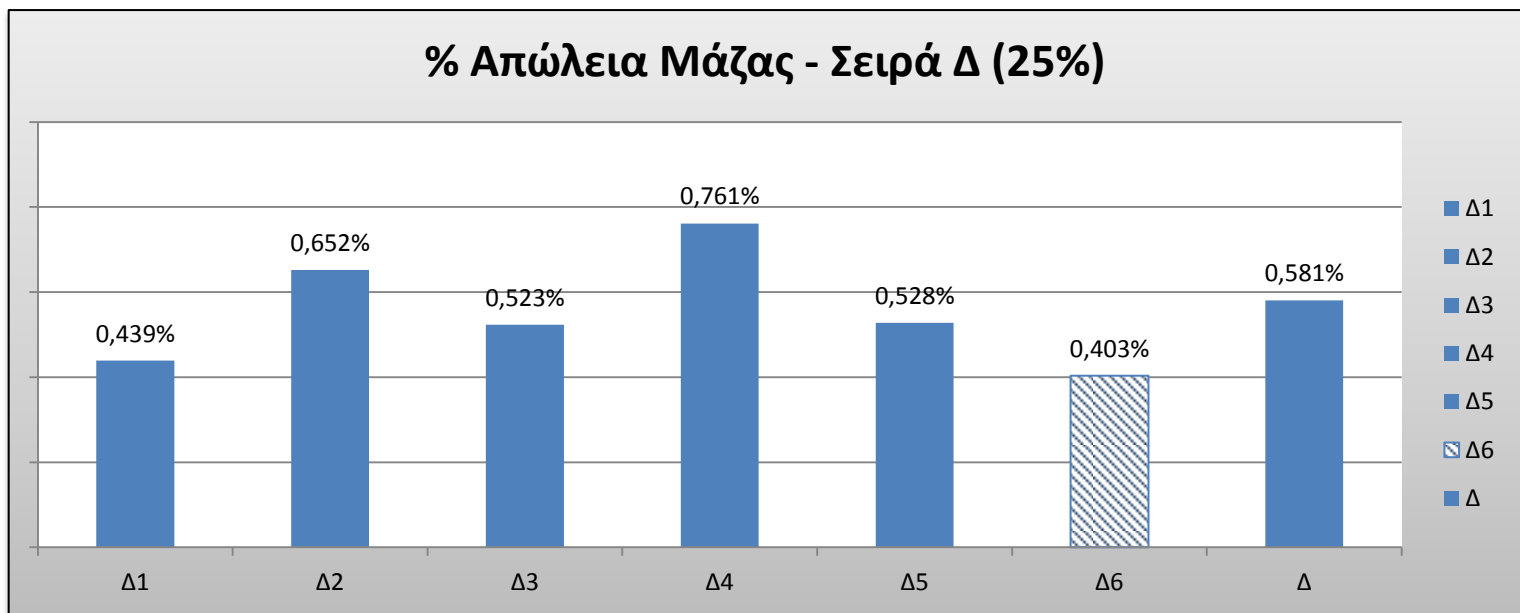
**Διάγραμμα 8 - % Απώλεια Μάζας Για κάθε Δοκίμιο της σειράς Α**



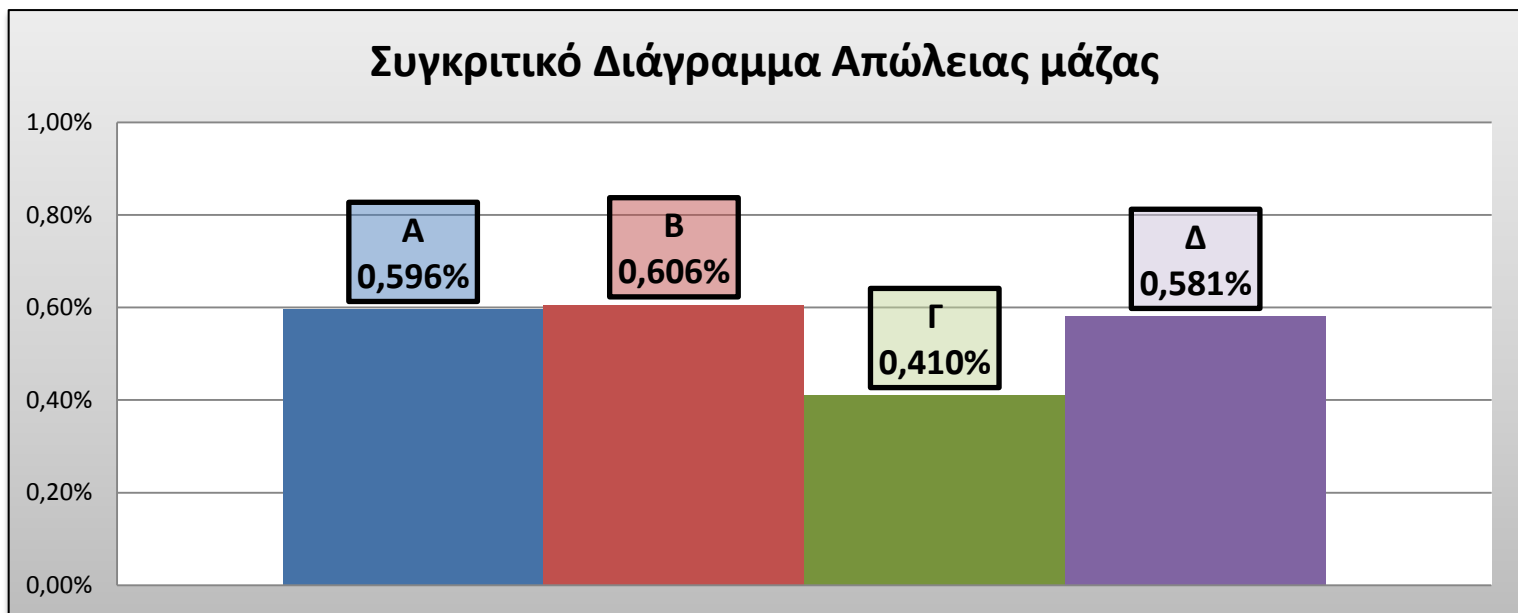
**Διάγραμμα 9 - % Απώλεια Μάζας για κάθε Δοκίμιο της σειράς Β**



**Διάγραμμα 10 - Απώλεια Μάζας για κάθε Δοκίμιο της σειράς Γ**



**Διάγραμμα 11 - Απώλεια Μάζας για κάθε Δοκίμιο της σειράς Δ**

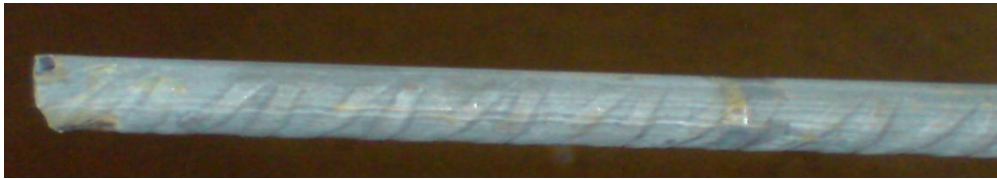


**Διάγραμμα 12- Συγκριτικό Διάγραμμα Μέσου Όρου Απώλειας Μάζας των Οπλισμών για κάθε Κατηγορία δοκιμίων μετά από χρόνο 5 Μηνών**

### 3.3.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από τις μετρήσεις της απώλειας μάζας των οπλισμών οι κατηγορίες Α, Β και Δ παρουσιάζουν σχεδόν ίδιο ποσοστό απώλειας μάζας(περίπου 0,6%) ενώ η σειρά Γ παρουσιάζει μειωμένο ποσοστό κατά 33% περίπου σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες.

Από τις παραπάνω μετρήσεις συμπεραίνουμε ότι τα δοκίμια με 20% σκωρία έχουν υποστεί μικρότερη διάβρωση τόσο σε σχέση με αυτά της αναφοράς (σειρά Α) όσο και με αυτά των κατηγοριών Β (10%) και Δ (25%). Όσο μικρότερη είναι η απώλεια μάζας, συμπεραίνουμε ότι τόσο λιγότερα οξείδια λόγω διάβρωσης του χάλυβα έχουν σχηματιστεί (τα οποία απομακρύναμε για τον προσδιορισμό αυτής της απώλειας). Οι παραπάνω μετρήσεις μας παρέχουν μια πρώτη ένδειξη ότι στη συγκεκριμένη ποσότητα το πρόσθετο ίσως έχει εκδηλώσει προστατευτική δράση στον οπλισμό και μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης του, σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες. Σε συνδιασμό και με την μείωση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης μπορούμε να διακρίνουμε ψεγάδια προστατευτικής δράσης του οπλισμού από το πρόσθετο.



Εικόνα 19 - Τοπική προσβολή του οπλισμού από προϊόντα διάβρωσης



#### 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα τελικά συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παραπάνω έρευνα είναι τα εξής :

Από τον οπτικό έλεγχο των δοκιμίων παρατηρείται τοπική βελλονοειδής διάβρωση (pitting corrosion) του χάλυβα λόγω διάχυσης των χλωριόντων του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο σκυρόδεμα με συνέπεια την καταστροφή του παθητικού φιλμ προστασίας του οπλισμού και την δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Στο οπλισμό παρατηρήθηκαν κατα τόπους προϊόντα διάβρωσης (σκουριά) όπως φαίνεται στην *εικόνα 19*.

Από την επεξεργασία και την μελέτη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και των μετρήσεων τις απώλειες μάζας διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη της σκωρίας μεταλλακτών (converter's slag) σε ποσοστό 10% 20% και 25% κατά βάρος γενικά δεν φαίνεται να προσέφερε σημαντική προστατευτική επίδραση στον οπλισμό του σκυροδέματος, σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων, με εξαίρεση την κατηγορία Γ (20% σκωρία) όπου τόσο από τις μετρήσεις του ρεύματος διάβρωσης όσο και από αυτές της απώλειας μάζας μπορούμε με επισφάλεια να διακρίνουμε μια αύξηση της προστασίας του οπλισμού σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες τσιμέντων (Β 10%, Δ 25%) και μια τάση για παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς (σειρά Α).

Η μη εκδήλωση προστασίας με την χρήση της σκωρίας πρέπει να οφείλεται στο γεγονός ότι τα οξείδια του σιδήρου και κυρίως το  $Fe_2O_3$  δεν συμμετείχε στις αντιδράσεις ενυδάτωσης, δηλαδή παρέμεινε σαν αδρανές συστατικό όπως παρατηρούμε και στα διαγράμματα XRD (βλέπε Παράρτημα). Επομένως από τα συστατικά της σκωρίας που αντέδρασαν ήταν μόνο το  $SiO_2$  το οποίο όμως ήταν σε μικρές ποσότητες (περίπου 10%). Έτσι λοιπόν προσθέτωντας την σκωρία και μειώνοντας το ποσοστό του τσιμέντου ουσιαστικά μειώνουμε τα συστατικά της συνθετικής γέλης (gel) που συγκρατείται αδρανή και δίνει τις αντοχές στο σκυρόδεμα, με αποτέλεσμα την αρνητική συμπεριφορά στην διάβρωση.

Εάν ενσωμάτωναμε το πρόσθετο στην διεργασία άλεσης της φαρίνας ώστε στην συνέχεια να εισαχθεί στην παραγωγική διαδικασία της έψησης μαζί με τις πρώτες ύλες θα μπορούσαμε πιθανώς να έχουμε ως αποτέλεσμα την αντίδραση των οξειδίων του σιδήρου της σκωρίας προς σχηματισμό φερριτικής φάσης ( $C_4AF$ ) στο κλίνκερ σε αυξημένο ποσοστό ώστε να προσδώσει μεγαλύτερη προστατευτικότητα απέναντι στο διαβρωτικό περιβάλλον χλωριόντων. Αυτό δεν μπορούσε να εξεταστεί στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας και θα πρέπει να αποτελέσει μελέτη μελλοντικής έρευνας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1]. Σιόβα Χ. Ελένη, «Ανθεκτικότητα Σκωριοσιμένων Τύπου SR». Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2005

### [2]. ΠΡΟΤΥΠΑ ΕΛΟΤ :

ΕΛΟΤ EN 197-1-2000 «Τσιμέντο-Μέρος 1:Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα

ΕΛΟΤ EN 197-2-2000 «Τσιμέντο-Μέρος 2:Αξιολόγηση συμμόρφωσης»

ΕΛΟΤ EN 10080-2005 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος-Συγκολλησιμοι χάλυβες-Μέρος 1:Γενικές απαιτήσεις»

ΕΛΟΤ 1421-2-2007 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος-Συγκολλησιμοι χάλυβες-Μέρος 2:Τεχνική κατηγορία B500A»

ΕΛΟΤ 1421-3-2007 «Χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος-Συγκολλησιμοι χάλυβες-Μέρος 3:Τεχνική κατηγορία B500C»

ΕΛΟΤ EN 12620-2002 «Αδρανή για Σκυρόδεμα»

[3]. Μπατής Γ. «Η Διάβρωση Των Μετάλλων», Σημειώσεις Του Μαθήματος 2.1 –Επιστή, Μη Και Τεχνική Των Δομικών Υλικών Και Αρχιτεκτονικών Επιφανειών, ΔΠΜΣ Προστασία Μνημείων, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004

[4]. N. Kouloumbi, G. Batis, P. Pantazopoulou, «Efficiency of Natural Greek Pozzolan in Chloride Induced Corrosion of Steel Reinforcement», Cement, Concrete and Aggregates, No 1, Vol. 17, 18-25, 1995.

[5]. Γεωργίου Χρήστος, «Ανθεκτικότητα Τσιμέντων Τύπου CEMII Με χρήση αποβλήτων κοιτάσματος σκωριών», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2009

[6]. Carolyn M.Hanson “Concrete: The advanced industrial materials of the 21<sup>st</sup> century”, Edward Demille Campell

[7]. Τσίμας Σ. και Τσιβίλης Σ. “Επιστήμη Και Τεχνολογία Τσιμέντου”, 4η Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2004

[8]. Τσακαλάκης Κώστας - Καθηγητής ΕΜΠ, Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδεματος, Σημειώσεις Μαθήματος, Αθήνα, Μάιος 2010

[9]. Θ. Τριανταφύλλου, Δομικά Υλικά, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Πάτρα 2002

[10.] «Ηφαιστος», Περιοδική Ενημερωτική Έκδοση Της Χαλυβουργικής Τεύχος 2ο, Απρίλιος 2007

[11]. Γιαννόπουλος Πλούταρχος Δρ. Πολ. Μηχανικός Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π., «Απαιτήσεις Για Τους Χάλυβες Οπλισμού Σκυροδεματος Κατα Τους Ευρωκωδικες 2 & 8» Εισήγηση Στην Ημερίδα Χάλυβες Οπλισμού Σκυροδέματος – Νέα Πρότυπα, ΤΕΕ Αθήνα, 23 Ιανουαρίου, 2008

[12]. Παναγιώτης Μαυροειδής, Μεταλλουργός Μηχανικός Ε.Μ.Π., Απαιτήσεις Των Νέων Προτύπων ΕΛΟΤ Για Τους Χάλυβες Οπλισμού Σκυροδέματος» Εισήγηση Στην Ημερίδα Χάλυβες Οπλισμού Σκυροδέματος – Νέα Πρότυπα, ΤΕΕ, Αθήνα, 23 Ιανουαρίου, 2008

- [13]. Γεωργία Αγναντιάρη Χημικός Μηχανικός, «Τα νέα Πρότυπα του ΕΛΟΤ για τους χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος (ΕΛΟΤ EN 10080, ΕΛΟΤ 1421-1, ΕΛΟΤ 1421-2 και ΕΛΟΤ 1421-3)» Εργαστήριο Μετάλλων ΚΕΔΕ Χάλυβες Οπλισμού Σκυροδέματος - Υλικό και Μόρφωση, ΤΕΕ, Αθήνα, 13 Ιουνίου 2006
- [14]. Δ.Κ Υφαντής, Υλικά – Διάβρωση και Προστασία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
- [15]. Ν. Κουλουμπή, Διάβρωση και Προστασία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
- [16]. Ιωσηφιδου Αθηνά «Προστασία Χαλυβων Σε Θαλασσιο Περιβαλλον Με Αντιδιαβρωτικο Επικαλυπτικο Που Περιεχει Πιγμεντο Αθηνά Απο Ανοξειδωτο Χαλυβα», Διπλωματική Εργασία 2009
- [17]. J. M. Hooks, P. Virmani, Mitigation of Corrosion in Concrete Bridges, Federal Highway Administration, McLean, VA
- [18]. Γεωργουλάκης Μάρκος, «Προστασία Χάλυβα από συμβατικά αντιδιαβρωτικά περιβάλλοντα σε τεχνητό θαλάσσιο περιβάλλον», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- [19]. Σ. Τσίμας, Δομικά Υλικά, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2001
- [20]. Rimel 12-CRC Q Corrosion of Reinforcement and Prestressing Tendons- A State of the art report, Materials and structures, Vol 9, Nr 51, 1976, p. 187-206
- [21]. Θ.Π Τάσιος, Κ. Αλιγαζάκη, Ανθεκτικότητα Οπλισμένου Σκυροδέματος, Αθήνα 1992
- [22]. F. Massazza, Concrete Resistance to Sea Water and Marine Environment, Il Cemento, Vol 1, 1985, p 3-26
- [23]. H. Temiz, M. M Kose, S. Koksai, Effects of portland composite and composite cements on durability of mortar and permeability of concrete, Construction and Building Materials 21, (2007), 1170-1176
- [24]. G. Batis, P. Pantazopoulou, A. Zagogiannis, « Properties of Oxygen Convertor Slag as Anticorrosive Pigment », Pigment and Resin Technology, Vol. 30, No 2, pp. 88-94, 2001
- [25]. S. F Daily, Understanding Corrosion and Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures, Corrpro Companies, Inc.
- [26]. I. Biczok, Concrete Corrosion, Concrete Protection, Akademi Kiado, Budapest 1972
- [27]. M. Fontana, N. Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw- Hill, 1967
- [28]. H. H Uhlig, Corrosion Handbook, John Willey& Sons, Inc, N. York, 1980
- [29]. Γ. Μπατής, Φθορά και Προστασία Των Υλικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1999
- [30]. Μ.Φαρδής «Ανθεκτικότητα του (οπλισμένου) σκυροδέματος σε διάρκεια, αφιέρωμα», Βιβλιογραφία 10<sup>ου</sup> φοιτητικού συνεδρίου 2004
- [31]. [www.cathodicprotection.com/pdf.lifejacket.pdf](http://www.cathodicprotection.com/pdf.lifejacket.pdf)
- [32]. Λήδα Γκίβαλου Μαρία Ελένη Μιτζήθρα «Διάβρωση Και Προστασία Οπλισμένου Σκυροδέματος»
- [33]. Νικόλαος Θ.Γιώργας, «Πολυμερή συστήματα μεταξύ δομής και ιδιοτήτων των», «5<sup>ο</sup> Συμπόσιο Χρωμάτων», 4-6 Μαΐου 1995
- [34]. J. Fischer, B. Isecke, B. Jonas, Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures, 9<sup>th</sup> European Congress on Corrosion, Proceedings Volume II, Netherlands 1989

- [35]. C.Ryden, B. Sederholm, G. Gamitz and L. Berthagen, Cathodic Corrosion Protection of the Steel Reinforcement in Concrete Piers of Holand Brige- Influence of Climatic Factors, 12<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congress, Espoo 1992
- [36]. W. D. Callister, Material Science and Engineering an Introduction, 5<sup>th</sup> edition John Wiley & Sons, Inc., 2000
- [37]. K. Ishii, H. Seki, T. Fekute, K. Ikawa, M. Abe, Influence of Environmental Factors on Galvanic Cathodic Protection of Steel in Concrete Structures, Proceedings of the International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, University of Sheffield, Sheffield 1994
- [38]. Dw Law, Jj Cairns, Heriot-Watt, Sg Millard, Jh Bunge «Evaluation Of Corrosion Loss Of Steel Reinforcing Bars In Concrete Using linear Polarisation Resistance Measurements»
- [39]. B. Elsener «Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law» Institute for Building Materials, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), ETH Hönggerberg, CH-8093 Zurich, Switzerland, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Cagliari, Italy, 2005
- [40]. «Μεταλλουργική Βιομηχανία, Παρακολούθηση Ρυπων, Προστασία Περιβαλλοντος, Ασφάλεια & Υγιεινή» Ημεριδα. Γρεβενά 30.06.2008
- [41]. “ASTM C876-91(1999) Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete.”
- [42]. Millard, Steve «Measuring the corrosion rate of reinforced concrete using linear polarisation resistance», Current Practice Sheet No. 213,Mar 2003
- [43]. Youping Liu, «Modeling the time-to-corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concreted structures», Blacksburg, Virginia, 1996
- [44]. Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας «Εναλλακτικές πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ»
- [44]. Ευθυμιος Δουρδουνής, « Αναπτυξη Μεθοδου Παραγωγης Προϊοντος Υψηλης Προστιθεμενης Αξιας, Αλουμινουχου Τσιμεντου, Απο Εγχωρια Παραγομενα Μεταλλουργικα Και Μεταλλευτικα Παραπροϊοντα Και Απορριμματα», Διδακτορικη Διατριβη, Πατρα, Φεβρουαριος 2003
- [45]. Θεοφανης Τζεβελεκος, «Αναπτυξη Μεθοδου Ανακυκλωσης Και Παραγωγης Νεων Υλικων Με Αναγωγικη Τηξη Κονεων Συστηματων Αντιρρυπανσης Βιομηχανιας Παραγωγης Σιδηρονικελιου», Διδακτορικη Διατριβη» , Πατρα Ιουλιος 2004
- [46]. Κουρνετας Δημητριος, « Διαβρωση Οπλισμενου Σκυροδεματος-Μετρα Επεμβασης», 16ο Φοιτητικό Συνέδριο: Επισκευές Κατασκευών, Πάτρα, Φεβρουάριος 2010
- [47]. Ha-Won Song , «Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review», Velu Saraswathy
- [48]. Th. Skoulikidis, A. Karageorgos, G. Batis., «Contribution to the Interpretation of the Formation of the Active Path in Stress Corrosion Cracking of the Aluminium Alloys, I. Indirect Evidence from Electrolytically Notched Specimens» British Corrosion Journal, No 3, Vol. 11, 143-148, 1976.
- [49]. Th. Skoulikidis, D. Marinakis, G. Batis. «X-Ray permeability of Corrosion products as a measure of the rate of Corrosion of rebars and on the Prediction of Concrete Cracking» ASTM-STP 906, 108-117, 1986.

- [50]. N. Kouloumbi, G. Batis, Ch. Malami. «The Anticorrosive Effect of Fly Ash, Slag and a Greek Pozzolan in Reinforced Concrete», *Cement and Concrete Composites*, 16, 253-260, 1994.
- [51]. Γ. Μπατής, Ε. Ρακαντά, Χ. Σπερέζη, Μ. Κουμαντάκης, Κ. Σίδερης “Προστασία του Οπλισμένου Σκυροδέματος με Οργανικές Επικαλύψεις”, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 2006
- [52]. 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.
- [53]. S. Tsivilis, E. Chaniotakis, G. Kakali, G. Batis, “Portland Limestone Cements: A Global Approach of their Production, Properties and Use”, *Cement and Concrete World*, Vol. 5, No 30, pp. 56-63, 2001.
- [54]. G. Batis, P. Pantazopoulou, A. Routoulas, «Corrosion Protection of Reinforcement by Inorganic Coating in the Presence of Alkanolamine-based Inhibitor” *Cement and Concrete Composites*, Vol 25, pp 371-377, 2003
- [55]. G. Batis, P. Pantazopoulou, S. Tsivilis, E. Badogiannis, “The Effect of Metakaolin on the Corrosion Behavior of Cement Mortars” *Cement and Concrete Composites*, Vol 27, pp 125-130, 2005.
- [56]. 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.
- [57]. G. Batis, E. Rakanta, « Corrosion of Steel Reinforcement due to Atmospheric Pollution », *Cement and Concrete Composites*, Vol 27, pp 269-275, 2005
- [58]. Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ «Χρήση Νέων Υλικών Για Την Αύξηση Της Ανθεκτικότητας Των Κατασκευών», Εισήγηση στην ημερίδα του ΤΕΕ «Ενίσχυση Κτιρίων Με Σύγχρονα Υλικά», 2007

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ