

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΧΡΙΣΤΙΝΑ Β. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΚΟΠΟΥΛΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΠΟΛΙΤΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Δ.Π.Θ, MSc

ΕΠΙΒΛΕΨΗ

Γ. ΜΠΑΤΗΣ

Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2023



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- Γ. Μπατής, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επιβλέπων
Α. Μοροπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Α. Καραντώνης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

- Γ. Μπατής, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επιβλέπων
Α. Μοροπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Α. Καραντώνης, Καθηγητής Ε.Μ.Π
Λ. Ζουμπουλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π
Κ. Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Ν. Τζαμτζής- Πιλάλης, Καθηγητής Ε.Μ.Π
Σ. Τσιβιλής, Καθηγητής Ε.Μ.Π



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Στον μπαμπά μου ∞



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα III Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π με επιβλέποντα τον Ομότιμο καθηγητή κ. Γεώργιο Μπατή. Οι πειραματικές μετρήσεις που περιγράφονται στην εργασία πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ηλεκτροχημείας και εργαστήριο ελέγχου ποιότητας και διεργασιών προϊόντων του Τομέα III, ενώ οι μετρήσεις της Ποροσιμετρίας και της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγιναν στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ).

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση της επίδρασης προσθέτων νανοτεχνολογίας στην ανθεκτικότητα του οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος όταν αυτό εκτίθεται σε εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον. Το περιεχόμενο της εργασίας αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

Θεωρητικό μέρος: στο οποίο περιγράφονται αναλυτικά τα δομικά συστατικά σύνθεσης των τσιμεντοκονιαμάτων, τα είδη της διάβρωσης του οπλισμού, οι παράγοντες που επιδρούν στην διάβρωσή του καθώς και οι μέθοδοι προστασίας του. Επιπλέον, αναλύθηκε η έννοια της ανθεκτικότητας της κατασκευής και έγινε μια συνολική ανασκόπηση των προϊόντων νανοτεχνολογίας με έμφαση στα τεχνικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα ως καινοτόμα υλικά που θα μπορούσαν να ενταχθούν στον κατασκευαστικό κλάδο.

Πειραματικό μέρος: παρουσιάστηκαν τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι μέθοδοι εκτίμησης της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων τσιμεντοκονιαμάτων, οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, και στο τέλος, παρουσιάστηκε η συζήτηση των αποτελεσμάτων για κάθε στάδιο εξέτασης του αντικειμένου της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Συμπεράσματα- συζήτηση: όπου αναλύονται τα αποτελέσματα του πειραματικού μέρους της διδακτορικής διατριβής, γίνεται η συνολική αποτίμηση τους, και η εξαγωγή των αντίστοιχων συμπερασμάτων.

Προτάσεις συνέχισης της έρευνας: όπου παρουσιάζονται οι προτάσεις συνέχισης της έρευνας σχετικά με την προσθήκη προϊόντων νανοτεχνολογίας αποσκοπώντας στη δημιουργία ανθεκτικότερων κατασκευών.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Η εκπόνηση και η προετοιμασία της παρούσας διατριβής, δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την πολύτιμη συνεισφορά, επιμονή και συνεργασία των παρακάτω αξιόλογων ανθρώπων και συναδέλφων:

Του επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεωργίου Μπατή, Ομότιμου Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για την εμπιστοσύνη με την οποία εξ' αρχής αντιμετώπισε την ανάθεση και την εξέλιξη της εργασίας, καθώς και για την επιστημονική υποστήριξή του η οποία αποτέλεσε προϋπόθεση για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και πολύ θερμώς τον κ. Αντώνη Καραντώνη, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π του Τομέα III Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, για την συνεχή ενθάρρυνση, επιστημονική και κυρίως ψυχολογική υποστήριξή του καθ' όλη την διάρκεια της διατριβής, καθώς και για την άριστη και άρτια επιστημονική προσέγγιση του θέματος της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή τους και την συνεχή ψυχολογική υποστήριξη τους ώστε να μπορέσω να συνεχίσω και τέλος να ολοκληρώσω την συγγραφή της εργασίας.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η πειραματική μελέτη και διερεύνηση της ανθεκτικότητας δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος στα οποία προστέθηκαν νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου. Συγκεκριμένα, έγινε συνολική ανασκόπηση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος, και αναπτύχθηκαν αναλυτικά οι πρώτες ύλες, τα είδη, οι ιδιότητες, οι παράγοντες που τα επηρεάζουν και οι τρόποι παρασκευής τους. Επίσης, παρουσιάστηκε η έννοια της ανθεκτικότητας των δομικών στοιχείων από τσιμεντοκονίαμα και αναλύθηκαν οι παράγοντες που επιδρούν σε αυτήν.

Στην συνέχεια αναλύθηκαν οι παράγοντες που συντελούν στην διάβρωση του οπλισμού και παρουσιάστηκαν αναλυτικά τα είδη της διάβρωσης και οι μέθοδοι προστασίας του οπλισμού έναντι αυτής.

Τα υλικά νανοτεχνολογίας, νανοϊνες και νανοσωλήνες άνθρακα προστέθηκαν σε δοκίμια τσιμεντοκονιάματος με εγκιβωτισμένο σιδηρό οπλισμό. Συγκεκριμένα, εκτός από τα δοκίμια αναφοράς (Κατηγορία I) εξετάστηκαν άλλες δύο (2) κατηγορίες δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος στα οποία προστέθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (Κατηγορία II) σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου και νανοϊνες άνθρακα (Κατηγορία III) σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου. Η επίδραση των ανωτέρω πρόσθετων υλικών νανοτεχνολογίας στην ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων εκτιμήθηκε με τις ακόλουθες μεθόδους:

- Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης στον οπλισμό συναρτήσει του χρόνου
- Μέτρηση του ρεύματος διάβρωσης στον οπλισμό συναρτήσει του χρόνου
- Μέτρηση απώλειας μάζας του οπλισμού λόγω διάβρωσης, μέσω της ηλεκτροχημικής και βαρυμετρικής μεθόδου.
- Μέτρηση της περιεκτικότητας των ολικών χλωριόντων στο τσιμεντοκονίαμα
- Έλεγχος της ποιότητας της δομής των δειγμάτων τσιμεντοκονιάματος μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), και αντίστοιχα ποσοτική ανάλυση μέσω του μικροσκοπίου.
- Έλεγχος της μικροδομής των δειγμάτων τσιμεντοκονιάματος μέσω της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (XRD)



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι η προσθήκη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα, σε ποσοστό όπως εμφανίζεται στην παρούσα εργασία, αυξάνει την ανθεκτικότητα των εξεταζόμενων δοκιμών τσιμεντοκονιάματος. Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τα δοκίμια αναφοράς αλλά και από τα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

ABSTRACT

The general objective of the present study is to contribute to the construction industry through the improvement of building materials and related cement structures.

Moreover, the purpose of the study is to deploy nanomodified materials and further examine their effect on durability and on the corrosion impact in mortar specimens armed with reinforcing steel rebars.

In particular, three (3) sets of reinforced mortar specimens with additives of 0,1% wt of carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) have been exposed to a solution of 3,5 % NaCl, for a long period and further examined for their impact on corrosion performance.

The durability of these additives was investigated through electrochemical methods as well as through scanning methods.

During the present study several measurements such as potential measurements, linear polarization (LPR) measurements, mercury porosimetry (MIP) measurements, mass loss and total chloride content measurements are applied, while among scanning methods X-ray powder diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyze the microstructure of the tested mortar specimens.

From the tested results it is found that the addition of CNTs/ CNFs provides a higher protection against corrosion, whereas the pore structure of cement mortars with CNTs/CNFs significantly reduce the mass loss rate and the relative permeability.

Therefore, incorporating evidence from other reviews, this study provides a consolidated assess of the impact of the nano modified materials, and further demonstrates that the effect of cement mortars with the addition of CNFs is to improve the durability of the mortar specimens compared to the mortars with no additives or even with CNTs additives.

Keywords: cement mortar, nanomodified materials, CNTs, CNFs, LPR, MIT, SEM, XRD, total chloride content, durability, corrosion



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΥΛΙΚΑ	1
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	1
1.2 ΤΣΙΜΕΝΤΟ	2
1.2.1. ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	3
1.2.2. ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	4
1.2.3. ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND	6
1.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	8
1.4 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ	12
1.4.1 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	13
1.4.1.1. ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ-ΝΕΡΟΥ (N/T)	13
1.4.1.2. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ	14
1.4.1.3. ΠΟΡΩΔΕΣ	14
1.4.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	16
1.4.2.1 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ	16
1.4.2.2 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	17
1.4.2.3 ΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ	17
1.5 ΝΕΡΟ ΑΝΑΜΙΞΗΣ	18
1.5.1 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΙΚΟ ΝΕΡΟ	20
1.5.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	20
1.5.3 ΤΡΙΧΟΕΙΔΕΣ ΝΕΡΟ	20
1.5.4 ΧΗΜΙΚΑ ΕΝΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	20
1.5.5 ΥΓΡΑΣΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	21
1.6 ΑΔΡΑΝΗ	22
1.7 ΟΠΛΙΣΜΟΣ	23
1.7.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΟΠΛΙΣΜΟΥ	23
1.7.2 ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΣ ΟΠΛΙΣΜΟΣ	26
1.8 ΣΥΝΘΕΤΑ, ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	28
1.8.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΕΙΔΗ ΥΛΙΚΑ	28
1.8.2 ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ	29



1.8.3	ΠΡΟΣΘΕΤΑ	30
2.	ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ	32
2.1	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ	33
2.2	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΚΘΕΣΗΣ	33
2.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	34
2.3.1.	ΕΡΠΥΣΜΟΣ	34
2.3.2.	ΚΟΠΩΣΗ	35
2.3.3.	ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	36
2.3.4.	Η ΦΘΟΡΑ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	36
2.3.5.	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ	38
3.	ΔΙΑΒΡΩΣΗ	40
3.1	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ	41
3.2	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ	42
3.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	45
3.4	ΑΙΤΙΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	46
3.4.1.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	46
3.4.1.1	ΠΗΓΕΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	47
3.4.1.2	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	48
3.4.1.3	Η ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ	49
3.4.1.3.1	Πορώδες	49
3.4.1.3.2	Λόγος Νερού/ Τσιμέντου (N/T)	49
3.4.1.3.3	Ηλικία Τσιμεντοκονιάματος	50
3.4.1.3.4	Τύπος Τσιμέντου	50
3.4.1.3.5	Αδρανή	50
3.4.1.3.6	Αντοχή τσιμεντόπαστας	50
3.4.1.4	ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ	51
3.4.1.5	ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΣΚΛΗΡΥΜΕΝΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ	51
3.4.2	ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ	52
3.4.2.1	Η Υγρασία της Τσιμεντόπαστας	54
3.4.2.2	Η Σύσταση του Τσιμέντου και της Τσιμεντόπαστας	55
3.4.2.3	Η Ωρίμανσης της Τσιμεντόπαστας	55
3.4.3.	ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	56
3.4.4.	ΚΥΚΛΟΣ ΨΥΞΗΣ/ΑΠΟΨΥΞΗΣ	57



3.4.5.	ΘΕΪΪΚΑ ΙΟΝΤΑ	58
3.5	ΡΩΓΜΕΣ.....	58
3.6	ΑΛΚΑΛΟΠΥΡΙΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.....	59
3.7	ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΚΘΕΣΗΣ.....	60
3.7.1.	ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΌ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΜΗ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	63
3.7.2.	ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΌ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	64
3.7.3.	ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΌ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΑΝΤΙΠΑΓΩΤΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	64
3.7.4.	ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΌ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	64
3.7.5.	ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΌ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ.....	65
3.7.6.	ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΗ ΣΕ ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ.....	65
3.7.7.	ΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	66
4.	ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ	67
4.1	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΩΡΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ	68
4.1.1	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ/ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	68
4.1.2	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	69
4.2	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ.....	70
4.2.1	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΡΕΥΣΤΟΥ.....	71
4.2.2	ΣΠΗΛΛΑΙΩΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	71
4.2.3	ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ/ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	72
4.2.4	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ	73
4.2.5	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΟΠΩΣΗΣ.....	74
4.2.6	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΧΑΡΑΓΗΣ	75
4.2.7	ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	75
4.3	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	76
4.3.1	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΒΕΛΟΝΙΣΜΩΝ.....	76
4.3.2	ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	78
4.3.3	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ	78
4.4	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ Η ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ).....	79
5.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	80
5.1.	ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	80



5.1.1	ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΙ ΡΑΒΔΟΙ.....	81
5.1.2	ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ.....	82
5.1.3	ΡΑΒΔΟΙ ΜΕ ΕΠΟΞΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	83
5.1.4	ΡΑΒΔΟΙ ΑΠΟ ΙΝΟΠΛΙΣΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	84
5.1.5	ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΕΣ ΡΑΒΔΟΙ.....	84
5.2.	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	85
5.2.1	ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ.....	85
5.2.2	ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	86
5.3.	ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΚΘΕΣΗΣ.....	87
5.4.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ.....	88
5.4.1.	ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ.....	88
5.4.2.	ΕΠΑΝΑΛΚΑΛΟΠΪΙΣΗ.....	89
5.4.3.	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	89
5.4.4.	ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	90
5.4.5.	ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ.....	91
5.4.6.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΞΑΓΩΓΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ.....	91
5.4.7.	ΡΗΤΙΝΕΣ.....	92
5.5.	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΙΑΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ.....	92
5.5.1.	ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ.....	92
5.5.2.	ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΡΑΒΔΩΝ ΟΠΛΙΣΜΟΥ.....	93
5.5.3.	ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΗ.....	93
5.5.4.	ΣΤΕΓΑΝΩΣΗ ΑΡΜΩΝ.....	93
5.5.5.	ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	94
5.5.6.	ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	94
6.	ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	95
6.1.	ΟΙ ΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	96
6.1.1.	ΔΙΑΜΑΝΤΙ.....	97
6.1.2.	ΓΡΑΦΙΤΗΣ.....	98
6.1.3.	ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	99
6.1.4.	ΦΟΥΛΕΡΙΝΕΣ.....	99
6.1.5.	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	100
6.1.6.	ΝΑΝΟΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	101
6.1.7.	ΥΑΛΩΔΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	102



6.1.8.	ΝΑΝΟΑΦΡΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	102
6.2.	ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	103
6.3.	ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	104
6.3.1.	ΜΟΝΟΦΛΟΪΚΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (SWCNTS)	105
6.3.2.	ΠΟΛΥΦΛΟΪΚΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (MWCNTS)	106
6.4.	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	106
6.4.1.	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	106
6.4.2.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	106
6.4.3.	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	107
6.4.4.	ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	107
6.5.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	107
6.5.1.	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΩΝ	107
6.5.2.	ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ	108
6.5.3.	ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΜΕΣΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	108
6.5.4.	ΙΑΤΡΙΚΗ.....	109
6.6.	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	109
6.6.1.	ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΞΟΥ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ.....	110
6.6.2.	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ ΜΕ LASER.....	110
6.6.3.	ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	111
B.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	112
7.	ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	113
8.	ΥΛΙΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	114
8.1.	ΤΣΙΜΕΝΤΟ	114
8.2.	ΑΔΡΑΝΗ	115
8.3.	ΝΕΡΟ.....	116
8.4.	ΟΠΛΙΣΜΟΣ	116
8.5.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	117
9.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	120
9.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	121
9.2.	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ	121
9.3.	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	122
9.4.	ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	122
10.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	124



10.1.	ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	125
10.2.	ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ- ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ (Linear Polarization Technique).....	128
10.3.	ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIT).....	132
10.4.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	137
10.5.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	140
10.6.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ.....	146
10.7.	ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ.....	149
10.7.1.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	150
10.7.2.	ΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	151
11.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	152
11.1.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (E_{corr}).....	153
11.1.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	153
11.1.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	155
11.1.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	156
11.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (I_{corr}).....	160
11.2.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	161
11.2.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	163
11.2.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	164
11.3.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	168
11.3.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	168
11.3.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	169
11.3.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	170
11.4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIT).....	174
11.4.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	175
11.4.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	177
11.4.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	179
11.5.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	185
11.5.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	186
11.5.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	192
11.5.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	198
11.6.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	203
11.6.1.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I.....	203



11.6.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II.....	204
11.6.3.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III.....	205
11.7.	ΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ	208
11.8.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ	210
11.8.1.	ΣΚΕΥΗ- ΟΡΓΑΝΑ.....	210
11.8.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	210
11.8.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	211
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	213
	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	220
	ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΕΧΙΣΗΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	221
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	222
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ.....	222
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ	222
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ (ΜΙΤ)	222
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	222
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	223

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1:	Τύποι Τσιμέντου σύμφωνα με το Πρότυπο EN 197-1 (7).....	2
Πίνακας 2:	Αναλυτικός Πίνακας τύπων Τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο CEN (10).....	4
Πίνακας 3:	Βασικά συστατικά του Κλίνκερ τσιμέντου Portland.....	7
Πίνακας 4:	Σύνθεση- πρώτες ύλες τσιμέντου Portland	8
Πίνακας 5:	Βασικά συστατικά ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας (11).....	11
Πίνακας 6:	Μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα χλωριόντων στην τσιμεντόπαστα (19)	14
Πίνακας 7:	Κατηγορία Αντοχών σε θλίψη (MPa) (6).....	17
Πίνακας 8:	Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων-παρασκευή τσιμεντοκονιάματος (23)	19
Πίνακας 9:	Κατηγορίες Χάλυβα και ιδιότητες κατά ΕΛΟΤ (29)	25
Πίνακας 10:	Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές -χημική σύσταση σιδηρού οπλισμού κατά ΕΛΟΤ (29)	27
Πίνακας 11:	Είδη προσθέτων τσιμεντοκονιαμάτων (37)	30
Πίνακας 12:	Κατηγορίες Έκθεσης ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Χωρίς κίνδυνο διάβρωσης/ Ενανθράκωση) (38).	61
Πίνακας 13:	Κατηγορίες Έκθεσης/ περιβαλλοντικές συνθήκες (Διάβρωση από χλωριούχα) (38).	61
Πίνακας 14:	Κατηγορίες Έκθεσης /περιβαλλοντικές συνθήκες (Ψύξη/ απόψυξη/Χημική Προσβολή) (38)	62
Πίνακας 15:	Όρια περιεκτικότητας χλωριόντων σε νέες κατασκευές (78)	93



Πίνακας 16: Χημική Σύσταση Τσιμέντου Portland CEM I	114
Πίνακας 17: Κοκκομετρική Διαβάθμιση Άμμου	115
Πίνακας 18: Χημική Σύσταση Άμμου	115
Πίνακας 19: Χημική Σύσταση του σιδηροπλισμού B500C	116
Πίνακας 20: Μηχανικά χαρακτηριστικά του οπλισμού B500C	117
Πίνακας 21: Χαρακτηριστικά Νανοσωλήνων και Νανοϊνών άνθρακα (164)	118
Πίνακας 22: Ποσότητα και αριθμός Νανοσωλήνων και Νανοϊνών άνθρακα (164)	118
Πίνακας 23: Συσχέτιση τιμών δυναμικού του σιδηρού οπλισμού και της κατάστασης του οπλισμού σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προτύπου ASTM C 876-87 (171)	127
Πίνακας 24 : Χαρακτηριστικές ιδιότητες της μεθόδου Ποροσιμετρίας Υδραργύρου (177)	134
Πίνακας 25: Συνθήκες έκθεσης εξεταζόμενων δοκιμών.....	152
Πίνακας 26: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία I.....	153
Πίνακας 27: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία II.....	155
Πίνακας 28: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV (Κατηγορία III).....	157
Πίνακας 29: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV (Κατηγορίες I, II , III)	158
Πίνακας 30: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε μ A- Κατηγορία I	161
Πίνακας 31: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε μ A- Κατηγορία II	163
Πίνακας 32: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε μ A- Κατηγορία III	165
Πίνακας 33: Μέσοι Όροι του Ρεύματος Διάβρωσης σε μ A- Κατηγορίες I, II, III.....	166
Πίνακας 34: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία I	169
Πίνακας 35: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία II	170
Πίνακας 36: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία III	171
Πίνακας 37: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) – Κατηγορίες I, II, III	172
Πίνακας 38: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III.....	173
Πίνακας 39: Χαρακτηριστικές τιμές των εξεταζόμενων μεγεθών μέσω της Ποροσιμετρίας ...	183
Πίνακας 40: Βαρυμετρική απώλεια μάζας (gr) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III.....	208
Πίνακας 41: Απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III	209
Πίνακας 42:Περιεκτικότητα Χλωριόντων – Εξεταζόμενα Δείγματα Κατηγορίας I, II, III	211
Πίνακας 43: Βαρυμετρική απώλεια μάζας (gr) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III.....	217
Πίνακας 44: Απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III	217
Πίνακας 45:Περιεκτικότητα Χλωριόντων – Εξεταζόμενα Δείγματα Κατηγορίας I, II, III	219

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Ενδεικτική εικόνα Κλίνκερ (1).....	4
Εικόνα 2: Σχηματισμός Κλίνκερ τσιμέντου Portland (11).....	7
Εικόνα 3: Ενυδατωμένη Τσιμεντόπαστα C-S-H (1)	11
Εικόνα 4: Κατηγορίες νερού που εμπεριέχεται στην τσιμεντόπαστα (1)	21
Εικόνα 5: Ετήσιο Κόστος αποκατάστασης βλαβών λόγω διάβρωσης /τεχνολογικό τομέα (52)	41
Εικόνα 6:Μηχανισμός της διάβρωσης του χάλυβα στο τσιμεντοκονίαμα (56)	43
Εικόνα 7: Ηλεκτροχημική διεργασία διάβρωσης (57).	44
Εικόνα 8: Η ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας (73)	53



Εικόνα 9:Μηχανισμός αποπαθητικοποίησης της περιβάλλουσας τσιμεντόπαστας (80).....	67
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της ομοιόμορφης ή γενικής διάβρωσης (47)	68
Εικόνα 11: Ηλεκτροχημική διάβρωση του σιδηρού σπλισμού (82)	69
Εικόνα 12:Σχηματική αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης (84)	70
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης εκτριβής (22), (75)	71
Εικόνα 14: Φωτογραφία Σηπλαιώδους Μηχανικής διάβρωσης (87)	72
Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση Γαλβανικής/Διμεταλλικής Μηχανικής διάβρωσης (47)	73
Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση της διάβρωσης κόπωσης (47)	74
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση διάβρωσης σε σχισμές (84).....	75
Εικόνα 18: Περικρυσταλλική διάβρωση δείγματος (91).....	76
Εικόνα 19: Διάβρωση από βελονισμούς (92)	78
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση της θερμογαλβανικής διάβρωσης (47).....	78
Εικόνα 21: Καθοδική προστασία μέσω εξωτερικού ρεύματος και θυσιαζόμενων ανόδων (47)	86
Εικόνα 22 :Σχηματική Δομή Διαμαντιού (121)	98
Εικόνα 23 : Πλευρική απεικόνιση των επιπέδων του εξαγωγικού γραφίτη (122)	98
Εικόνα 24 : Δομή Άμορφου Άνθρακα (122)	99
Εικόνα 25 : Τυπική Δομή Φουλερίνας (126)	100
Εικόνα 26 : Νανοϊνες Άνθρακα (132)	102
Εικόνα 27 : Μονοφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (139).....	104
Εικόνα 28 : Πολυφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (140)	104
Εικόνα 29 : Μονοφλοϊκοί -Πολυφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (141)	104
Εικόνα 30 : Γραφικό φύλλο /διάνυσμα R και μοναδιαία διανύσματα a1 και a2 (142)	105
Εικόνα 31: Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (165).....	119
Εικόνα 32: Αναδίπλωση φύλλου γραφίτη για την δημιουργία νανοσωλήνα άνθρακα (166) .	119
Εικόνα 33: νανοϊνες άνθρακα φωτογραφία μικροσκοπίου (167)	119
Εικόνα 34: Χαρακτηριστική Τομή κυλινδρικού δοκιμίου εξέτασης	120
Εικόνα 35:Χαρακτηριστική όψη κυλινδρικού δοκιμίου εξέτασης σε υδατικό διάλυμα NaCl ..	120
Εικόνα 36: Διάταξη δοκιμίων στα δοχεία με το υδατικό διάλυμα	123
Εικόνα 37 : Τυπικές Καμπύλες διείδυσης (a) και απομάκρυνσης (b) υδραργύρου (176)	133
Εικόνα 38: Ποροσίμετρο Υδραργύρου	135
Εικόνα 39: Θήκες δειγμάτων ποροσιμετρίας (διαπερατόμετρα) κατάλληλες για διαφορετικές περιοχές πορώδους	135
Εικόνα 40: Δείγμα τσιμέντου κατάλληλα κομμένο	136
Εικόνα 41: Δείγμα τσιμέντου τοποθετημένο σε διαπερατόμετρο	136
Εικόνα 42: Διαπερατόμετρο σε θύρα χαμηλής πίεσης (αρχικό στάδιο μέτρησης).....	136
Εικόνα 43: Διαπερατόμετρο σε θάλαμο υψηλής πίεσης (τελικό στάδιο μέτρησης).....	137
Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του μικροσκοπίου SEM (179).	138
Εικόνα 45 : Διάγραμμα Λειτουργίας Μικροσκοπίου (179).	139
Εικόνα 46 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (181)	141
Εικόνα 47 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (181)	142
Εικόνα 48 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (185)	144
Εικόνα 49 : Τυπικό Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων- X κόνεως (184).....	144
Εικόνα 50 : Συνθετική απεικόνιση ακτινοδιαγράμματος (179).....	146
Εικόνα 51: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM	186



Εικόνα 52: SEM – Κατηγορία Δοκιμών I.....	187
Εικόνα 53: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I	188
Εικόνα 54: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών I.....	189
Εικόνα 55: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I	189
Εικόνα 56: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών I.....	190
Εικόνα 57: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I	191
Εικόνα 58: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών I.....	191
Εικόνα 59: SEM – Κατηγορία Δοκιμών II.....	193
Εικόνα 60: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμών II	194
Εικόνα 61: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II.....	194
Εικόνα 62: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμών II	195
Εικόνα 63: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II.....	196
Εικόνα 64: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμών II	196
Εικόνα 65: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II.....	197
Εικόνα 66: SEM – Κατηγορία Δοκιμών III.....	199
Εικόνα 67: SEM σε 5μm – Κατηγορία Δοκιμών III	200
Εικόνα 68: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών III.....	201
Εικόνα 69: Διάλυμα απιονισμένου νερού και 50 ml HNO ₃	211
Εικόνα 70: Ph-μετρο προς επιβεβαίωση βασικού διαλύματος	211

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ο ρόλος των συστατικών του τσιμέντου -ανάπτυξη της αντοχής σε θλίψη (12) ...	9
Διάγραμμα 2: Φάσεις Ενυδάτωσης του Τσιμέντου (1)	10
Διάγραμμα 3: Σχηματική απεικόνιση Ιδιότητες τσιμεντόπαστας / ενυδάτωση (15).	10
Διάγραμμα 4: Τυπικό διάγραμμα πορώδες – αντοχή- διαπερατότητα τσιμεντόπαστας (16). .	16
Διάγραμμα 5: Σχηματική απεικόνιση σχέσης: εξατμιζόμενου νερού/ σχετικής υγρασίας (18) ..	22
Διάγραμμα 6: Μηχανικές ιδιότητες του σιδηροπλισμού (30).....	27
Διάγραμμα 7: Ερπυσμός Χάλυβα (υπό σταθερή τάση και θερμοκρασία) (43).....	35
Διάγραμμα 8: Φάσεις του άνθρακα/ θερμοκρασία (118).....	97
Διάγραμμα 9: Ανοδική και καθοδική περιοχή των δυναμικών E συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (172)	128
Διάγραμμα 10: Καμπύλη συσχέτισης της έντασης του ρεύματος I με το δυναμικό V (174).....	129
Διάγραμμα 11: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάθρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών I	154
Διάγραμμα 12: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάθρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών II	156
Διάγραμμα 13: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάθρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών III	158
Διάγραμμα 14: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάθρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών I, II και III ...	159
Διάγραμμα 15: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάθρωσης (μΑ)- Κατηγορία Δοκιμών I.....	162
Διάγραμμα 16: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάθρωσης (μΑ)- Κατηγορία Δοκιμών II.....	164
Διάγραμμα 17: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάθρωσης σε μΑ- Κατηγορία Δοκιμών III	166
Διάγραμμα 18: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάθρωσης (μΑ) -Κατηγορία Δοκιμών I, II,III	167
Διάγραμμα 19: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg)- Κατηγορία Δοκιμών I-II-III	173
Διάγραμμα 20 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	175
Διάγραμμα 21 :Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	175



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Διάγραμμα 22 : Διείσδυση- Απομάκρυνση	176
Διάγραμμα 23 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	177
Διάγραμμα 24 : Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	177
Διάγραμμα 25 : Διείσδυση- Απομάκρυνση	178
Διάγραμμα 26 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	179
Διάγραμμα 27 : Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων.....	179
Διάγραμμα 28 : Διείσδυση- Απομάκρυνση	180
Διάγραμμα 29 : Επιφάνεια των πόρων- Μέγεθος πόρων.....	181
Διάγραμμα 30 : Εμβαδόν πόρων – Εξωτερική πίεση	182
Διάγραμμα 31 : XRD – Κατηγορία Δοκιμίων I	204
Διάγραμμα 32 : XRD – Κατηγορία Δοκιμίων II	205
Διάγραμμα 33 : XRD – Κατηγορία Δοκιμίων III	206
Διάγραμμα 34 : XRD – Κατηγορία Δοκιμίων I,II,III	207
Διάγραμμα 35: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάθρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμίων I, II και III ...	214
Διάγραμμα 36: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάθρωσης (μA) -Κατηγορία Δοκιμίων I, II,III	215
Διάγραμμα 37: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg)- Κατηγορία Δοκιμίων I-II-III	216



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



1. ΥΛΙΚΑ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Παρατηρώντας την πορεία του ανθρώπου ανά τους αιώνες προκύπτει ότι η ανάγκη για ασφαλείς και ανθεκτικές κατασκευές, είναι χρονικά συνυφασμένη με την βασική ανάγκη του ανθρώπου για επιβίωση. Ως εκ τούτου, στο πλαίσιο μια συνεχούς προσπάθειας αναζήτησης νέων υλικών που θα προάγουν την ασφάλεια στις κατασκευές, μόλις 2.500 π.Χ συναντάμε την χρήση κονιαμάτων ως υλικό δόμησης από τους Αιγύπτιους και αργότερα το 2000 πΧ από τους Κρήτες στα Μινωικά Ανάκτορα, οι οποίοι είχαν την τάση να χρησιμοποιούν κατά κόρον μίγμα άσβεστου, αργίλου, άμμου και νερού.

Στην συνέχεια κατά την Ρωμαϊκή περίοδο τον 1^ο αιώνα μ.Χ, φαίνεται ότι οι Ρωμαίοι με την προσθήκη ενός ηφαιστειογενούς υλικού από την περιοχή Pozzuoli, βελτίωσαν το συνδετικό αυτό υλικό, ενώ κατά τα βυζαντινά χρόνια η χρήση του υλικού αυτού συνέχισε να τυγχάνει ευρείας αποδοχής και εξέλιξης.

Μετά την κατάρρευση της ρωμαϊκής αυτοκρατορίας, παύει προσωρινά το ενδιαφέρον για το νέο αυτό υλικό και επανεμφανίζεται τον 17^ο αιώνα, με την ειδική μνεία του Joseph Moxon το 1678 ο οποίος γράφει για την μουσική φωτιά που εμφανίζεται όταν προστίθεται νερό σε ασβέστη που έχει προηγουμένως θερμανθεί.

Μόλις το 1779 ο Bry Higginns παρουσιάζει την ευρεσιτεχνία του για παραγωγή υδραυλικού τσιμέντου, ως εξωτερικό επίχρισμα, ενώ ο John Smeaton, ανακαλύπτει ότι η ασβεστοποίηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων, που περιέχουν άργιλο παράγει ασβέστη που σκληραίνει με την προσθήκη νερού. Στην συνέχεια ο Άγγλος Joseph Aspdin θερμαίνει τριμμένη κιμωλία και άργιλο σε κλίβανο μέχρι να φύγει το διοξείδιο του άνθρακα και το μίγμα που παράγεται αλέθεται. Με τον τρόπο αυτό ανακαλύφθηκε το τσιμέντο Portland το οποίο έλαβε την ονομασία του από τις εξαιρετικής ποιότητας πέτρες κτίσματος που εξορύσσονται στην περιοχή του Portland.

Η συνεχής εξέλιξη του υλικού αυτού οδηγεί στην ανακάλυψη του σκυροδέματος, ενώ η πρώτη γέφυρα από άοπλο σκυρόδεμα φαίνεται να κατασκευάζεται το 1812 από τον Louis Vicat στο Souillac της Γαλλίας, και το πρώτο κτίριο από άοπλο σκυρόδεμα συναντάται στο Κεντ της Αγγλίας από τον John Bazley White το 1835.



Τελικώς, το οπλισμένο σκυρόδεμα, ως σύνθετο δομικό υλικό, εμφανίζεται γύρω στα μέσα του 19^{ου} αιώνα ενώ οι πρώτες εφαρμογές του, χρονολογούνται το 1848 στην Γαλλία στην κατασκευή βάρκας από οπλισμένο σκυρόδεμα με σύρμα, από τον Louis Lambot ενώ την ίδια περίοδο, ο Γάλλος κηπουρός Joseph Monier σε μια προσπάθειά του να κατασκευάσει πιο ανθεκτικά παρτέρια εισήγαγε την έννοια της περίσφιξης και του αντίστοιχου οπλισμού (1), (2), (3), (4), (5).

1.2 ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Το τσιμέντο σύμφωνα με την οδηγία 89/106/EC ως «προϊόν του τομέα των δομικών κατασκευών», είναι ένα πολύ λεπτά αλεσμένο ανόργανο υλικό, μια υδραυλική συνδετική κονία, που κατά την ανάμειξή της με το νερό, μέσω του μηχανισμού της ενυδάτωσης, σχηματίζει έναν πολτό, μια τσιμεντόπαστα που σταδιακά πήζει και σκληραίνει, διατηρώντας την αντοχή και την σταθερότητά της ακόμα και κάτω από το νερό.

Η ανάμιξη του τσιμέντου με άμμο και νερό, δημιουργεί την τσιμεντοκονία, ενώ η ανάμιξη του τσιμέντου με άμμο, νερό και χαλίκια, δημιουργεί το σκυρόδεμα ή μπετόν. Οι ένυδρες ενώσεις του τσιμέντου στις οποίες οφείλει και την μεγάλη χρησιμότητά του, έχουν την ιδιότητα με την πάροδο του χρόνου να αυξάνουν την συνοχή του πολτού και των κονιαμάτων από τα οποία προέρχονται, με αποτέλεσμα να αναπτύσσουν μείγματα με μεγάλες αντοχές (6).

Ανάλογα με τις υπάρχουσες και χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες που διαθέτει κάθε χώρα δημιουργήθηκαν διάφοροι τύποι τσιμεντών σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ανάγκη όμως για ένα ενιαίο πλαίσιο ποιότητας και τυποποίησης του τσιμέντου, οδήγησε στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 που αφορά στην «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα», και EN 197-2 «Αξιολόγηση Συμμόρφωσης» των οποίων η ελληνική εναρμονισμένη έκδοση είναι το ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2.

Το πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφει τους βασικούς τύπους τσιμέντου που διακινούνται παγκοσμίως ως ακολούθως (7)

Πίνακας 1: Τύποι Τσιμέντου σύμφωνα με το Πρότυπο EN 197-1 (7)

ΤΥΠΟΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ
CEM I	Τσιμέντο Portland	Περιέχει Κλίνκερ, γύψος 2-3%, filler <3% κ.β



CEM II	Σύνθετο Τσιμέντο Portland	Περιέχει Φυσικές/ τεχνητές ποζολάνες (π.χ θηραϊκή γη). Αδιάλυτο υπόλειμμα 20% κ.β
CEM III	Σκωριοτσιμέντα	Περιέχει Φυσικές/ τεχνητές ποζολάνες (π.χ θηραϊκή γη). Αδιάλυτο υπόλειμμα 20-40% κ.β
CEM IV	Ποζολανικά Τσιμέντα	Δεν περιέχει ποζολάνες. Περιέχει C ₃ A σε ποσοστό 3,5% και SO ₃ ≤2,5%.
CEM V	Σύνθετα Τσιμέντα	Περιέχει διάφορα επιμέρους συστατικά, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις

Τα ανωτέρω συμμορφούμενα με το πρότυπο EN 197-1 τσιμέντα, όταν αναμειχθούν στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, είναι ικανά να σκυρόδεμα ή τσιμεντοκονίαμα, το οποίο θα έχει την ιδιότητα να διατηρεί το εργάσιμό του για ένα επαρκές χρονικό διάστημα, και μετά από ορισμένες περιόδους να επιτυγχάνει συγκεκριμένα επίπεδα αντοχής (1), (5), (6).

1.2.1. ΤΑ ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Τα βασικά συστατικά του τσιμέντου, από στοιχειακής άποψης είναι το Ca, Si, Al και το Fe, ενώ για την παρασκευή του χρειάζεται ασβέστης (ασβεστόλιθος) και άργιλος που λαμβάνονται από τα λατομεία, αλέθονται σε σκόνη, ξηραίνονται, αναμειγνύονται και ψήνονται στους 1450°C, παράγοντας το βασικό συστατικό του τσιμέντου το Κλίνκερ, το οποίο τελικώς αναμειγνύεται με γύψο (1),(8).

Το Κλίνκερ είναι ένα από τα βασικά συστατικά του τσιμέντου. Θεωρείται ένα πλήρες ομογενοποιημένο και κατάλληλα αλεσμένο μίγμα (σε ξηρή, ημι υγρή ή υγρή μορφή), που αποτελείται κατά τα 2/3 του βάρους του από πυριτικό τριασβέστιο (C₃S) και πυριτικό διασβέστιο (C₂S) ενώ το υπόλοιπο 1/3 από αργλικές και σιδηροαργλικές φάσεις και μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία. Αναφορικά με τις αναλογίες των υλικών του, σε κάθε περίπτωση ο λόγος CaO/SiO₂ δεν θα πρέπει να είναι μικρότερος του 2 και το περιεχόμενο οξειδίου του μαγνησίου (MgO) δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 5% του βάρους του. Ο υδραυλικός χαρακτήρας και οι μηχανικές ιδιότητες που εμφανίζει, οφείλονται στο πυριτικό διασβέστιο και τριασβέστιο, αλλά και στο αργλικό τριασβέστιο και σιδηροαργλικό τετρασβέστιο (1),(9).

Το Κλίνκερ έχει την εμφάνιση σβώλων λίγων εκατοστών. Μια ενδεικτική εικόνα (Εικόνα 1) της εμφάνισης του Κλίνκερ παρουσιάζεται ακολούθως.



Εικόνα 1: Ενδεικτική εικόνα Κλίνκερ (1)

Εκτός από το Κλίνκερ, άλλα συνήθη συστατικά του τσιμέντου είναι η κοκκοποιημένη σκωρία ένα ενεργό συστατικό με χαμηλή ενεργότητα που θεωρείται αδρανές υλικό, και προϊόν υψικαμίνου (S). Επίσης άλλα συστατικά του τσιμέντου είναι τα ποζολανικά υλικά φυσικά ή τεχνητά (P, Q), διάφορες πυριτικές ή ασβεστικές τέφρες (V, W), ο ψημμένος σχιστόλιθος (T), ο ασβεστόλιθος (L, LL) και η πυριτική παιπάλη (D). Επιπλέον, το κύριο συνδετικό στοιχείο της τσιμεντόπαστας είναι το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο CSH που συνήθως εμφανίζεται άμορφο ή με την μορφή κρυσταλλικών ινών, ή ακόμα και με την μορφή πλέγματος (1), (6).

1.2.2. ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το τσιμέντο ανάλογα με την σύνθεσή του, τον βαθμό άλεσης και τα πρόσθετα υλικά του κατατάσσεται σε διάφορους τύπους και κατηγορίες αντοχών.

Το είδος και το ποσοστό των συστατικών του τσιμέντου, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή, σύμφωνα με το πρότυπο (EN 196-1), καθορίζουν τους τύπους και τα 27 προϊόντα τσιμέντου που αναλυτικά αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Αναλυτικός Πίνακας τύπων Τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο CEN (10)

Κύριοι Τύποι	Ονομασία των 27 προϊόντων (τύποι κοινών τσιμέντων)		Σύνθεση επί % κατά μάζα										Δευτερεύοντα Συστατικά	
			Κύρια Συστατικά											
			Κλίνκερ K	Σκωρία Υψικαμίνου S	Πυριτική Παιπάλη D	Ποζολάνη		Ιπτάμενες Τέφρες		Ψημμένος Σχιστόλιθος T	Ασβεστόλιθος			
Φυσική Ρ	Φυσική Ψημένη Q	Πυριτική V				Ασβεστούχος W	L	LL						
CEM I	Τσιμέντο Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

CEM II	Τσιμέντο Portland με σκωρία υψικαμίνου	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Τσιμέντο Portland πυριτική παυτάλη	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
	Τσιμέντο Portland ποζολάνη	CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Τσιμέντο Portland ιπτάμενη τέφρα	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		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
	Τσιμέντο Portland ψημμένο σχιστόλιθο	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	
	Τσιμέντο Portland ασβεστόλιθο	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
	Τσιμέντο Portland σύνθετο	CEM II/A-M	80-94	6-20									0-5	
		CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5	
	CEM III	Σκωριοτσιμέντο	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Ποζολανικό Τσιμέντο	CEM IV/A	65-89	-	11-35				-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	36-55				-	-	-	0-5		
CEM V	Σύνθετο Τσιμέντο	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-	-			

Τα τσιμέντα με σκωρία 6-35% ανήκουν στην κατηγορία τσιμέντων CEM II και χαρακτηρίζονται ως τσιμέντα Portland με σκωρία υψικαμίνου, ενώ τα τσιμέντα με ποσοστό σκωρίας 36-95% ανήκουν στην κατηγορία σκωριοτσιμέντων CEM III.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η ποσότητα του $3\text{Ca}(\text{OH})_2$ μειώνεται όταν υπάρχει σκωρία και ποζολάνες στο τσιμέντο και ως εκ τούτου, μίγματα που περιέχουν τσιμέντα με ποζολάνες ή σκωρία, προστατεύουν λιγότερο τον οπλισμό σε μακροπρόθεσμη βάση. Αντίθετα τσιμέντα που



περιέχουν μεγάλο ποσοστό σκωρίας, όταν αναμειχθούν με νερό που περιέχει θειικές ενώσεις, προκαλούν μια αύξηση στην αντίσταση διάχυσης των χλωριόντων στο τσιμεντοκονίαμα (3).

Αναφορικά με τα ποζολανικά υλικά αυτά είναι φυσικές δραστικές κόνιες ηφαιστιογενούς προέλευσης ή ιζηματογενή πετρώματα κατάλληλης χημικής και ορυκτολογικής σύστασης, τα οποία αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3).

Συχνά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην παραγωγή τσιμεντοκονιαμάτων προκειμένου να μειώσουν την θερμότητα ενυδάτωσης, να καθυστερήσουν την ανάπτυξη αντοχών και να αυξήσουν την αντοχή των τσιμεντοκονιαμάτων σε διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, τα δραστικά συστατικά της ποζολάνης αντιδρούν αρκετά αργά με την υδράσβεστο που απελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση του Κλίνκερ, και καθώς επιβραδύνεται ο ρυθμός έκλυσης της θερμότητας, επιβραδύνεται και ο ρυθμός ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών.

Έχει βρεθεί ότι τα τσιμέντα που περιέχουν φυσικές ποζολάνες, δηλαδή υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, αρχικά εμφανίζουν μεγαλύτερες αντοχές έναντι των τεχνητών ποζολάνων, αφού λόγω του χαμηλού ρυθμού ενυδάτωσης, εμποδίζουν την ανάπτυξη των τριχοειδών φαινομένων, αυξάνουν την ηλεκτρική ειδική αντίσταση και ως εκ τούτου, μειώνουν την κινητικότητα των διαβρωτικών ουσιών (9).

Τα τελευταία χρόνια πέραν των απλών τσιμέντων, επιλέγεται η χρήση των σύμμεικτων τσιμέντων, που εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

1.2.3. ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND

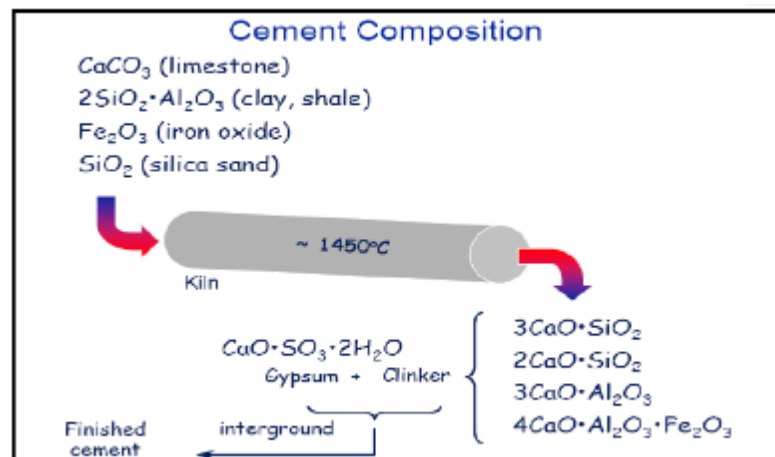
Ένας από τους πιο διαδεδομένους τύπους τσιμέντων που χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια είναι το υδραυλικό τσιμέντο Portland (CEM I), που παράγεται από την άλεση του Κλίνκερ, και έχει την ικανότητα να δεσμεύει χλωριούχες ενώσεις (**Error! Reference source not found.**).

Το τσιμέντο Portland αποτελείται από ενώσεις οξειδίου του ασβεστίου, σε ανάμειξη με οξείδια του πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Επιπλέον πρόσθετες πρώτες ύλες όπως άμμος, οξείδια του σιδήρου, και βωξίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρότερες ποσότητες ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή σύνθεση. Οι συχνότερες ασβεστούχες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι ο ασβεστόλιθος και η κρητίδα (κιμωλία), ενώ οι πιο συχνές αργιλούχες πρώτες ύλες είναι ο πηλός και οι διάφοροι σχιστόλιθοι. Κοινή πρώτη ύλη είναι η σκωρία των υψικαμίνων που αποτελείται κυρίως από οξείδιο του ασβεστίου, του πυριτίου και αργιλίου και



αναμειγνύεται με ασβεστόχο υλικό υψηλής περιεκτικότητας σε οξείδιο του ασβεστίου. Επιπλέον επιλέγεται η προσθήκη οξειδίου του μαγνησίου σε ποσοστό 4%-5%, ενώ ο ρυθμιστικός παράγοντας της ταχύτητας πήξης του τσιμέντου προσδιορίζεται από την προσθήκη γύψου σε αναλογία περίπου 5% (6).

Επιπλέον, το Κλίνκερ του τσιμέντου Portland αποτελείται από πέντε (5) βασικά συστατικά τα οποία σε επαφή με το νερό, αντιδρούν και σχηματίζουν τα προϊόντα ενυδάτωσης. Ο σχηματισμός του Κλίνκερ του τσιμέντου Portland παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2) (11).



Εικόνα 2: Σχηματισμός Κλίνκερ τσιμέντου Portland (11)

Ενώ, ο ακόλουθος πίνακας παρουσιάζει τα πέντε βασικά χαρακτηριστικά και την αντίστοιχη κατά βάρος περιεκτικότητά τους.

Πίνακας 3: Βασικά συστατικά του Κλίνκερ τσιμέντου Portland

Ένωση	Χημικός τύπος	Συντομογραφία	Περιεκτικότητα % κ.β
Πυριτικό Τριασβέστιο (alite)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50%
Πυριτικό Διασβέστιο (belite)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	25%
Αργλικό Τριασβέστιο	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	10%
Σιδηροαργλικό τετρασβέστιο	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10%
Διένυδρο θειϊκό ασβέστιο (γύψος)	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	5%



Η επιμέρους σύνθεση του τσιμέντου Portland με βάση τις κύριες πρώτες ύλες του παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Σύσταση- πρώτες ύλες τσιμέντου Portland

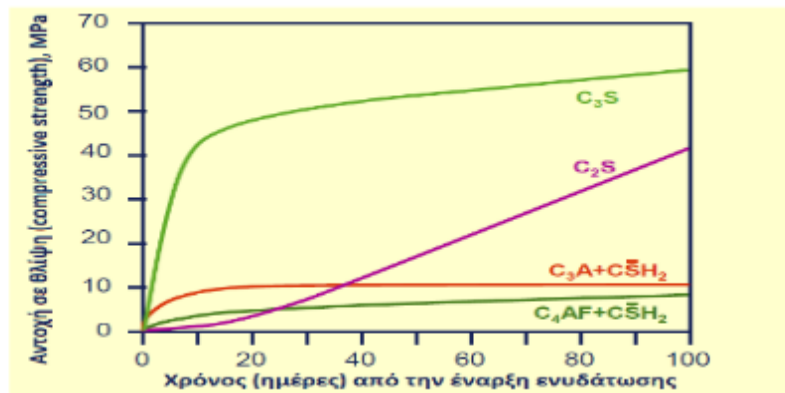
Πρώτη ύλη	Άσβεστος % κ.β	Οξείδιο του πιριτίου % κ.β	Οξείδιο του αργιλίου % κ.β	Οξείδιο του σιδήρου % κ.β	Οξείδιο του μαγνησίου % κ.β	Απώλεια φρύξεως % κ.β
Άσβεστόλιθος	52	3	1	0.5	0.5	42
Κρητίδα	54	1	0.5	0.2	0.3	43
Τσιμεντόπετρα	43	11	3	1	2	36
Άργιλος	1	58	16	7	1	14
Σκωρία	42	34	15	1	4	0

1.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Είναι η αντίδραση των κυρίων συστατικών του τσιμέντου με το νερό, η οποία καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την σύνθεση του τσιμέντου.

Με την προσθήκη του νερού, τα κύρια συστατικά του τσιμέντου συμμετέχουν σε πολύπλοκες αντιδράσεις ενυδάτωσης, παράγοντας τις ένυδρες ασβεστοπιριτικές ενώσεις (C-S-H) και τον πορτλαντίτη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ τα οποία στην συνέχεια οδηγούν στην πήξη και σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας και στην ανάπτυξη των αυξημένων μηχανικών αντοχών του υλικού.

Ο ρόλος των συστατικών του τσιμέντου στην ανάπτυξη της αντοχής του τσιμέντου παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω.



Διάγραμμα 1: Ο ρόλος των συστατικών του τσιμέντου -ανάπτυξη της αντοχής σε θλίψη (12)

Ο μηχανισμός της ενυδάτωσης/πήξης του τσιμέντου, αποτελείται από τρεις (3) διακριτές φάσεις, την αρχική κατά την οποία πραγματοποιείται η ενυδάτωση του C₃A, την μέση που πραγματοποιείται η δημιουργία της άμορφης ένυδρης ασβεστοπυριτικής ένωσης (C-S-H) σε μορφή γέλης, και την τελευταία μεταγενέστερη φάση της ενυδάτωσης κατά την οποία ολοκληρώνεται η διαδικασία της ενυδάτωσης με αργό ρυθμό.

Κατά την αρχική περίοδο ενυδάτωσης του C₃A, οι θεικές φάσεις του κλίνκερ και ο γύψος διαλύονται παράγοντας ένα αλκαλικό διάλυμα πλούσιο σε θειικά. Στην συνέχεια το C₃A των κόκκων αντιδρά με το αλκαλικό διάλυμα που δημιουργήθηκε και δημιουργεί στην επιφάνεια των κόκκων κρυσταλλικές ράβδους λόγω των στερεών φάσεων τύπου AF_i (ομάδες ορυκτών που συναντάμε στο τσιμέντο, με πιο συνηθισμένο το μονοθειικό άλας C₄ASH₁₂) και μια σχεδόν άμορφη ένυδρη ασβεστοπυριτική ένωση (C-S-H) σε μορφή γέλης που είναι πλούσια σε αργιλικά. Η δομή του C-S-H αποτελεί το 50-60% του όγκου των στερεών και αν και δεν είναι απολύτως γνωστή εκτιμάται ότι είναι φυλλώδης.

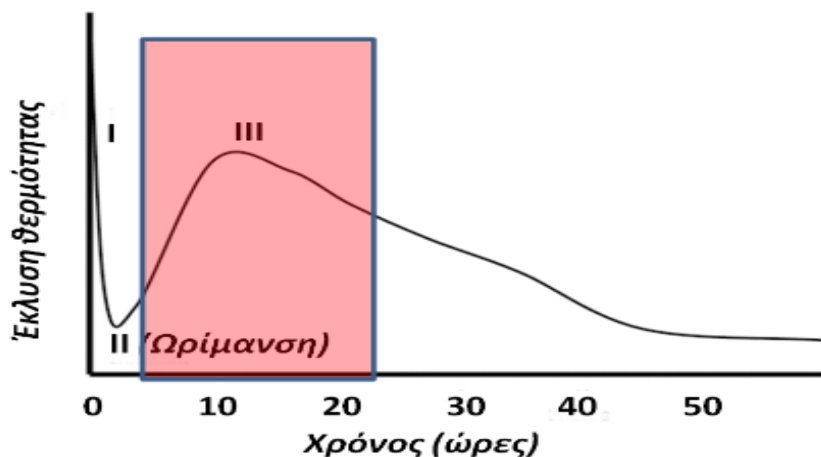
Η ενυδάτωση του C₃A είναι μια διαδικασία έντονα εξώθερμη που διαρκεί μερικά λεπτά, ενώ ακολουθεί το στάδιο ωρίμανσης που διαρκεί από 2-4 ώρες κατά την διάρκεια του οποίου η τσιμεντόπαστα διατηρεί πλαστικές ιδιότητες, διατηρεί χαμηλή θερμοκρασία και παρουσιάζει χαμηλό ιξώδες (εργασιμότητα). Κατά την μέση φάση ενυδάτωσης, αντιδρά περίπου το 30% του τσιμέντου, και διαρκεί περίπου από 3- 24 ώρες, ενώ όταν η περιεχόμενη υγρασία της τσιμεντόπαστας μειωθεί σε ποσοστό 70% - 80% σε σχέση με την αρχική, η τσιμεντόπαστα έχει σχεδόν πήξει. Η τελευταία φάση της ενυδάτωσης που περιλαμβάνει την πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου, μπορεί να διαρκέσει χρόνια ίσως και δεκαετίες (1), (13).



Ο ρυθμός ενυδάτωσης τις πρώτες ημέρες της ένωσης τσιμέντου εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων, τις ατέλειες την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, την ενεργή επιφάνεια των σωματιδίων, την παρουσία προσμίξεων και την θερμοκρασία και προχωρά με τη σειρά $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των C_3S και C_2S στο τσιμέντο Portland είναι αυτή που καθορίζει την παραγόμενη ποσότητα του $Ca(OH)_2$ κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης, η οποία τελικώς εμποδίζει την μείωση του pH στην επιφάνεια του οπλισμού, και κατ' επέκταση και την διάβρωσή του (14).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τρεις (3) φάσεις της ενυδάτωσης του τσιμέντου.



Διάγραμμα 2: Φάσεις Ενυδάτωσης του Τσιμέντου (1)

Η ενυδάτωση της τσιμεντόπαστας είναι μια αρκετά σύνθετη διαδικασία που ευθύνεται για τις περισσότερες μεταβολές των πιο βασικών ιδιοτήτων της και λόγω της πολυπλοκότητάς της δυσχεραίνει την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του παραγόμενου τσιμεντοκονιάματος.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή των ιδιοτήτων της τσιμεντόπαστας σε σχέση με την διεργασία ενυδάτωσης του τσιμέντου.



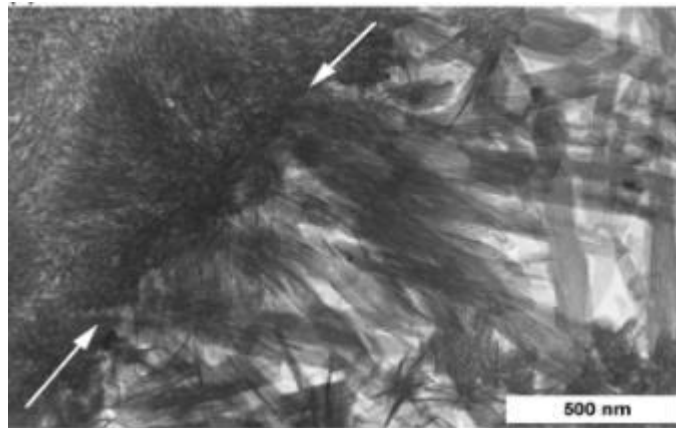
Διάγραμμα 3: Σχηματική απεικόνιση Ιδιότητες τσιμεντόπαστας / ενυδάτωση (15).

Η ενυδατωμένη τσιμεντόπαστα αποτελείται από στερεά, κενά και νερό, όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (11).

Πίνακας 5: Βασικά συστατικά ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας (11)

Στερεά	Κενά	Νερό
C-S-H	Εγκλωβισμένος αέρας (πόροι >1mm)	Τριχοειδές νερό
CH	Εγκλωβισμένος αέρας (πόροι 75-500μm)	Προσοφημένο νερό
Aft (Εντριγκίτης)	Τροχοειδείς πόροι	Νερό ενσωματωμένο στην δομή του C-S-H
AFm (Μονοθειϊκό άλας)	Μικροπόροι	Φυσικά προσροφημένο νερό
Υπόλοιπο μη ενυδατωμένο τσιμέντο		

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3) από μικροσκόπιο παρουσιάζεται η ενυδατωμένη τσιμεντόπαστα C-S-H που μοιάζει με άμορφο συστατικό.



Εικόνα 3: Ενυδατωμένη Τσιμεντόπαστα C-S-H (1)

Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη σκωρίας υψικαμίνου στο τσιμέντο Portland επιδρά στην διαδικασία της ενυδάτωσης του τσιμέντου, επιβραδύνοντας τον ρυθμό ενυδάτωσης, μειώνοντας την συρρίκνωση και την προσλαμβάνουσα ποσότητα νερού, και περιορίζοντας την έκλυση θερμότητας.

Μειονέκτημα των τσιμέντων με σκωρία υψικαμίνου είναι ότι σε θερμοκρασίες $< 10^{\circ}\text{C}$ οι αντοχές του τσιμέντου αναπτύσσονται καθυστερημένα, ενώ σε περιβάλλον έκθεσης με αυξημένο ποσοστό χλωριόντων, η ταχύτητα διάβρωσης του σιδηροπλισμού έχει προκύψει ότι είναι μεγαλύτερη σε σχέση με του τσιμέντου Portland (1).

Αναφορικά με τις ποζολάνες, επειδή δεν περιέχουν ασβέστιο, έχουν την ιδιαιτερότητα να μην αντιδρούν με το νερό. Σε αυτήν την περίπτωση δεσμεύεται η άσβεστος $3\text{Ca}(\text{OH})_2$ που παράγεται από το τσιμέντο, και η φάση της ενυδάτωσης, οδηγεί σε ενυδατωμένες ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις που αναπτύσσουν αντοχή με βραδύ ρυθμό.

Κατά την βραδεία εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης και για όσο θα υπάρχει ελεύθερο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ εμφανίζεται το φαινόμενο της «αυτοϊασης» που ουσιαστικά είναι η παραγωγή της γέλης που σφραγίζει τις ρηγματώσεις της δημιουργούμενης τσιμεντόπαστας.

Τέλος, λόγω της ιδιότητας που έχουν οι ποζολάνες να δεσμεύουν το $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το αποτρέπουν από το να αντιδράσει με τα θειικά και να προκαλέσει διόγκωση, ενώ παράλληλα συντελούν στην αύξηση της ανθεκτικότητας σε όξινο περιβάλλον (1).



1.4 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

Το τσιμεντοκονίαμα είναι ένα σύνθετο δομικό υλικό που προέρχεται από την ανάμειξη του τσιμέντου, της άμμου και του νερού, και οφείλει την μεγάλη αντοχή του σε θλιπτική καταπόνηση στον μηχανισμό ενυδάτωσής του. Πρόσθετα πλεονεκτήματα του υλικού είναι η μονολιθικότητα των δομημάτων, η δυνατότητα κατασκευής δομημάτων οποιουδήποτε σχήματος και η ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές και την σταθερότητά του κάτω από το υγρό στοιχείο (2), (16).

Η ποιότητά του εξαρτάται από την ποιότητα των υλικών του, από την αναλογία τους, τον τρόπο ανάμιξής τους, την συμπύκνωση, και την συντήρησή τους (1), (4).

Γενεσιουργός αιτία για την αυξημένη αντοχή του τσιμεντοκονιάματος σε θλίψη είναι η δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας του, η οποία αποτελείται από νερό, κρυστάλλους υδροξειδίου του ασβεστίου, άνυδρο τσιμέντο, και ποσοστό των κενών που αποτελεί και το πορώδες της τσιμεντόπαστας. Συγκεκριμένα, μόλις μερικά λεπτά μετά την ανάμειξη του τσιμέντου με το νερό, παρατηρούμε τον σχηματισμό βελονοειδών κρυστάλλων εντριγκίτη του ένυδρου θειοαργλικού ασβεστίου, ενώ μερικές ώρες αργότερα σχηματίζονται οι μεγάλοι πρισματικοί κρύσταλλοι υδροξειδίου του ασβεστίου. Ταυτόχρονα παρατηρείται και ο σχηματισμός πολύ μικρών κρυστάλλων ινώδους μορφής του ένυδρου περιττικού ασβεστίου που αρχίζουν να γεμίζουν τον κενό χώρο που καλυπτόταν από νερό και κόκκους τσιμέντου. Ενώ, τις επόμενες ημέρες συχνά παρατηρείται διάσπαση των κρυστάλλων του εντριγκίτη σχηματίζοντας θειϊκά ένυδρα εξαγωνικής πλακοειδούς μορφής (17).

Η ποιότητα της τσιμεντόπαστας προσδιορίζεται κυρίως από τους παρακάτω παράγοντες.

1.4.1 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Η ποιότητα του τσιμεντοκονιάματος καθορίζεται εξ ολοκλήρου από τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των επιμέρους υλικών της σύνθεσής του, από εξωγενείς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, αλλά και από παράγοντες που σχετίζονται με την παραγωγή του, όπως είναι η μίξη του και η τοποθέτησή του. Πιο συγκεκριμένα, το ειδικό βάρος και η πυκνότητα της σκληρημένης τσιμεντόπαστας επηρεάζονται



από τον τύπο των αδρανών και τον συντελεστή N/T ο οποίος καθορίζει και το πορώδες του τελικού προϊόντος.

Προς όφελος της ποιότητας των κατασκευών έχει οριστεί ως θεωρητική ιδανική αναλογία υλικών τσιμέντου/ άμμου/ νερού ίση προς 1: 3: 0.45.

1.4.1.1. ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ-ΝΕΡΟΥ (N/T)

Η αναλογία νερού/τσιμέντου (N/T) είναι αυτή που καθορίζει τις ιδιότητες του σκληρυμένου τσιμέντου, και προσδιορίζει την διαπερατότητα του μίγματος της τσιμεντόπαστας, λαμβάνοντας υπόψη ότι το σύστημα των πόρων το οποίο είναι γεμάτο με νερό, είναι αυτό που μεταφέρει τις διαβρωτικές ουσίες στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας και θα πρέπει να μειώνεται όταν οι συνθήκες έκθεσης του δομήματος είναι εξαιρετικά διαβρωτικές.

Θεωρητικά προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ απαιτείται $N/T = 0,23$, αλλά λόγω του διαστρωματικού νερού που συγκρατείται με δυνάμεις van der Waals στους πόρους της γέλης, ο συνολικός λόγος N/T αυξάνεται σε 0,42.

Τελικώς, έχει βρεθεί ότι η αναλογία νερού/τσιμέντου (N/T) θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.55-0.40, ενώ όταν ο λόγος N/T είναι $< 0,40$ έχει προκύψει ότι δεν μπορεί να ενυδατωθεί όλο το περιεχόμενο τσιμέντο στο μίγμα (1), (18).

Η αναλογία N/T θα πρέπει να διαμορφώνεται αναλόγως λαμβάνοντας υπόψη τις επικρατούσες συνθήκες έκθεσης περιβάλλοντος.

1.4.1.2. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε χλωριόντα σύμφωνα με το πρότυπο EN 206 σε οπλισμένο σκυρόδεμα/ τσιμεντοκονίαμα είναι 0.40% κ.β του τσιμέντου, ποσοστό για το οποίο θεωρείται ικανή η εκκίνηση της διάβρωσης του οπλισμού, δεδομένης της παρουσίας οξυγόνου και υγρασίας.

Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με το πρότυπο EN 206-1 ισχύουν τα όρια όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (19).

Πίνακας 6: Μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα χλωριόντων στην τσιμεντόπαστα (19)



Χρήση Τσιμεντοκονιάματος	Κατηγορία περιεκτικότητας σε C _I	Μέγιστη περιεκτικότητα C _I σε ποσοστό της μάζας του τσιμέντου
Δεν εμπεριέχει σιδηρό σπλισμό ή άλλα ενσωματωμένα μεταλλικά τεμάχια με εξαίρεση ανοξείδωτα συστήματα ανύψωσης	C1 1,0	1,0%
	C1 1.5	1,5%
Περιέχει σιδηρό σπλισμό ή άλλα ενσωματωμένα μεταλλικά τεμάχια	C1 0,20	0.20%
	C1 0,40	0,40%
Περιέχει σιδηρό σπλισμό προέντασης	C1 0,10	0.10%
	C1 0,20	0,20%

1.4.1.3. ΠΟΡΩΔΕΣ

Πορώδες είναι το σύνολο των κενών που υπάρχουν στην τσιμεντόπαστα είτε αυτά είναι γεμάτα με νερό είτε με αέρα. Είναι ουσιαστικά το ποσοστό (%) του όγκου που καταλαμβάνεται από τους πόρους του υλικού και δίνεται από την σχέση $\rho = V_k/V = \rho - \rho_\phi / \rho$, όπου ρ είναι το συνολικό πορώδες του υλικού, V_k ο όγκος των κενών, V ο φαινόμενος όγκος του υλικού, ρ_ϕ το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού, και ρ το ειδικό βάρος του υλικού, ενώ για το τσιμεντοκονίαμα το πορώδες κυμαίνεται μεταξύ 8% και 25%.

Συγκεκριμένα, τα κενά της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας ανήκουν στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Ενδοστρωματικά κενά στο C-S-H:** είναι τα κενά των διαφόρων στρώσεων του C-S-H, τα οποία έχουν εξαιρετικά μικρές διαστάσεις και δεν επηρεάζουν την αντοχή και την διαπερατότητα της τσιμεντόπαστας. Τα κενά αυτά μπορούν και δεσμεύουν νερό μέσω των δεσμών υδρογόνου που κατά την απομάκρυνσή του οδηγεί σε συστολή ξήρανσης και στην απαρχή του ερπυσμού της τσιμεντόπαστας.
- **Τριχοειδή κενά:** Αφορούν το πορώδες, δηλαδή τον χώρο που δεν καταλαμβάνεται από τα στέρεα συστατικά της τσιμεντόπαστας, και εξαρτώνται σε όγκο και μέγεθος από τον λόγο νερού προς τσιμέντο (N/T) κατά βάρος, και από τον βαθμό ενυδάτωσης. Οι πόροι κατατάσσονται σε μακροπόρους (>50nm) οι οποίοι παρουσιάζουν αντοχή και υδατοστεγανότητα και μικροπόρους (>50nm) που επιτρέπουν την συστολή ξήρανσης και τον ερπυσμό. Οι μακροπόροι επιδρούν δυσμενώς στην αντοχή και στην υδατοστεγανότητα της τσιμεντόπαστας, ενώ οι μικροπόροι είναι καθοριστικής σημασίας για την συστολή ξήρανσης και τον ερπυσμό.



- **Κενά αέρα:** Τα κενά αέρα είναι περίπου σφαιρικά, και δημιουργούνται είτε κατά την ανάμειξη της τσιμεντόπαστας είτε εισάγονται εσκεμμένα για να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα της τσιμεντόπαστας μακροπρόθεσμα. Τα κενά αυτά είναι πολύ μεγαλύτερα από τα τριχοειδή και εμφανίζουν αρνητικές επιπτώσεις στην αντοχή και στην διαπερατότητα της τσιμεντόπαστας.

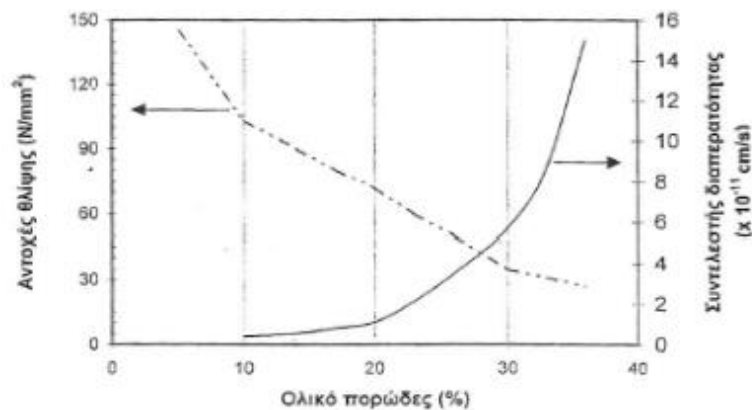
Ως εκ τούτου, οι πόροι της τσιμεντόπαστας ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους κατηγοριοποιούνται ως ακολούθως:

- Πόροι των αδρανών υλικών, που σχηματίζονται από τους κόκκους της περιεχόμενης άμμου
- Πόροι που σχηματίζονται εξαιτίας των φυσαλίδων αέρα που περιέχονται μέσα στην τσιμεντόπαστα
- Πόροι ή τριχοειδή κενά που δημιουργούνται από την εξάτμιση του νερού μέσα στην τσιμεντόπαστα
- Κοιλότητες που προκύπτουν είτε λόγω της κακής πρόσφυσης των αδρανών, είτε λόγω συγκέντρωσης νερού στην κάτω πλευρά των κόκκων
- Μακροσκοπικές κοιλότητες αποτέλεσμα κακής συμπύκνωσης
- Τριχοειδή κενά, αποτέλεσμα μικρορηγματώσεων λόγω συστολών της τσιμεντόπαστας ή λόγω εξωτερικών καταπονήσεων

Βάσει των ανωτέρω, η ύπαρξη του πορώδους είναι αποτέλεσμα της διεργασίας ενυδάτωσης της τσιμεντόπαστας, ενώ όσο αυξάνεται ο βαθμός της τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό του πορώδους που δημιουργείται.

Το πορώδες ευθύνεται για την πλειοψηφία των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών της τσιμεντόπαστας, ενώ συχνά εκτιμάται ότι είναι δείκτης ποιότητας, σχετικός με την διαπερατότητα και την ανθεκτικότητα της. Επισημαίνεται ότι αυτό που επηρεάζει τις ιδιότητες της τσιμεντόπαστας είναι η κατανομή των πόρων και όχι το συνολικό πορώδες.

Στο παρακάτω διάγραμμα δίνεται η συσχέτιση του πορώδους με την αντοχή και την διαπερατότητα της τσιμεντόπαστας (16).



Διάγραμμα 4: Τυπικό διάγραμμα πορώδες – αντοχή- διαπερατότητα τσιμεντόπαστας (16).

1.4.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Οι βασικές ιδιότητες της τσιμεντόπαστας σχετίζονται κυρίως με την σύστασή της. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες της είναι το πορώδες, η αντοχή, η διαπερατότητα, η ανθεκτικότητα και η εργασιμότητά της.

1.4.2.1 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ

Η τυπική αντοχή της τσιμεντόπαστας σε θλίψη βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN196-1 προσδιορίζεται στην ηλικία των 28 (είκοσι οχτώ) ημερών, ενώ στο διάστημα των 2- 7 ημερών εμφανίζεται η πρώιμη αντοχή του σε θλίψη.

Χαρακτηριστική αντοχή κυλινδρικού ή κυβικού δοκιμίου θεωρείται εκείνη η τιμή της αντοχής κάτω από την οποία υπάρχει 5% πιθανότητα να βρεθεί η τιμή ενός τυχαίου δοκιμίου (10).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η τυπική και πρώιμη αντοχή του τσιμεντοκονιάματος σε θλίψη (MPa), ανάλογα με την κατηγορία αντοχής του, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 (12).

Πίνακας 7: Κατηγορία Αντοχών σε θλίψη (MPa) (6)

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή σε Θλίψη (MPa)			
	Αρχική Αντοχή		Τυπική Αντοχή	
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες	
32,5 N	-	≥16	≥32,5	≤52,5
32,5 R	≥ 10	-		
42,5 N	≥ 10	-	≥42,5	≤62,5
42,5 R	≥ 20	-		
52,5 N	≥ 20	-	≥52,5	



52,5 R	≥ 30	-		
--------	-----------	---	--	--

1.4.2.2 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ανθεκτικότητα είναι μια επαγωγική ιδιότητα του τσιμεντοκονιάματος, η οποία σχετίζεται με την διαπερατότητα, το πορώδες και τις άλλες ιδιότητες του.

Ανθεκτικότητα σε διάρκεια, θεωρείται ο μικρότερος δυνατός χρόνος μέσα στον οποίο η κατασκευή αντιστέκεται στις περιβαλλοντικές επιδράσεις χωρίς να χάνει τις ιδιότητες αντοχής και λειτουργίας της, σε σχέση με το αρχικά αποδεκτό όριο.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα σε διάρκεια είναι οι παρακάτω (20):

- Υδροπερατότητα, η οποία σχετίζεται με το πορώδες, τον λόγο N/T, τις τριχοειδείς ρωγμές αλλά και την συντήρηση της κατασκευής
- Φυσικά αίτια όπως είναι η επιφανειακή φθορά από διάφορους παράγοντες (απότριψη, υδροφθορά, σπηλαίωση), η ρηγμάτωση λόγω επιβαλλόμενων φορτίων και παραμορφώσεων και η μεταβολή όγκου και ακραίων θερμοκρασιακών μεταβολών.
- Χημικές διεργασίες όπως είναι η υδρόλυση τσιμεντοπολτού, οι αντιδράσεις ανταλλαγής μάζας, ο σχηματισμός προϊόντων διόγκωσης
- Βιολογική επίδραση από την δράση φυτικών και ζωικών μικροοργανισμών

1.4.2.3 ΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ

Εργασιμότητα του τσιμεντοκονιάματος είναι μια ποιοτική παράμετρος/ ιδιότητα της νωπής τσιμεντόπαστας, με την οποία προσδιορίζεται η ομοιογένεια και η ευκολία με την οποία το μείγμα μπορεί να αναμειχθεί, μεταφερθεί, συμπυκνωθεί και τελικώς σχηματιστεί. Μετράται εργαστηριακά και εργοταξιακά με διάφορες μεθόδους ανάλογα με τις κατηγορίες συνεκτικότητας κατά EN 206-1 ως ακολούθως:

- Δοκιμή Κάθισης
- Συμπύκνωση
- Εξάπλωση
- Vebe



Η εργασιμότητα του τσιμεντοκονιάματος μπορεί να θεωρηθεί και ως ρυθμιστικός παράγοντας για την παραγωγή ενός ποιοτικού μείγματος τσιμεντόπαστας. Συνήθως προκειμένου να επιτευχθεί ένας ικανός βαθμός εργασιμότητας, επιβάλλεται η εκτεταμένη συμπύκνωση του μίγματος και η επαρκής περιεκτικότητά του σε νερό (15), (21).

1.5 ΝΕΡΟ ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Το νερό ανάμιξης είναι ένα (1) από τα δύο (2) ενεργά συστατικά του τσιμεντοκονιάματος, το οποίο όταν προστίθεται στο τσιμέντο, συμμετέχει σε μια σειρά χημικών αντιδράσεων που έχουν σκοπό την πήξη και την σκλήρυνση του μίγματος μέσω της δημιουργίας ένυδρων κρυστάλλων.

Σε κάθε περίπτωση, το χρησιμοποιούμενο νερό ανάμιξης για την παρασκευή της τσιμεντόπαστας θα πρέπει να είναι καθαρό πέραν οποιωνδήποτε προσμίξεων και θα πρέπει να ικανοποιεί την προδιαγραφή κατά DIN EN 1008 "Mixing water for concrete- Specification for sampling, testing and assessing the suitability of water for concrete; German Version EN 1008: 2002". Επιπλέον στο πρότυπο ΕΛΟΤ 345, προδιαγράφονται οι τιμές (όρια) σε ppm των διαφόρων συστατικών του νερού για την παρασκευή και την συντήρηση της τσιμεντόπαστας. Αναφέρεται ότι το πόσιμο νερό θεωρείται κατάλληλο για την παρασκευή της τσιμεντόπαστας (23), ενώ επιφανειακά ή υπόγεια νερά που προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα και περιέχουν ζωικά απορρίμματα, σάκχαρα ελαιώδεις/λιπαρές ουσίες ή ανθρακικό κάλιο, δεν είναι κατάλληλα προς χρήση.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων των συστατικών του νερού για την παρασκευή αποδεκτών τσιμεντοκονιαμάτων (22), (23).

Πίνακας 8: Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων-παρασκευή τσιμεντοκονιάματος (23)

Ιδιότητες - Συστατικά	Όρια «α» (ppm)	Όρια «β» (ppm)
Ολική οξύτητα εκφρασμένη σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)	100	500
Ολική αλκαλικότητα εκφρασμένη σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)	500	-
Ανόργανα στερεά	3000	15000
Οργανικά στερεά	200	500
Θειικά άλατα εκφρασμένα σε θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4)	1500	3000



Χλωριούχα άλατα εκφρασμένα σε χλωριούχο νάτριο	2000	15000
Υπερμαγγανικό κάλιο (μόνο για οπλισμένο σκυρόδεμα)	50	100
Λιπαρές και σακχαρώδεις ουσίες	0	0

Όπου τα όρια «α» είναι η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή συγκέντρωσης συστατικών για την παρασκευή της τσιμεντόπαστας, ενώ στην περίπτωση που υπάρχει συγκέντρωση συστατικών μεγαλύτερη των τιμών του ορίου «β», τότε το νερό θεωρείται ακατάλληλο για την παρασκευή της τσιμεντόπαστας.

Επιπλέον όταν η συγκέντρωση των συστατικών του νερού είναι μεγαλύτερη από το όριο «α», αλλά μικρότερη από το όριο «β» τότε το νερό θα μπορούσε και πάλι να χρησιμοποιηθεί με την προϋπόθεση ότι δεν έχει αρνητική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες της τσιμεντόπαστας.

Στην τσιμεντόπαστα το νερό υπάρχει είτε χημικά ενωμένο στα προϊόντα της ενυδάτωσης είτε φυσικά δεσμευμένο. Το δεσμευμένο νερό εμφανίζεται είτε μεταξύ των στρωμάτων, είτε ως προσροφημένο νερό στις επιφάνειες των πόρων ή ακόμα και ως τριχοειδώς συμπυκνωμένο νερό στους πόρους της τσιμεντόπαστας (1).

Ως εκ τούτου το νερό το οποίο περιέχεται στην τσιμεντόπαστα, μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζεται στις παρακάτω κατηγορίες (1), (18), (24).

- Διαστρωματικό νερό
- Προσροφημένο νερό
- Τριχοειδές νερό
- Χημικά ενωμένο νερό
- Υγρασία τσιμεντόπαστας

1.5.1 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΙΚΟ ΝΕΡΟ

Το διαστρωματικό νερό είναι το νερό που είναι ενσωματωμένο στην δομή της τσιμεντόπαστας (C-S-H). Ουσιαστικά είναι το νερό που συγκρατείται από τους δεσμούς υδρογόνου με την γέλη της τσιμεντόπαστας.

Το νερό αυτό χάνεται μόνο υπό συνθήκες μεγάλης ξήρανσης του υλικού (κάτω από 11 % σχετική υγρασία), όπου η δομή του C-S-H φαίνεται να συρρικνώνεται σημαντικά (1), (18), (24).



1.5.2 ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟ ΝΕΡΟ

Είναι το φυσικά προσροφημένο νερό που έχει προκύψει λόγω της επίδρασης των ελκτικών δυνάμεων στην στερεή επιφάνεια της τσιμεντόπαστας (C-S-H). Έχει βρεθεί ότι μέχρι έξι (6) μοριακές στρώσεις μπορούν να συγκρατηθούν φυσικά, καθώς ένα μεγάλο μέρος του προσροφημένου νερού είναι πιθανόν να χαθεί κατά την συστολή ξήρανσης, με το στέγνωμα της τσιμεντόπαστας (1), (18), (24).

1.5.3 ΤΡΙΧΟΕΙΔΕΣ ΝΕΡΟ

Είναι το επιπλέον νερό που βρίσκεται εγκλωβισμένο στο δίκτυο των τριχοειδών πόρων που αναπτύσσεται ανάμεσα στα σωματίδια του τσιμέντου πριν την ενυδάτωση, ή ανάμεσα στους κόκκους του τσιμέντου και των αδρανών που δεν γεμίζουν με την γέλη της C-S-H. Το ελεύθερο αυτό νερό, θεωρείται ότι δεν επηρεάζεται από την επιρροή των ελκτικών δυνάμεων της επιφάνειας του στερεού σώματος, και η αφαίρεσή του δεν προκαλεί σπουδαίες μεταβολές στον όγκο του δομήματος (1), (18), (24).

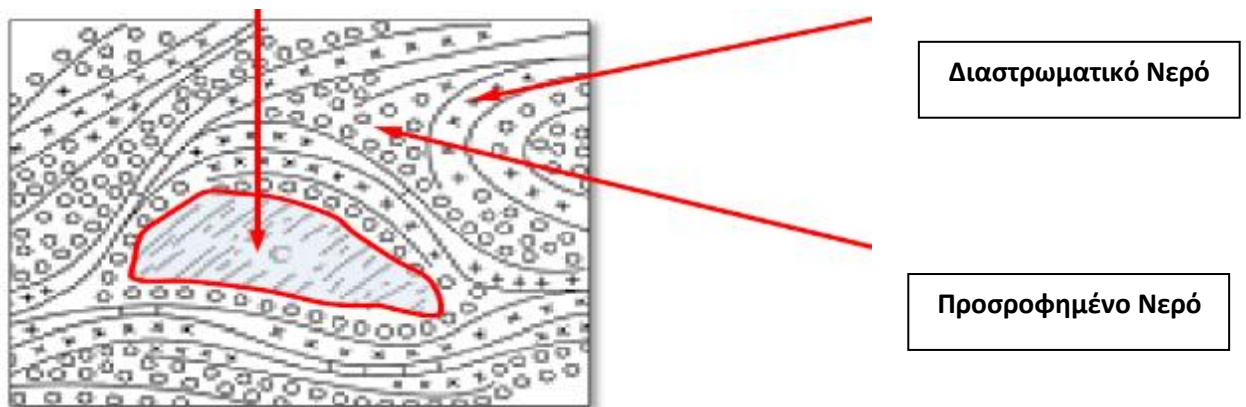
1.5.4 ΧΗΜΙΚΑ ΕΝΩΜΕΝΟ ΝΕΡΟ

Είναι το προϊόν ενυδάτωσης που δεσμεύεται χημικά με την μορφή υδροξυλίων ή άλλων ένυδρων συστατικών. Το νερό αυτό δεν χάνεται κατά την ξήρανση και αποτελεί το βασικό συστατικό της δομής των προϊόντων ενυδάτωσης.

Επιπλέον, όταν στην τσιμεντόπαστα το μόνο συνδετικό υλικό είναι το τσιμέντο, τότε το ποσοστό δέσμευσης του χημικού νερού είναι ανάλογο του βαθμού αντίδρασης του τσιμέντου και του συνολικά περιεχόμενου τσιμέντου (21).

Σχηματικά τα παραπάνω είδη του νερού ανάμιξης παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4):

Τριχοειδές Νερό

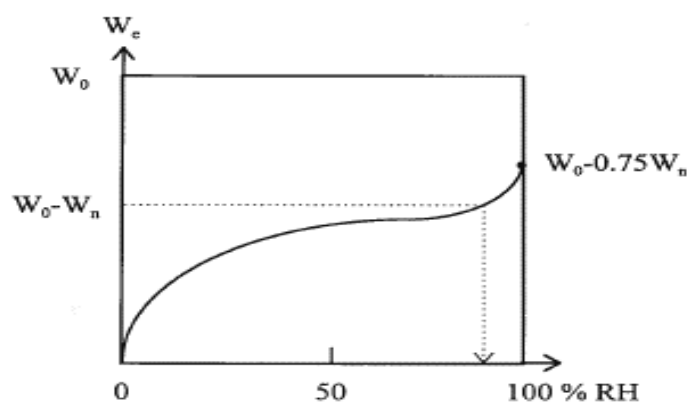


Εικόνα 4: Κατηγορίες νερού που εμπεριέχεται στην τσιμεντόπαστα (1)

1.5.5 ΥΓΡΑΣΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Προκειμένου να αποδώσουμε τις συνθήκες υγρασίας στην τσιμεντόπαστα χρησιμοποιούμε την έννοια της σχετικής υγρασίας (RH) που ορίζεται ως ο όγκος των κορεσμένων από νερό πόρων προς τον συνολικό όγκο των πόρων της τσιμεντόπαστας. Υψηλή σχετική υγρασία (RH) σημαίνει ότι ένα μεγάλο ποσοστό πόρων είναι γεμάτο νερό, ενώ αντίθετα, χαμηλή σχετική υγρασία σημαίνει ότι η υγρασία μεταφέρεται ως ατμός από το δυναμικό που σχηματίζεται στους πόρους που είναι γεμάτοι με αέρα. Σε μερικώς κορεσμένο με νερό σύστημα παρατηρείται συνδυασμός των δύο (2) παραπάνω τρόπων μεταφοράς της υγρασίας.

Η σχέση μεταξύ του εξατμιζόμενου νερού και της σχετικής υγρασίας, εκφράζεται μέσω των ισοθερμικών καμπυλών, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Διάγραμμα 5: Σχηματική απεικόνιση σχέσης: εξατμιζόμενου νερού/ σχετικής υγρασίας (18)



Στο παραπάνω σχήμα προκύπτει εμφανώς ότι η ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού (W_e) στην τσιμεντόπαστα είναι συνάρτηση του αρχικά περιεχόμενου νερού στην τσιμεντόπαστα (W_o), του νερού που δεσμεύεται χημικά (W_n) μέσω της διαδικασίας της ενυδάτωσης, αλλά και της ποσότητας του νερού που υπάρχει στην τσιμεντόπαστα ως υγρασία $\Delta W(t)$. Θετική τιμή του $\Delta W(t)$ εκφράζει την είσοδο του νερού, ενώ αρνητική απεικονίζει την απώλεια. Τα παραπάνω εκφράζονται μέσω της σχέσης : $W_e(t) = W_o - W_n(t) + \Delta W(t)$.

Η ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού στο τσιμεντοκονίαμα εξαρτάται επίσης και από τις συνθήκες συντήρησης. Σε ένα τσιμεντοκονίαμα που διατηρείται σε στεγανές συνθήκες, το ποσό του νερού που εξατμίζεται είναι το αρχικό περιεχόμενο νερό μείον το νερό που υπάρχει χημικά ενωμένο. Ενώ σε ένα τσιμεντοκονίαμα που υπόκειται σε διαβροχή και ξήρανση, η ποσότητα του νερού που εξατμίζεται είναι συνάρτηση της υγρασίας που μεταφέρεται προς ή από το τσιμεντοκονίαμα και εκφράζεται ως σχετική υγρασία (21).

1.6 ΑΔΡΑΝΗ

Ως αδρανή του τσιμεντοκονιάματος χαρακτηρίζονται τα υλικά που παραμένουν χημικά αδρανή και δεν επιφέρουν χημικές μεταβολές κατά την διαδικασία της ενυδάτωσης (25). Είναι υλικά που διατηρούν τα φυσικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μητρικού πετρώματος από το οποίο προέρχονται.

Αναφορικά με την άμμο που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεση της τσιμεντόπαστας, το μέγεθός της κυμαίνεται από 0 – 4,75 mm και έχει την τάση να προσκολλάται στην συμπαγή μάζα της τσιμεντόπαστας, επιδρώντας στην αντοχή, το ειδικό βάρος και το μέτρο ελαστικότητας του τελικού τσιμεντοκονιάματος (16).

Τα κύρια φυσικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της άμμου που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι η αντοχή του μητρικού πετρώματος, η καθαρότητα, η ύπαρξη ή όχι, άλλων προσμίξεων, η πρόσφυση με την κονία, η χημική συμπεριφορά της η κοκκομετρική διαβάθμιση της, η ανθεκτικότητα σε αποσάθρωση, η απορρόφηση νερού κα. Επιπλέον, παρόλο που τα αδρανή θεωρούνται χημικά μη συμμετέχοντα συστατικά στην διαδικασία της ενυδάτωσης του τσιμέντου, θα πρέπει να αποφεύγεται η ύπαρξη πιριτίου το οποίο είναι πιθανόν να αντιδράσει με τα αλκάλια του τσιμέντου με αποτέλεσμα την φθορά ή και την καταστροφή της τσιμεντόπαστας (1), (22).



Σε κάθε περίπτωση τα χρησιμοποιούμενα αδρανή θα πρέπει να πληρούν την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN-13055-1 «*Lightweight aggregates – Part 1: Lightweight aggregates for concrete, mortar and grout*».

1.7 ΟΠΛΙΣΜΟΣ

Η χρήση του οπλισμού σε κατασκευές από τσιμεντοκονιάματα αποσκοπεί στην ανάληψη των εφελκυστικών τάσεων που θα τύχει να εκτεθεί το δομικό στοιχείο μιας κατασκευής.

Ο σιδηρός οπλισμός, ως τελικό προϊόν συνήθως χρησιμοποιείται σε μορφή ράβδων κυκλικής διατομής, που τοποθετούνται στην διεύθυνση όπου αναμένεται η δημιουργία εφελκυστικών τάσεων (κάθετα στην τροχιά των ρωγμών). Επιπλέον, με βάση τις βασικές αρχές σχεδιασμού στοιχείων από οπλισμένο σκυρόδεμα/ τσιμεντοκονίαμα, οι διατομές του σιδηρού οπλισμού επιλέγονται σε ποσοστό 0,5-4% της συνολικής διατομής του στοιχείου (26).

1.7.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η κατηγοριοποίηση των δομικών χαλύβων σύμφωνα με τον Νέο Κανονισμό Τεχνολογίας Χαλύβων Οπλισμού Σκυροδέματος, ΚΤΧ 2008, ακολουθεί τις παρακάτω κατηγορίες (27):

I. Σύμφωνα με την μέθοδο παραγωγής ο χάλυβας κατηγοριοποιείται ως ακολούθως:

- Θερμής έλασης χωρίς περαιτέρω θερμική κατεργασία
- Θερμής έλασης που ακολουθείται από μια άμεση εν σειρά διαδικασία θερμικής κατεργασίας
- Ψυχρής κατεργασίας

II. Σύμφωνα με την μορφή της επιφάνειας της ράβδου:

- Χάλυβες με ανάγλυφες νευρώσεις υψηλής συνάφειας
- Χάλυβες με κοιλότητες

III. Σύμφωνα με την ολκιμότητα:

- Χάλυβες χαμηλής ολκιμότητας
- Χάλυβες μέσης ολκιμότητας
- Χάλυβες υψηλής ολκιμότητας

IV. Σύμφωνα με την συγκολλησιμότητα:



- Χάλυβες συγκολλησίμους
- Χάλυβες μη συγκολλησίμους υπό προϋποθέσεις

V. Σύμφωνα με την αντοχή σε διάβρωση:

- Κοινοί χάλυβες που είναι κράματα σιδήρου με άνθρακα (Fe-C) και με άλλα στοιχεία σε μικρές περιεκτικότητες
- Ανοξειδωτοι χάλυβες που είναι κράματα σιδήρου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο Cr (12%)

Οι χάλυβες ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής τους παρουσιάζουν :

- Διαφοροποιημένη συμπεριφορά σε ακραίες θερμοκρασίες
- Διαγράμματα τάσεων- παραμορφώσεων διαφορετικής μορφής
- Διαφορετικό όριο διαρροής σε θλίψη από ότι σε εφελκυσμό
- Διαφορετική ολκιμότητα

Εκτός από τον άνθρακα που είναι το βασικό συστατικό του οπλισμού, άλλα κραματικά στοιχεία που προστίθενται στον χάλυβα είναι το μαγγάνιο (Mn), το πυρίτιο (Si), ο φώσφορος (P), το θείο (S), το άζωτο (N), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), το Βανάδιο (V), το ταντάλιο (Ta), το νιοβιο (Nb/Cb), το χρώμιο (Cr) και το μολυβδαίνιο (Mo) (26).

Όπως και στην περίπτωση της σύνθεσης του τσιμέντου, ο μη καθορισμός της ακριβούς χημικής σύστασης του υλικού έχει σαν αποτέλεσμα να παρατηρούνται αποκλίσεις στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού από διαφορετικές μονάδες παραγωγής ή ακόμα και ανάμεσα σε διαδοχικές παρτίδες υλικού ίδιας κατηγορίας με διαφοροποιήσεις στην χημική σύσταση και στην μικροδομή του τελικού προϊόντος.

Επομένως, σε συνέχεια της ανάγκης καθιέρωσης προτύπων και προδιαγραφών που τυποποιούν την μορφολογία, τις διαστάσεις και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και υποχρεώνουν τις χαλυβουργικές σε συμμόρφωση με πρότυπα παραγωγής χάλυβα οπλισμού, εμφανίζεται το 1923 από το Γερμανικό Ινστιτούτο Τυποποιήσεων DIN, ο πρώτος κανονισμός τυποποίησης. Έκτοτε ακολουθούν διάφοροι κανονισμοί και προδιαγραφές προσαρμοσμένες στις ανάγκες της κάθε χώρας ακολουθώντας όμως ουσιαστικά την λογική τυποποίησης των Γερμανικών κανονισμών. Τα πρώτα Ελληνικά πρότυπα τίθεται σε ισχύ το 1987 με την εισαγωγή των προτύπων ΕΛΟΤ 959 και ΕΛΟΤ 971 για τους κοινούς και συγκολλησίμους χάλυβες αντίστοιχα.



Το 1995 ύστερα από αρκετές τροποποιήσεις καθορίζονται τρεις (3) κατηγορίες χάλυβα οι S 220, S400 και S500 με βάση την ελάχιστη τιμή του ορίου διαρροής. Επιπλέον, σύμφωνα με τις απαιτήσεις των αντισεισμικών κανονισμών που παρατίθενται στον ευρωκώδικα ENV 10080 και τους ελληνικούς κατασκευαστικούς κανονισμούς ΕΚΩΣ 2000 και ΕΑΚ 2000, οι χάλυβες διακρίνονται όχι μόνο για την αντοχή τους, αλλά και για την ολκιμότητά τους, στην οποία οφείλεται η πλαστιμότητα των κατασκευών και η ικανότητα τους να αναπτύσσουν μεγάλες μετελαστικές παραμορφώσεις χωρίς σημαντική μείωση της φέρουσας ικανότητας και απώλεια της αντοχής τους. Ορίζονται έτσι χάλυβες αυξημένης ολκιμότητας με υψηλή τιμή κράτυνσης $\geq 1,15$ (λόγος εφελκυστικής αντοχής/ όριο διαρροής) (26), (28).

Ο νεότερος κανονισμός που τέθηκε σε ισχύ το 2006 εισήγαγε δύο (2) νέες τεχνικές κατηγορίες συγκολλησιμο χάλυβα τους B500A και B500C, που είναι γνωστοί ως χάλυβες υψηλής ολκιμότητας, και η ονομαστική (χαρακτηριστική) τιμή του ορίου διαρροής τους (εμφανούς ή συμβατικού για μήκυνση 0,2 %) είναι 500 MPa (26).

Οι κατηγορίες χάλυβα σύμφωνα με τις Ελληνικές προδιαγραφές ΕΛΟΤ 959-974, ΕΛΟΤ EN 10080 ΚΑΙ ΕΛΟΤ 1421-2 &3 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Κατηγορίες Χάλυβα και ιδιότητες κατά ΕΛΟΤ (29)

ΕΛΟΤ 959 και ΕΛΟΤ 974						ΕΛΟΤ EN 10080, ΕΛΟΤ 1421-2, ΕΛΟΤ 1421-3	
Χαρακτηριστικά	Τεχνική Κατηγορία						
	S220	S400	S500	S400s	S500s	B500A	B500C
Όριο Διαρροής f_y (MPa)	220	400	500	400	500	≥ 500	≥ 500
Εφελκυστική αντοχή f_t (MPa)	340	500	550	440	550	*	*
Λόγος της πραγματικής τιμής ορίου διαρροής προς την ονομαστική τιμή του ορίου διαρροής $f_{y,act}/f_{y,nom}$	-	-	-	-	-	-	$\leq 1,25$
Λόγος της εφελκυστικής αντοχής προς το όριο διαρροής f_t/f_y	-	$\geq 1,05$	$\geq 1,05$	$\geq 1,05$	$\geq 1,05$	$\geq 1,05$ ($\geq 1,03$ για $d < 6\text{mm}$)	$\geq 1,15$ $\leq 1,35$
Επιμήκυνση στο μέγιστο φορτίο $\epsilon_{u,k}$ (%)						$\geq 2,5$ (≥ 2 για $d < 6\text{mm}$)	$\geq 7,5$
Επιμήκυνση μετά την θραύση ϵ_s (%)	24	14	12	14	12	-	-



Οι χάλυβες κατηγορίας B 500A θεωρούνται χαμηλής ολκιμότητας κατά ΕΛΟΤ 4121-2, και επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο για την παραγωγή τυποποιημένων δομικών πλεγμάτων και δικτυωμάτων μέχρι διάμετρο Φ8. Αντίθετα οι χάλυβες κατηγορίας B 500 C κατά ΕΛΟΤ 1421-3, θεωρούνται υψηλής ολκιμότητας και χρησιμοποιούνται για να καλύψουν αυξημένες απαιτήσεις αντισεισμικής συμπεριφοράς των κατασκευών, όπως προβλέπεται από τον ΕΚΩΣ και από τους αντίστοιχους ευρωκώδικες (29).

1.7.2 ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΣ ΟΠΛΙΣΜΟΣ

Ο πιο συνήθης τύπος χρησιμοποιούμενου σπλισμού είναι ο σιδηρός σπλισμός ο οποίος είναι κράμα σιδήρου- άνθρακα (Fe-C) όπου η περιεκτικότητα σε άνθρακα ουσιαστικά ισορροπεί ανάμεσα στην υψηλή αντοχή, την ικανοποιητική επιμήκυνση και την καλή συγκολλησιμότητα του υλικού. Επομένως, ο πιο φθηνός και συνάμα αποτελεσματικός τρόπος για να αυξήσουμε την αντοχή του σιδηρού σπλισμού είναι να αυξήσουμε την περιεκτικότητα σε άνθρακα, το οποίο όμως θα επιφέρει μείωση στην ολκιμότητα και την συγκολλησιμότητα του υλικού.

Η πρώτη ύλη παραγωγής του σιδηρού σπλισμού είναι το scrap (παλιοσίδερα) το οποίο τήκεται σε κλιβάνους, ενώ παράλληλα με τις διαδικασίες της τήξης οδηγείται σε διαδικασίες κάθαρσης, αποξείδωσης και κραματοποίησης του ρευστού χάλυβα. Αφού εξασφαλιστεί η κατάλληλη χημική σύσταση του τήγματος ο ρευστός χάλυβας οδηγείται στην διαδικασία της χύτευσης και της θερμομηχανικής κατεργασίας ώστε να εξασφαλιστούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν (30).

Επιπλέον, οι μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές της χημικής σύστασης του σιδηρού σπλισμού κατά ΕΛΟΤ EN 10080 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

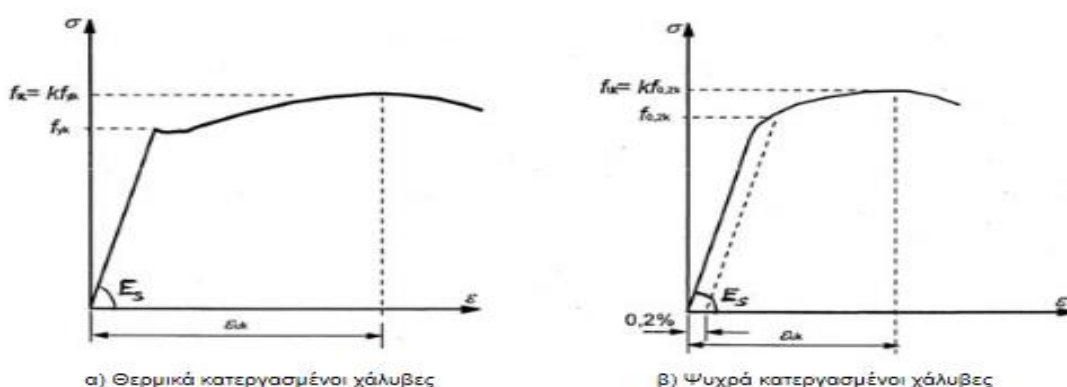
Πίνακας 10: Μέγιστες επιτρεπόμενες τιμές -χημική σύσταση σιδηρού σπλισμού κατά ΕΛΟΤ (29)

Χημική Σύσταση	Μέγιστη Επιτρεπτή περιεκτικότητα % κ.β				
	Άνθρακας C %	Θείο S%	Φώσφορος P%	Άζωτο N%	Τιμή Ισοδύναμου Άνθρακα (C_{eq})
Ανάλυση ρευστού χάλυβα κατά την χύτευση	0.22	0.050	0.050	0.012	0.50
Ανάλυση τελικού προϊόντος	0.24	0.055	0.055	0.014	-



Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μηχανικές ιδιότητες του σιδηροπλισμού (28):

- Όριο διαρροής [f_{yk} ή $f_{0,2k}$]
- Εφελκυστική αντοχή [f_{tk}]
- Πλαστιμότητα [ϵ_{uk} & $(f_t/f_y)_k$]



Διάγραμμα 6: Μηχανικές ιδιότητες του σιδηροπλισμού (30)

Σχετικά με την επικάλυψη του οπλισμού, υπάρχουν κάποιες βασικές αρχές σχεδιασμού που υποδεικνύουν ένα μέσο πάχος επικάλυψης 25-40 mm. Σε κάθε περίπτωση, η επικάλυψη του οπλισμού θα πρέπει να διαμορφώνεται κατά περίπτωση, αναλόγως με την διάμετρο του χρησιμοποιούμενου οπλισμού και τις συνθήκες αλληλεπίδρασης του δομικού στοιχείου με το περιβάλλον έκθεσης (30).

Τα τελευταία χρόνια, και με την ευρεία εξέλιξη στην τεχνολογία των σύνθετων υλικών, διατίθενται πολλά εναλλακτικά είδη οπλισμού, με πιο δημοφιλή τις ίνες από χάλυβα ή από άνθρακα, γυαλί και αραμίδιο είτε ακόμα και τις συνθετικές ράβδους ποικίλων σχημάτων και μηχανικών ιδιοτήτων.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των σύνθετων αυτών υλικών είναι ότι έχουν αρκετά μικρότερη δυσκαμψία συγκριτικά με τον συμβατικό χάλυβα, είναι περισσότερο ευαίσθητα σε υψηλές θερμοκρασίες, και με βάση τα τρέχοντα δεδομένα, δεν υπάρχει η απαραίτητη κατασκευαστική εμπειρία (31).



1.8 ΣΥΝΘΕΤΑ, ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Αναμφισβήτητα, η αποδοχή που τυγχάνουν οι κατασκευές από τσιμεντοκονίαμα είναι μεγάλη, όμως τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια ολοένα αυξανόμενη τάση χρήσης σύνθετων υλικών (τσιμεντοκονιαμάτων με σκωρία, ιπτάμενη τέφρα, πυριτική παιπάλη), πρόσθετων αλλά και πρόσμικτων προκειμένου να παράξουν μια τσιμεντόπαστα με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε επίπεδο ναοκλίμακας.

Η τάση αυτή συνδέεται με την ανάπτυξη της δομικής τεχνολογίας των υλικών και των αυξημένων κατασκευαστικών αναγκών του τελευταίου αιώνα.

1.8.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΕΙΔΗ ΥΛΙΚΑ

Ένας τύπος τσιμεντοειδών σύνθετων υλικών με ολκιμότητα 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών Portland, είναι τα (FRP -Fiber Reinforced polymers), των οποίων η αυξημένη ολκιμότητα που παρουσιάζουν, οφείλεται στην συμπεριφορά των ινών κατά την διάρκεια της φόρτισης. Παρόλο της εντυπωσιακής αυτής ιδιότητας των ράβδων (FRP), φαίνεται ότι το συγκεκριμένο υλικό στερείται αντοχής σε πυρκαγιά, αφού εμφανίζει χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (100-120 °C, έναντι του χάλυβα που είναι 800 °C).

Επίσης, εναλλακτικά είδη τσιμεντοκονιάματος είναι τα ινοπλισμένα τσιμεντοκονιάματα με ίνες από χάλυβα που δεν εμφανίζουν τα παραπάνω μειονεκτήματα και ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στα φέροντα δομικά στοιχεία όπως το σύνθετο τσιμεντοκονίαμα (32), (33).

Συγκεκριμένα, η χρήση ινών στο τσιμεντοκονίαμα αποσκοπεί στην αύξηση της παραμόρφωσης του υλικού και περιορισμό των ρηγματώσεων, ενώ σε μερικές περιπτώσεις οδηγεί και σε σημαντική αύξηση στην αντοχή του στοιχείου (3-4 φορές μεγαλύτερη).

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει προκύψει ότι με την νανοτροποποίηση των τσιμεντοειδών υλικών βελτιώνονται ουσιαστικά τόσο οι μηχανικές όσο και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υπό τροποποίηση υλικού, με συνέπεια την αύξηση της ανθεκτικότητάς τόσο των μηχανικών αντοχών όσο και της αντίστασής του έναντι της διάβρωσης.

Ένα τσιμεντοειδές σύνθετο υλικό, που κερδίζει συνεχώς έδαφος σε επίπεδο ναοκλίμακας είναι το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο, που άλλοτε συναντάται σε περιορισμένη και άλλοτε σε αυξημένη



πυκνότητα, με διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες κάθε φορά. Παρόμοιας αποδοχής τυγχάνουν και άλλα σύνθετα τσιμεντοειδή υλικά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες τέφρας, η οποία έχει βρεθεί ότι αυξάνει κατά πολύ την ανθεκτικότητα του υλικού.

Στο πιο πρόσφατο πεδίο ερευνών επί των ανθρακικών δομών, έχει έως τώρα βρεθεί ότι ανθρακικές δομές με σφαιρικό σχήμα λειτουργούν ως βελτιωτικό μέσο για την πλαστιμότητα του υλικού, ενώ πρόσφατα η νανο- άργιλος χρησιμοποιείται ως μέτρο βελτίωσης του πορώδους.

Επιπλέον, οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες άνθρακα που είναι και αντικείμενο της παρούσας εργασίας, διερευνώνται για την επίδρασή τους στην αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του τσιμεντοκονιάματος και στην επίδρασή τους στην διάβρωση του σιδηρού σπλισμού.

Ως εκ τούτου, προκύπτει ότι τα σύνθετα νανοϋλικά τσιμεντοκονιαμάτων αποκτούν ολοένα και περισσότερο έδαφος έναντι των συμβατικών τσιμέντων (34).

1.8.2 ΠΡΟΣΜΙΚΤΑ

Είναι τα υλικά που προστίθενται λίγο πριν ή κατά την φάση ανάμιξης της τσιμεντόπαστας σε μικρές ποσότητες βάσει του περιεχομένου του τσιμέντου και αποσκοπούν στο να βελτιώσουν τις ιδιότητες του νωπού ή του σκληρημένου τσιμεντοκονιάματος με χημικό και/ ή φυσικό τρόπο. Πιο συγκεκριμένα με τα πρόσμικτα επιδρούμε στις χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών, με σκοπό να αυξήσουμε την μηχανική αντοχή, εργασιμότητα, σκληρότητα ακόμα και την αντοχή σε διάβρωση του δομικού στοιχείου που επιθυμούμε (21).

Οι χρήσεις των προσμίκτων του τσιμεντοκονιάματος καθορίζονται από το πρότυπο EN 934-2 (35), (36) και ανάλογα με την επίδραση που έχουν κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- Ρευστοποιητές
- Αερακτικά πρόσμικτα
- Επιβραδυντές
- Επιταγχντές
- Στεγανωτικά πρόσμικτα
- Αντιπαγωτικά πρόσμικτα
- Διογκωτικά πρόσμικτα
- Αντιδιαβρωτικά πρόσμικτα



1.8.3 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Πρόσθετα συστατικά (additives) είναι ανόργανα υλικά σε λεπτό διαμερισμό που προστίθενται με σκοπό να βελτιώσουν την παραγωγή ή/ και τις ιδιότητες του τσιμέντου (1),(37). Τα είδη των πιο βασικών προσθέτων υλικών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 11: Είδη προσθέτων τσιμεντοκονιαμάτων (37)

α/α	Είδος Προσθέτου	Κατά ASTM C494 & C260	Σκοπός	Επιπλέον αποτελέσματα
1	Επιβραδυντές	Τύπου Β	Επιβραδύνουν την πήξη του τσιμεντοκονιάματος	Ενεργούν και σαν μειωτές νερού
2	Μειωτές νερού (ή ρευστοποιητές)	Τύπου Α	Για ίδιο εργάσιμο μειώνουν την απαραίτητη ποσότητα νερού στο ανάμιγμα	Ενεργούν και σαν ρευστοποιητές
3	Επιταχυντές	Τύπου C	Επιταγχύνουν την πήξη του τσιμεντοκονιάματος	Επιφέρουν πρόωμη ανάπτυξη αντοχών
4	Αερακτικά	-	Αυξάνουν την αντοχή του τσιμεντοκονιάματος στην παγοπληξία	Προκαλούν μείωση αντοχών
5	Υπερ ρευστοποιητές (ή υπερμειωτές νερού)	Τύπου F και G	Για ίδιους λόγους Ν/Τ αυξάνουν δραστικά την εργασιμότητα	Παράγουν σκυροδέματα υψηλών αντοχών (μικροί λόγοι Ν/Τ)

Το πρότυπο EN 206 αναφέρεται σε δύο (2) κατηγορίες προσθέτων τα σχεδόν αδρανή πρόσθετα (Τύπου I – filler αδρανών με προδιαγραφές σύμφωνες με το EN 12620 και χρώματα) και τα πρόσθετα που έχουν ποζολανικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες (Τύπου II). Στα πρόσθετα Τύπου II περιλαμβάνονται η ιπτάμενη τέφρα σύμφωνα με το EN 450 και η πυριτική παιπάλη σύμφωνα με το EN 13263.

Οι ιδιότητες των προσθέτων υλικών ενισχύονται σημαντικά εάν τα υλικά αυτά αλεσθούν σε μεγάλες ποσότητες (38).



2. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Μία από τις θεμελιώδεις αρχές σχεδιασμού μιας κατασκευής, είναι η ικανότητα να αντιμετωπίσει με βιώσιμο τρόπο όλες τις δράσεις που πιθανόν να εμφανιστούν κατά την διάρκεια ζωής της, και να συνεχίσει να παραμένει κατάλληλη για την χρήση για την οποία είχε αρχικά σχεδιαστεί. Επομένως ένας φορέας σχεδιάζεται προκειμένου να έχει επαρκή αντίσταση, λειτουργικότητα και ανθεκτικότητα καθ'όλη την διάρκεια της λειτουργικής ζωής του (13).

Σύμφωνα με τον ορισμό που δίνεται στον Ευρωκώδικα 2, μια κατασκευή ανθεκτική σε διάρκεια θα πρέπει να ικανοποιεί τις απαιτήσεις λειτουργικότητας, αντοχής και ευστάθειας καθ' όλη την διάρκεια του επιδιωκόμενου χρόνου ζωής του σχεδιασμού της, χωρίς σημαντικές απώλειες χρηστικότητας και χωρίς υπερβολική και απρόβλεπτη συντήρηση. Ως εκ τούτου, μια κατασκευή θα πρέπει να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε η φθορά της κατά την διάρκεια ζωής σχεδιασμού της να μην μειώνει την αποτελεσματικότητά της κάτω από το επιθυμητό επίπεδο, λαμβάνοντας υπόψη το περιβάλλον ή και το αναμενόμενο επίπεδο συντήρησης (39), (40).

Τα συνήθη προβλήματα ανθεκτικότητας μιας κατασκευής σχετίζονται με :

- Την διάβρωση του μεταλλικού οπλισμού
- Τον κύκλο ψύξης / απόψυξης στον οποίο εκτίθεται η κατασκευή σε περιοχές με ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές
- Την χημική αντίδραση του τσιμεντοκονιάματος όταν έρχεται σε επαφή με διαβρωτικές ουσίες κατά την διάρκεια λειτουργίας της κατασκευής.
- Τις συνθήκες συντήρησης της κατασκευής

Η ανθεκτικότητα μιας κατασκευής εξαρτάται επίσης και από την κατηγορία αντοχής του τσιμεντοκονιάματος, και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθεται η κατασκευή.



2.1 ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Διάρκεια ζωής μιας κατασκευής μπορούμε να ορίσουμε τον ελάχιστο χρόνο στον οποίο η κατασκευή πληροί την ικανοποίηση των παρακάτω απαιτήσεων χρήσης της:

- Ασφάλεια κατά την ανάληψη των επιβαλλόμενων δράσεων, σε αντοχή και σε κόπωση
- Λειτουργικότητα, περιορισμός των παραμορφώσεων και των κραδασμών, στεγανότητα κτλ
- Αισθητική εμφάνιση π.χ αποφυγή εμφανών ρηγματώσεων, διατήρηση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών, του χρώματος κλπ

Ο χρόνος αυτός ορίζεται εκ σχεδιασμού της κατασκευής, αλλά επιδέχεται τροποποιήσεων και παρεμβάσεων όταν παραστεί ανάγκη κατά την διάρκεια της ζωής μιας κατασκευής.

Το τέλος της διάρκειας ζωής μιας κατασκευής ορίζεται η στιγμή έναρξης των ρηγματώσεων στην επιφάνεια της τσιμεντόπαστας, η οποία συνήθως αντιστοιχεί σε ποσοστό απώλειας διατομής του μισού λόγου της επικάλυψης προς την διάμετρο του οπλισμού. Το σημείο αυτό θεωρείται η απαρχή της αποφλοίωσης της τσιμεντόπαστας και κατά συνέπεια η έναρξη μείωσης της φέρουσας ικανότητας της κατασκευής.

Βάσει των παραπάνω απαιτήσεων μπορούμε να ορίσουμε τρεις (3) διάρκειες ζωής για μια κατασκευή (41).

- Την τεχνική διάρκεια ζωής που ισοδυναμεί με τον χρόνο μέχρι η κατασκευή να φτάσει σε ένα μη αποδεκτό στάδιο φθορών
- Την λειτουργική διάρκεια ζωής που ταυτίζεται με τον χρόνο μέχρι η λειτουργική κατάσταση μιας κατασκευής να μην είναι πλέον αποδεκτή λόγω π.χ αλλαγής χρήσης
- Την οικονομική διάρκεια ζωής που ισοδυναμεί με τον χρόνο που η αντικατάσταση της κατασκευής είναι οικονομικά συμφέρουσα συγκριτικά με την επισκευή της.

2.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΚΘΕΣΗΣ

Το περιβάλλον έκθεσης μιας κατασκευής είναι ένας από τους καταλυτικότερους παράγοντες επίδρασης στην διάβρωση μιας κατασκευής και περιλαμβάνει τις φυσικές και χημικές



συνθήκες έκθεσης στις οποίες η κατασκευή είναι εκτεθειμένη πλέον των ασκούμενων μηχανικών δράσεων (13).

2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία, η υπεριώδης ακτινοβολία, η αλκαλικότητα και η παρουσία χλωριδίων, επιδρούν αισθητά στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών που συνθέτουν την τσιμεντόπαστα μιας κατασκευής.

Πιο συγκεκριμένα, έχει προκύψει ότι η απορρόφηση του νερού συνήθως διαταράσσει τους δεσμούς Van- der- Waals, με αποτέλεσμα να προκαλούνται αλλαγές στο μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή, και την σκληρότητα, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται τάσεις από την διόγκωση, οι οποίες πολύ συχνά οδηγούν στην ρηγμάτωση και αποφλοίωση του τσιμεντοειδούς υλικού. Ειδικά για τον σιδηρό οπλισμό, έχει αποδειχθεί ότι διαβρώνεται έντονα με την παρουσία αλάτων.

Επομένως, όταν η έκθεση των υλικών σε διαβρωτικές συνθήκες συνδυαστεί με συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας και εξωτερικής φόρτισης, οδηγούμαστε σε μείωση της αντοχής και της ακαμψίας των υλικών της κατασκευής.

Επιπλέον, η αντοχή και η παραμορφωσιμότητα των κατασκευών από τσιμεντοκονιάμα, είναι ιδιότητες που συνδέονται άρρηκτα με την συνάφεια οπλισμού και τσιμεντοκονιάματος.

Οι σπουδαιότερες μακροχρόνιες φορτίσεις που επιδρούν στην ανθεκτικότητα του οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος, είναι ο ερπυσμός, και η κόπωση που περιγράφονται ακολούθως (42).

2.3.1. ΕΡΠΥΣΜΟΣ

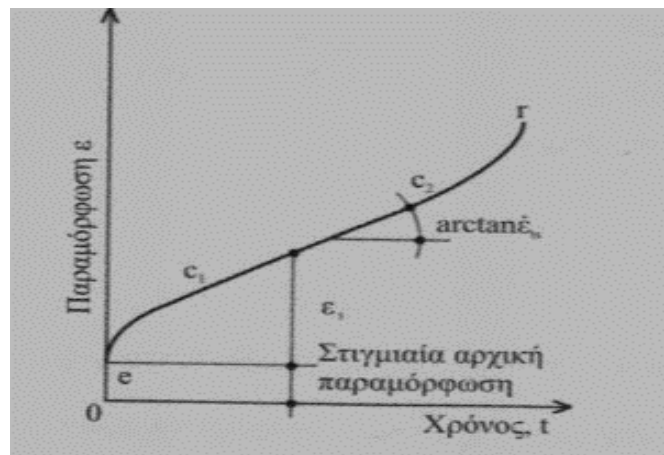
Είναι το αποτέλεσμα μακροχρόνιας σταθερής φόρτισης υπό σταθερή τάση συνάφειας, το οποίο οδηγεί σε μια αθροιστική παραμόρφωση του υλικού που είναι πιθανόν να οδηγήσει στην απότομη αστοχία, γνωστή ως «ερπυστική διάρρηξη», και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την εκτίμηση της ανθεκτικότητας της κατασκευής (42).



Οι παράγοντες που επιτείνουν το φαινόμενο του ερπυσμού είναι η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, οι έντονες εναλλαγές θερμοκρασίας, η υπεριώδης ακτινοβολία, η υγρασία, και το έντονα αλκαλικό περιβάλλον, ενώ το φαινόμενο συναντάται συχνά σε κατασκευές που εκτέθηκαν σε πυρκαγιά.

Η χημική σύσταση και η μέθοδος παραγωγής του χάλυβα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχει βρεθεί ότι επηρεάζει εξίσου σημαντικά το φαινόμενο του ερπυσμού.

Η παραμόρφωση του χάλυβα λόγω ερπυσμού υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερή τάση παρουσιάζεται γραφικά στο παρακάτω σχήμα (43).



Διάγραμμα 7: Ερπυσμός Χάλυβα (υπό σταθερή τάση και θερμοκρασία) (Error! Reference source not found.43)

2.3.2. ΚΟΠΩΣΗ

Κόπωση είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιούνται σταδιακά μόνιμες αλλαγές στην εσωτερική δομή ενός υλικού, το οποίο υπόκειται σε επιβολή εξωτερικής φόρτισης με περιοδικώς επαναλαμβανόμενα φορτία (ή εναλλασσόμενα περιοδικώς), τα οποία απέχουν πολύ από το όριο διαρροής ή θραύσης του υλικού. Οι αλλαγές αυτές είναι επιζήμιες ως προς την δομή της κατασκευής, συχνά προκαλούν προοδευτική αύξηση των ρωγμών της κατασκευής, και καταλήγουν στην θραύση του στοιχείου, εάν το πλήθος των κύκλων φορτίσεων υπερβεί ένα συγκεκριμένο όριο. Σε κάθε περίπτωση η θραύση προκαλείται για τιμές τάσεων μικρότερες από την αντοχή του υλικού σε στατική μονότονη φόρτιση.



Επιπλέον, επειδή η αστοχία σε κόπωση συνδέεται κυρίως με μικροσκοπικές ατέλειες και γεωμετρικές ασυνέχειες που υπάρχουν στο εσωτερικό των υλικών, το όριο κόπωσης του κάθε υλικού δεν μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια (44).

2.3.3. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Τις δύο (2) τελευταίες δεκαετίες η μικροβιακή αποσύνθεση της τσιμεντόπαστας έχει αναγνωριστεί ως ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός υποβάθμισης της ανθεκτικότητας του υλικού. Ο μηχανισμός της μικροβιακής αποσύνθεσης δεν είναι προβλέψιμος, και ακόμη και αν μπορούσαμε να απομονώσουμε τους μικροοργανισμούς που προκαλούν τη διάβρωση από ένα συγκεκριμένο περιβάλλον δεν θα μπορούσε να αποτελέσει επαρκές επιχείρημα για να αποδοθεί η έναρξη ή επιτάχυνση της διάβρωσης σε συγκεκριμένα μικρόβια (45).

Η μικροβιακή αποσύνθεση είναι κυρίως αποτέλεσμα της επίδρασης του N_2 της ατμόσφαιρας, το οποίο παράγει το NO που στην συνέχεια, προσβάλλει χημικά το τσιμέντο, τους κόκκους ασβέστου και ορισμένους χαλαζίες. Εξίσου σημαντική είναι και η παρουσία μιας θεϊκής δραστηριότητας κάποιων μικροοργανισμών των οποίων ο μεταβολισμός χρησιμοποιεί το S για να παράξει θειικό οξύ, επιταγχνώντας την διάβρωσή του, είτε άμεσα είτε έμμεσα με την δημιουργία ρηγματώσεων στον τσιμεντοπολτό που και πάλι οδηγούμαστε στην επιτάχυνση της διάβρωσής του.

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου της μικροβιακής αποσύνθεσης προτείνεται η χρήση κάποιου μικροβιοκτόνου ακίνδυνου για τον τσιμεντοπολτό προκειμένου να εξουδετερωθούν οι επιβλαβείς μικροοργανισμοί.

2.3.4. Η ΦΘΟΡΑ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Η φθορά της τσιμεντόπαστας, ταυτίζεται με την απώλεια της λειτουργικότητας της, και είναι συνδυαστικό αποτέλεσμα φυσικών και χημικών δράσεων που συμβαίνουν στα συστατικά του υλικού λόγω της επίδρασης των περιβαλλοντικών συνθηκών στις οποίες εκτίθεται.

Η φθορά της γίνεται εμφανής από τις ρωγμές και τις διογκώσεις στην επιφάνειά της και οδηγεί στην μείωση αντοχής και την απώλεια μάζας του εγκιβωτισμένου οπλισμού (46).



Οι πιο σημαντικές φυσικές και χημικές δράσεις που προκαλούν φθορά στην τσιμεντόπαστα είναι οι ακόλουθες (46Error! Reference source not found.):

- Μηχανική φθορά: Είναι αποτέλεσμα μηχανικών δράσεων στην επιφάνεια της τσιμεντόπαστας και διακρίνεται στις παρακάτω υποκατηγορίες:
 - Φθορές από επιβαλλόμενα φορτία
 - Φθορές από επιβαλλόμενες παραμορφώσεις λόγω διαφορικής καθίζησης, συστολή ξήρανσης, ερπυσμού, σεισμού και θερμοκρασιακών μεταβολών
 - Μηχανική φθορά ή απότριψη λόγω έκθεσης στον αέρα
 - Μηχανική φθορά υδραυλικών κατασκευών (υδροφθορά)
 - Ολίσθηση, κρούση, κύλιση αντικειμένων
 - Δράση λόγω σπηλαίωσης

- Επίδραση Ακραίων Θερμοκρασιών
 - Παγετός
 - Πυρκαγιά

- Χημικές Δράσεις
 - Λόγω απόπλυσης , που προκαλείται από νερό με μικρή σκληρότητα
 - Λόγω ανταλλαγής μάζας (από οξέα, φαινόλες άλατα κλπ)
 - Λόγω διόγκωσης (από θειικά άλατα)
 - Αντίδραση αλκαλίων αδρανών με κυριότερη την αλκαλοπυριτική αντίδραση
 - Επίδραση θαλάσσιου ύδατος
 - Επίδραση εδάφους και εδαφικού νερού

- Βιολογικές Επιδράσεις:

Εξαιτίας της επίδρασης διαφόρων φυτικών ή ζωικών μικροοργανισμών όπως είναι οι ρίζες φυτών, λειχήνες, βρύα, φύκια και βακτήρια.



2.3.5. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Με την έννοια της συντήρησης, ορίζουμε την προστασία του ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού κατά τα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης κυρίως λόγω πρόωρης ξήρανσης (π.χ από ηλιακή ακτινοβολία, ισχυρούς ανέμους κτλ) και από άλλους εξωγενείς παράγοντες όπως είναι ο παγετός, η απόπλυση λόγω βροχής, ή ακόμα και τυχόν βλάβες από χημικές ουσίες. Ουσιαστικά με την ορολογία συντήρηση εννοούμε τις διαδικασίες που στοχεύουν στην διατήρηση της τσιμεντόπαστας υπό συνθήκες ελεγχόμενου χρόνου, υγρασίας και θερμοκρασίας.

Ως εκ τούτου η συντήρηση στόχο έχει να εξασφαλίσει στην τσιμεντόπαστα την υγρασία που απαιτείται για την ενυδάτωση, είτε με αναπλήρωση του νερού που εξατμίζεται είτε με παρεμπόδιση της εξάτμισης.

Επαρκή συντήρηση της τσιμεντόπαστας μπορούμε να επιτύχουμε με τους παρακάτω τρόπους:

- Καλύπτοντας της επιφάνειες της τσιμεντόπαστας με πλεκτά υφάσματα ώστε να διατηρηθούν υγρές για τουλάχιστον 7 ημέρες
- Με πλημμύρισμα των ελεύθερων επιφανειών της τσιμεντόπαστας με νερό ύψους 1-2 εκ
- Με βύθισμα προκατασκευασμένων στοιχείων σε δεξαμενές με νερό
- Με ψεκασμό της ελεύθερης επιφάνειας της τσιμεντόπαστας με περιστροφικούς ψεκαστήρες συνεχούς λειτουργίας
- Με επικάλυψη της ελεύθερης επιφάνειας με πλαστικές μεμβράνες ώστε να παρεμποδίζεται η εξάτμιση του νερού.
- Με επικάλυψη των ελεύθερων επιφανειών με υγρό που δημιουργεί μια μεμβράνη μη περατή από νερό, με σκοπό να παρεμποδίσει την εξάτμιση προστατεύοντας συγχρόνως την τσιμεντόπαστα από τον ήλιο.

Επιπλέον λαμβάνοντας υπόψη τον χρόνο που διαρκεί η ενυδάτωση, για δεδομένο λόγο N/T και υγρές συνθήκες συντήρησης, υπό σταθερή υγρασία, η αντοχή της τσιμεντόπαστας αυξάνεται με τον χρόνο και για όσο διαρκεί η ενυδάτωση.

Αναφορικά με την αντοχή της τσιμεντόπαστας στην διάρκεια του χρόνου, απαραίτητη είναι η ύπαρξη της υγρασίας και η συντήρησή της κάτω από συνθήκες υγρασίας. Χαρακτηριστικά, η τσιμεντόπαστα μετά από υγρή συντήρηση 7ημερών, που αποτελεί και τον ελάχιστο χρόνο



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

συντήρησης εμφανίζει αντοχή 28 ημερών, περίπου διπλάσια από την αντίστοιχη τσιμεντόπαστα με μηδενική συντήρηση.

Επίσης ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες συντήρησης τσιμεντόπαστας είναι η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά καταλυτικά στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων ενυδάτωσης και κατ' επέκταση στην αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης της αντοχής της. Επιπλέον οι χαμηλές θερμοκρασίες συντήρησης οδηγούν στην δημιουργία μιας πιο ανομοιόμορφης δομής του ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού και ως εκ τούτου οδηγούν σε μείωση αντοχής, ενώ για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οι ρυθμοί ενυδάτωσης είναι σχεδόν μηδενικοί (17).



3. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Με τον όρο «διάβρωση»¹ προσπαθούμε συνήθως να αποδώσουμε την έννοια της φθοράς, αλλοίωσης ή λειτουργικής υποβάθμισης ενός υλικού, εξαιτίας της δράσης του με το περιβάλλον έκθεσής του.

Πιο συγκεκριμένα όμως, διάβρωση είναι κάθε ηλεκτροχημική, χημική, μηχανική και κατ' επέκταση βιολογική αλλοίωση της επιφάνειας ενός οποιουδήποτε υλικού που οδηγεί στην απώλεια της μάζας του. Είναι ένα φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο, όταν το υλικό εκτίθεται σε φυσικό περιβάλλον, και θεωρείται βεβιασμένο όταν το υλικό εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον (47), (48), (49).

Η διάβρωση στις κατασκευές από τσιμεντοκονίαμα άρχισε να καταγράφεται στην διεθνή βιβλιογραφία από το 1960, αλλά ο ολοένα αυξανόμενος αριθμός των κατασκευών που καταπονούνται από πρόωρη δομική αλλοίωση εξαιτίας της διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού, έχουν πυροδοτήσει τα τελευταία χρόνια εκτεταμένες έρευνες στον τομέα των δομικών κατασκευών σε παγκόσμια κλίμακα.

Επιπλέον βάσει του Ευρωκώδικα 1, ως λειτουργική ζωή μιας κατασκευής ορίζονται κατ' ελάχιστο τα 50 χρόνια, τα οποία μπορεί να επεκταθούν με την προσθήκη αντιδιαβρωτικών ουσιών και των αντίστοιχων μέτρων προστασίας. Τα τελευταία χρόνια έχει βρεθεί ότι η προσθήκη νανοτροποποιημένων δομικών υλικών δεν αυξάνει μόνο την αντοχή σε θλίψη αλλά αυξάνει και την αντοχή σε κάμψη η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στις αντισεισμικές ιδιότητες (51).

Οι λόγοι που τα τελευταία χρόνια έχουν εντείνει το φαινόμενο της διάβρωσης στις κατασκευές είναι οι ακόλουθοι :

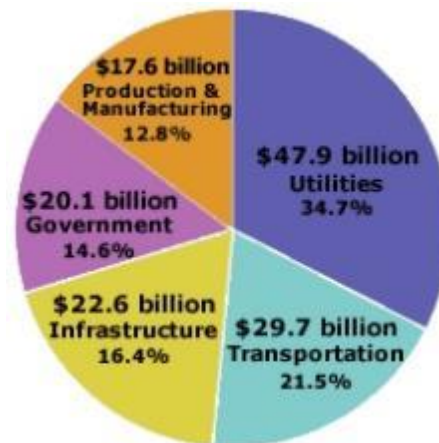
- Ο λεπτομερής σχεδιασμός των κατασκευών οδηγεί σε κατασκευές που είναι πιο ευάλωτες σε παραμορφώσεις, και σε υπολογιστικά και κατασκευαστικά σφάλματα
- Η χρήση νέων τσιμέντων, πρόσθετων υλικών και νέων προσμίξεων, οδηγούν σε πιο ευπαθή μίγματα συνήθως με μη προβλέψιμη συμπεριφορά.
- Ο ανταγωνισμός της αγοράς, οδηγεί σε μείωση της ποιότητας
- Η χρήση των αλάτων σε περιπτώσεις όπου επιδιώκεται λιώσιμο του πάγου
- Η ατμοσφαιρική ρύπανση, και κυρίως η παρουσία SO₂, SO₃, NH₃, NO_x.

¹ Η ετυμολογία της λέξης προκύπτει από τα λατινικά : *com+rodere=corrodere= τρώω/ δια+θιβρώσκω αρχ.ελλ, όπως αναφέρεται από τον Γάιο Πλίνιο Σεκούνδο*



Με βάση τα πρόσφατα στοιχεία, εκτιμάται ότι το κόστος αποκατάστασης των βλαβών λόγω διάβρωσης σε παγκόσμιο επίπεδο ανέρχεται σε 276 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως, ενώ μόνο στην Κίνα το κόστος αυτό υπολογίζεται περίπου στα 10.5 δις USD.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται τα ετήσια κόστη αποκατάστασης των βλαβών εξαιτίας του φαινομένου της διάβρωσης ανά τεχνολογικό τομέα (Εικόνα 5).



Εικόνα 5: Ετήσιο Κόστος αποκατάστασης βλαβών λόγω διάβρωσης /τεχνολογικό τομέα (52)

Ως εκ τούτου, και δεδομένου ότι τα προβλήματα διάβρωσης του οπλισμού δεν έχουν εκλείψει, το ενδιαφέρον των πειραματικών ερευνών τα τελευταία χρόνια προσανατολίζεται στην πρόγνωση του βαθμού της διάβρωσης ώστε να μην χρειάζονται οι παρεμβατικές και δαπανηρές μέθοδοι αποκατάστασης των ζημιών, και εκτιμώντας ότι το κόστος αυτό θα μπορούσε να ελαττωθεί κατά 25% ή ακόμα και 30% με την εφαρμογή αντιδιαβρωτικής προστασίας στις κατασκευές.

3.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Προκειμένου να αντιμετωπίσουμε αποτελεσματικά το φαινόμενο της διάβρωσης θα πρέπει να κατανοήσουμε τα αίτια που οδηγούν σε αυτήν.

Από θερμοδυναμικής οπτικής τα περισσότερα μέταλλα, εκτός από τον υδράργυρο, χρυσό και μερικές φορές τον χαλκό (δηλαδή τα ευγενή μέταλλα), δεν εμφανίζονται στην φύση σε καθαρή μορφή δηλαδή σαν στοιχεία, αλλά βρίσκονται σε οξειδωμένη μορφή υπό μορφή ενώσεων, γνωστές ως ορυκτά/μεταλλεύματα (οξειδία, θειούχες ενώσεις άλατα κ.α).

Η διαδικασία της μετατροπής των ορυκτών σε μέταλλα είναι επιτηδευμένη και διενεργείται με κατάλληλες φυσικοχημικές διεργασίες στις οποίες απαιτείται ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα, η



διαδικασία της μετατροπής του ορυκτού σε μέταλλο είναι μια οξειδοαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου και απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας μέρος της οποίας παραμένει στα μέταλλα, είτε ως εντροπία (ΔS) είτε ως ελεύθερη (ΔF) ενέργεια. Ως εκ τούτου, τα μέταλλα αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος και η κατάστασή τους χαρακτηρίζεται ως μετασταθής έχοντας την τάση να απελευθερώνουν ενέργεια με σκοπό να επιστρέψουν σε μια σταθερή κατάσταση χαμηλότερης ενεργειακής κατάστασης που είναι η διάβρωση (22), (47), (53), (54).

Σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι η διάβρωση πραγματοποιείται σε τρία (3) διαδοχικά στάδια, εκ των οποίων το πρώτο αφορά στην έναρξη της διάβρωσης, το δεύτερο στην εξέλιξη και την διασπορά της διάβρωσης και το τρίτο και τελευταίο στην καταστροφή του οπλισμού και την απώλεια της αρχικά εκτιμώμενης λειτουργικότητάς του.

3.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

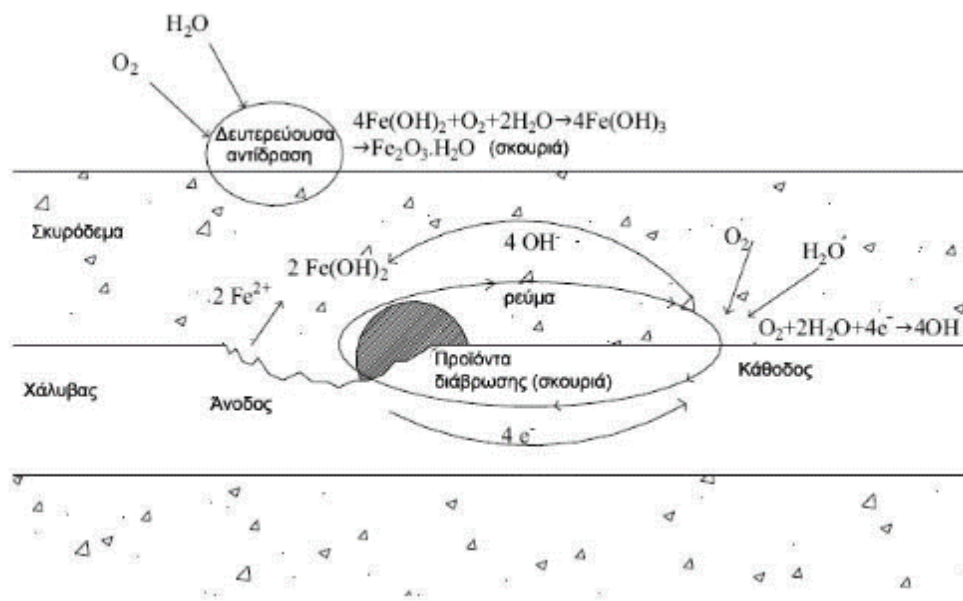
Ο μηχανισμός διάβρωσης ξεκινά με μη εμφανή τρόπο όταν το αλκαλικό ($\text{pH}=13$) προστατευτικό στρώμα που έχουν δημιουργήσει τα υδροξείδια του σιδήρου γύρω από τον οπλισμό αρχίζει και καταστρέφεται διαδοχικά ($\text{pH}=9$) από έξω προς τα μέσα.

Αιτία του καταστροφικού αυτού μηχανισμού, είναι η επίδραση του CO_2 του αέρα, των CaO , Ca(OH)_2 , MgO , Mg(OH) του τσιμεντοκονιάματος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του τσιμεντοκονιάματος μέσω του υγρού των πόρων, ή η αύξηση των χλωριόντων η οποία συχνά συνοδεύεται από διαφορά συγκέντρωσης οξυγόνου, θερμοκρασίας, ροής και περιβαλλοντικών συνθηκών. Επιπλέον, η παρουσία κενών αέρα στην διεπιφάνεια χάλυβα-τσιμεντοπολτός οδηγεί στην ανάπτυξη δυναμικού κατά μήκος της επιφάνειας, και θεωρείται ως μία από τις βασικές αιτίες διάρρηξης του προστατευτικού φιλμ του οπλισμού.

Στην συνέχεια, δημιουργείται ένα αυθόρμητο δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με αρνητικό πόλο (άνοδο) το μέταλλο, θετικό πόλο (κάθοδο) το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Ως εκ τούτου, προκειμένου να οδηγηθούμε στην ανταλλαγή ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των αντιδρώντων, απαιτείται η ανάπτυξη δύο (2) οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ημιστοιχείων ίδιων ρυθμών, μιας ικανής αντίδρασης να παράξει ηλεκτρόνια (ανοδική αντίδραση) και μιας άλλης να καταναλώσει ηλεκτρόνια (καθοδική αντίδραση). Στον μηχανισμό της διάβρωσης η επιφάνεια του σιδηρού οπλισμού που διαβρώνεται συμπεριφέρεται ως ένα μικτό ηλεκτρόδιο, όπου τα άτομα του



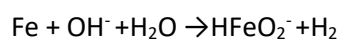
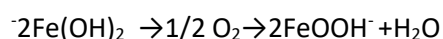
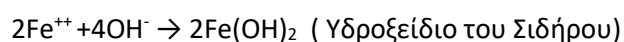
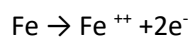
μετάλλου εισέρχονται στο διάλυμα ως φορτισμένα θετικά ένυδρα ιόντα (ανοδική οξείδωση), ενώ τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, μεταφέρονται μέσω του μετάλλου στις καθόδους, όπου ένας δέκτης ηλεκτρονίων είναι διαθέσιμος να τα δεσμεύσει (55). Η ανωτέρω ηλεκτροχημική διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων, από το ένα στοιχείο στο άλλο σχηματικά παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6)



Εικόνα 6:Μηχανισμός της διάβρωσης του χάλυβα στο τσιμεντοκονίαμα (56)

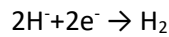
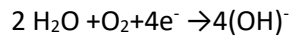
Οι αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν την ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και ανάλογα με την διαθεσιμότητα υγρασίας και οξυγόνου στο περιβάλλον του χάλυβα και είναι οι ακόλουθες:

Ι. Ανοδική αντίδραση: παράγει ηλεκτρόνια και ιόντα σιδήρου και ονομάζεται οξείδωση του χάλυβα, αφού προκαλεί την οξείδωση και την διάλυση του σιδήρου

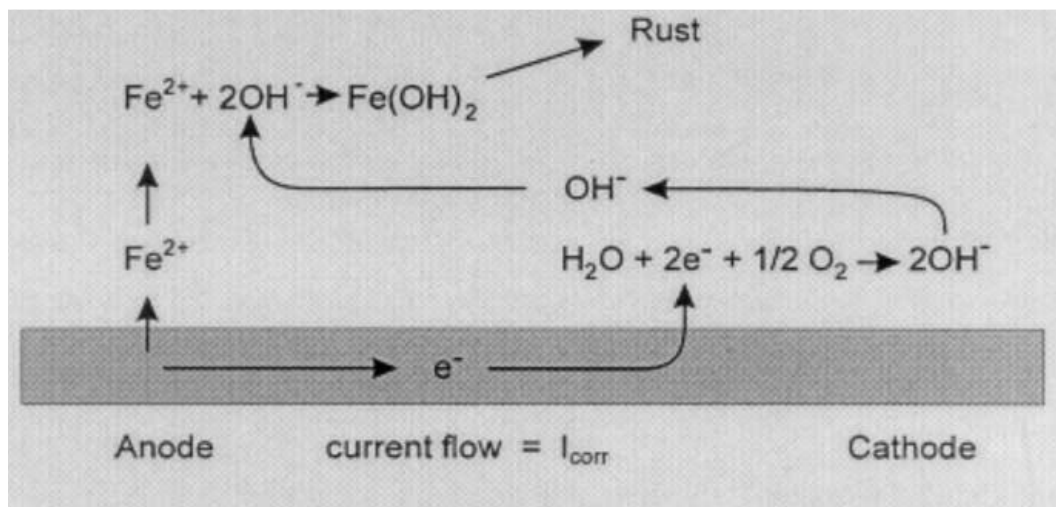




II. Καθοδική αντίδραση: καταναλώνει ηλεκτρόνια και κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αναγωγή/κατανάλωση οξυγόνου, παράγοντας ιόντα υδροξυλίου.



Σχηματικά η ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης παρουσιάζεται ως ακολούθως (Εικόνα 7):



Εικόνα 7: Ηλεκτροχημική διεργασία διάβρωσης (57).

Αποτέλεσμα της αμφίδρομης διαδικασίας είναι ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης γνωστά ως σκωρία τα οποία είναι κατά βάση διάφορα οξείδια του σιδήρου, είτε διαλυτά (χλωριούχος σίδηρος) είτε αδιάλυτα (οξείδια σιδήρου, ένυδρο οξείδιο σιδήρου Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 κλπ), τα οποία συσσωρεύονται γύρω από τον σπλισμό καταλαμβάνοντας 3-4 φορές τον όγκο το αρχικού σιδήρου τον οποίο ουσιαστικά καταναλώνουν. Τα προϊόντα αυτά εξαιτίας του μεγάλου όγκου τους, δημιουργούν εσωτερικές τάσεις και ρηγματώσεις στο περιβάλλον τσιμεντοπολτού το οποίο οδηγεί σε μείωση της συνάφειας, θρυμματισμό της επιφάνειας επικάλυψης του σπλισμού, εξάπλωση της διάβρωσης και μείωση της ενεργού διατομής χάλυβα, αποτελέσματα που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε στατική ανεπάρκεια της κατασκευής, χωρίς ωστόσο να υπάρχει συχνή καταγραφή δομικών αστοχιών λόγω διάβρωσης σπλισμού (24), (58), (59), (60).



3.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Αναφορικά με τους παράγοντες που ευθύνονται για την διάβρωση του σπλισμού, εκτιμάται ότι είναι αποτέλεσμα της τάσης που έχει το κάθε μέταλλο για χημική αντίδραση, και την αλληλεπίδραση που εμφανίζει με το περιβάλλον έκθεσής του.

Ως εκ τούτου οι παράγοντες κατηγοριοποιούνται στις ακόλουθες δύο (2) κατηγορίες:

I. Παράγοντες που σχετίζονται με την φύση του μετάλλου (61):

- Η δραστικότητα του μετάλλου
- Οι συγκεντρώσεις οξειδωτικών ουσιών στο περιβάλλον του μετάλλου
- Η οξύτητα του περιβάλλοντος του μετάλλου
- Η θερμοκρασία του μετάλλου
- Η δημιουργία παθητικών στρωμάτων στην επιφάνεια του μετάλλου
- Η χημική και φυσική ανομοιογένεια της επιφάνειας του υλικού
- Η ύπαρξη μηχανικών τάσεων που προκλήθηκαν από πλαστικές παραμορφώσεις και αταξίας δομής

II. Παράγοντες που σχετίζονται με το περιβάλλον έκθεσης του μετάλλου (62):

- Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα (pH)
- Επίδραση του οξυγόνου στο διάλυμα
- Συγκέντρωση άλλων ιόντων στο διάλυμα
- Ρυθμός ροής διαλύματος σε επαφή με το μέταλλο
- Θερμοκρασία
- Κύκλοι φόρτισης/ διάβρωση κόπωσης
- Διαφορετικά μέταλλα σε επαφή μεταξύ τους (τοπική διάβρωση)
- Οξύτητα
- Η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- Τύπος ηλεκτρολύτη
- Η ταχύτητα ροής του ρευστού
- Περιεκτικότητα σε ρυπογόνους παράγοντες



Ως αποτέλεσμα των ανωτέρω, η ταχύτητα διάβρωσης του οπλισμού φαίνεται ότι επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες :

1. Περιβαλλοντικούς παράγοντες (οξυγόνο, υγρασία, αυξημένα ποσοστά χλωριόντων, έκθεση σε συχνούς κύκλους ύγρυνσης-ξήρανσης).
2. Ανομοιογένεια τσιμεντόπαστας και οπλισμού
3. Το πορώδες
4. Το pH του νερού των πόρων της τσιμεντόπαστας
5. Την ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας
6. Τις ρωγμές στην τσιμεντόπαστα
7. Τις γειτονικές πηγές ρεύματος (πχ. Σιδηροδρομικές γραμμές)
8. Χαρακτηριστικά σχεδιασμού και κατασκευαστικές τεχνικές (αναλογίες υλικών, το πάχος επικάλυψης του οπλισμού, τα μέτρα ελέγχου ρηγμάτωσης κτλ).

Ρυθμιστής της ταχύτητας με την οποία εξελίσσεται η διάβρωση σε συνθήκες συνήθους σχετικής υγρασίας, είναι ο ρυθμός διάχυσης του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό που βρίσκεται στο κορεσμένο πορώδες της τσιμεντόπαστας.

3.4 ΑΙΤΙΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ότι το φαινόμενο της διάβρωσης στον τομέα των κατασκευών, έχει ενταθεί αρκετά κυρίως λόγω του CO₂ της ατμόσφαιρας και της επίδρασης των SO₂ και SO₃ που προέρχονται από την βροχή.

Ως εκ τούτου, οι κύριες αιτίες που είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση της διάβρωσης στον σιδηρό οπλισμό των κατασκευών είναι η ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας και η έκθεσή της σε περιβάλλον με Cl⁻ φαινόμενα τα οποία αλληλοσχετίζονται, εξελίσσονται αργά, αλλά εξελικτικά με το πέρασμα του χρόνου.

3.4.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

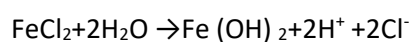
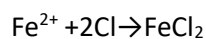
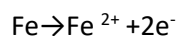
Η επίδραση των χλωριόντων θεωρείται ως μία (1) από τις δύο (2) πιο σημαντικές αιτίες διάβρωσης που προκαλείται είτε από τα υλικά της ανάμιξης της τσιμεντόπαστας (πρόσθετα ή μη), είτε από



εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες, και έχει σαν αποτέλεσμα την διάρρηξη του προστατευτικού αλκαλικού στρώματος του οξειδίου γύρω από τον οπλισμό.

Επομένως, τα χλωριόντα επιδρούν στην τσιμεντόπαστα, είτε με χημικό τρόπο στα συστατικά του τσιμέντου, καθώς απελευθερώνονται κατά την διάρκεια της ενανθράκωσης, και εμπλέκονται στον μηχανισμό διάβρωσης, είτε παγιδεύονται με φυσικό τρόπο, στους πόρους της τσιμεντόπαστας. Σε κάθε περίπτωση, η επίδραση των χλωριόντων είναι αναμφισβήτητα ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που μειώνουν τον χρόνο ζωής των δομικών κατασκευών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα έκθεσης.

Ο μηχανισμός της γενικής διάβρωσης του οπλισμού λόγω της επίδρασης των χλωριόντων εξαρτάται από την ύπαρξη οξυγόνου και νερού και περιγράφεται μέσω των ακόλουθων χημικών αντιδράσεων :



Έχει παρατηρηθεί ότι όταν τα χλωριόντα βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση τότε ο ρυθμός διάβρωσης που προκαλούν είναι πολύ μικρός, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους, η ταχύτητα διάβρωσης μεγαλώνει. Το κατώτατο όριο συγκέντρωσης των χλωριόντων που θεωρείται ότι είναι το όριο ένδειξης της αποπαθητικοποίησης του οπλισμού και έναρξη της διάβρωσης, έχει συνήθως οριακή τιμή συγκέντρωσης Cl^- το 0,4 % κ.β τσιμέντου.

Πηγές πλούσιες σε χλώρια είναι ορισμένα χημικά πρόσμικτα του τσιμεντοκονιάματος και ορισμένοι χημικοί ρυπαντές όπως είναι το θαλάσσιο περιβάλλον, τα βιομηχανικά παραπροϊόντα της βιομηχανίας χλωρίου-αλκάλεως και τα αντιπαγωτικά άλατα (59), (63), (64), (65).

3.4.1.1 ΠΗΓΕΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Τα δομικά στοιχεία από τσιμεντοκονίαμα έρχονται συχνά σε επαφή με πηγές χλωριόντων που η παρουσία τους οφείλεται σε πρωτογενή (φάση κατασκευής) αλλά και δευτερογενή αίτια (φάση λειτουργίας).

Ως εκ τούτου, οι πηγές χλωριόντων κατά την φάση της κατασκευής είναι οι ακόλουθες:

- Προσθήκη επιταχυντών που περιείχαν χλωριόντα υπό μορφή χλωριούχου ασβεστίου CaCl_2 προκειμένου να επιτευχθεί γρήγορη και φθηνότερη διάστρωση



- Χρήση μη καθαρών αδρανών υλικών από παραθαλάσσιες περιοχές με περιεκτικότητα σε θαλασσινό νερό
- Χρήση μη καθαρού, θαλασσινού, υφάλμυρου νερού

Οι πηγές χλωριόντων κατά την φάση της λειτουργίας είναι οι ακόλουθες:

- Υψηλή συγκέντρωση υγρασίας του περιβάλλοντος κοντά σε παραθαλάσσιες περιοχές με αερομεταφερόμενα άλατα
- Άμεση επαφή με θαλασσινό νερό (παλίρροια, κύμματα)
- Άμεση επαφή με άλατα που περιέχονται στο υπέδαφος
- Χρήση αντιπαγωτικών αλάτων
- Ειδικές κατασκευές (σιλό αποθήκευσης αλατιού)

Τα συνολικά χλωριόντα που περιέχονται στην τσιμεντόπαστα χωρίζονται σε δύο (2) κατηγορίες, τα ελεύθερα χλωριόντα που βρίσκονται διαλυμένα εντός του πορώδους στο υδατικό διάλυμα των πόρων του τσιμεντοπολτού, και τα φυσικώς ή χημικώς δεσμευμένα χλωριόντα τα οποία βρίσκονται στην σκληρυμένη φάση της τσιμεντόπαστας (29), (66).

3.4.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την δράση των χλωριόντων είναι οι ακόλουθες (67) :

- Η περιεκτικότητα του τσιμέντου (και γενικά της συνδετικής κόνιας) σε αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και αργιλοσιδηρικό τριασβέστιο (C_4AF),
- Το pH. Η μεταβολή του pH επηρεάζει την τάση των χλωριόντων να δεσμεύονται χημικά από συστατικά τσιμέντου αλλά επηρεάζει και το ελάχιστο όριο της συγκέντρωσης των χλωριόντων που είναι υπεύθυνο για την έναρξη της διάβρωσης.
- Ο τρόπος εισαγωγής των χλωριόντων
- Η συγκέντρωση των υδροξυλίων αλλά και ο λόγος της συγκέντρωσης των χλωριόντων προς την συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου
- Επιπλέον, η ύπαρξη χλωριόντων στην ατμόσφαιρα ή στο έδαφος, παράγει το $FeCl_2$ που στην συνέχεια υδρολύεται και οδηγεί στην δημιουργία ενός όξινα διαβρωτικού περιβάλλοντος.



3.4.1.3 Η ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΝΤΑ

Η διείσδυση των χλωριόντων λαμβάνει χώρα είτε μέσω της διείσδυσης ή διάχυσης τους πόρους της τσιμεντόπαστας, είτε με φυσικό τρόπο, μέσω τριχοειδούς απορρόφησης του επιφανειακού νερού στο οποίο διαλύονται, η οποία εξαρτάται από την διαπερατότητα και την ειδική αγωγιμότητα της τσιμεντόπαστας, είτε με συνδυασμό και των δύο (2) μηχανισμών.

Επισημαίνεται ότι στο ξηρό τσιμεντοπολτό η μεταφορά των χλωριόντων είναι σχεδόν ανύπαρκτη, ενώ σε ημίξηρο τσιμεντοπολτό τα χλωριόντα διαχέονται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό της τσιμεντόπαστας.

Στις περιπτώσεις που έχουμε εναλλαγή κατάβρεξης και ξήρανσης παρουσίας αλάτων που περιέχουν χλωριόντα, θα έχουμε αύξηση της περιεκτικότητας των χλωριόντων.

Τα χαρακτηριστικά της τσιμεντόπαστας που επηρεάζουν την διαπερατότητα των χλωριόντων είναι τα ακόλουθα (68), (69).

1. Πορώδες
2. Λόγος Νερού/ Τσιμέντου (N/T)
3. Η ηλικία της τσιμεντόπαστας
4. Ο Τύπος του τσιμέντου
5. Τα Αδρανή
6. Η αντοχή της τσιμεντόπαστας

3.4.1.3.1 Πορώδες

Η διάβρωση του εγκιβωτισμένου οπλισμού είναι άρρηκτα δεμένη με το πορώδες των τσιμεντοκονιαμάτων στο οποίο έχει ενσωματωθεί. Το πορώδες είναι δυνατόν να επιτρέψει ή να αποτρέψει την διασπορά των διαβρωτικών ουσιών μέσα στο δομικό στοιχείο.

3.4.1.3.2 Λόγος Νερού/ Τσιμέντου (N/T)

Το πορώδες και η ταχύτητα διείσδυσης των επιβλαβών ουσιών, σχετίζονται άμεσα με τον λόγο N/T. Για υψηλής αποτελεσματικότητας σκυροδέματα, ο λόγος N/T είναι <0,40 και μπορεί να φτάσει και μέχρι 0,30 με την χρήση κατάλληλων προσθέτων μείωσης νερού.



Όσο ο λόγος νερού/ τσιμέντου αυξάνει, τόσο αυξάνει και η διαπερατότητα των χλωριόντων στην τσιμεντόπαστα, αφού τόσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες, το οποίο στην συνέχεια συνεπάγεται και μείωση της αντοχής της τσιμεντόπαστας σε θλίψη.

Σε γενικές γραμμές ένας μειωμένος λόγος N/T οδηγεί σε βελτιωμένη αντίσταση έναντι διάβρωσης.

3.4.1.3.3 Ηλικία Τσιμεντοκονιάματος

Όσο μεγαλύτερη η ηλικία του τσιμεντοκονιάματος τόσο πιο ενυδατωμένο είναι, και άρα τόσο θα μειώνεται η διαπερατότητα των χλωριόντων σε αυτά. Παράλληλα, λόγω της μειωμένης διαπερατότητας, και του μειωμένου πορώδους, θα έχουμε μεγαλύτερη αντοχή.

3.4.1.3.4 Τύπος Τσιμέντου

Τα ποζολανικά τσιμέντα (CEM II 42,5 και CEM II 32,5) εξαιτίας της ποζολάνης που περιέχουν, με το πέρασμα του χρόνου παρουσιάζουν μείωση του πορώδους της τσιμεντόπαστας το οποίο συνεπάγεται και μείωση της διαπερατότητάς της.

3.4.1.3.5 Αδρανή

Τα αδρανή εμφανίζουν μικρή επίδραση στην διάβρωση του σπλισμού εντός του τσιμεντοκονιάματος. Σημαντική όμως είναι η ελεύθερη υγρασία που υπάρχει στα αδρανή και θα συμβάλλει στην περιεκτικότητα του αναμίγματος σε νερό και θα επιδράσει επίσης και στον λόγο N/T. Το πορώδες της τσιμεντόπαστας που περιβάλλει τα αδρανή είναι συνήθως υψηλότερο από αυτό των αδρανών. Επιπλέον, στην περίπτωση που γίνει χρήση ενεργών αδρανών και υπάρχουν αλκάλια στο συνδετικό υλικό, τότε θα προκύψουν αλκαλοπυριτικές αντιδράσεις, οι οποίες θα βλάψουν την τσιμεντόπαστα και δυνητικά θα επιταχύνουν την διαδικασία διάβρωσης σε ορισμένα περιβάλλοντα έκθεσης (62Error! Reference source not found.).

3.4.1.3.6 Αντοχή τσιμεντόπαστας

Η αύξηση της αντοχής της τσιμεντόπαστας είναι αποτέλεσμα της μείωσης της διαπερατότητάς της, και αποτελεί κριτήριο για τον βαθμό προστασίας του εγκιβωτισμένου σπλισμού της.



3.4.1.4 ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ

Στην περίπτωση που τα χλωριόντα είναι συστατικά του αρχικού μίγματος, έχει παρατηρηθεί αυξημένη διάβρωση, δεδομένου ότι η αλκαλικότητα του διαλύματος στους πόρους της τσιμεντόπαστας δεν έχει ακόμα αναπτυχθεί επαρκώς. Η προσθήκη χλωριόντων στην φάση της ανάμειξης, έχει επιπτώσεις και στον δευτερογενή ρυθμό διάβρωσης του οπλισμού ως ακολούθως :

- Η καταλυτική δράση των χλωριόντων στο νωπό τσιμεντοκονίαμα οδηγεί στην δημιουργία μιας πιο αδρής κατανομής του μεγέθους των τριχοειδών πόρων, η οποία επιτρέπει την ταχύτερη διείσδυση πρόσθετων χλωριόντων, ταχύτερη ενανθράκωση, και μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του τσιμεντοκονιάματος
- Τα χλωριόντα οδηγούν στην αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα των πόρων και έτσι αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα

Και οι δύο (2) αυτοί παράγοντες μεταβάλλουν το pH του υδατικού διαλύματος των πόρων και οδηγούν στην αύξηση του ρυθμού της διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το χλωριούχο κάλιο (KCl) αυξάνουν το pH ενώ οι μεγάλες συγκεντρώσεις του χλωριούχου ασβεστίου (CaCl₂) το μειώνουν.

Τα προηγούμενα χρόνια είχε παρατηρηθεί ευρέως η χρήση του χλωριούχου ασβεστίου (CaCl₂) ως επιταχυντή πήξης, το οποίο ισοδυναμούσε με την προσθήκη χλωριόντων στην σύνθεση της νωπής τσιμεντόπαστας, κάτι που πλέον έχει σταματήσει λόγω της αυξημένης διαβρωτικής επίπτωσης που είχε στα δομικά στοιχεία από τσιμεντοκονίαμα. (70), (71).

3.4.1.5 ΧΡΗΣΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΣΚΛΗΡΥΜΕΝΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑΣ

Πέραν της επίδρασης που έχουν τα χλωριόντα στη νωπή τσιμεντόπαστα, έχει βρεθεί ότι η δράση τους έχει διαβρωτικές επιπτώσεις ακόμα και όταν ο τσιμεντοπολτός έχει πήξει.

Σε αυτήν την περίπτωση, τα χλωριόντα εισέρχονται στην μάζα της τσιμεντόπαστας μέσω του πορώδους, χωρίς να είναι απαραίτητη η ύπαρξη των ρωγμών, και ο ρυθμός διάχυσής τους εξαρτάται από τον λόγο N/T (νερό/τσιμέντο), τον τύπο του τσιμέντου, το είδος του δεσμευμένου με το χλώριο κατιόντος, την θερμοκρασία και τον βαθμό ωρίμανσης της τσιμεντόπαστας.



Επιπλέον μέχρι σήμερα υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι τα χλωριόντα που διαχέονται στην μάζα του τσιμεντοπολτού, αντιδρούν χημικώς με τον τσιμεντοπολτό και παράγουν προϊόντα τα οποία μειώνουν το πορώδες της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας, εμφανίζοντας έτσι το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα από αυτό που προκαλούν τα χλωριόντα κατά την φάση ανάμιξης της τσιμεντόπαστας (70), (71).

3.4.2 ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

Η ενανθράκωση του τσιμεντοκονιάματος είναι μια φυσικοχημική ημι-καταστροφική διεργασία, μη αναστρέψιμη, η οποία οδηγεί σε μεταβολή των τιμών του pH και διάρρηξη του προστατευτικού στρώματος που δημιουργεί ο περιβάλλον τσιμεντοπολτός γύρω από τον εγκιβωτισμένο σιδηρό οπλισμό.

Πιο συγκεκριμένα, με βάση τα ανωτέρω αναφερθέντα, κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, ένα από τα βασικά συστατικά του, το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), συμμετέχει σε πολύπλοκες αντιδράσεις ενυδάτωσης που οδηγούν στον σχηματισμό των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C-S-H) και Ca(OH)_2 οι οποίες δημιουργούν ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα ένυδρου οξειδίου του σιδήρου, αποτέλεσμα της αλκαλικότητας που διαμορφώνουν οι τιμές του pH περίπου 12-13 (55).

Υπό συνθήκες και λόγω μείωσης της αλκαλικότητας της τσιμεντόπαστας γύρω από τις ράβδους σε τιμές του pH <9, το προστατευτικό αυτό στρώμα καταστρέφεται και ο οπλισμός παύει να έχει την παθητική προστασία που του προσέφερε η αλκαλικότητα του τσιμεντοπολτού και αποπαθητικοποιείται.

Η μείωση του pH σε τιμές κάτω του 9 οφείλεται στην χημική αντίδραση του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2) του νερού των πόρων, με το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 της ατμόσφαιρας που σταδιακά διαχέεται στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας μέσω της αέριας φάσης των πόρων. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία ξεκινά με την απορρόφηση του CO_2 της ατμόσφαιρας μέσω των τριχοειδών ρωγμών της επιφάνειας του τσιμεντοπολτού και στην συνέχεια ανάλογα με το πορώδες και την διαπερατότητα του υλικού διεισδύει σε κατώτερα στρώματα της τσιμεντοδομής, όπου δεσμεύεται από το Ca(OH)_2 με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των CaCO_3 και H_2O και την μείωση του pH του περιβάλλον τσιμεντοπολτού.

Η χημική διεργασία μέσω της οποίας προκύπτει η μετατροπή του Ca(OH)_2 σε ανθρακικό ασβέστιο είναι μια αργή και συνεχής διεργασία γνωστή ως ενανθράκωση του τσιμεντοκονιάματος που

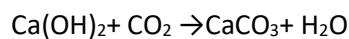


εμφανίζεται πρώτα στην επιφάνεια και στην συνέχεια εμβαθύνει στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας, με επιβραδυνόμενο ρυθμό διάχυσης.

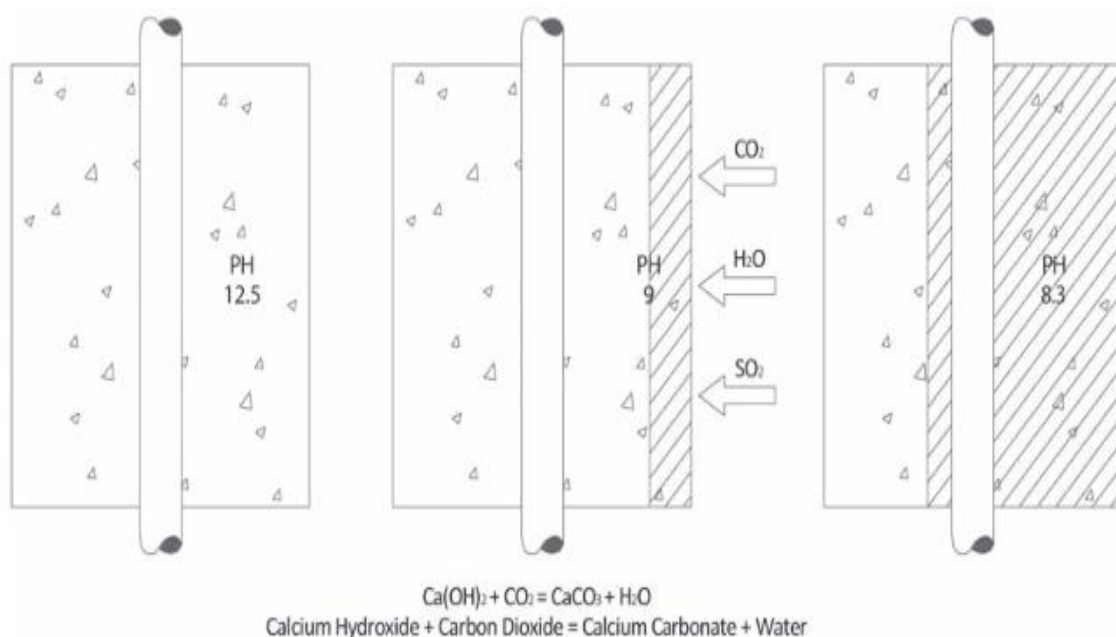
Στις περιπτώσεις που η τσιμεντόπαστα είναι πολύ σκληρή και με χαμηλά ποσοστά υγρασίας, το CO₂ δεν μπορεί να διαλυθεί και η ενανθράκωση δεν πραγματοποιείται. Στην αντίθετη περίπτωση όταν η τσιμεντόπαστα είναι πολύ υγρή, πάλι το CO₂ δεν μπορεί να εισχωρήσει και άρα δεν μπορεί να προκαλέσει ενανθράκωση. Υπό σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες μια σχετική υγρασία της τάξης του RH = 60% αποτελεί τον πλέον ευνοϊκό για την ενανθράκωση παράγοντα.

Το γενικευμένο αποτέλεσμα της απορρόφησης του CO₂ είναι η σταδιακή εξουδετέρωση της αλκαλικότητας η οποία οδηγεί στην διάρρηξη του προστατευτικού παθητικού στρώματος που ο τσιμεντοπολτός δημιουργεί γύρω από τον σιδηρό οπλισμό και κατ' επέκταση ευνοεί τις συνθήκες έναρξης της διάβρωσης του οπλισμού (24), (72), (73).

Η χημική αντίδραση της ενανθράκωσης όπως παρουσιάζεται ακολούθως, οδηγεί σε αλλαγές στην δομή της τσιμεντόπαστας, εξαιτίας κυρίως του μεγάλου όγκου των παραγόμενων προϊόντων που προκαλούν διόγκωση και αύξηση των μικρορωγμών στην πάστα του τσιμέντου (73), (74).



Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 8) παρουσιάζεται σχηματικά ο μηχανισμός ενανθράκωσης της τσιμεντόπαστας.



Εικόνα 8: Η ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας (73)



Ο μηχανισμός της ενανθράκωσης λειτουργεί προς όφελος της μηχανικής αντοχής της τσιμεντόπαστας, όταν αυτή είναι άοπλη. Στην περίπτωση όμως που η τσιμεντόπαστα είναι οπλισμένη λειτουργεί ως μειονέκτημα, αφού μειώνει την αλκαλικότητα της και ευνοεί την απαρχή της διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού.

Σε κάθε περίπτωση το βάθος που θα πραγματοποιηθεί η ενανθράκωση δεν μπορεί να υπερβεί το μέγιστο βάθος ξήρανσης το οποίο εξαρτάται από την ποιότητα του δομήματος.

Οι παράγοντες που έχει βρεθεί ότι επηρεάζουν τον μηχανισμό ενανθράκωσης είναι οι παρακάτω (73):

- Το επίπεδο της υγρασίας της τσιμεντόπαστας
- Η χαμηλή περιεκτικότητα σε τσιμέντου
- Υψηλοί λόγοι N/T
- Οι υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ στην ατμόσφαιρα (συνθήκες που συχνά συναντώνται στις βιομηχανικές και αστικές περιοχές)
- Οι έντονες εναλλαγές υγρών και ξηρών κύκλων υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας
- Το μικρό πάχος επικάλυψης
- Η παρουσία ρωγμών
- Το υψηλό πορώδες και η διαπερατότητα της τσιμεντόπαστας
- Οι συνθήκες ωρίμανσης της τσιμεντόπαστας
- Οι συνθήκες έκθεσης της τσιμεντόπαστας στο περιβάλλον
- Ο χρόνος έκθεσης της τσιμεντόπαστας σε διαβρωτικό περιβάλλον

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, οι μορφές ενανθράκωσης της τσιμεντόπαστας είναι δύο (2). Η πρώτη σχετίζεται με την παρατεταμένη έκθεση του τσιμεντοπολτού στο ατμοσφαιρικό CO₂, ενώ η δεύτερη είναι η πρώιμη μορφή ενανθράκωσης που συμβαίνει παράλληλα με την διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Αναλυτικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την δράση της ενανθράκωσης παρουσιάζονται παρακάτω:

3.4.2.1 Η Υγρασία της Τσιμεντόπαστας

Η διάχυση του CO₂ είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ποσοστό υγρασίας και την περιβάλλουσα θερμοκρασία προκειμένου να προχωρήσει η διάχυση του CO₂ στο εσωτερικό του δομήματος, ενώ είναι αμελητέα όταν δεν υπάρχει καθόλου υγρασία και το πορώδες είναι στεγνό.



Σύμφωνα με εργαστηριακές έρευνες έχει βρεθεί ότι ο μεγαλύτερος βαθμός ενανθράκωσης συμβαίνει όταν η σχετική υγρασία της τσιμεντόπαστας διατηρείται μεταξύ 50 – 75%, ενώ για ποσοστά υγρασίας που κυμαίνονται κάτω του 25% ο βαθμός ενανθράκωσης θεωρείται αμελητέος. Στις περιπτώσεις που οι τιμές της σχετικής υγρασίας στην τσιμεντόπαστα κυμαίνονται από 75- 85%, η διείσδυση του CO₂ εκτιμάται ότι είναι περιορισμένη (75).

3.4.2.2 Η Σύσταση του Τσιμέντου και της Τσιμεντόπαστας

Πολύ σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της ενανθράκωσης λαμβάνει η σύσταση του τσιμέντου και η αντίστοιχη διαπερατότητα του, αφού κατά την φάση της απώλειας του αρχικού νερού (συρρίκνωση ενανθράκωσης), δημιουργούνται τριχοειδείς ρωγμές και μικρορηγματώσεις οι οποίες ευνοούν την αρχική διάχυση του CO₂ και την μετέπειτα διείσδυση στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας.

Έχει παρατηρηθεί ότι λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους, τα σύμμικτα τσιμέντα και κυρίως τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολάνη, εμφανίζουν μείωση του πορώδους της τσιμεντόπαστας, και άρα μικρή διαπερατότητα και μικρή δεσμευτική ικανότητα σε CO₂ (16).

Κατά τον U. Ludwig (1890), τσιμέντα που περιέχουν σκωρίες υψικαμίνων και ποζολάνες ενανθρακώνονται πιο γρήγορα από το Portland, ενώ κατά τον Matthews (1984), η προσθήκη ιπταμένων τεφρών στο τσιμέντο επιταχύνει την ενανθράκωση σε τσιμεντοκονιάματα με αντοχή μικρότερη από 30 έως 35 MPa.

Από το ερευνητικό έργο των A. Zhu (1982), και X. Tan (1982), προέκυψε ότι η προσθήκη λιγνοσουλφόνης στο τσιμεντοκονίαμα σε ποσότητα 0,25% κ.β. μειώνει την ταχύτητα ενανθράκωσης κατά 10 έως 30% , ενώ η προσθήκη πυριτικής παιπάλης επιταχύνει την ενανθράκωση.

3.4.2.3 Η Ωρίμανσης της Τσιμεντόπαστας

Οι συνθήκες ωρίμανσης του τσιμεντοκονιάματος όπως ήταν αναμενόμενο επιδρούν στην διαδικασία ενανθράκωσης της τσιμεντόπαστας, εφόσον σχετίζονται με την δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας.

Πιο συγκεκριμένα, έχει προκύψει ότι η ταχεία ενυδάτωση σχηματίζει προϊόντα ενισχυμένης πορώδους φυσικής δομής, έχοντας ως συνέπεια ένα ποσοστό των πόρων να παραμένει πάντα κενό. Αντίθετα, η αργή ενυδάτωση οδηγεί σε ομοιόμορφη κατανομή των προϊόντων ενυδάτωσης, και



μικρότερο πορώδες εφόσον δεν χάνεται νερό. Ως εκ τούτου, για μεγαλύτερο χρόνο ωρίμανσης της τσιμεντόπαστας, η διαπερατότητα της μειώνεται, με αποτέλεσμα μικρότερες ποσότητες CO₂ να μπορούν να διεσδύσουν στο σώμα της τσιμεντόπαστας, και άρα να περιορίζεται ο βαθμός ενανθράκωσης.

Η επίδραση του χρόνου ωρίμανσης στην μεταβολή της διαπερατότητας δεν είναι σταθερή, αφού η ταχύτητά αντίδρασης της ανάμεσα στους διαφορετικούς τύπους τσιμέντων ποικίλλει, ανάλογα με την σύνθεση του τσιμεντοπολτού, τις περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, καθώς και από το περιβάλλον έκθεσης της κατασκευής. Η διάρκεια της ωρίμανσης σε γενικές γραμμές κυμαίνεται από 2—14 ημέρες και έχει βρεθεί ότι αυξάνεται με την επίδραση των παρακάτω παραγόντων :

- Με την μείωση της ταχύτητας σκλήρυνσης της τσιμεντόπαστας
- Με την αύξηση του ποσοστού των πρόσθετων υλικών
- Με την μείωση της περιεκτικότητας σε τσιμέντο
- Με την μείωση της υγρασίας του περιβάλλοντος
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας
- Με την αύξηση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος

Επιπλέον έχει βρεθεί ότι σε συνήθεις συνθήκες ή χαμηλές θερμοκρασίες τα σύμμικτα τσιμέντα αντιδρούν πιο αργά, και είναι περισσότερο ευάλωτα στην έλλειψη ωρίμανσης σε σχέση με το κοινό τσιμέντο Portland (12).

3.4.3. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Η ενανθράκωση και η δράση των χλωριόντων είναι δύο (2) δράσεις που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες μεταξύ τους, και ο συνδυασμός τους είναι ο πλέον δραστήσιμος στην διάβρωση του τσιμεντοπολτού, και ιδιαίτερα επικίνδυνος για τον οπλισμό.

Η ενανθράκωση σχετίζεται με την διείδυση των χλωριόντων στην τσιμεντόπαστα, καθότι φαίνεται να επιταγχύνει σημαντικά την δεύτερη. Το Ca(OH)₂ της σκληρημένης τσιμεντόπαστας αντιδρά με τα χλωριόντα και τα δεσμεύει περιορίζοντας την ποσότητα αυτών που διαχέονται προς τον οπλισμό κάτω από την οριακή συγκέντρωση του 0,4-0,6% που απαιτείται για την διάτρηση του προστατευτικού οξειδίου. Όταν όμως το Ca(OH)₂ μετατραπεί με την ενανθράκωση σε CaCO₃ τα χλωριόντα που έχει δεσμεύσει ελευθερώνονται και διατίθενται για την προσβολή του χάλυβα.



Επιπλέον, σε τσιμεντοκονιάματα με υψηλό pH, η απαιτούμενη συγκέντρωση χλωριόντων για την εκκίνηση της διαβρωτικής διεργασίας, είναι αρκετά μεγαλύτερη από εκείνη στο ενανθρακωμένο τσιμεντοκονίαμα.

Στην Ελλάδα συνήθως συνυπάρχουν και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί διάβρωσης, με την διάβρωση από χλωριόντα να συναντάται συνήθως στις παραθαλάσσιες περιοχές, ενώ η ενανθράκωση παρατηρείται κυρίως σε αστικές περιοχές (76), (77), (78).

3.4.4. ΚΥΚΛΟΣ ΨΥΞΗΣ/ΑΠΟΨΥΞΗΣ

Έχει παρατηρηθεί ότι στις περιπτώσεις που οι κατασκευές εκτίθενται σε επαναλαμβανόμενες συνθήκες ψύξης/ απόψυξης, τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στην κατασκευή είναι παρόμοια με αυτά που προκαλούνται και κατά την διάβρωση του οπλισμού.

Πιο συγκεκριμένα, όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 0°C, το νερό των πόρων του τσιμεντολιθώματος παγώνει και εξασκεί εσωτερικές πιέσεις στην γέλη που τους περιβάλλει, με συνέπεια η γέλη να θρυμματίζεται, να αποσυντίθεται το τσιμεντολιθώμα και να δημιουργούνται μεγάλες ρωγμές, οι οποίες αυξάνουν την δυνατότητα διείσδυσης νερού, αντιπαγωτικών αλάτων και διοξειδίου του άνθρακα με συνέπεια την πιθανότητα της διάβρωσης του οπλισμού, της θραύσης και της δημιουργίας βλαπτικής αντίδρασης μεταξύ αδρανών και αλκαλίων.

Για την αποφυγή αυτού του είδους αστοχίας, συνήθως χρησιμοποιούνται υψηλής ποιότητας αδρανή, χαμηλός λόγος N/T και τσιμεντολιθώματα με κατάλληλη περιεκτικότητα σε αέρα, τα οποία εμφανίζουν υψηλή αντίσταση έναντι ψύξης- απόψυξης. Συνήθη ογκομετρικά ποσοστά αέρα που προστίθενται κατά την μίξη του τσιμεντοπολτού, είναι της τάξεως του 3-5%, ενώ για ανθεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντεδεικνύονται σκυροδέματα με λόγο N/T >0,5 και χαρακτηριστική θλιπτική αντοχή <30 MPa.

Επίσης, πολλές φορές χρησιμοποιούνται και ειδικοί εναριωτές οι οποίοι δημιουργούν μικροσκοπικούς πόρους στην γέλη και έτσι προσφέρουν χώρο για εκτόπισμα του διαστελλόμενου νερού.



3.4.5. ΘΕΙΪΚΑ ΙΟΝΤΑ

Πέραν των αιτιών που αναλύθηκαν παραπάνω, έχει βρεθεί ότι η τσιμεντόπαστα διαβρώνεται εξίσου σημαντικά υπό την επίδραση χημικών ουσιών θειικής προέλευσης, με τις οποίες έρχεται σε επαφή είτε μέσω των αδρανών του τσιμεντολίθωματος, ή μέσω εξωγενών παραγόντων.

Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι τα χημικά θειικής προέλευσης, αποσυνθέτουν εντελώς το τσιμεντολίθωμα και η τσιμεντόπαστα αποκτά βισκώδη υφή.

Πολύ συχνά συναντούμε θειικές ενώσεις στο έδαφος, σε υπόγεια και απόβλητα νερά (π.χ σε αποχετευτικούς αγωγούς), τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με το τσιμέντο Portland παράγουν μεγαλομοριακά προϊόντα είτε εξαιτίας της γύψου είτε λόγω του εντρινγκίτη που οδηγούν τελικά σε μεγάλη διόγκωση και διάρρηξη του δομήματος. Η διόγκωση αυτή συνήθως εμφανίζεται σε πλάκες και θεμελιώσεις όπου η συγκέντρωση των ιόντων μέσω εναλλαγής ύγρανσης και ξήρανσης αυξάνεται.

Επομένως, επειδή τα θειικά άλατα και άλλα άλατα στο έδαφος, όπως και το υπόγειο ή θαλασσινό νερό είναι πιθανόν να επηρεάσουν δυσμενώς την σκληρυμένη τσιμεντόπαστα, συχνά γίνεται χρήση κατάλληλων τσιμεντοειδών υλικών, αυξημένος ποιοτικός έλεγχος, συντήρηση και σωστή ανάμιξη των υλικών της τσιμεντόπαστας.

Η προστασία έναντι έκθεσης σε θειικά στηρίζεται πρωτίστως στην παραγωγή μιας πυκνής και καλής ποιότητας τσιμεντόπαστας, με χαμηλή διαπερατότητα και χαμηλό λόγο N/T, και χρήση συστατικών που να μπορούν να επιφέρουν αντίσταση στα θειικά (ειδικοί τύποι τσιμέντου, ελεγχόμενο ποσοστό C₃A στο τσιμέντο, κάποιες ποζολάνες, και σκωρίες υψικαμίνων, π.χ σε σύνθετα τσιμέντα κλπ) (71).

3.5 ΡΩΓΜΕΣ

Ο ρόλος των ρηγματώσεων στην διάβρωση του τσιμεντοκονιάματος είναι καταλυτικός, αφού έχει προκύψει ότι μέσω των ρωγμών παρατηρείται αυξημένη διάχυση του CO₂, και των χλωριόντων, προς το εσωτερικό της τσιμεντόπαστας και φυσικά και προς τον οπλισμό.

Τα είδη των ρωγμών που επιδρούν στον μηχανισμό διάβρωσης είναι τα παρακάτω:

- Οι εγκάρσιες ρωγμές στην ζώνη διαβροχής
- Οι διαμήκεις ρωγμές στην ζώνη διαβροχής
- Οι ρωγμές στην ζώνη που είναι βυθισμένη στο νερό



Οι παράγοντες που ρυθμίζουν την διάχυση του CO₂ μέσω της ρωγμής είναι οι ακόλουθοι :

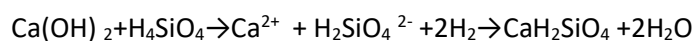
- Πλάτος ρωγμών
- Διαπερατότητα ρωγμής
- Διάχυση υδροξυλίων

Για πλάτη ρωγμών 0,15-0,4 mm και πάχος επικάλυψης 2-4 mm, παρατηρείται διάβρωση μετά τα πέντε (5) πρώτα έτη, ενώ το πλάτος των ρωγμών έχει βρεθεί ότι βαίνει συνεχώς μειούμενο από την επιφάνεια της επικάλυψης προς τον οπλισμό (80).

3.6 ΑΛΚΑΛΟΠΥΡΙΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Παρόλο που σε γενικές γραμμές τα αδρανή θεωρούνται χημικώς αδρανή στοιχεία, σε κάποιες περιπτώσεις, όταν περιέχουν πυρίτιο, εμφανίζονται να αντιδρούν με τα συστατικά του τσιμέντου. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αλκαλοπυριτική και θεωρείται ως ένα είδος εσωτερικού καρκινώματος για τον τσιμεντοπολτό, ενώ η παρουσία νερού στους πόρους της τσιμεντόπαστας, και η έκθεση σε θερμοκρασίες της τάξεως 40-60 °C, εντείνουν τον ρυθμό του φαινομένου.

Η χημική μορφή της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης όπως παρουσιάζεται ακολούθως, εξελίσσεται σε δύο (2) διακριτά στάδια, το πρώτο περιλαμβάνει την αντίδραση του αλκαλίου με την δραστική πυριτία που έχει σαν αποτέλεσμα μια τοπική διόγκωση και την δημιουργία ενός αλκαλοπυριτικού τζελ, και το δεύτερο στάδιο που είναι αρκετά υδρόφιλο περιλαμβάνει την αντίδραση του αλκαλοπυριτικού τζελ με την υγρασία. Αποτέλεσμα του δεύτερου σταδίου είναι η δημιουργία πίεσης, διαστολής και ρηγμάτωσης των αδρανών υλικών και του περιβάλλοντα τσιμεντοπολτού, τα οποία προκαλούν μια συνεχώς εξελισσόμενη ρηγμάτωση του τσιμεντοπολτού σε τυχαίες κατευθύνσεις.



Η αλκαλοπυριτική αντίδραση δεν είναι πάντα καταστροφική για την τσιμεντόπαστα, όμως έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις που οι διογκωτικές εσωτερικές τάσεις του τζελ είναι τόσο μεγάλες που μπορεί να υπερβαίνουν ακόμα και την εφελκυστική αντοχή του τσιμεντοδομήματος.

Προκειμένου να οδηγηθούμε στην αλκαλοπυριτική αντίδραση θα πρέπει να επικρατούν οι παρακάτω συνθήκες :

- Τα αδρανή να περιλαμβάνουν συστατικά δραστικά σε αλκαλικό περιβάλλον
- Να υπάρχει επαρκής ποσότητα ιόντων Υδροξυλίου



- Να υπάρχει επαρκής σχετική υγρασία μέσα στην τσιμεντόπαστα πάνω από 75%.

Η πιο απλή μέθοδος για αποφυγή του συγκεκριμένου τύπου διάβρωσης είναι η αποφυγή χρήσης αδρανών με περιεκτικότητα σε πυρίτιο (81).

3.7 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΚΘΕΣΗΣ

Στην πραγματικότητα υπάρχει τεράστια ποικιλία στον προσδιορισμό του διαβρωτικού περιβάλλοντος, και στην αέρια μορφή με ή χωρίς την παρουσία υγρασίας (ατμοσφαιρική διάβρωση, διάβρωση σε ξηρή ατμόσφαιρα απουσία υγρασίας) και στην υγρή (θαλασσινό, φυσικό, ύδρευσης, αποχέτευσης) και σε στερεά μορφή (έδαφος, τσιμεντόπαστα) (47).

Όμως η ταυτοποίηση των περιβαλλοντικών δράσεων τις οποίες ενδέχεται να υποστούν οι κατασκευές οπλισμένης τσιμεντόπαστας κατά την διάρκεια της λειτουργικής ζωής τους, είναι πολύ σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τον σχεδιασμό της κατασκευής.

Ως εκ τούτου, οι περιβαλλοντικές συνθήκες σύμφωνα με το ΕΛΟΤ 206-1 ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες (38):

- Χ₀: Κανένας κίνδυνος διάβρωσης ή προσβολής
- Χ₁: Διάβρωση προκαλούμενη από ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας
- Χ₂: Διάβρωση από χλωριόντα διαφορετικά από αυτά του θαλασσινού νερού
- Χ₃: Διάβρωση προκαλούμενη από χλωριόντα θαλασσινού νερού
- Χ₄: Προσβολή από παγετό (εναλλαγές ψύξης/ απόψυξης)
- Χ₅: Χημικός Διαβρωτικά περιβάλλοντα
- Χ₆: Τριβή/ Απότριψη

Αναλυτικά η περιγραφή περιβάλλοντος έκθεσης και ενδεικτικά παραδείγματα κατηγοριών έκθεσης βάσει ΕΛΟΤ EN 206-1 παρουσιάζονται ως ακολούθως (13).



Πίνακας 12: Κατηγορίες Έκθεσης ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Χωρίς κίνδυνο διάβρωσης/ Ενανθράκωση) (38).

Χαρακτηρισμός Κατηγορίας	Περιγραφή Περιβάλλοντος	Ενδεικτικά παραδείγματα κατηγοριών έκθεσης
1.Κανένας Κίνδυνος διάβρωσης ή προσβολής/ Αβλαβείς Συνθήκες		
X ₀	Όλες οι εκθέσεις με εξαίρεση τις περιπτώσεις παγετού (ψύξης/απόψυξης), απότριψης ή χημικής προσβολής.	Εσωτερικό κτιρίων με πολύ χαμηλή υγρασία αέρος
2. Διάβρωση προκαλούμενη από ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας/Μέτρια Διαβρωτικές συνθήκες (Ελλείψει Χλωριόντων)		
X _{C1}	Ξηρό ή μόνιμα υγρό	Εσωτερικό κτιρίων με χαμηλή υγρασία και αέρα Κατασκευή που είναι μόνιμως καλυμμένη με νερό
X _{C2}	Υγρό, σπανίως ξηρό	Επιφάνειες που υπόκεινται σε μακροχρόνια επαφή με το νερό. Περιπτώσεις θεμελίων
X _{C3}	Μέτρια υγρασία	Εσωτερικό κτιρίων με μέτρια ή υψηλή υγρασία αέρα. Εξωτερικές επιφάνειες που προφυλάσσονται από βροχή
X _{C4}	Κυκλική εναλλαγή ύγρανσης- ξήρανσης	Επιφάνειες που υποκεινται σε επαφή με το νερό, εκτός της κατηγορίας έκθεσης X _{C2}
Πίνακας 13: Κατηγορίες Έκθεσης/ περιβαλλοντικές συνθήκες (Διάβρωση από χλωριούχα) (38).		
3. Διάβρωση προκαλούμενη από χλωριόντα διαφορετικά από αυτά του θαλασσινού νερού/ Διαβρωτικές συνθήκες		
X _{D1}	Μέτρια Υγρασία	Έκθεση σε αερομεταφερόμενα χλωριόντα
X _{D2}	Υγρό, σπανίως ξηρό	Πισίνες Έκθεση σε βιομηχανικά νερά που περιέχουν χλωριόντα
X _{D3}	Κυκλική εναλλαγή ύγρανσης- ξήρανσης	Μέρη γεφυρών που εκτίθενται σε σταγονίδια που περιέχουν χλωριόντα. Πεζοδρόμια, δάπεδα, οδοστρώματα Πλάκες χώρων στάθμευσης αυτοκινήτων
4. Διάβρωση προκαλούμενη από χλωριόντα θαλασσινού νερού/ Διαβρωτικές συνθήκες (παρουσία ενώσεων χλωρίου)		
X _{S1}	Έκθεση σε αερομεταφερόμενα άλατα αλλά χωρίς άμεση επαφή με το θαλασσινό νερό	Κατασκευές κοντά ή πάνω στην ακτή
X _{S2}	Μόνιμως καλυμμένο νερό	Μέρη θαλάσσιων κατασκευών
X _{S3}	Περιοχές υποκείμενες σε παλίρροια ή διαβροχή από κύματα ή ψεκασμό από θαλασσινό νερό	Μέρη θαλάσσιων κατασκευών



Πίνακας 14: Κατηγορίες Έκθεσης / περιβαλλοντικές συνθήκες (Ψύξη/ απόψυξη/Χημική Προσβολή) (38Error! Reference source not found.).

5. Προσβολή από παγετό (εναλλαγές ψύξης/ απόψυξης) με ή χωρίς αντιπαγωτικά άλατα/ Πολύ διαβρωτικές συνθήκες		
X _{F1}	Μέτριος κορεσμός νερού, χωρίς αντιπαγωτικά άλατα	Κατακόρυφες επιφάνειες που εκτίθενται σε βροχή και παγετό
X _{F2}	Μέτριος κορεσμός νερού, με αντιπαγωτικά άλατα	Κατακόρυφες επιφάνειες κατασκευών οδικών έργων, που εκτίθενται σε παγετό και σε αερομεταφερόμενα αντιπαγωτικά άλατα
X _{F3}	Υψηλός κορεσμός νερού, χωρίς αντιπαγωτικά άλατα	Οριζόντιες επιφάνειες που εκτίθενται σε βροχή και παγετό
X _{F4}	Υψηλός κορεσμός νερού, με αντιπαγωτικά άλατα	Οδοστρώματα και καταστρώματα γεφυρών που εκτίθενται σε παγετό και σε άμεση δράση αντιπαγωτικών αλάτων Επιφάνειες που εκτίθενται σε παγετό και σε άμεσο ψεκασμό με αντιπαγωτικά άλατα Περιοχές θαλάσσιων κατασκευών που διαβρέχονται από θαλασσινό νερό και εκτίθενται σε παγετό
6. Χημική Προσβολή/ Πάρα πολύ διαβρωτικές συνθήκες		
X _{A1}	Ελαφρώς διαβρωτικό χημικό περιβάλλον	
X _{A2}	Μετρίως διαβρωτικό χημικό περιβάλλον	
X _{A3}	Ισχυρά διαβρωτικό χημικό περιβάλλον	

Επιπλέον, με βάση τις παραπάνω κατηγορίες έκθεσης, ορίζονται και οι ελάχιστες απαιτήσεις που θα μπορούσαν να εξασφαλίσουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για τις κατασκευές, προσδιορίζοντας οριακές τιμές για τον μέγιστο λόγο N/T, τον τύπο και την ελάχιστη περιεκτικότητα σε τσιμέντο και σε αέρα, αλλά και την ελάχιστη κατηγορία θλιπτικής αντοχής και επικάλυψης της τσιμεντόπαστας.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι οι πλέον διαβρωτικές περιοχές είναι οι υγρές, τροπικές περιοχές και οι βιομηχανικές και κοντά σε ναυπηγεία ή παραθαλάσσιες ζώνες, όπου έχουμε παρατεταμένη εμφάνιση υγρασίας και υψηλών θερμοκρασιών. Σε κάθε περίπτωση προέκυψε ότι η διάβρωση των οπλισμών υπό εναλλασσόμενες συνθήκες έκθεσης είναι μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει υπό σταθερές συνθήκες έκθεσης.

Αντιθέτως, οι λιγότερο διαβρωτικές συνθήκες συναντώνται σε άνυδρα και ξηρά περιβάλλοντα (79).



Επιπλέον των ανωτέρω, η κατηγοριοποίηση του διαβρωτικού περιβάλλοντος με βάση την Τεχνική Οδηγία 7 παρουσιάζεται ως ακολούθως (59):

- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα μη εκτεθειμένο σε καιρικές συνθήκες
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε καιρικές συνθήκες
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε αντιπαγωγικούς παράγοντες
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε θαλάσσιο περιβάλλον
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε χημικά
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε όξινη βροχή
- Δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα εκτεθειμένο σε πυρηνικό περιβάλλον

Αναλυτικά οι διάφορες κατηγορίες έκθεσης των δομικών στοιχείων από τσιμεντοκονίαμα παρουσιάζονται ακολούθως:

3.7.1. ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΜΗ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα δομικά στοιχεία που δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το εξωτερικό περιβάλλον, και τις εκάστοτε καιρικές συνθήκες. Αυτή η κατηγορία επειδή δεν εκτίθενται σε υγρασία, θεωρείται ότι ανήκει στην πιο προστατευμένη κατηγορία δομικών στοιχείων που διατρέχουν τον μικρότερο κίνδυνο έναντι διάβρωσης. Επιπλέον, στην ιδανική περίπτωση που ακολουθηθούν και οι συστάσεις των κανονισμών για τα ελάχιστα πάχη επικάλυψης των οπλισμών και οι ποιοτικοί κανόνες σύνθεσης του τσιμεντοκονιάματος, εκτιμάται ότι τα αυτά τα δομικά στοιχεία δεν διατρέχουν κίνδυνο για τουλάχιστον 50 χρόνια.

Εξαιρέσεις συναντώνται στις παρακάτω περιπτώσεις, που συχνά εμφανίζονται φαινόμενα έντονης ενανθράκωσης (59):

- Εσωτερικά στοιχεία δομικών στοιχείων που εκτίθενται σε διαβροχή, όπως είναι κουζίνες, μπάνια, πισίνες κτλ.
- Χώροι λεβητοστασιών όπου οι πλάκες έδρασης των λεβήτων εκτίθενται σε συνεχή θέρμανση και σε επίπεδα συγκέντρωσης CO₂ ιδιαίτερα υψηλά.
- Θέσεις στάθμευσης



3.7.2. ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΚΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται οι κατασκευές/ στοιχεία οπλισμένης τσιμεντόπαστας που εκτίθενται σε εναλλαγές των επιπέδων υγρασίας λόγω κλίματος. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας συχνά δημιουργούν ρηγματώσεις στην τσιμεντόπαστα διευκολύνοντας την εισχώρηση επιβλαβών ουσιών στην μάζα της και ευνοώντας την διάβρωση του εγκιβωτισμένου οπλισμού της. Επομένως, η έκθεση στις περιβαλλοντικές συνθήκες καθιστά αυτές τις κατασκευές πιο ευάλωτες στην ενανθράκωση, στην όξινη βροχή και στις επιπτώσεις των κύκλων ψύξης- απόψυξης. Όπως είναι αναμενόμενο τα στοιχεία που εκτίθενται σε αυτές τις καιρικές συνθήκες διατρέχουν υψηλότερο κίνδυνο διάβρωσης από τα στοιχεία που βρίσκονται προφυλαγμένα και δεν εκτίθενται σε εξωτερικό περιβάλλον (59).

3.7.3. ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΑΝΤΙΠΑΓΩΤΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Δύο (2) από τους πιο επικίνδυνους αλλά και πιο κοινούς αντιπαγωτικούς παράγοντες, που χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε θερμοκρασίες κάτω του 0°C, είναι το χλωριούχο Νάτριο (NaCl) και το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl). Ωστόσο, τα χλωριόντα που περιλαμβάνονται στους παραπάνω αντιπαγωτικούς παράγοντες είναι άκρως διαβρωτικά για τον οπλισμό. Οι κατασκευές που εκτίθενται στους ανωτέρω αντιπαγωτικούς παράγοντες είναι συνήθως, γέφυρες και χώροι στάθμευσης αυτοκινήτων για τους οποίους θα πρέπει να ληφθούν πρόσθετα μέτρα προστασίας όπως αυξημένα πάχη επικάλυψης, τσιμεντοκονιάματα με χαμηλή διαπερατότητα, αναστολείς διάβρωσης, ή ακόμα και προστατευτικές επικαλύψεις (59).

3.7.4. ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η έκθεση μιας κατασκευής σε θαλάσσιο περιβάλλον, χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, λόγω του ότι το θαλάσσιο περιβάλλον θεωρείται ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον, η διαβρωτική δράση του οποίου οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα αλάτων (περίπου 3,5% κ.β άλατα), στο οξυγόνο που περιέχεται διαλυμένο σε αυτό, καθώς και στην ύπαρξη μικροοργανισμών, που είτε παράγουν αποπαθητικοποιητικά ιόντα με τον μεταβολισμό τους, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.



Η δράση του θαλασσινού νερού, προκαλείται είτε άμεσα μέσω της ίδιας της τσιμεντόπαστας όταν έχουν χρησιμοποιηθεί αδρανή υλικά από παράκτιες περιοχές, είτε έμμεσα όταν το στοιχείο έρχεται σε επαφή με το θαλασσινό νερό. (67).

Πιο συγκεκριμένα, τα άλατα του θαλασσινού νερού, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους περιλαμβάνουν χλωριούχο νάτριο (NaCl), θειϊκό μαγνήσιο, θειϊκό ασβέστιο και διττανθρακικά άλατα, τα οποία στο νερό διαλύονται σε ελεύθερα ιόντα (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) και δια μέσου των τριχοειδών ρωγμών του τσιμεντοκονιάματος μεταφέρονται στο εσωτερικό του.

Το θαλάσσιο περιβάλλον, θεωρείται ένα από τα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα για τις κατασκευές από τσιμεντοκονίαμα ενώ εκτιμάται ότι περίπου τα 2/5 των κατασκευών παγκοσμίως εκτίθεται σε αυτό.

Ο βαθμός επικινδυνότητας της συγκεκριμένης διάβρωσης είναι ανάλογος με αυτόν που διατρέχουν οι κατασκευές που εκτίθενται σε χημικούς αντιπαγωγικούς παράγοντες. Η πιο ευάλωτη περιοχή μιας κατασκευής που εκτίθεται σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι η ζώνη της διαβροχής ή της παλιρροιακής ζώνης η οποία εκτίθεται σε εναλλασσόμενους κύκλους ύγρανσης και ξήρανσης (59).

3.7.5. ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΟ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ

Είναι το περιβάλλον που περιέχει χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές, με έντονα διαβρωτική δράση ως προς την χημική σύσταση των μεταλλικών επιφανειών που έρχονται σε επαφή.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κατασκευές που στεγάζουν χώρους βιομηχανικής παραγωγής και μονάδες βιολογικού καθαρισμού οι οποίες εκτίθενται σε επιβλαβείς χημικούς παράγοντες που πιθανόν να οδηγήσουν σε αποσύνθεση της τσιμεντόπαστας αυξάνοντας τον κίνδυνο της διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού.

Η συγκεκριμένη κατηγορία έκθεσης απαιτεί επιπλέον μέτρα προστασίας λόγω των υψηλών βαθμών προσβολής στις κατασκευές, ενώ συνήθως είναι απαραίτητη η επικάλυψη των εκτιθέμενων επιφανειών με αδιαπέραστες προστατευτικές στρώσεις και άλλα εξειδικευμένα μέτρα (59).

3.7.6. ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΑΣΤΑ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΗ ΣΕ ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι κατασκευές που εκτίθενται σε παρατεταμένη έκθεση βιομηχανικών ρυπαντών, όπως είναι το διοξείδιο του θείου και το διοξείδιο του αζώτου. Στην περίπτωση αυτή το νερό της βροχής αλληλεπιδρά με τα συγκεκριμένα οξείδια και σχηματίζει θειϊκό και νιτρικό οξύ ή και τα δύο (2) και μετατρέπει την βροχή σε όξινη. Η παρατεταμένη έκθεση των



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

κατασκευών στην όξινη βροχή συχνά οδηγεί σε αποσύνθεση του τσιμεντοκονιάματος και διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού (59).

3.7.7. ΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Στο περιβάλλον αυτό εντάσσεται η παρουσία ραδιενεργών ουσιών ή πυρηνικών αντιδράσεων, οι οποίες λόγω της χρήσης της ακτινοβολίας προκαλούν αλλαγές στην χημική σύσταση, την δομή, τις ηλεκτρικές ιδιότητες των μετάλλων (αταξία δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Κατασκευές που εκτίθενται σε τέτοιου είδους συνθήκες χρήζουν ειδικής μεταχείρισης και επιπλέον προστασίας (59).



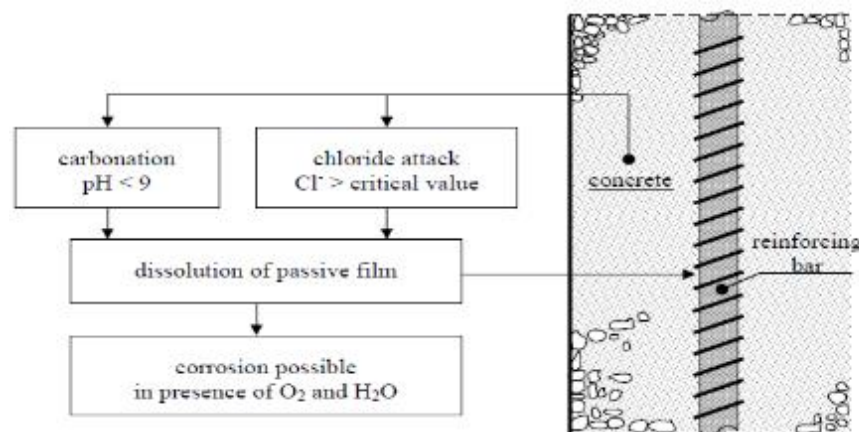
4. ΤΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η έναρξη της διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού, ξεκινά με την διάρρηξη του αλκαλικού προστατευτικού στρώματος του περιβάλλον τσιμεντοκονιάματος και την εισχώρηση των διαβρωτικών ουσιών στο τσιμεντοκονίαμα πρώτα στην επιφάνεια του δομικού στοιχείου και στην συνέχεια στο εσωτερικό του στοιχείου.

Η διάρρηξη του αλκαλικού προστατευτικού στρώματος σηματοδοτείται με την πτώση του pH σε τιμές κάτω από το 9, συνθήκες που προκαλούνται λόγω των χημικών αντιδράσεων της ενανθράκωσης του τσιμεντοκονιάματος, ή της επίδρασης των χλωριόντων.

Στην συνέχεια με την βοήθεια της υγρασίας που υπάρχει στους πόρους του τσιμεντολιθώματος η διάβρωση οδηγείται στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη του οπλισμού και όσο μικρότερο το πορώδες της τσιμεντόπαστας, τόσο πιο αργή θα είναι η διαδικασία της διείδυσης και κατ' επέκταση της διάβρωσης. Αντίθετα, οι πιθανές ρωγμές που δημιουργούνται στο δομικό στοιχείο (είτε από φορτία λειτουργίας, είτε λόγω των συστολών ξήρασης) φαίνεται να επιταχύνουν την διείδυση των διαβρωτικών ουσιών και ως εκ τούτου δρουν αρνητικά στην ανθεκτικότητα του δομήματος ακόμα και εάν δεν επηρεάζουν καθόλου την φέρουσα ικανότητά του (58).

Η αποπαθητικοποίηση του σιδηρού οπλισμού παρουσιάζεται σχηματικά ως ακολούθως (Εικόνα 9):



Εικόνα 9: Μηχανισμός αποπαθητικοποίησης της περιβάλλουσας τσιμεντόπαστας (80)

Τα διάφορα είδη της διάβρωσης ταξινομούνται με βάση την αιτία που προκαλεί την διάβρωση, και πιο συγκεκριμένα, ομαδοποιούνται ως ακολούθως (58) :



1. Διάβρωση χωρίς Μηχανική Καταπόνηση
2. Διάβρωση από Μηχανική Καταπόνηση
3. Διάβρωση από Χημικούς παράγοντες
4. Βιολογική Διάβρωση

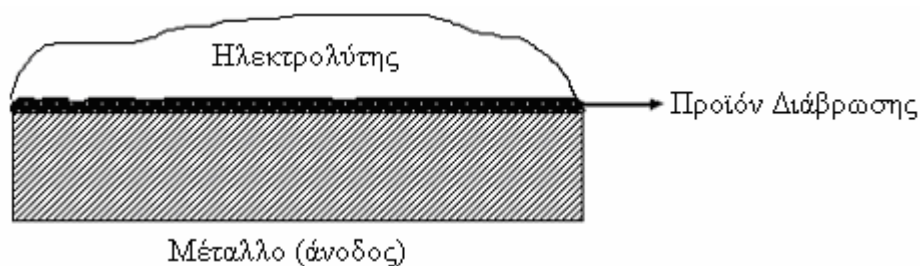
4.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΩΡΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

Διάβρωση χωρίς μηχανική καταπόνηση θεωρείται οποιαδήποτε αλλοίωση προκαλείται στο μεταλλικό στοιχείο χωρίς την επίδραση κάποιου μηχανικού μέσου. Στην κατηγορία αυτή ανήκει η ηλεκτροχημική διάβρωση και η διάβρωση λόγω της επίδρασης των ατμοσφαιρικών συνθηκών.

4.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ/ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Είναι η πιο συνηθισμένη μορφή διάβρωσης η οποία προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο της επιφάνειας του μεταλλικού στοιχείου, σχηματίζοντας ένα επίσης ομοιόμορφο στρώμα επικαθούμενου προϊόντος διάβρωσης (80Error! Reference source not found.).

Η σχηματική αναπαράσταση της ομοιόμορφης ή γενικής διάβρωσης παρουσιάζεται ακολούθως (Εικόνα 10):



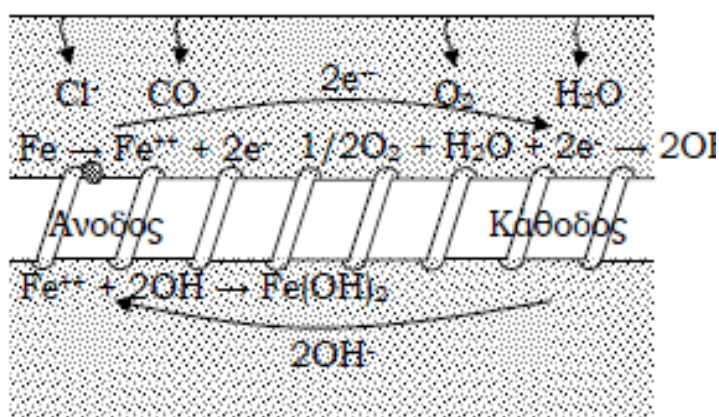
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση της ομοιόμορφης ή γενικής διάβρωσης (47)

Κατά την διαδικασία της ηλεκτροχημικής διάβρωσης η μεταλλική επιφάνεια του σιδηροπλισμού λειτουργεί ως ένα μείγμα ανόδου και καθόδου ενώ η υγρασία στους πόρους της τσιμεντόπαστας (η υγρασία από ομίχλη, δροσιά, θαλασσινό νερό και άλλες παρόμοιες πηγές) δρα ως ηλεκτρολύτης στην διαδικασία. Ο μηχανισμός που εκτελείται στην ουσία είναι αποτέλεσμα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ του σιδήρου και του οξυγόνου, η οποία τελικώς εκτείνεται ομοιόμορφα σε όλη ή σε μεγάλο μέρος της μεταλλικής επιφάνειας.



Αιτία του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης είναι η ύπαρξη διαφοράς δυναμικού είτε μεταξύ σημείων με γεωμετρικές ανωμαλίες και διαφορετικό δυναμικό πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, είτε εξαιτίας της φυσικής τάσης του μετάλλου για ενεργειακή υποβάθμιση.

Η ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού στην τσιμεντόπαστα, παρουσιάζεται σχηματικά ως ακολούθως (Εικόνα 11) (82) :



Εικόνα 11: Ηλεκτροχημική διάβρωση του σιδηρού οπλισμού (82)

Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης έχει βρεθεί ότι προκαλεί την μεγαλύτερη απώλεια υλικού από όλα τα υπόλοιπα είδη διάβρωσης, αλλά δεν χρήζει ανησυχίας διότι μπορεί να προβλεφθεί σε μεγάλο βαθμό και να αποφευχθεί με την χρήση κατάλληλων στρωμάτων επικάλυψης στα μεταλλικά στοιχεία.

4.1.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

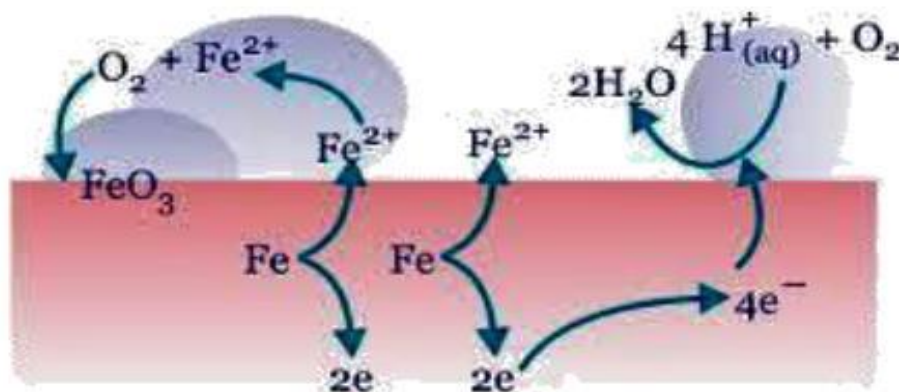
Είναι η ηλεκτροχημική δράση του μεταλλικού στοιχείου με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Θεωρείται μια φυσική διεργασία κατά την οποία η βροχή, το θαλασσινό νερό ακόμα και η ομίχλη λειτουργούν ως ηλεκτρολύτες της διαβρωτικής διαδικασίας. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που έχουν την μεγαλύτερη διαβρωτική επιρροή στην διαβρωτική επίδραση της ατμόσφαιρας είναι οι ακόλουθοι:

- Το χρονικό διάστημα έκθεσης σε διαβρωτικές συνθήκες
- Η ποσότητα χλωριόντων της θάλασσας που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του υλικού
- Το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέων) που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια του υλικού



Σε κάθε περίπτωση λαμβάνοντας υπόψη την περίσσεια οξυγόνου που υπάρχει στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, η επίδραση των ανωτέρω ηλεκτρολυτών λειτουργεί καταλυτικά επιδεινώνοντας τον μηχανισμό της διάβρωσης (68), (83).

Η αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του χάλυβα παρουσιάζεται σχηματικά ως ακολούθως (Εικόνα 12):



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης (84)

4.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση θεωρείται κάθε συνδυαστική δράση εφελκυστικών τάσεων και οποιασδήποτε μηχανικής κάκωσης προκαλείται από τριβή, κρούση ή ακόμα και αμμοβολή, και η οποία προκαλεί φθορά στο μέταλλο με μηχανικό τρόπο.

Τα αποτελέσματα της διάβρωσης από μηχανική καταπόνηση συνήθως εμφανίζονται με την δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου, σε διεύθυνση κάθετη με την διεύθυνση της μηχανικής τάσης. Έχει παρατηρηθεί ότι διαβρωμένα μεταλλικά τμήματα, αστοχούν έστω κι αν η καταπόνηση που δέχονται είναι της τάξης του 10% του επιτρεπόμενου φορτίου θραύσης.

Οι παράγοντες που επιτείνουν το συγκεκριμένο φαινόμενο, είναι η σύσταση του κράματος του μετάλλου, η επιβαλλόμενη φόρτιση, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η θερμοκρασία και ο χρόνος (47), (85).

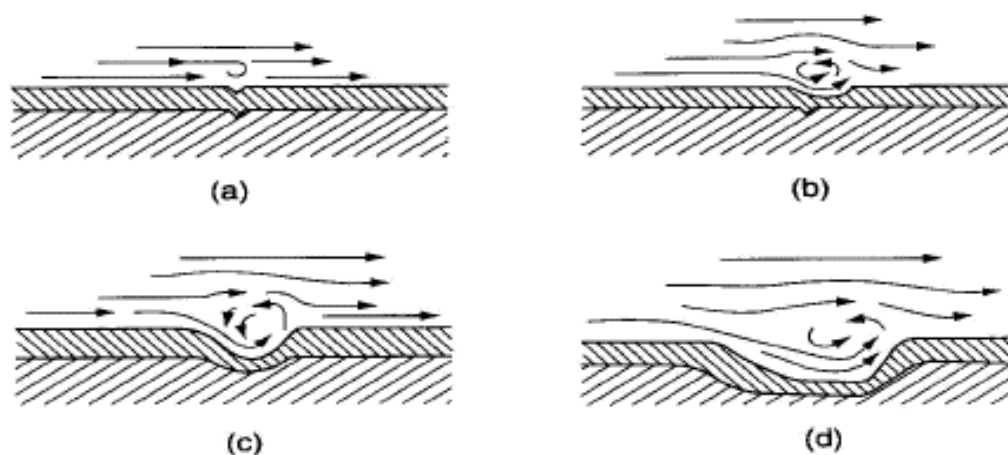


4.2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΡΕΥΣΤΟΥ

Είναι το είδος της μηχανικής διάβρωσης που προκαλείται εξαιτίας της ροής ενός διαβρωτικού ρευστού στην επιφάνεια του μετάλλου. Αποτέλεσμα του μηχανισμού αυτού είναι η τοπική καταστροφή του προστατευτικού επιφανειακού στρώματος και κατά συνέπεια η αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω των τοπικών γαλβανικών στοιχείων.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην αντοχή των υλικών έναντι διάβρωσης εκτριβής είναι η χημική σύσταση των υλικών, η σκληρότητα κυρίως του επιφανειακού στρώματος καθώς και η επεξεργασία που έχουν υποστεί. Για την προστασία του μετάλλου από αυτό το είδος της διάβρωσης, επιλέγονται προστατευτικά επιστρώματα (75).

Η διάβρωση εκτριβής σχηματικά παρουσιάζεται ως ακολούθως (Εικόνα 13):



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης εκτριβής (22), (75)

4.2.2 ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Είναι η μηχανική διάβρωση που δημιουργείται εξαιτίας του φαινομένου της σπηλαιώσης που προκαλείται από την κατάρρευση φυσαλίδων αερίου ή ατμού κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου, δημιουργώντας μικρούς κρατήρες και εσοχές, από την τοπική εξάχνωση του υλικού.

Αιτία του φαινομένου αυτού είναι η τυρβώδης ροή, κατά την οποία δημιουργούνται περιοχές υψηλών και χαμηλών πιέσεων, και πιο συγκεκριμένα, όταν η τοπική στατική πίεση είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού του υγρού. Αποτέλεσμα αυτού του μηχανισμού είναι να προκαλείται ατμοποίηση του υγρού με την μορφή φυσαλίδων, οι οποίες όταν μεταφερθούν σε κάποιο άλλο σημείο υψηλότερης πίεσης κοντά στην επιφάνεια του στερεού να υγροποιούνται.



Η σπηλαιώδης διάβρωση συχνά παρατηρείται σε έλικες πλοίων και είναι παρόμοια με την διάβρωση λόγω εκτριβής, ενώ συνοδεύεται με την δημιουργία βελονισμών (86).

Αντιπροσωπευτική φωτογραφία της σπηλαιώδους διάβρωσης παρουσιάζεται ως ακολούθως (Εικόνα 14):



Εικόνα 14: Φωτογραφία Σπηλαιώδους Μηχανικής διάβρωσης (87)*Error! Reference source not found.*

4.2.3 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ/ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Είναι η διάβρωση που προκαλείται εξαιτίας της αγώγιμης επαφής δύο (2) μεταλλικών επιφανειών, παρουσία ηλεκτρολύτη (διαβρωτικό ή αγώγιμο περιβάλλον). Συγκεκριμένα, μεταξύ των δύο μεταλλικών επιφανειών δημιουργείται διαφορά δυναμικού που ευθύνεται για την ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα. Ο ρυθμός διάβρωσης βαίνει αυξανόμενος για το αγενές μέταλλο (λιγότερο ανθεκτικό), ενώ επιβραδύνεται για το πιο ανθεκτικό.

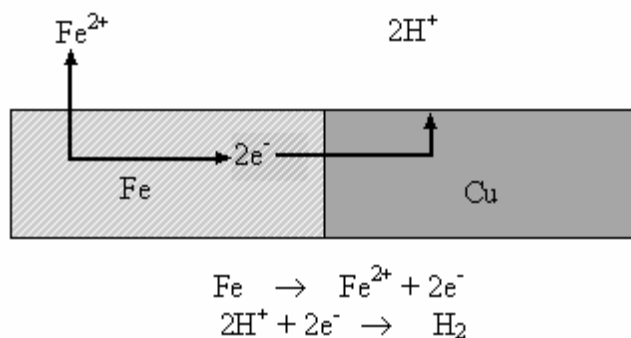
Οι προϋποθέσεις για την ύπαρξη της γαλβανικής διάβρωσης είναι οι ακόλουθες:

- Τα γειτνιάζοντα μέταλλα θα πρέπει να έχουν μεγάλη διαφορά στο δυναμικό τους. Τα λιγότερο ευγενή μέταλλα, όπως είναι το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο έχει προκύψει ότι διαβρώνονται περισσότερο από ότι τα ευγενή μέταλλα όπως είναι ο χρυσός και ο γραφίτης.
- Τα μέταλλα θα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή.
- Η σύνδεση των μετάλλων θα πρέπει να γεφυρώνεται από ένα αγώγιμο ρευστό που επέχει θέση ηλεκτρολύτη.

Ως ηλεκτρολύτες θεωρούνται όλα τα ρευστά εκτός από το απεσταγμένο νερό. Το βρόχινο νερό λόγω της μόλυνσης που εμπεριέχει θεωρείται και αυτό αγώγιμος ηλεκτρολύτης, ενώ το θαλασσινό νερό που έχει υψηλή αγωγιμότητα προκαλεί εκτεταμένη διάβρωση στα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή.



Σχηματική αναπαράσταση της γαλβανικής ή διμεταλλικής διάβρωσης παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 15):



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση Γαλβανικής/Διμεταλλικής Μηχανικής διάβρωσης (47)

Χαρακτηριστική περίπτωση γαλβανικής διάβρωσης στην πράξη είναι η διάβρωση του επιψευδαργυρωμένου και επικασσιτερωμένου χαλυβδόφυλλου όταν δημιουργείται ρωγμή στην επιμετάλλωση. Ενώ η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης παρατηρείται συχνά στις συνδέσεις και συγκολλήσεις των μετάλλων (47).

Η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες (87), (88):

1. Την φύση και την διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος. Για παράδειγμα κατά την επαφή με το θαλασσινό νερό, η διάβρωση συνήθως επεκτείνεται σε μεγάλη απόσταση από το σημείο επαφής και ως εκ τούτου γίνεται λιγότερο επικίνδυνη. Αντίθετα, σε συνθήκες έκθεσης σε συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες, η προσβολή είναι πιθανόν να παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και θεωρείται πιο επικίνδυνη γιατί μπορεί να δημιουργήσει μέχρι και αυλάκια μεγάλου βάθους.
2. Τον λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια. Για παράδειγμα όταν ένα λιγότερο ευγενές μέταλλο όπως είναι το αλουμίνιο, ενωθεί με ένα πιο ευγενές μέταλλο που είναι ο ανοξειδωτος χάλυβας, η διάβρωση θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος όπως είναι το αλουμίνιο, και ως εκ τούτου, ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης.
3. Την υγρασία που θεωρείται ένας από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες εμφάνισης και εξέλιξης της διάβρωσης

4.2.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης, είναι γνωστός στην ηλεκτροχημεία ως μηχανισμός Volmer-Tafel, και προκαλείται εξαιτίας της ρόφησης του υδρογόνου είτε στην δομή είτε στην επιφάνεια του



μετάλλου, με αποτέλεσμα την απώλεια ολκιμότητας του μετάλλου και την δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια του μεταλλικού στοιχείου (89).

Συχνά εμφανίζεται όταν το μέταλλο έρθει σε επαφή με το υδρογόνο, είτε κατά την διάρκεια της συγκόλλησης όταν δημιουργείται αέριο υδρογόνο, είτε ως υγρασία στην επιφάνεια του μετάλλου. Το υδρογόνο κατά την επαφή του με το μέταλλο, ενισχύει την διάνοιξη των ρωγμών, προκαλώντας επιπλέον πίεση και ενισχύοντας την ευθραυστότητα του υλικού.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι υλικά με αυξημένη αντοχή όπως είναι οι φερριτικοί και μαρτενσιτικοί χάλυβες εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία στην ευθραυστότητα εξαιτίας του υδρογόνου (90).

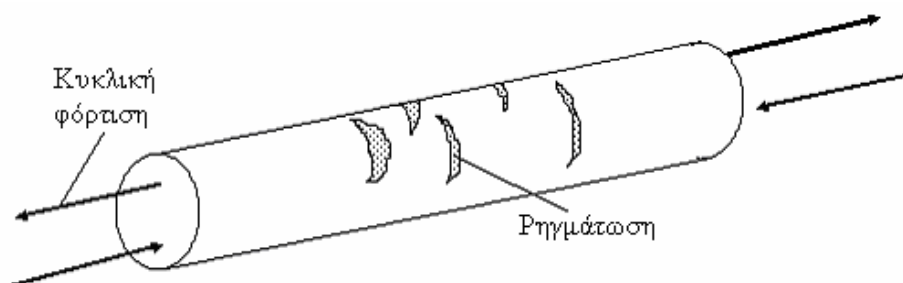
4.2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΟΠΩΣΗΣ

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την συνδυασμένη δράση της γρήγορης και κυκλικής μηχανικής καταπόνησης (εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων), και της επίδρασης ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος. Μπορεί να συμβεί οποιαδήποτε χρονική στιγμή και η εξέλιξή της είναι σταδιακή και αθροιστική με το πέρασμα του χρόνου, και τελικώς οδηγεί στην μείωση αντοχής του μετάλλου.

Η διάβρωση κόπωσης είναι αυξημένη όταν εφαρμόζονται τάσεις χαμηλής συχνότητας όπου ο χρόνος είναι αρκετός για να αναπτυχθεί μια έντονη διαβρωτική δραστηριότητα (47).

Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης δεν αποφεύγεται ούτε στους ανοξειδωτους μεταλλικούς οπλισμούς.

Σχηματικά το αποτέλεσμα της διάβρωσης λόγω κόπωσης του μεταλλικού στοιχείου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 16):



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση της διάβρωσης κόπωσης (47Error! Reference source not found.)

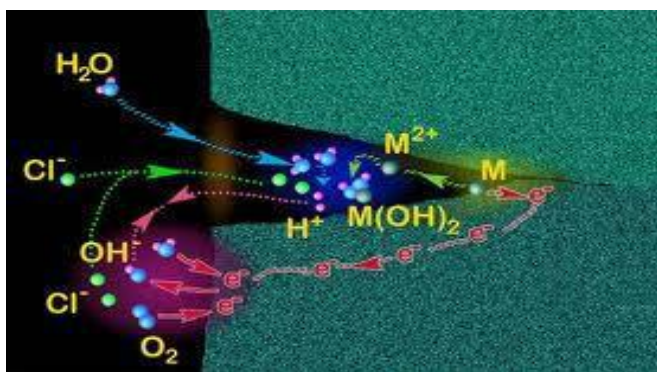


4.2.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΧΑΡΑΓΗΣ

Είναι μια τοπικού χαρακτήρα διάβρωση, που σχετίζεται με την ύπαρξη σχισμών στην μεταλλική επιφάνεια. Το φαινόμενο επιτείνεται όταν συνδυάζεται με μικρές ποσότητες στάσιμου διαλύματος που μπορεί να επικαθεται σε ρωγμές, οπές, σχισμές καθώς και κάτω από επιφανειακές αποθέσεις και χρώματα που έχουν υποστεί μερική αποκόλληση. Εκτιμάται ότι διαμορφώνεται με βάση την γεωμετρία της μεταλλικής κατασκευής και στην βιβλιογραφία συχνά την συναντάμε ως διάβρωση διαφορετικού αερισμού.

Το φαινόμενο παρατηρείται επειδή η έλλειψη οξυγόνου έχει την τάση να αποσταθεροποιεί το φιλμ παθητικοποίησης του μετάλλου, με αποτέλεσμα το μέταλλο που εκτίθεται εντός της ρωγμής να γίνεται πιο δραστικό. Επομένως εφόσον η περιοχή εντός της ανοδικής ρωγμής είναι πολύ μικρότερη συγκρινόμενη με την καθοδική περιοχή, η διάβρωση στο εσωτερικό της ρωγμής είναι τις περισσότερες φορές, πιο γρήγορη και είναι δύσκολο να αποφευχθεί αφού εξαρτάται από τον αερισμό (47).

Ενδεικτικά το φαινόμενο της διάβρωσης λόγω χαραγής εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 17):



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση διάβρωσης σε σχισμές (84)

4.2.7 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Εμφανίζεται στους κόκκους των μεταλλικών στοιχείων και συναντάται σε σημεία ενώσεων της περιοχής συγκολλήσεων εξαιτίας της συγκέντρωσης ακαθαρσιών στα σημεία αυτά. Το είδος αυτής της διάβρωσης υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις.

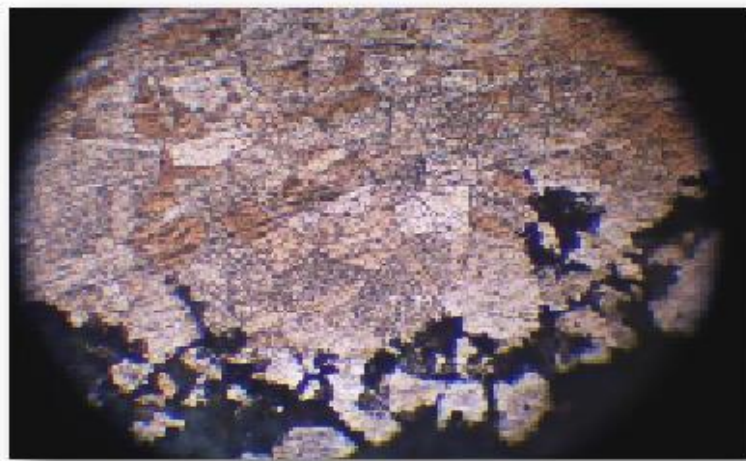
Οι μηχανισμοί που έχουν διαπιστωθεί ότι προκαλούν περικρυσταλλική διάβρωση είναι οι παρακάτω (77):

- Η επιλεκτική προσβολή των κόκκων λόγω της υψηλής ενεργειακής τους φόρτισης



- Η επιλεκτική προσβολή των κόκκων λόγω διαφορετικής σύστασης από τους γύρω κόκκους
- Η επιλεκτική προσβολή πλησίον των κόκκων λόγω εξάντλησης ενός στοιχείου κραματοποίησης.

Η περικρυσταλλική διάβρωση όπως φαίνεται στο μικροσκόπιο παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 18).



Εικόνα 18: Περικρυσταλλική διάβρωση δείγματος (91)

4.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Η διάβρωση από χημικούς παράγοντες είναι η προσβολή και αλλοίωση της επιφάνειας του μετάλλου, εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων που επιτελούνται στην μεταλλική επιφάνεια. Στην κατηγορία αυτή ανήκει η διάβρωση λόγω βελονισμών, η θερμογαλβανική και η διάβρωση λόγω συγκέντρωσης γαλβανικών στοιχείων.

4.3.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΟΓΩ ΒΕΛΟΝΙΣΜΩΝ

Πρόκειται για το είδος της διάβρωσης όπου το μέταλλο προσβάλλεται ηλεκτροχημικά σε μικρές περιοχές της επιφάνειάς του με αποτέλεσμα των σχηματισμό οπών. Αιτία της σημειακής διάβρωσης είναι η παρουσία γαλβανικών στοιχείων (47).

Η διάβρωση ξεκινάει με την καταστροφή του προστατευτικού φιλμ οξειδίου του οπλισμού, ενώ στην συνέχεια δημιουργείται μια άνοδος στις περιοχές που έχει διασπαστεί η ομοιογένεια, ενώ όλη η υπόλοιπη επιφάνεια λειτουργεί ως κάθοδος.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Πιο συγκεκριμένα, κατά τον μηχανισμό της διάβρωσης, ο ηλεκτρολύτης που υπάρχει μέσα στην κοιλότητα της μεταλλικής επιφάνειας φαίνεται να αποκτά θετικό ηλεκτρικό φορτίο ενώ ο ηλεκτρολύτης που είναι εκτός κοιλότητας εξακολουθεί και έχει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Η θετικά φορτισμένη κοιλότητα έλκει τα αρνητικά ιόντα του χλωρίου αυξάνοντας έτσι την οξύτητα του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας το pH του, και αυξάνοντας την επιτάχυνση της διαδικασίας διάβρωσης. Στην συνέχεια τα ιόντα του μετάλλου από την ανοδική αντίδραση και τα υδροξυλιόντα από την καθοδική, μετακινούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη και τελικά αντιδρούν σχηματίζοντας στερεά προϊόντα οξειδωσης ως ακολούθως : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

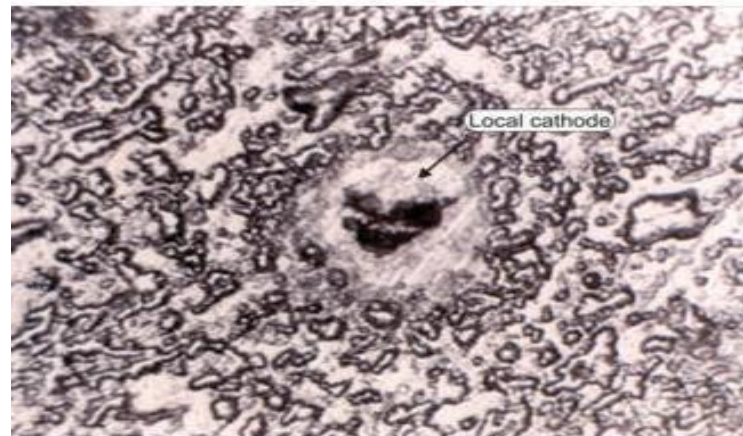
Στην συνέχεια το σχηματιζόμενο $\text{Fe}(\text{OH})_2$ παρουσία οξυγόνου μετατρέπεται σε $\text{Fe}(\text{OH})_3$ που ουσιαστικά είναι το προϊόν της διάβρωσης, το οποίο αποθηκεύεται γύρω από την κοιλότητα της μεταλλικής επιφάνειας.

Το τελικό αποτέλεσμα της διάβρωσης αυτής είναι η δημιουργία οπών / κοιλοτήτων πολύ κοντά ή μία στην άλλη δίνοντας την όψη μιας τραχείας εξωτερικής επιφάνειας, η οποία σπάνια είναι ορατή, αφού καλύπτεται από τα προϊόντα διάβρωσης. Δεν σχετίζεται με μεγάλα ποσοστά απώλειας μάζας υλικού, αλλά θεωρείται ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί δρα σχεδόν αόρατα και προκαλεί ακαριαία αστοχία και καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης (58), (92).

Είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη διάβρωσης, γιατί είναι δύσκολο να εντοπιστεί, να προβλεφθεί και να σχεδιαστεί. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της επίσης είναι ότι τα προϊόντα διάβρωσης καλύπτουν συχνά τους βελονισμούς, και ως εκ τούτου, μια μικρή αρχικά οπή μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία ενός ολόκληρου μηχανικού συστήματος. Τα πιο ευπαθή μέταλλα στην διάβρωση αυτή είναι τα μέταλλα που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων όπως είναι ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο.

Πιθανές αιτίες που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση από βελονισμούς είναι η κακή εφαρμογή της προστατευτικής επίστρωσης και η μη ομοιομορφία στην δομή της μεταλλικής επιφάνειας (92).

Σχηματικά η διάβρωση από βελονισμούς παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 19):



Εικόνα 19: Διάβρωση από βελονισμούς (92)

4.3.2 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Είναι παρόμοιας της γαλβανικής μορφής διάβρωσης, ενώ το γαλβανικό στοιχείο δημιουργείται από την θερμοκρασιακή διαφορά εξαιτίας της ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης των μεταλλικών επιφανειών.

Όπως και στην γαλβανική διάβρωση λόγω διαφορετικής πόλωσης του μετάλλου δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που προκαλούν τοπική προσβολή του θερμότερου τμήματος του μετάλλου

Για να αποφευχθεί η συγκεκριμένη διάβρωση προτείνεται η εφαρμογή ομοιόμορφης θερμοκρασίας (θέρμανση ή ψύξη) και η εφαρμογή μονωτικών υλικών (47).

Σχηματικά η θερμογαλβανική διάβρωση του μεταλλικού στοιχείου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 20):



Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση της θερμογαλβανικής διάβρωσης (47)

4.3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

Είναι η διάβρωση που προκαλείται λόγω διαφορών στο διαβρωτικό περιβάλλον και μπορεί να οφείλεται στις ανομοιόμορφες εναποθέσεις ρύπων στην επιφάνεια του μετάλλου ή σε κατασκευαστικά χαρακτηριστικά που δημιουργούν διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο



μηχανισμός της διάβρωσης αυτής είναι παρόμοιος με την γαλβανική διάβρωση, με την μόνη διαφορά ότι η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται εντοπίζεται στο ίδιο το μέταλλο και όχι σε δύο (2) διαφορετικά μέταλλα που εκτίθενται σε ένα ενιαίο περιβάλλον (93).

Το συγκεκριμένο είδος της διάβρωσης συνδέεται και με την ύπαρξη ρωγμών, εφόσον στην περιοχή των ρωγμών η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι χαμηλή άρα η περιοχή θα λειτουργεί ως άνοδος, ενώ η έξω περιοχή όπου η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι πιο υψηλή, θα λειτουργεί ως κάθοδος (47).

4.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ Η ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ)

Είναι μια μορφή διάβρωσης που προκαλείται από την παρουσία και την δραστηριότητα μικροοργανισμών που βρίσκονται συχνά προσκολλημένοι στο μέταλλο, και συνήθως προέρχονται από την επαφή του μετάλλου με το έδαφος, με στάσιμα και χωρίς οξυγόνο νερά, με το θαλασσινό νερό και τις θειικές ενώσεις που βρίσκονται σε αυτό, και με τους υδρογονάνθρακες (πχ. Αργό πετρέλαιο, κάποιες βαφές κτλ). Οι ιδανικές θερμοκρασίες για την ανάπτυξη αυτών των βακτηριδίων είναι 20-40°C.

Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης συνήθως συναντάται σε εσοχές που σχηματίζονται κάτω από κάποια επίστρωση οργανικής ύλης, ανόργανων αλάτων ή και βιο-εναποθέσεων, οι οποίες σχηματίζουν ένα βιοφίλμ που ευνοεί την ταχεία ανάπτυξη της διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας (94).



5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η εφαρμογή μεθόδων προστασίας έναντι διάβρωσης, είναι επιτακτική ανάγκη τόσο ως προς την ασφάλεια των κατασκευών, όσο και από οικονομικής πλευράς. Επομένως, ανεξαρτήτως διαβρωτικού περιβάλλοντος, είδος διάβρωσης και είδος μετάλλου, θα μπορούσαμε να ορίσουμε τις παρακάτω μεθόδους προστασίας (47), (48), (84), (95),(96).

1. Διαφοροποίηση του σιδηρού οπλισμού
2. Διαφοροποίηση του περιβάλλοντος έκθεσης
3. Επεμβάσεις στο τσιμεντοκονίαμα
4. Επεμβάσεις στον οπλισμό

Οι μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοστούν στον σιδηρό οπλισμό, προκειμένου να μειώσουν την ταχύτητα διάβρωσης σχετίζονται με την φύση της κατασκευής και μπορούν να εφαρμοστούν είτε σε ήδη υπάρχουσες κατασκευές είτε σε αυτές που είναι εν εξελίξει (96). Είναι όμως σημαντικό η αντιδιαβρωτική προστασία μιας κατασκευής να ξεκινήσει από τον σχεδιασμό της, φροντίζοντας ώστε οι παράγοντες που ευνοούν την διάβρωση να ελαχιστοποιηθούν. Επειδή πολλές φορές αυτό δεν αρκεί, θα πρέπει να ληφθούν μέτρα αντιδιαβρωτικής προστασίας, τα οποία εξαρτώνται από το είδος της κατασκευής και το περιβάλλον έκθεσης (95).

5.1. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η τροποποίηση που στοχεύουμε να έχει ένας οπλισμός, είναι η αντίστασή του στην διάβρωση, η οποία μπορεί να αυξηθεί είτε με τροποποίηση της σύστασής του (κραμματοποίηση ή καθαρισμός), ή με αλλαγή στην δομή του (θερμική κατεργασία), είτε με τροποποίηση των εσωτερικών τάσεων (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ).

Ο σκοπός των τροποποιητικών δράσεων του οπλισμού είναι να παθητικοποιήσουν ή να διευκολύνουν την παθητικοποίηση του μετάλλου και να μειώσουν τις κρυσταλλικές του ατέλειες (97).

Οι ειδικές κατηγορίες ράβδων οπλισμού που παρουσιάζουν υψηλή αντοχή έναντι διάβρωσης είναι οι παρακάτω:



5.1.1 ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΙ ΡΑΒΔΟΙ

Είναι ράβδοι με επίστρωση ενός λεπτού στρώματος (15 μm) από Zn, που εφαρμόζεται είτε με εξάχνωση Zn υπό κενό ή με ηλεκτρολυτική επίστρωση (με εμβάπτιση χάλυβα σε τήγμα ψευδαργύρου θερμοκρασίας 520°C). Κατά την διαδικασία της επιψευδαργύρωσης, ο ψευδάργυρος αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου, και παρουσία του αλκαλικού περιβάλλοντος της τσιμεντόπαστας, σχηματίζει ένα στρώμα επικάλυψης που προστατεύει τον χάλυβα από την ατμοσφαιρική διάβρωση και από ορισμένα είδη νερού. Το πάχος του Zn δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 80 μm ενώ σε διαβρωτικά περιβάλλοντα μπορεί να φτάσει τα 180 μm (95).

Οι γαλβανισμένες ράβδοι είναι πολύ δημοφιλείς λόγω της εκτεταμένης ανθεκτικότητας και αντοχής τους, προσφέροντας επίσης και την δυνατότητα της διαβρωτικής προστασίας λόγω της επικάλυψης του Zn.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης γαλβανισμένων μεταλλικών ράβδων είναι αρκετά όπως παρουσιάζονται ακολούθως (98):

- Μακροβιότητα, με την επικάλυψη του Zn οι μεταλλικές ράβδοι αναμένονται να διαρκέσουν περισσότερο από 50 χρόνια σε κανονικές συνθήκες έκθεσης περιβάλλοντος, ενώ σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, ο χρόνος ζωής τους αναμένεται να φτάσει τα 20 χρόνια.
- Η επικάλυψη του Zn, είναι αυτή που κατά την φάση της διάβρωσης, διαβρώνεται πρώτη, δημιουργώντας μια επιπλέον δικλείδα ασφαλείας, για την διάβρωση του μεταλλικού στοιχείου
- Η επικάλυψη του Zn λειτουργεί επίσης και ως ρυθμιστικός παράγοντας μεταξύ του χάλυβα και του διαβρωτικού παράγοντα, που είναι είτε η υγρασία ή το οξυγόνο.
- Ευελιξία στην παραγωγή των γαλβανισμένων ράβδων

Τα βασικά μειονεκτήματά τους είναι ότι εμφανίζουν ευαισθησία όταν έρθουν σε επαφή με κοινό χάλυβα, και ότι το κόστος της διεργασίας τους είναι τόσο μεγάλο που τις περισσότερες φορές φθάνει τις 1,5-2 φορές υψηλότερο του δομικού χάλυβα (59).

Η αποτελεσματικότητα της χρήσης τους εξαρτάται από την σύσταση του σιδηροπλισμού και από το pH της τσιμεντόπαστας ενώ έχει βρεθεί ότι το τσιμεντοκονίαμα με επιψευδαργυρωμένο οπλισμό ρηγματώνεται δυσκολότερα από το τσιμεντοκονίαμα με τον



απλό σπλισμό, επειδή το οξείδιο του ψευδαργύρου διαστέλλεται λιγότερο από αυτό του σιδήρου.

Επίσης έχει βρεθεί ότι ο ψευδάργυρος παρέχει επιπλέον προστασία έναντι των χλωριόντων (Cl^-), με όριο αντοχής στην παρουσία του Cl^- τα 0,4 gr/100 gr τσιμέντου.

Ο τρόπος που λειτουργεί το επιψευδαργυρωμένο υλικό μέσα στο τσιμεντοκονίαμα εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες :

- Τον τύπο του τσιμέντου
- Την υγρασία της τσιμεντόπαστας κατά την επεξεργασία της
- Την ενανθράκωση της τσιμεντόπαστας
- Την παρουσία χλωριόντων

5.1.2 ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΙ ΧΑΛΥΒΕΣ

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρώμιο 10-12 %, που εμφανίζουν μεγάλη αντοχή σε διάβρωση η οποία αυξάνεται όταν αυτοί περιέχουν χρώμιο και άλλα κραματικά στοιχεία (Ni, Mo Ti κτλ).

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες συγκρινόμενοι με τους κοινούς χάλυβες παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, πλαστιμότητα, αντοχή σε κόπωση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στην διάβρωση λόγω της ικανότητάς του χρωμίου να δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα τριοξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) στην επιφάνεια της ράβδου.

Όμως παρά το γεγονός ότι θεωρούνται μη διαβρώσιμοι, υπό συνθήκες έκθεσης σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση χλωρίων και κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι πιθανόν να διαβρωθούν.

Μπορούν να διαμορφωθούν και να συγκολληθούν στο εργοτάξιο και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί στην χάραξη, αλλά λόγω του μεγάλου τους κόστους χρησιμοποιούνται μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις, σε συνδέσεις αρμών κτλ (59).

Υπάρχουν στο εμπόριο τρεις (3) κατηγορίες ανοξειδωτων χαλύβων οι ωστενιτικοί, φερριτικοί, μαρτεσινιτικοί, ενώ η επιλογή του κατάλληλου τύπου σχετίζεται με τις συνθήκες έκθεσης, τις εφαρμοζόμενες τάσεις, την καταπόνηση και φυσικά την θερμοκρασία. Από τις παραπάνω



κατηγορίες, οι χρωμονικελιούχοι ωστενικοί θεωρούνται οι καταλληλότεροι δομικοί χάλυβες (24).

5.1.3 ΡΑΒΔΟΙ ΜΕ ΕΠΟΞΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

Ανάμεσα στις οργανικές επιστρώσεις του σιδηρού οπλισμού που έχουν ξεχωρίσει, εξέχουσα θέση έχουν οι ράβδοι με την κάλυψη εποξικής ρητίνης, οι οποίοι έχει βρεθεί ότι προστατεύουν από την διείσδυση χλωριόντων και χρησιμοποιούνται ευρέως για πάνω από 40 χρόνια.

Κατά την εφαρμογή της εποξικής ρητίνης, ο οπλισμός θερμαίνεται στους 23 °C, στην συνέχεια ψεκάζεται με εποξική σκόνη, και ψύχεται.

Για τον ποιοτικό έλεγχο της επικάλυψης χρησιμοποιούνται συνήθως τα Αμερικανικά πρότυπα ASTM A775 και AASHTO M284, ενώ το αντίστοιχο Ευρωπαϊκό πρότυπο είναι το ISO 14654. Πιο συγκεκριμένα το πρότυπο ASTM A775 καθορίζει τα παρακάτω :

- Το πάχος της επικάλυψης θα πρέπει να κυμαίνεται από 130-300 μm
- Η επικάλυψη θα πρέπει να μην ρηγματώνεται
- Η επιφάνεια δεν θα πρέπει να έχει περισσότερα από έξι (6) ελαττώματα (κατασκευαστικές ατέλειες) ανά μέτρο μήκους
- Σε περίπτωση που έχει καταστραφεί η επικάλυψη σε μια περιοχή της ράβδου, η κατεστραμμένη επιφάνεια δεν θα πρέπει να είναι περισσότερο από το 2% της συνολικής επιφάνειας της ράβδου.

Το πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι ράβδοι με εποξική επικάλυψη είναι οι ασυνέχειες, τα σπασίματα, και οι σημειακές κατασκευαστικές ατέλειες της εποξικής κάλυψης. Επιπλέον, η εποξική επικάλυψη θα πρέπει να ικανοποιεί ιδιαίτερους κανόνες ως προς την αποθήκευση, μεταφορά, και τοποθέτηση. Πιο συγκεκριμένα, για την αποθήκευση των καλυμμένων ράβδων θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ειδικά διαμορφωμένοι χώροι για να στοιβάζονται οι ράβδοι σε ξύλινες επιφάνειες, ενώ για την μεταφορά τους θα πρέπει να μην αναπτύσσονται μεγάλα βέλη κάμψης, να αποφεύγεται το δέσιμο με σύρματα, καλώδια, άλλες ράβδους ή αλυσίδες, προκειμένου να μην φθαρεί η εποξική επικάλυψη. Τέλος, κατά την τοποθέτηση οι ράβδοι δεν θα πρέπει να σύρονται, ενώ κατά την φάση της δόνησης, θα πρέπει να αποφεύγεται οποιαδήποτε επαφή με τον δονητή (59).



5.1.4 ΡΑΒΔΟΙ ΑΠΟ ΙΝΟΠΛΙΣΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Οι ράβδοι από ινοπλισμένα πολυμερή είναι ένα εναλλακτικό είδος οπλισμού που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τις ίνες υάλου ή άνθρακα. Αν και θεωρούνται νέο υλικό, έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε έργα γεφυροποιίας και κυρίως σε κατασκευές που εκτίθενται σε περιβάλλοντα με αυξημένη περιεκτικότητα χλωριόντων. Οι οπλισμοί αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία και σε αποκαταστάσεις ιστορικών κατασκευών.

Οι πιο σημαντικές διαφορές τους σε σχέση με τις κοινές ράβδους είναι η υψηλή εφελκυστική αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας τους, αλλά και η μειωμένη πλαστιμότητα σε σχέση με τις κοινές ράβδους. Επιπλέον έχουν χαμηλότερη θλιπτική αντοχή και μέτρο ελαστικότητας συγκριτικά με τα αντίστοιχα μεγέθη σε εφελκυσμό, ενώ εμφανίζουν μεγάλη κατασκευαστική δυσκολία κατά την κάμψη τους, η οποία μπορεί να επιτευχθεί μόνο εργοστασιακά και πριν την πήξη του υλικού, γεγονός που καθιστά την χρήση τους στο εργοτάξιο σχεδόν απαγορευτική.

Σχετικά με τους κανόνες αποθήκευσης, μεταφοράς, τοποθέτησης, είναι παρόμοιοι με τους κανόνες που πρέπει να ακολουθούνται και στις ράβδους με εποξική κάλυψη (59).

5.1.5 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΜΕΝΕΣ ΡΑΒΔΟΙ

Η επιμετάλλωση αφορά την χημική – ηλεκτρολυτική προσθήκη σκληρού στρώματος μετάλλου πάνω στο μέταλλο, με σκοπό την προστασία του από την διάβρωση και την αύξηση της αντοχής του. Η επιμετάλλωση γίνεται με ένα μέταλλο λιγότερο ανοδικό ή παθητικότερο, προκειμένου να επιτύχουμε μικρότερο δυναμικό διάβρωσης.

Συνήθως η παθητικοποίηση της επιφάνειας του σιδηρού οπλισμού, επιτυγχάνεται με την δημιουργία ενός λεπτού επιφανειακού στρώματος οξειδίου του χρωμίου ή νικελίου (σε ποσοστά συνήθως 8-10 %) το οποίο εμποδίζει την εξάπλωση της διάβρωσης. Για περαιτέρω αύξηση της ανθεκτικότητας κυρίως παρουσία χλωριόντων προστίθεται μολυβδένιο (Mo) σε ποσοστά συνήθως από 2- 3,5%.

Οι πιο συνήθεις τρόποι επιμετάλλωσης είναι ο ηλεκτρολυτικός, με εμβάπτιση και με ψεκασμό (59Error! Reference source not found.).



5.2. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Οι κύριες δράσεις με τις οποίες μπορούμε να επέμβουμε στο δυναμικό που δημιουργείται μεταξύ του οπλισμού και του μετάλλου προκειμένου να αποφύγουμε την διάβρωση είναι είτε με καθοδική προστασία, ή με την χρήση επιστρωμάτων.

5.2.1 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

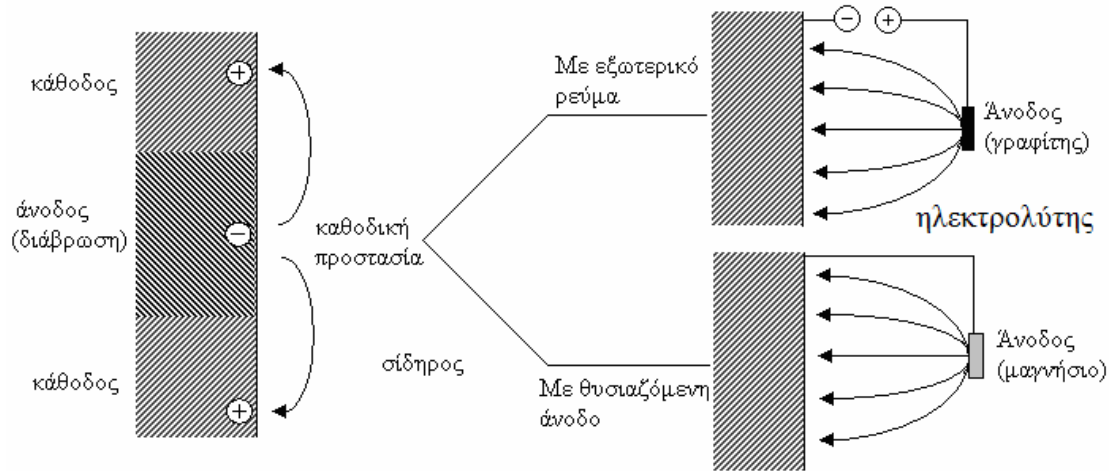
Η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται ευρέως ως μέθοδος προστασίας των οπλισμών έναντι διάβρωσης σε σημαντικές κατασκευές. Ο μηχανισμός της μεθόδου βασίζεται στην «αναίρεση» της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της ανοδικής και καθοδικής περιοχής του χάλυβα, προκειμένου να εμποδίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο και να αναστέλλεται η διαδικασία διάβρωσης του οπλισμού (99).

Ο μηχανισμός που διενεργείται πίσω από την καθοδική προστασία είναι η καταστολή των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που οδηγούν στην διάβρωση του οπλισμού. Κατά την καθοδική διεργασία, εφαρμόζεται ένα αντίθετο ρεύμα καθοδικής προστασίας που καταστέλλει της ανεπιθύμητες αντιδράσεις αντιστρέφει το δυναμικό και κατ' επέκταση μειώνει τον αντίστοιχο ρυθμό διάβρωσης

Η καθοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί είτε μέσω:

- Εξωτερικής πηγής
- Θυσιαζόμενων ανόδων

Η αρχή λειτουργίας της καθοδικής προστασίας είτε με εξωτερική πηγή ή μέσω θυσιαζόμενων ανόδων, παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 21):



Εικόνα 21: Καθοδική προστασία μέσω εξωτερικού ρεύματος και θυσιαζόμενων ανόδων (47)

Από την παραπάνω εικόνα (Εικόνα 21) προκύπτει ότι στην περίπτωση της καθοδικής προστασίας μέσω εξωτερικού ρεύματος, η προς προστασία επιφάνεια συνδέεται με τον αρνητικό πόλο μέσω εξωτερικής πηγής ρεύματος, και το κύκλωμα κλείνει μέσω ενός αδρανούς ηλεκτροδίου, ενώ στην δεύτερη περίπτωση η επιφάνεια που θέλουμε να προστατεύσουμε συνδέεται αγώγιμα με άνοδο από μέταλλο όπως Mg, Zn, Al, και στην περίπτωση αυτή δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο του οποίου η άνοδος με την πάροδο του χρόνου διαβρώνεται, ενώ η μεταλλική επιφάνεια που λειτουργεί ως κάθοδος, προστατεύεται (47).

5.2.2 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η χρήση των επιστρωμάτων είναι η πιο απλή και κοινή μέθοδος αντιδιαβρωτικής προστασίας η οποία βασίζεται στον διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον, και εξαρτάται από το πάχος τους, και τις ιδιότητές τους (100). Ενδεικτικά οι κατηγορίες των επιστρωμάτων είναι οι ακόλουθες (84Error! Reference source not found.):

- Μεταλλικά και περισσότερο ευγενή ως προς το μέταλλο που προστατεύουν
- Μεταλλικά ανόργανα, επιστρώματα χημικής μετατροπής (οξειδία, φωσφορικά, χρωμικά, εμαγιέ)
- Οργανικές επικαλύψεις

Η πιο απλή και φθηνή λύση είναι η μέθοδος των οργανικών επικαλύψεων (χρώματα, βερνίκια) η οποία όμως απαιτεί την χρήση του κατάλληλου υποστρώματος πριν την εφαρμογή της επικάλυψης.



Οι οργανικές επικαλύψεις παρέχουν προστασία από την διάβρωση με τους ακόλουθους τρόπους :

- Μέσω της λειτουργίας φράγματος για τις διαβρωτικές ουσίες, όπως είναι το νερό, το οξυγόνο και τα ιόντα χλωρίου,
- Ως φορείς αναστολέων διάβρωσης, που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης
- Ως θυσιαζόμενα επιστρώματα, αναπτύσσοντας ένα δυναμικό πιο αρνητικό από το δυναμικό διάβρωσης

Η συγκεκριμένη μέθοδος συχνά επιλέγεται σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα έκθεσης, όταν συνυπάρχουν αμοιβαίως οργανικών ενώσεων, αλλά και συνδυαστικά με την πυροπροστασία με διογκούμενα χρώματα (100).

Ως σημαντικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου, είναι η προσβολή των επικαλύψεων από την υπεριώδη ακτινοβολία, (101), (102).

5.3. ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΕΚΘΕΣΗΣ

Ανάμεσα στις μεθόδους προστασίας του οπλισμού συγκαταλέγεται και η διαφοροποίηση του περιβάλλοντος έκθεσης. Επιγραμματικά, οι κυριότεροι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να επέμβουμε στο περιβάλλον έκθεσης είναι οι ακόλουθοι (48),(84), (103), (104), (105).

- Απομάκρυνση του οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων από το νερό, είτε με κορεσμό με αδρανές αέριο ή με προσθήκη ουσιών που να δεσμεύουν το οξυγόνο
- Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ του HCl με προσθήκη Ca(OH₂).
- Απομάκρυνση των αλάτων με ιοντοανταλλαγή
- Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με την διαδικασία της αφύγρανσης
- Μείωση της θερμοκρασίας όπου έχει παρατηρηθεί ότι μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης
- Μείωση της ταχύτητας εκροής
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα.
- Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντα αέρα με αύξηση της θερμοκρασίας
- Χρήση αναστολέων διάβρωσης

Επικρατέστερη ανάμεσα στις υπόλοιπες μεθόδους προστασίας του οπλισμού είναι η σύνθεση του τσιμεντοκονιάματος.



5.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

Η ανθεκτικότητα του τσιμεντοκονιάματος εξαρτάται σε έναν μεγάλο βαθμό από την επιλογή των συστατικών της, το τσιμέντο, τα αδρανή, το νερό και των προσθέτων. Ως εκ τούτου, η προστασία της από την διάβρωση βρίσκεται σε απόλυτη συσχέτιση με την διαπερατότητα της δομής της, μέσω της οποίας γίνεται η μετακίνηση των υγρών και αερίων μέσα στην πάστα.

Η διαπερατότητα δύναται να μειωθεί με την χρήση πρόσμικτων προκειμένου να επιτευχθεί ο μικρότερος δυνατός λόγος N/T, και με την χρήση ποζολανικών προσθέτων συμπληρωματικών τσιμεντοειδών υλικών και πολυμερών.

Επομένως, οι αναλογίες του αναμίγματος που ενισχύουν την αντίσταση του οπλισμού έναντι διάβρωσης είναι ουσιαστικά οι αναλογίες μιας τσιμεντόπαστας καλής ποιότητας (78).

5.4.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ

Σχετικά με την σύνθεση του τσιμεντοκονιάματος έχει βρεθεί ότι κάθε ενανθράκωση ή ποζολανική αντίδραση μειώνει το pH σε επίπεδα κορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη ποσότητα ποζολάνης, όλο το υδροξείδιο του ασβεστίου χρησιμοποιείται στην ποζολανική δράση με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH σε επίπεδα αποπαθητικοποίησης του σιδηρού οπλισμού.

Επιπλέον κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland το υπάρχον πυριτικό ασβέστιο αντιδρά και σχηματίζει το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και το υδροξείδιο του ασβεστίου. Το υδροξείδιο του ασβεστίου λειτουργεί ως ρυθμιστής για το pH το οποίο διατηρείται γύρω από την τιμή 12.

Αναφορικά με την η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3A , φαίνεται ότι σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα δέσμευσης του τσιμέντου για χλωριόντα, αφού μέρος των ιόντων χλωρίου αντιδρούν και σχηματίζουν τα αδιάλυτα χλωροαργίλια. Όμως επειδή δεν μπορεί να προκύψει απομάκρυνση όλων των ιόντων χλωρίου λόγω χημικής αποδέσμευσης, επέρχεται μια ισορροπία μεταξύ των δεσμευμένων και ελεύθερων χλωριόντων έτσι ώστε ακόμα και με υψηλές περιεκτικότητες σε C_3A πάντα να υπάρχουν μερικά ελεύθερα ιόντα χλωρίου στο διάλυμα.

Επιπλέον, έχει προκύψει ότι για έναν συγκεκριμένο λόγο N/T, η λεπτότητα του τσιμέντου και τα ποζολανικά συστατικά προσδιορίζουν το πορώδες και το μέγεθος των πόρων ενώ



πρόσθετα ορυκτά όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία και η πυριτική παιπάλη, μειώνουν και βελτιώνουν το πορώδες. Σκυροδέματα που περιέχουν αυτά τα ορυκτά εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση σε διείσδυση χλωριόντων από το περιβάλλον (78).

5.4.2. ΕΠΑΝΑΛΚΑΛΟΠΟΙΗΣΗ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω με την διαδικασία της ενανθράκωσης, παρατηρείται πτώση του pH στην περιβάλλουσα τσιμεντόπαστα, και κατά συνέπεια καταστροφή του προστατευτικού αλκαλικού προστατευτικού στρώματος γύρω από τον σιδηρό οπλισμό.

Επαναλκαλοποίηση είναι η μέθοδος κατά την οποία γίνεται αύξηση του pH της τσιμεντόπαστας όταν αυτό έχει μειωθεί λόγω ενανθράκωσης ή άλλων αιτιών.

Κατά την διεργασία της επαναλκαλοποίησης, γίνεται επάλειψη της επιφάνειας του τσιμεντοκονιάματος με διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, και κατόπιν εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού δυναμικού το οποίο διαχέει ένα αλκαλικό υγρό στους πόρους της τσιμεντόπαστας με αποτέλεσμα την αύξηση του pH, και κατ' επέκταση την επαναφορά του αλκαλικού προστατευτικού στρώματος γύρω από τον σιδηρό οπλισμό.

Έχει βρεθεί ότι αλκαλικό υγρό ποσότητας περίπου $1,2 \text{ lt/m}^2$ μπορεί να επαναλκαλοποιήσει τσιμεντοκονίαμα πάχους 1 cm με πορώδες 12%.

Η διαδικασία της επαναλκαλοποίησης έχει ως άνοδο ένα ηλεκτρόδιο μολύβδου και ως κάθοδο τον χάλυβα του οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος (46).

5.4.3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Όσο πιο πολύ χρόνο συντηρηθεί το τσιμεντοκονίαμα πριν εκτεθεί σε συνθήκες επιβλαβούς περιβάλλοντος, τόσο καλύτερα θα αντισταθεί στην διείσδυση του CO_2 ή των χλωριόντων.

Ειδικά για τα τσιμεντοκονιάματα που έχουν περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, εμφανίζουν μια πιο αργή ποζολανική αντίδραση σε σχέση με τις αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου, και ως εκ τούτου, σε πρώιμη ηλικία φαίνεται να εμφανίζουν μικρότερη αντίσταση σε διείσδυση από χλωριόντα σε σύγκριση με ένα τσιμεντοκονίαμα με τσιμέντο Portland. Αντίθετα, σε μεταγενέστερη ηλικία η τσιμεντόπαστα ιπτάμενης τέφρας μπορεί να έχει καλύτερες ιδιότητες (78).



5.4.4. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ως αναστολείς διάβρωσης (μετάλλων) ονομάζουμε τις ουσίες που όταν προστίθενται σε μικρές ποσότητες στο διαβρωτικό περιβάλλον ενός υλικού ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσής του, χωρίς να μειώνουν την συγκέντρωση του διαβρωτικού παράγοντα. Οι αναστολείς συνήθως είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και επηρεάζουν τις αντιδράσεις του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής διάβρωσης, ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται ως ανοδικοί και καθοδικοί αντίστοιχα.

Η ανοδική αναστολή συνήθως αποδίδεται στην δημιουργία στοιβάδων που καλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου, ενώ η διαδικασία αυτή εγκυμονεί τον κίνδυνο να μην είναι η συγκέντρωση του αναστολέα επαρκής, άρα να υφίσταται κίνδυνος τοπικής διάβρωσης.

Ο αναστολέας διάβρωσης περιγράφεται αναλυτικά στο πρότυπο ISO 8044, όπου γίνεται ο σαφής διαχωρισμός του αναστολέα διάβρωσης των μετάλλων σε σχέση με άλλα πρόσθετα που έχουν σκοπό να βελτιώσουν την αντίσταση σε διάβρωση μειώνοντας την είσοδο των χλωριόντων στην τσιμεντόπασα.

Επειδή οι αναστολείς διάβρωσης είναι υδατοδιαλυτοί, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, στο να αποφευχθεί η έκπλυση τους κατά τον σχηματισμό της τσιμεντόπαστας. Όταν όμως χρησιμοποιούνται σε σκυροδέματα με λόγους $N/T < \eta = 0,40$ και επαρκές πάχος επικάλυψης, τα αποτελέσματα της έκπλυσης μειώνονται δραστικά (47),(78), (106).

Σχετικά με τους αναστολείς διάβρωσης έχουν αναφερθεί κάποια μειονεκτήματα, όπως ότι σε υπάρχουσες κατασκευές με ήδη διαβρωμένο σπλισμό, ο αναστολέας εξαπλώνεται κατά μήκος της συνεχούς ράβδου, και συχνά οδηγεί στην ανάπτυξη μικρογαλβανικού στοιχείου.

Επιπλέον, οι αναστολείς διάβρωσης έχουν συχνά ενοχοποιηθεί για την τοξικότητά τους και το αντίκτυπο στο περιβάλλον, από τα βιομηχανικά απόβλητα (84), (107).

Σε μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης της δράσης των αναστολέων διάβρωσης, μπορούμε να πούμε ότι ενεργούν ως ακολούθως:

- Στο ανοδικό ή καθοδικό ή και στα δύο (2) τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της διάβρωσης, μειώνοντας την ταχύτητα της αντίδρασης διάβρωσης
- Στην διαδικασία της διαβρωτικής δράσης με χημική αντίδραση μεταξύ του αναστολέα διάβρωσης και των διαβρωτικών ουσιών του περιβάλλοντος (84).



5.4.5. ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

Για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής απαιτείται η τιμή του $pH=8$, μικρή περιεκτικότητα αλάτων στο κονίαμα και απουσία των θειικών ιόντων. Η πολύ μικρή ή η πολύ μεγάλη ποσότητα των αλάτων εμποδίζει την ξήρανση του πορώδους, ως εκ τούτου η ιδανική περιεκτικότητα σε άλατα θα πρέπει να κυμαίνεται από 2-5%.

Με την κατάλληλη εφαρμογή δυναμικού, τα ιόντα των αλάτων κινούνται προς τα ηλεκτρόνια μεταφέροντας μαζί και νερό, ενώ σε κάθε περίπτωση η διαδικασία θεωρείται εξαιρετικά χρονοβόρα και μοιάζει πολύ με την διαδικασία που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των χλωριόντων (46).

5.4.6. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΞΑΓΩΓΗ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Είναι μια μέθοδος περιορισμού των βλαβών λόγω διάβρωσης που δεν έχει επεμβατικό χαρακτήρα και αποσκοπεί στο να μειώσει την συγκέντρωση χλωριόντων σε επίπεδα που επιτρέπουν την επαναπαθητικοποίηση του σιδηρού οπλισμού στο αλκαλικό περιβάλλον της τσιμεντόπαστας.

Και αυτή η μέθοδος απαιτεί την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος μεταξύ μιας βοηθητικής ανόδου και της καθόδου τον ρόλο της οποίας παίζει ο οπλισμός. Με τον τρόπο αυτό τα χλωριόντα μετακινούνται αναλόγως με την τάση του εφαρμοζόμενου ρεύματος από τον οπλισμό και το εσωτερικό της τσιμεντόπαστας, στην επιφάνειά του. Στην συνέχεια η ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνεια του χάλυβα αυξάνει την αλκαλικότητα του περιβάλλοντος του τσιμεντοκονιάματος μέσω της παραγωγής υδροξυλίων και έτσι οδηγούμαστε στην επαναπαθητικοποίηση του χάλυβα.

Η μέθοδος αυτή κατά την εφαρμογή της έχει παρουσιάσει και κάποια αρνητικά αποτελέσματα λόγω του υδρογόνου που παράγεται και μπορεί να μειώσει την αντοχή του σιδηρού οπλισμού και να οδηγήσει σε αστοχία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ευθραυστότητα λόγω υδρογόνου και ως επί το πλείστον επηρεάζει τους χάλυβες υψηλής αντοχής (108).



5.4.7. ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ως υλικό σφραγίσματος των ρωγμών των τσιμεντοκονιαμάτων κυρίως επειδή επιτυγχάνουν την απόλυτη συνέχεια του υλικού.

Οι ρητίνες έχει βρεθεί ότι εμποδίζουν την οξειδωτική διαδικασία καθώς λόγω της σύστασής τους δεν επιτρέπουν την διείσδυση του οξυγόνου και της υγρασίας, ενώ το βασικό τους πλεονέκτημα είναι η μεγάλη αντοχή που εμφανίζουν στον εφελκυσμό καθώς και η μεγάλη τους συνάφεια, που τελικά οδηγεί στο να αποτρέπουν την διεύρυνση ρωγμών (100).

5.5. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΙΑΣ ΑΝΘΕΚΤΙΚΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Ο σχεδιασμός μιας κατασκευής ανθεκτικής σε διάβρωση, αποσκοπεί στην αύξηση της διάρκειας ζωής της κατασκευής.

Τα μέτρα που συνήθως προτείνονται είναι η χρήση ποιοτικού τσιμεντοκονιάματος προσεκτικού σχεδιασμού, και περιορισμού στην ποσότητα των χλωριόντων. Επομένως μερικοί από τους κανόνες που θα πρέπει να ακολουθηθούν προκειμένου να κατασκευάσουμε μια κατασκευή ανθεκτική σε διάβρωση είναι οι ακόλουθοι :

5.5.1. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ

Βασικές απαιτήσεις για την παραγωγή μιας ανθεκτικής τσιμεντόπαστας είναι οι παρακάτω:

- Χαμηλή διαπερατότητα, η οποία επιτυγχάνεται με τον χαμηλό λόγο N/T και με την βέλτιστη περιεκτικότητα της πάστας σε τσιμέντο.
- Ασφαλής μεταφορά, διάστρωση και συντήρηση του υλικού
- Επαρκές πάχος επικάλυψης του οπλισμού ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσης της κατασκευής. Για την μεθοδολογία επικάλυψης του οπλισμού τεχνικές οδηγίες δίνονται στον κανονισμό σκυροδέματος AC318.

Η περιεκτικότητα σε χλωριόντα θα πρέπει να βρίσκεται κάτω από κάποια προκαθορισμένα όρια τα οποία καθορίζονται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 206/2013. Τα σχετικά όρια περιεκτικότητας χλωριόντων σε κατασκευές από τσιμεντοκονίαμα παρουσιάζονται με βάση την οδηγία ACI 222R-01 ως ακολούθως (78):



Πίνακας 15: Όρια περιεκτικότητας χλωριόντων σε νέες κατασκευές (78)

Κατηγορία	Όριο περιεκτικότητας χλωριόντων σε νέες κατασκευές (% κ.β τσιμέντου)		
	Μέθοδος Δοκιμής		
	Διαλυτά σε οξέα	Υδατοδιαλυτά	
	ASTM C1152	ASTM C1218	ACI 222.1
Οπλισμένο τσιμεντοκονίαμα σε υγρό περιβάλλον	0.10	0.08	0.08
Οπλισμένο τσιμεντοκονίαμα σε ξηρό περιβάλλον	0.2	0.15	0.15

5.5.2. ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΡΑΒΔΩΝ ΟΠΛΙΣΜΟΥ

Η χρήση ειδικών κατηγοριών οπλισμού μπορεί να εφαρμοστεί πιο εύκολα σε στοιχεία χωρίς υψηλές αντισεισμικές απαιτήσεις και με μοναδική απαίτηση την αποφυγή διάβρωσής τους. Σε κάθε περίπτωση όταν χρησιμοποιούνται χάλυβες ειδικής κατηγορίας, θα πρέπει να συνυπολογίζονται παράμετροι που αφορούν την σεισμική συμπεριφορά, την μεταφορά, την αποθήκευση και την τοποθέτηση των συγκεκριμένων υλικών (78).

5.5.3. ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΗ

Ο σωστός σχεδιασμός περιλαμβάνει την σωστή διαχείριση υδάτων που πιθανόν να συσσωρεύονται στην κατασκευή. Θα πρέπει επομένως να δοθεί ειδική φροντίδα στον σχεδιασμό συστημάτων αποστράγγισης με κατάλληλες ρύσεις προκειμένου να απομακρυνθούν όλες οι υγρές ρυπαντικές ουσίες (59).

5.5.4. ΣΤΕΓΑΝΩΣΗ ΑΡΜΩΝ

Οι αρμοί μιας κατασκευής αποτελούν σημεία συσσώρευσης υδάτων και άλλων ουσιών και συχνά φαίνεται ότι μπορούν να προσβάλλουν τον οπλισμό ενός δομικού στοιχείου από τσιμεντοκονίαμα.

Η σωστή στεγάνωση των αρμών αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση ενός σωστού και ολοκληρωμένου σχεδιασμού (78).



5.5.5. ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η χρήση μονωτικών μεμβρανών θεωρείται μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος μόνωσης ενός δομικού στοιχείου προκειμένου να περιοριστεί η διείσδυση των χλωριόντων στην κατασκευή.

Ειδική μέριμνα θα πρέπει να δίνεται στην επιλεγείσα μεμβράνη η οποία θα πρέπει να είναι αδιαπέραστη από χλωριόντα και υγρασία ή άλλες επιβλαβείς χημικές ουσίες, και η τοποθέτηση της θα πρέπει να είναι εύκολη και ανθεκτική στην προσπίπτουσα ακτινοβολία (78).

5.5.6. ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η αντίσταση της τσιμεντόπαστας έναντι της δράσης των χλωριόντων επιτυγχάνεται κυρίως με την χρήση πολυμερών τα οποία είτε εμποτίζονται στο τσιμεντοκονίαμα είτε καλύπτουν την επιφάνειά του (78).



6. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Η νανοτεχνολογία τα τελευταία χρόνια έχει επεκταθεί σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που συγκεντρώνουν τα υλικά της. Το όνομά της προέρχεται από την ελληνική λέξη «νάνος», και η ανάπτυξή της είναι ταυτισμένη με την ανάπτυξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου το 1981, με το οποίο είναι εφικτή η έρευνα της ύλης σε πάρα πολύ μικρά μεγέθη. Η έννοια της νανοτεχνολογίας παρουσιάστηκε για πρώτη φορά σε ομιλία σε ετήσια συνάντηση στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας στην Καλιφόρνια το 1959 ενώ ακολούθησε η ανακάλυψη των φουλερινών το 1985 και στις αρχές του 1986 η έκδοση του βιβλίου «*Engines on creations*» (109).

Η νανοτεχνολογία αποσκοπεί στο να περιγράψει την δομή υλικών πολύ μικρού μεγέθους, και συγκεκριμένα υλικών με διαστάσεις τάξεως 1-100 nm δηλ του 1 δισεκατομμυριοστού του μέτρου ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ του μέτρου στα μεγέθη της) (110), (111), (112).

Οι μικρές αυτές δομές που είναι γνωστές ως «νανοδομές», ξεχωρίζουν για τις πρωτοποριακές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες, σχετιζόμενες με την σύνθεση, το σχήμα και το μέγεθός τους (110), (113). και για το ότι διέπονται από τους νόμους της κβαντικής φυσικής, επηρεάζοντας την οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά των υλικών. Πιο συγκεκριμένα, σε επίπεδο νανοκλίμακας, η βαρύτητα γίνεται ασήμαντη, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις έχουν πρωτεύουσα θέση, ενώ το ποσοστό των ατόμων που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυξάνεται σε σχέση με το ποσοστό των ατόμων που βρίσκεται στο εσωτερικό του υλικού (114).

Τα υλικά νανοκλίμακας, διαθέτουν βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες συγκριτικά με εκείνες που ισχύουν στη μικροκλίμακα, το οποίο είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγάλου εμβαδού επιφάνειας που διαθέτουν τα υλικά σε επίπεδο νανοκλίμακας, με αποτέλεσμα αυτά να είναι περισσότερο χημικώς ενεργά επηρεάζοντας την δύναμη και τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες (115).

Επομένως, στόχος της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας είναι η κατανόηση των ιδιοτήτων των νανοδομών σε βάθος ώστε να οδηγηθούμε σε εφαρμογές νανοϋλικών, εφαρμογών και τεχνικών που θα μπορούν να βελτιώσουν ποικίλα συστήματα.

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μια μεγάλη προσπάθεια παραγωγής υλικών μεγέθους νανόμετρων, δεδομένου ότι απαιτούν την χρήση λιγότερο πρώτων υλών από κάθε άλλο



υλικό. Το μικρότερο καταγεγραμμένο υλικό που έχει κατασκευαστεί μέχρι σήμερα είναι τμήμα από μικροτσιπ μεγέθους 130 νανόμετρα (116).

6.1. ΟΙ ΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το χημικό στοιχείο άνθρακας είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα και σε αφθονία στοιχεία μετά το οξυγόνο και το υδρογόνο στην φύση. Το μεγάλο του πλεονέκτημα έναντι των άλλων χημικών στοιχείων είναι η ικανότητά του να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς είτε με τον εαυτό του είτε με άλλα στοιχεία, ενώ υπάρχουν πάνω από 10.000.000 καταγεγραμμένες διαφορετικές ενώσεις, περισσότερες από κάθε άλλο χημικό στοιχείο στην φύση. Στον άνθρωπο ο άνθρακας καταλαμβάνει το 18,5 % της μάζας του σώματός του (116).

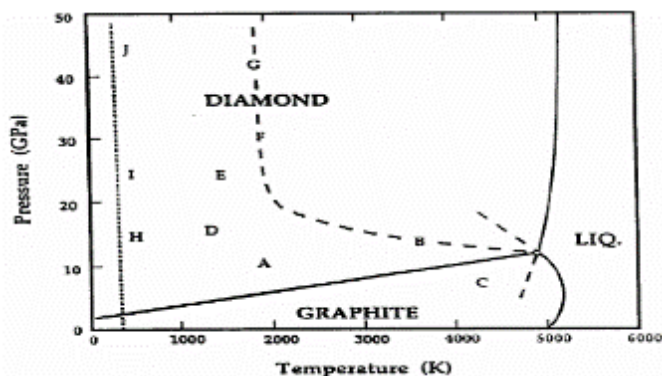
Ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό 6, είναι μη μεταλλικός και τα τέσσερα (4) διαθέσιμα ηλεκτρόνια του δημιουργούν συνήθως ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς που εμφανίζουν μεγάλη ποικιλομορφία, και ευθύνονται για την δημιουργία διαφορετικών τύπων άνθρακα με εξαιρετικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα (117).

Τα άτομα του άνθρακα ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους μπορούν να δώσουν διαφορετικές δομές που ονομάζονται «αλλότροπες» και παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις φυσικές ιδιότητές τους, ενώ φαίνεται ότι εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και για να αντιδράσουν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ακόμα και με το οξυγόνο.

Ο σχηματισμός αυτών των αλλότροπων δομών του άνθρακα κυρίως προκαλείται από το γεγονός ότι ένα γραφίτικο φύλλο έχει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, τα οποία αντιστοιχούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις.

Οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε δύο (2) κατηγορίες, τις φυσικές στις οποίες περιλαμβάνονται ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας, και τις τεχνητές και πιο πρόσφατα ανακαλυφθείσες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που είναι οι φουλερίνες, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοϊνες αλλά και ο λανσαλδείτης και ο υαλώδης νανοαφρός του άνθρακα (113), (118).

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι φάσεις του άνθρακα σε σχέση με τις μεταβολές της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 8: Φάσεις του άνθρακα/θερμοκρασία (118).

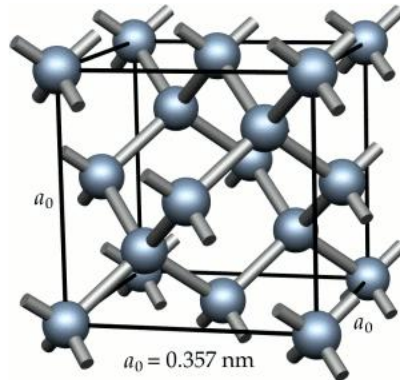
6.1.1. ΔΙΑΜΑΝΤΙ

Το διαμάντι αποτελεί την πιο μελετημένη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, αν και εμφανισιακά δεν θυμίζει καθόλου τον άνθρακα.

Το διαμάντι είναι γνωστό για την εντυπωσιακή κρυσταλλική του δομή που οφείλεται στην τετραεδρική ομοιοπολική σύνδεση κάθε ατόμου άνθρακα με τα άλλα τέσσερα (4) άτομά του. Τα τετράεδρα που σχηματίζονται ενώνονται μεταξύ τους με τις κορυφές και σχηματίζουν το πολύ εντυπωσιακό πλέγμα του διαμαντιού (119).

Εξαιτίας αυτής της δομής, το διαμάντι εμφανίζει μεγάλη πυκνότητα (3.51 gr/cm^3) και σκληρότητα σχεδόν Mohs 10, πολύ μεγαλύτερη από την άλλη αλλότροπη μορφή του άνθρακα τον γραφίτη. Λόγω της φύσης των χημικών δεσμών του και επειδή δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, δεν εμφανίζει θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και το σημείο τήξης του προσδιορίζεται περί τους $3750 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, είτε καίγεται προς CO_2 (σε θερμοκρασίες άνω των $800 \text{ }^\circ\text{C}$ και παρουσία οξυγόνου) είτε μετατρέπεται σε γραφίτη (σε θερμοκρασίες πάνω των $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ και απουσία οξυγόνου), (120).

Ενδεικτικά η σχηματική δομή του διαμαντιού παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 22).

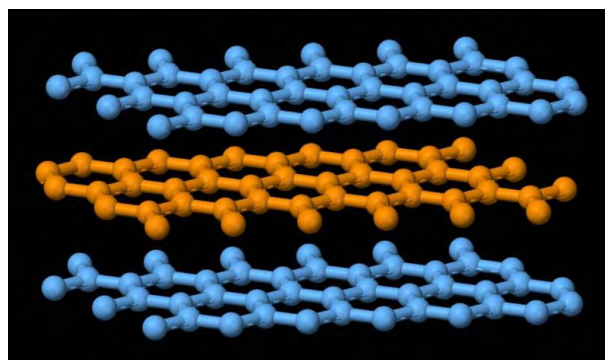


Εικόνα 22 :Σχηματική Δομή Διαμαντιού (121)

6.1.2. ΓΡΑΦΙΤΗΣ

Είναι η δεύτερη πιο διαδεδομένη αλλότροπη μορφή του άνθρακα και το όνομά του πηγάζει από την ελληνική λέξη «γράφειν», ονομασία που δόθηκε το 1789 από τον Abraham Gottlob Werner. Η δομή του είναι κρυσταλλική και αποτελείται από στρώματα εξαμελών δακτυλίων στην κορυφή των οποίων υπάρχει ένα άτομο άνθρακα, το οποίο συνδέεται με άλλα τρία (3) άτομα άνθρακα της ίδιας στιβάδας και σχηματίζει δακτυλίους. Η σύνθετη αυτή δομή κατατάσσει τον γραφίτη ως την πιο σταθερή αλλά μαλακή μορφή του άνθρακα, λόγω του ότι οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων του δεν είναι πολύ ισχυροί (121).

Η σχηματική απεικόνιση της δομής του γραφίτη παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 23).



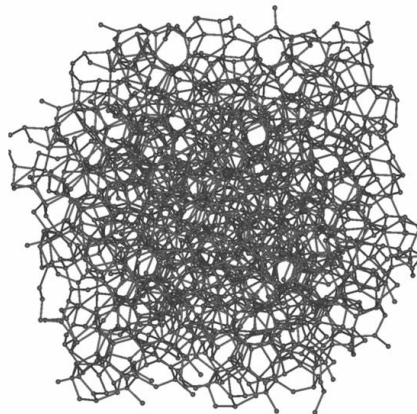
Εικόνα 23 : Πλευρική απεικόνιση των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη (122)



6.1.3. ΑΜΟΡΦΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Είναι ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα με αυξημένη αταξία που εμφανίζει μορφή πλέγματος ενώ η δομή του συνεχίζει να είναι κρυσταλλική.

Ενδεικτικά η δομή του άμορφου άνθρακα παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 24) (122).



Εικόνα 24 : Δομή Άμορφου Άνθρακα (122)

6.1.4. ΦΟΥΛΕΡΙΝΕΣ

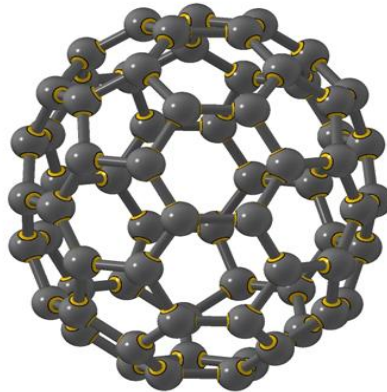
Οι φουλερίνες θεωρήθηκαν ο προκάτοχος των νανοσωλήνων άνθρακα, και η πρώτη παρουσίασή τους έγινε το 1985 από τους Kroto et al, που το 1996 βραβεύτηκαν με το βραβείο Νόμπελ για αυτή τους την ανακάλυψη (123), (124).

Στο νέο αυτό υλικό οδήγησε η ανακάλυψη μικρών συσσωματωμάτων/νανοδομών άνθρακα, με δομή γραφιτικού φύλλου τα άκρα του οποίου είχαν πολλά άτομα άνθρακα ελευθέρων δεσμών και υψηλών ενεργειακών καταστάσεων. Οι φουλερίνες είναι μοριακές μορφές του άνθρακα, τις πλεγματικές θέσεις των οποίων καταλαμβάνουν τρισδιάστατα σφαιρικά και «κούφια» μόρια που σχηματίζονται από ένα μεγάλο πλήθος ατόμων άνθρακα.

Η δομή αυτή σε συνδυασμό με την παρατήρηση ότι η συνολική ενέργεια ενός μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) έχει την τάση να μειώνεται, ευνοώντας τον σχηματισμό κλειστών δομών, οδήγησε στην ανακάλυψη των φουλερινών και στην συνέχεια των νανοσωλήνων άνθρακα.



Η δομή των φουλερινών (Εικόνα 25) εμφανίζει συμμετρία εικοσάεδρου ενώ το όνομά τους πηγάζει από την ομοιότητα της δομής τους με τους θόλους που είχαν κατασκευαστεί από τον αρχιτέκτονα Richard Fuller από τον οποίο έχουν πάρει και το όνομά τους (125).



Εικόνα 25 : Τυπική Δομή Φουλερίνας (126)

6.1.5. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανήκουν στην πολλά υποσχόμενη οικογένεια των νανοϋλικών. Είναι γραφιτικές νανοδομές που πρωτοσυντέθηκαν το 1952 από τα μέλη του Ινστιτούτο Φυσικής Επιστήμης και Ηλεκτροχημείας της Ρωσικής Ακαδημίας Επιστημών (L.V Radushkevich, V.M Lukyanovich, 1952). Στην συνέχεια, ανακαλύφθηκαν από τον Sumio Iijima το 1991 κατά την παραγωγή φουλερινών, ενώ το όνομά τους οφείλεται στην κυλινδρική τους δομή και στην διάμετρό τους που είναι της τάξης του νανόμετρου (127).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), είναι κυλινδρικά μεγάλα μόρια με διάμετρο από 0.4 μέχρι 10 nm και αποτελούνται από εξαγωνική διάταξη υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα, τα οποία μπορούν να σχηματιστούν με την αναδίπλωση ενός φύλλου γραφενίου (νανοσωλήνες άνθρακα με μονό τοίχωμα) (SWCNTs) ή με κύλιση πολλαπλών φύλλων γραφενίου (νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων) (MWCNTs), με μήκος μερικών νανομέτρων (128), (129).

Θεωρούνται ένα εξαιρετικής ποιότητας υλικό λόγω των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων που εμφανίζει, αφού εκτιμάται ότι εμφανίζει περίπου 100 φορές μεγαλύτερη αντοχή από αυτή του χάλυβα, ενώ έχει εντυπωσιακά μεγάλη αγώγιμη ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την κρυσταλλικότητά του και την διάμετρό του. Συγκεκριμένα, η εξαιρετικά μεγάλη αναλογία διαστάσεων (aspect ratio >1000) των



νανοσωλήνων, η κοίλη γεωμετρία τους και η χαμηλή τους πυκνότητα, τους καθιστούν ιδανικά για να σχηματίσουν ένα μηχανικό και αγωγίμο δίκτυο ενίσχυσης μέσα στην μήτρα του τσιμεντοκονιάματος (115). Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι η θερμική τους αγωγιμότητα είναι καλύτερη από την αντίστοιχη του διαμαντιού, ενώ η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι σχεδόν ίδια με εκείνη του χαλκού, αλλά με δυνατότητα μεταφοράς μεγαλύτερης ποσότητας ρεύματος, (127), (130). Πιο συγκεκριμένα, η θερμική αγωγιμότητα των νανοϋλικών αυτών προσδιορίζεται από τους μηχανισμούς μετάδοσης της θερμότητας που συντελούνται σε πολλές κλίμακες προκαλώντας μια σύνθετη σχέση ανάμεσα στα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά των υλικών και το θερμικό αποτέλεσμα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι συνήθως κλειστοί τουλάχιστον από το ένα (1) άκρο τους, και χαρακτηρίζονται από δύο διακριτά νούμερα (n,m) που περιγράφουν το διάνυσμα ασυμμετρίας τους μεταξύ δύο ισοδύναμων σημείων στο γραφικό φύλλο, τα οποία συμπίπτουν όταν τα φύλλα τυλίγονται σε σωλήνα. Μεταξύ των δύο (2) κυρίων γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους είναι το μέγεθος τους σε επίπεδο νανοκλίμακας και η υψηλή ειδική επιφάνειά τους (115).

6.1.6. NANOINES ANΘPAKA

Οι νανοϊνες άνθρακα (CNFs) αντιπροσωπεύουν μια από τις πλέον σημαντικότερες κατηγορίες δομών άνθρακα. Είναι υλικά γραφιτικής, μικροσκοπικά ινώδους νανοδομής, παρόμοια με αυτά της πρόδρομης ίνας αλλά αποτελούμενα από στρώματα άνθρακα, ενώ από την κρυσταλλική τους δομή απουσιάζει η τρισδιάσταση τάξη.

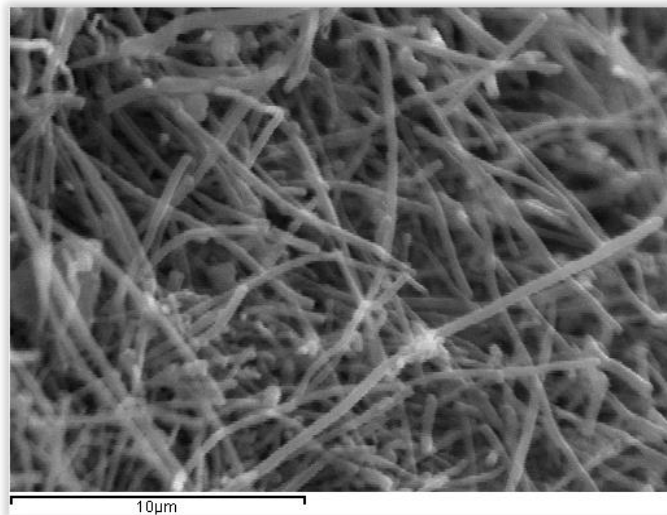
Έχουν πολλές ομοιότητες αναφορικά με την δομή και τις ιδιότητές τους, αλλά η διαφορετικότητά τους έγκειται κυρίως στο γεγονός ότι ο προσανατολισμός των γραφικών τους φύλλων είναι παράλληλος με τον διαμήκη άξονα των ινών, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή κατά την διεύθυνση των ινών. Παρασκευάζονται συνήθως από μια καταλυτική διαδικασία υπερκορεσμένων σωματιδίων άνθρακα, που προκαλείται από την πυρόλυση ενός υδρογονάνθρακα περίπου στους 1050°C. (117Error! Reference source not found.), (131).

Επιπλέον, οι ατέλειες του πλέγματός τους και η ελαφρότητά τους είναι υπεύθυνες για την αυξημένη αντοχή σε θλιψη και την ευκαμψία που εμφανίζουν, η οποία τις καθιστά υλικό με



αυξημένο μέτρο ελαστικότητας και ανθεκτικότητας, επίσης κατάλληλο για την δημιουργία ηλεκτρικά αγώγιμων τσιμεντοκονιαμάτων (115).

Μια χαρακτηριστική φωτογραφία νανοϊνών άνθρακα παρουσιάζεται ακολούθως (Εικόνα 26):



Εικόνα 26 : Νανοϊνες Άνθρακα (132Error! Reference source not found.)

6.1.7. ΥΑΛΩΔΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

Ο υαλώδης άνθρακας, είναι ένα ανθρακικό υλικό κοκκώδες μέτρια σκληρό με μεγάλη δομική αταξία, που μπορεί εύκολα να γυαλιστεί, ενώ είναι θερμικά αγώγιμο, αδιάβροχο, βιοσυμβατικό και συμβατικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Προκύπτει από την αποδόμηση πολυμερών σε θερμοκρασίες 900 °C και 1000 °C (133).

6.1.8. ΝΑΝΟΑΦΡΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο νανοαφρός άνθρακα είναι ένα συσσωμάτωμα άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια, που λειτουργεί ως καλός μονωτής, ενώ είναι πρακτικά διαφανής. Αποτελείται από αέρα και είναι αρκετά εύθραυστος, ενώ μία από τις πιο χαρακτηριστικές του ιδιότητες είναι ο σιδηρομαγνητισμός (134).



6.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η πρώτη προσπάθεια για την παραγωγή δομών του άνθρακα έγινε το 1889 από τους Hungen και Chambers, κατά την διάσπαση του μεθανίου προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ίνες άνθρακα στους λαμπτήρες Edison, αλλά το εγχείρημα αυτό δεν έτυχε της κατάλληλης αποδοχής ελλείπει της ύπαρξης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Σχετικές αναφορές για το συγκεκριμένο υλικό έγιναν και από την Γαλλική Ακαδημία Επιστημών, αλλά η πρώτη απόδειξη της μορφολογίας και κυλινδρικής δομής του άνθρακα με διάμετρο μερικών νανομέτρων ήρθε μόλις το 1952 από τους ερευνητές Radushkevish and Lukyanovich (135), (136).

Στην συνέχεια και δη μόλις το 1953 δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Nature από τον Davis και τους συνεργάτες του η παραγωγή δομών άνθρακα παρόμοιων με αυτών των νανοσωλήνων μέσω της διάσπασης του μονοξειδίου του άνθρακα προς οξείδιο του σιδήρου (Davis, 1953), ενώ το 1958 οι ερευνητές Hillert και Lange παρουσίασαν την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με δομή ομόκεντρων κυλίνδρων (137).

Οι επόμενες δύο (2) εργασίες που θεωρούνται ακόμα και σήμερα επίκαιρες, έγιναν από τους Baker και τους συνεργάτες τους, το 1972-73, οι οποίοι παρουσίασαν την παραγωγή ινών αλλά και σωλήνων άνθρακα μέσω της διάσπασης του ακετυλενίου σε μεταλλικούς καταλύτες, (138).

Στην συνέχεια, στο ίδιο σκεπτικό, και μόλις το 1983 ο Tibbetts ήρθε να επιβεβαιώσει ότι η θερμική διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα, των υδρογονανθράκων και άλλων περίπλοκων δομών που περιέχουν άνθρακα σε καταλύτες Fe, Co και Ni, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ινών άνθρακα (138).

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλες τις σπουδαίες μελέτες που είχαν γίνει τα προηγούμενα χρόνια, οι επιστήμονες στράφηκαν προς την μελέτη δομών άνθρακα μόλις το 1991, ύστερα από την ανακάλυψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Τέλος, η εργασία που αποτέλεσε την απαρχή της αποδοχής του νέου αυτού υλικού, δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Nature από τον Iijima, στο οποίο έγινε η παρουσίαση της παραγωγής πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα με την μέθοδο του ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης με διαμέτρους που κυμαίνονταν από 4 -30 nm μήκος που προσεγγίζει το 1 μm (127).



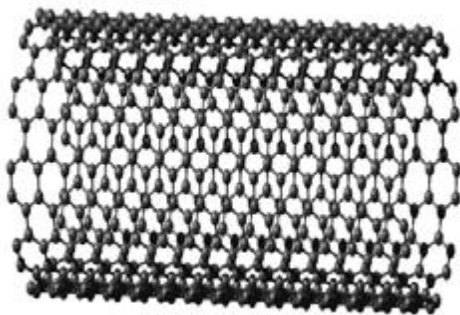
6.3. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο βασικός διαχωρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται είτε με βάση το πλήθος των τοιχωμάτων τους, είτε με βάση τον τρόπο που διπλώματος του γραφιτικού φύλλου κατά τον σχηματισμό τους (127).

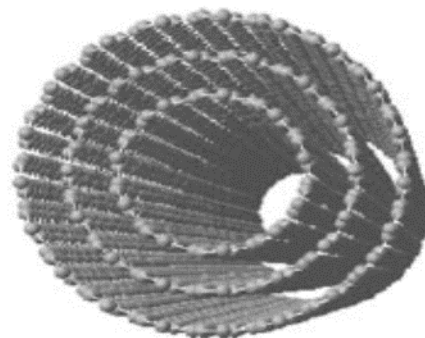
Τα επικρατέστερα είδη νανοσωλήνων παρουσιάζονται ως ακολούθως:

- Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs)
- Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

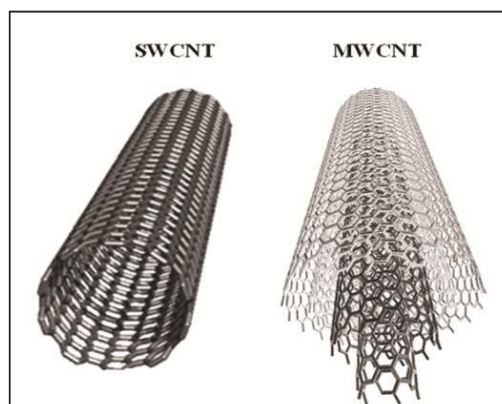
Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 27,28,29) παρουσιάζεται ενδεικτικά η δομή των μονοφλοιϊκών (SWCNTs) και των πολύφλοιϊκών (MWCNTs) νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 27 : Μονοφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (139Error! Reference source not found.)



Εικόνα 28 : Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (140Error! Reference source not found.Error! Reference source not found.)



Εικόνα 29 : Μονοφλοιϊκοί -Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (141)



6.3.1. ΜΟΝΟΦΛΟΪΚΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (SWCNTS)

Οι μονοφλοϊκοί νανοςωλήνες άνθρακα σχηματίζονται από ένα γραφιτικό φύλλο κυλινδρικής μορφής που τουλάχιστον από την μία (1) πλευρά του είναι κλειστό από καπάκια που μοιάζουν με μισές φουλερίνες.

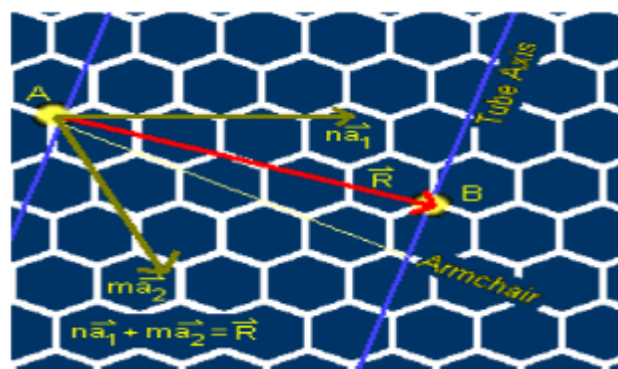
Το κυρίαρχο χαρακτηριστικό τους είναι η μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά τους που σχετίζεται με τα βασικά χαρακτηριστικά τους, το διάνυσμα (R) και την διάμετρό τους (d), που ορίζονται από δύο ακέραιους αριθμούς (n,m).

Τα βασικά διανύσματα του γραφιτικού φύλλου παρουσιάζονται ως εξής:

$$\vec{R} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \equiv (n, m)$$

$$d_t = \frac{R}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το γραφιτικό φύλλο, το διάνυσμα R και τα μοναδιαία διανύσματα a1 και a2 (Εικόνα 30) (142).



Εικόνα 30 : Γραφιτικό φύλλο /διάνυσμα R και μοναδιαία διανύσματα a1 και a2 (142)

Οι μονοφλοϊκοί νανοςωλήνες έχουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 1 TPa, εξαιρετικά υψηλή αντοχή σε θλίψη (100 φορές μεγαλύτερη της αντοχής που έχει ο χάλυβας), υψηλή εφελκυστική αντοχή (60-90 GPa), ικανότητα παραμόρφωσης της τάξης του 6%, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μικρό ειδικό βάρος. Η πυκνότητά τους κυμαίνεται περίπου στο 1,33 gr/ cm³, ενώ η τιμή του spect ratio (μήκος/ διάμετρο) είναι μεγαλύτερη από 1000 (143), (115).



6.3.2. ΠΟΛΥΦΛΟΪΚΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (MWCNTS)

Οι πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα είναι συνδυασμός περισσότερων γραφιτικών φύλλων, τα οποία διπλώνονται και αυτά σε σχήμα κυλίνδρου. Σχηματικά παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες Νο 31 και 32.

6.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ξεχωριστές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα είναι κυρίως ηλεκτρικές, μηχανικές, θερμικές και οπτικές και παρουσιάζονται ακολούθως.

6.4.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα υλικό που ξεχωρίζει λόγω της υψηλής αντοχής του που οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς άνθρακα C μεταξύ των ατόμων του. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η μηχανική αντοχή των νανοσωλήνων είναι αρκετά υψηλή περίπου 10-100 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ισχυρότερου χάλυβα, ενώ λόγω του μεγάλου μέτρου ελαστικότητας που έχουν, μεγαλύτερο από 1 TPa, εμφανίζουν μεγάλη πλαστιμότητα, δηλαδή μπορούν να διπλωθούν πολύ εύκολα, να δημιουργήσουν κύκλους και να επιμηκυνθούν χωρίς να αστοχήσουν (144), (145).

6.4.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες που είναι υπεύθυνες για την ημιαγώγιμη ή μεταλλική τους συμπεριφορά.

Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στο ένα (1) από τα (4) ηλεκτρόνια του σθένους του άνθρακα που είναι ελεύθερο να μετακινηθεί από το ένα άκρο του νανοσωλήνα στο άλλο. Ως εκ τούτου, ο νανοσωλήνας λειτουργεί ως βαλλιστικός αγωγός δημιουργώντας μια κβαντική αγωγιμότητα λόγω της ροής των ηλεκτρονίων. Στην συγκεκριμένη ιδιότητα οφείλεται το γεγονός ότι μεγάλα ποσά ρεύματος μπορούν να περνούν μέσα από τον σωλήνα χωρίς να τον θερμαίνουν υπερβολικά. Η προκύπτουσα βαλλιστική αγωγιμότητα εξαρτάται απόλυτα από



το μήκος του σωλήνα και παρατηρείται είτε σε μονοφλοιϊκούς είτε σε πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (145).

Πειραματικές μετρήσεις αγωγιμότητας από τον Frank και τους συνεργάτες του, μέτρησαν αγωγιμότητα μεγαλύτερη από 10^7 A/cm² σε έναν σωλήνα, ενώ λίγο αργότερα αποδείχθηκε από τον Anougis ότι σταθερές πυκνότητες ρεύματος μπορούν να φτάσουν ακόμα και τα 10^{13} A/cm² (146), (147).

6.4.3. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η θερμική αγωγιμότητα είναι μια ιδιότητα των νανοσωλήνων που εμφανίζεται κατά μήκος του άξονα του, ενώ βρέθηκε ότι επηρεάζεται από την θερμοκρασία (148).

6.4.4. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγάλη απορροφητική ικανότητα στο φως, μπορούν να απορροφούν αλλά και να φθορίζουν το φως ανάλογα με την διάμετρο και την δομή τους. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι όσο μεγαλώνει η διάμετρος των νανοσωλήνων τόσο αυξάνει και η απορροφητική τους ικανότητα ως προς το φως (149).

6.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα τα τελευταία χρόνια έχουν εφαρμογή σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς, ειδικότερα σε αυτούς που σχετίζονται με την τεχνολογία νέων υλικών, με συσκευές αποθήκευσης ενέργειας για αποθήκευση υδρογόνου, με αισθητήρες αλλά και με επιβραδυντές καύσης των πλαστικών και άλλων υλικών. Πιο συγκεκριμένα οι πιο συνήθεις τρέχουσες εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζονται ως ακολούθως:

6.5.1. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΩΝ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα διαφόρων υλικών, βελτιώνοντας την αντοχή και μειώνοντας το βάρος τους. Ήδη στον τομέα της υφαντουργίας, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή



αδιάβροχων υφασμάτων καθώς και την κατασκευή αλεξίσφαιρων γιλέκων, ενώ λόγω της ιδιότητας που έχουν να μειώνουν το βάρος των υλικών, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αθλητικών ειδών, όπως είναι η κατασκευή σε μπαστούνια του γκολφ, ρακετών τένις, και μεταλλικών μερών ενός ποδηλάτου.

Εξαιτίας των θερμικών και αγώγιμων ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται επίσης στην βιομηχανία αυτοκινήτων στα πλαστικά μέρη του υλικού προκειμένου να προσδώσουν αγωγιμότητα και να επιτρέψουν την ηλεκτροστατική βαφή, ενώ τα συναντάμε ακόμα και στην κατασκευή διαστημικών οχημάτων με μειωμένο βάρος και βελτιωμένη αντοχή.

Στον κατασκευαστικό τομέα, χρησιμοποιούνται ως σύνθετο υλικό του τσιμέντου προκειμένου να αυξήσουν την εφελκυστική αντοχή του και να περιορίσουν τις ρωγμές στα δομικά στοιχεία από τσιμεντοκονίαμα ή/και σκυρόδεμα (150), (144).

6.5.2. ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ

Η ημιαγώγιμη ή μεταλλική συμπεριφορά των νανოსωλήνων, είναι ιδανική για την χρήση τους στα ηλεκτρικά κυκλώματα εγκαινιάζοντας μια νέα γενιά μικροκυκλωμάτων με χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση και μικρότερο μέγεθος.

Πρόσφατο παράδειγμα της χρήσης των νανοςωλήνων άνθρακα σε μικρότερα, ταχύτερα και με χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση ηλεκτρικά κυκλώματα, είναι η κατασκευή ενός τρανζίστορ μόλις το 2001 από τον Anoufis και τους συνεργάτες του (151).

6.5.3. ΟΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ ΜΕΣΟ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι ένα υλικό που εξαιτίας του σχήματός του, θεωρείται ιδανικό για να αποθηκεύσει υδρογόνο, κυρίως εξαιτίας της καμπυλότητάς τους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους.

Έχει βρεθεί ότι το ποσοστό του υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν μονοφλοϊκό νανοςωλήνα άνθρακα είναι το 3.3 % της μάζας του, ενώ όσο αυξάνεται το πλήθος των τοιχωμάτων, τόσο μειώνεται το ποσοστό που δύναται να αποθηκευτεί (152).



6.5.4. ΙΑΤΡΙΚΗ

Η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα έχει πληθώρα εφαρμογών στην ιατρική, κυρίως στην θεραπεία κυττάρων μέσω ελεγχόμενης αποδέσμευσης γονιδίων και στην διάγνωση παθήσεων, αφού δίνει την δυνατότητα διάγνωσης πολλαπλών παθήσεων με μια (1) μόνο εξέταση. Προληπτικά χρησιμοποιείται για την διάγνωση του καρκίνου, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις έχει και θεραπευτικές ιδιότητες (151).

Επιπλέον οι πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες λόγω της υδροφοβικής τους φύσης χρησιμοποιούνται ευρέως στην μεταφορά φαρμάκων αφού επιτρέπουν την ελεγχόμενη αποδέσμευση του φαρμάκου σε συγκεκριμένο σημείο στο σώμα, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερη δόση (153).

6.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Σχετικά με τις μεθόδους παραγωγής νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η πηγή άνθρακα, η εφαρμοζόμενη θερμότητα καθώς και η ύπαρξη ή μη του καταλύτη (154), (155).

Το πρότυπο μοντέλο παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα είναι παρόμοιο με τον μηχανισμό που προτάθηκε από τον Baler, για την ανάπτυξη ινών άνθρακα, και βασίζεται στην διάλυση του άνθρακα. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα, που είναι παρόμοιος με την παραγωγή των αντίστοιχων νανοϊνών ακολουθεί τέσσερα (4) διακριτά στάδια.

- Στο 1^ο στάδιο γίνεται η διάσπαση του υδρογονάνθρακα στην επιφάνεια του μετάλλου και παράγεται άνθρακας και υδρογόνο.
- Στο 2^ο στάδιο ο άνθρακας διαχέεται μέσω του μεταλλικού σωματιδίου, καθιζάνει στην πίσω πλευρά, και έτσι σχηματίζεται ο αρχικός πυρήνας της ίνας/ σωλήνα.
- Στο 3^ο στάδιο, προκαλείται συσσώρευση του άνθρακα καθώς ο άνθρακας παροχετεύεται γρηγορότερα από ότι διαχέεται. Στην συνέχεια, κατά την προσπάθεια απομάκρυνσης του συσσωρευμένου άνθρακα σχηματίζεται ένα φιλμ άνθρακα γύρω από τον πυρήνα της ίνας/ σωλήνα.
- Στο 4^ο και τελευταίο στάδιο ολοκληρώνεται η ανάπτυξη ινών/σωλήνων είτε λόγω υπερκάλυψης και απενεργοποίησης του καταλυτικού σωματιδίου από προσμίξεις, είτε από τον σχηματισμό ενός σταθερού καρβιδίου του μετάλλου.

Οι πιο συνήθεις τεχνικές παραγωγής νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα ομαδοποιούνται σε τρεις (3) μεγάλες κατηγορίες ως ακολούθως (154), (155) :



- Μέθοδοι τόξου εκκένωσης (arc discharge)
- Μέθοδοι εξαχνωσης με laser (laser ablation)
- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition- CVD)

6.6.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΞΟΥ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Είναι ο τρόπος με τον οποίο ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα, στην προσπάθεια που γινόταν από τον Iijima και τους συνεργάτες του να παράξουν τις φουλερίνες. Κατά την διαδικασία της μεθόδου αυτής, μέσα σε έναν αντιδραστήρα τοποθετούνται δύο (2) ράβδοι – ηλεκτρόδια γραφίτη που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο, ενώ εφαρμόζεται κατάλληλη τάση 30-35 V που έχει σαν αποτέλεσμα να θερμαίνει και να εξαχνώνει τον γραφίτη της ανόδου. Πιο συγκεκριμένα με την εφαρμογή της τάσης του ρεύματος, μια ποσότητα ηλεκτρονίων, από το τόξο εκκένωσης, κατά την πορεία της κίνησής τους προς την ράβδο της ανόδου, συγκρούονται και σχηματίζουν συσσωματώματα άνθρακα τα οποία ψύχονται σε χαμηλή θερμοκρασία και συμπυκνώνονται στην επιφάνεια της γραφιτικής ράβδου της καθόδου δημιουργώντας τα γραφιτικά συσσωματώματα των νανοσωλήνων άνθρακα. Η μέθοδος αυτή είναι η πρώτη μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα, η οποία όμως βελτιώθηκε ουσιαστικά από τους Ebbesen και Ajayan, αυξάνοντας το ποσοστό των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα (127), (142).

6.6.2. ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ ΜΕ LASER

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εξαχνωση του γραφιτικού στόχου με την χρήση ενός παλμικού ή συνεχούς laser.

Η πειραματική διάταξη που απαιτείται περιλαμβάνει έναν φούρνο ο οποίος πληρώνεται με αδρανές αέριο αργό (Ar) ή ήλιο (He) και θερμαίνεται στους 1200°C, ενώ στο εσωτερικό του βρίσκεται ο γραφιτικός στόχος που με την βοήθεια ενός παλμικού ή συνεχούς laser εξαχνώνεται. Τα παραγόμενα συσσωματώματα άνθρακα μεταφέρονται εκτός φούρνου σε έναν υδρόψυκτο συλλέκτη χαλκού, και το αποτέλεσμα της ψύξης τους είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (156), (157).



6.6.3. ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

Είναι η πιο εύκολη μέθοδος παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με μεγάλο πλήθος εφαρμογών, αφού μπορεί να παράγει άμεσα νανοσωλήνες άνθρακα σε επιθυμητές θέσεις υποστρώματος, ενώ οδηγεί σε νανοσωλήνες μεγάλου μήκους, με έλεγχο της διαμέτρου τους και με λίγες ατέλειες.

Κατά την παραγωγική φάση χρησιμοποιείται μια συνήθης πειραματική διάταξη ενός αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών ο οποίος θερμαίνεται μέσω ενός ηλεκτρικού φούρνου μέσω του οποίου διοχετεύονται στον αντιδραστήρα οι ατμοί του επιλεγθέν αερίου.

Στην συνέχεια, η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα προκύπτει μετά την χημική απόθεση ατμών μιας αέριας φάσης η οποία θα πρέπει να περιέχει άνθρακα, είτε από τους υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο (CH_4), το αιθυλένιο (C_2H_4), το ακετυλένιο (C_2H_2) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), είτε από τις αλκοόλες. Καθόλη την διάρκεια της χημικής διεργασίας απαιτείται η παρουσία καταλύτη, ενώ οι θερμοκρασίες της διεργασίας συνήθως κυμαίνονται μεταξύ $500\text{ }^\circ\text{C}$ - $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (158), (159).



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



7. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η μοντέρνα κατασκευαστική βιομηχανία, και οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες για πιο ανθεκτικές κατασκευές απαιτούν δομικά υλικά με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, ενώ βάσει Ευρωκώδικα Νο 1, η λειτουργική ζωή των κατασκευών ορίζεται τουλάχιστον σε 50 έτη με δυνατότητα επέκτασης με την προσθήκη κατάλληλων μέτρων αντιδιαβρωτικής προστασίας (158).

Στην παρούσα διατριβή μελετάται κυρίως η επίδραση των νανοπρόσθετων υλικών νανοσωλήνων (CNTs) και νανοϊνών άνθρακα (CNFs), στην ανθεκτικότητα του οπλισμένου τσιμεντοκονιάματος όταν αυτό εκτίθεται σε εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον.

Στο πλαίσιο μιας συνεχούς προσπάθειας βελτίωσης των δομικών υλικών των κατασκευών, αλλά και προκειμένου να βρεθούν λύσεις στα προβλήματα διάβρωσης που αντιμετωπίζουν οι κατασκευές από οπλισμένο τσιμεντοκονίαμα/σκυρόδεμα, πρόσφατες πειραματικές μελέτες σε σύνθετα τσιμεντοειδών που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα ανέδειξαν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και υψηλή η αγωγιμότητα αναλογικά με την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα, υπό την προϋπόθεση ότι έχει επιτευχθεί αποτελεσματική διασπορά των νανοπρόσθετων υλικών (50), (160),(161),(162),(163).

Επιπλέον ενώ η προσθήκη των νανοτροποποιημένων υλικών στα στοιχεία με βάση το τσιμέντο δεν φαίνεται να αυξάνει σημαντικά τη θλιπτική αντοχή, βρέθηκε ότι αυξάνει την αντοχή σε κάμψη, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στις αντισεισμικές ιδιότητες των κατασκευών (162),(164).

Πιο συγκεκριμένα, το πειραματικό μέρος της εργασίας σκοπό έχει να παρουσιάσει την επίδραση των νανοπροσθέτων νανοτεχνολογίας, εκτός από τα δοκίμια αναφοράς (Κατηγορία Ι) και άλλων δύο (2) κατηγοριών δοκιμών τσιμεντοκονιάματος στα οποία έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα και νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου αντίστοιχα.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας έγιναν οι παρακάτω μετρήσεις:

- Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης στον οπλισμό συναρτήσει του χρόνου και παραγωγή των αντίστοιχων καμπυλών δυναμικού- χρόνου.
- Μέτρηση του ρεύματος διάβρωσης στον οπλισμό συναρτήσει του χρόνου και παραγωγή των αντίστοιχων καμπύλων έντασης ρεύματος- χρόνου.



- Μέτρηση απώλειας μάζας του οπλισμού λόγω διάβρωσης, μέσω της ηλεκτροχημικής και βαρυμετρικής μεθόδου.
- Μέτρηση της περιεκτικότητας των ολικών χλωριόντων στο τσιμεντοκονίαμα
- Έλεγχος της ποιότητας της δομής των δειγμάτων τσιμεντοκονιάματος μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), και αντίστοιχα ποσοτική ανάλυση μέσω του μικροσκοπίου.
- Έλεγχος της μικροδομής των δειγμάτων τσιμεντοκονιάματος μέσω της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Ακολουθούν τα γενικά συμπεράσματα από τις ανωτέρω μετρήσεις.

8. ΥΛΙΚΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των δοκιμών τσιμεντοκονιάματος παρουσιάζονται αναλυτικά ως ακολούθως:

8.1. ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Το τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των δοκιμών είναι τύπου Portland CEM I ελληνικής κατασκευής και η ακριβής χημική του σύστασή παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 16: Χημική Σύσταση Τσιμέντου Portland CEM I

Χημικά Συστατικά	% κ.β
SiO ₂	20-67
Al ₂ O ₃	4-99
Fe ₂ O ₃	3-18
CaO	63-30
MgO	2-73
K ₂ O	0-37
Na ₂ O	0-29
SO ₃	2-44



LOI	1-52
Free CaO	2-41

Κατά την παρασκευή των δοκιμίων, αρχικά γίνεται ανάμειξη εν ξηρώ του τσιμέντου και της άμμου και στην συνέχεια σταδιακά προστίθεται το νερό ανάμειξης, με αναλογίες τσιμέντο/ νερό / άμμος = 1/0,55/3.

Συγκεκριμένα, και βάσει του Ελληνικού Κανονισμού του τσιμέντου, το τσιμέντο Portland τύπου Ι αποτελείται σε ποσοστό 95 % από κλίνκερ και 5% από δευτερεύοντα συστατικά που εισάγονται στο στάδιο της άλεσης. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C 150 ο συγκεκριμένος τύπος τσιμέντου είναι γενικής χρήσης και συχνά χρησιμοποιείται σε έτοιμα κονιάματα και σε προκατασκευασμένα δομικά στοιχεία.

8.2. ΑΔΡΑΝΗ

Στην παρούσα εργασία ως αδρανές υλικό χρησιμοποιήθηκε λεπτόκοκκη άμμος η οποία είναι τελείως απαλλαγμένη από γαιώδη και οργανικές προσμίξεις.

Η κοκκομετρία της ασβεστολιθικής άμμου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 17: Κοκκομετρική Διαβάθμιση Άμμου

Διάμετρος κόκκων	% Σύσταση
4 mm < d	2,80
2 mm < d < 4 mm	30,60
1 mm < d < 2 mm	25,43
500 μm < d < 1 mm	14,22
250 μm < d < 500 μm	9,42
d < 250 μm	16,53

Ενώ αντίστοιχα η χημική σύσταση της άμμου παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 18: Χημική Σύσταση Άμμου

Χημικά Συστατικά	% Σύσταση
------------------	-----------



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

8.3. ΝΕΡΟ

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς ανάμιξης ήταν απιονισμένο.

Επιπλέον στην μισή ποσότητα νερού ανάμειξης είχαν προστεθεί και αναδευτεί πλήρως οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες άνθρακα. Το μείγμα αναδευτήκε μηχανικά με υπερηχητική δόνηση. Όταν το μείγμα ομογενοποιήθηκε πλήρως, προστέθηκε στην μάζα της τσιμεντόπαστας.

Η σχετική προεπεξεργασία έγινε στο εργαστήριο δομικών υλικών του Δημοκριτείου Πανεπιστημίου Θράκης.

8.4. ΟΠΛΙΣΜΟΣ

Ο σιδηρός οπλισμός που εγκιβωτίστηκε σε κάθε δοκίμιο τσιμεντοκονιάματος, είναι της ΣΙΔΕΝΟΡ από το εργοστάσιο της Θεσσαλονίκης, και είναι κατηγορίας B500C και εργοστασιακής διαμέτρου $\Phi = 10$ mm. Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα είναι συγκολλησίμος και διαθέτει πλάγιες νευρώσεις προκειμένου να μπορεί να αναπτύσσει υψηλή συνάφεια με το περιβάλλον του δοκιμίου.

Η χημική σύσταση του σιδηροπλισμού B500C είναι σύμφωνη με τις προδιαγραφές του προτύπου ΕΛΟΤ-971 και περιέχει τα ακόλουθα στοιχεία.

Πίνακας 19: Χημική Σύσταση του σιδηροπλισμού B500C



Χημικά Συστατικά	% κ.β περιεκτικότητα
C	0.18
Mn	0.99
S	0.047
P	0.023
Si	0.15
Ni	0.09
Cr	0.09
Cu	0.21
V	0.002
Mo	0.021

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά του σιδηρού οπλισμού σύμφωνα με τον ΚΤΧ/2000 κατά ΕΛΟΤ 959 και ΕΛΟΤ-971 παρουσιάζονται ως ακολούθως:

Πίνακας 20: Μηχανικά χαρακτηριστικά του οπλισμού B500C

Μηχανικά χαρακτηριστικά	Τιμές Μεγέθους
Μέγεθος	B500C
Όριο Διαρροής f_y (MPa)	500
Εφελκυστική Αντοχή F_t (MPa)	550
Λόγος της εφελκυστικής αντοχής προς το όριο διαρροής f_t/f_y	$\geq 1,05$

8.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η παραγωγή των δοκιμίων με νανοπρόσθετα υλικά έγινε στο εργαστήριο των Δομικών Υλικών του Δ.Π.Θ.

Αρχικά η μισή ποσότητα νερού ανάμειξης προστέθηκε στην τσιμεντόπαστα, ενώ στην υπόλοιπη μισή ποσότητα νερού προστέθηκαν οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες άνθρακα μέσω υπερηχητικής δόνησης. Στην συνέχεια το μείγμα με τα νανοπρόθετα υλικά ομογενοποιήθηκε



πλήρως με μηχανική ανάδευση και στην συνέχεια προστέθηκε στην τσιμεντόπαστα όπου αναδεύτηκε εκ νέου προκειμένου να ομογενοποιηθεί.

Τα χαρακτηριστικά των νανοπρόσθετων υλικών παρουσιάζονται ως ακολούθως (164).

Πίνακας 21: Χαρακτηριστικά Νανοσωλήνων και Νανοϊνών άνθρακα (164)

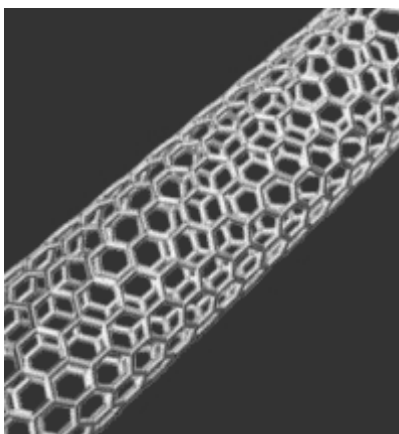
Χαρακτηριστικά	Τύπος νανοπρόσθετου υλικού	
	CNTs	CNFs
Διάμετρος (nm)	20-45	100
Μήκος (μm)	≥ 10	50-200
Περιεκτικότητα (%)	>98	-
Επιφάνεια (m ² /g)	>200	43
Πυκνότητα όγκου (g/cm ³)	≤ 0,18	0,016-0,148
Αναλογία διαστάσεων	307	1250

Περαιτέρω, οι εκτιμώμενες τιμές του πλήθους ινών, οι οποίες θεωρητικά κατανέμονται σε μια μονάδα όγκου της μήτρας, είναι σύμφωνες με το πρότυπο ACI 544 R-96 (165Error! Reference source not found.) και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

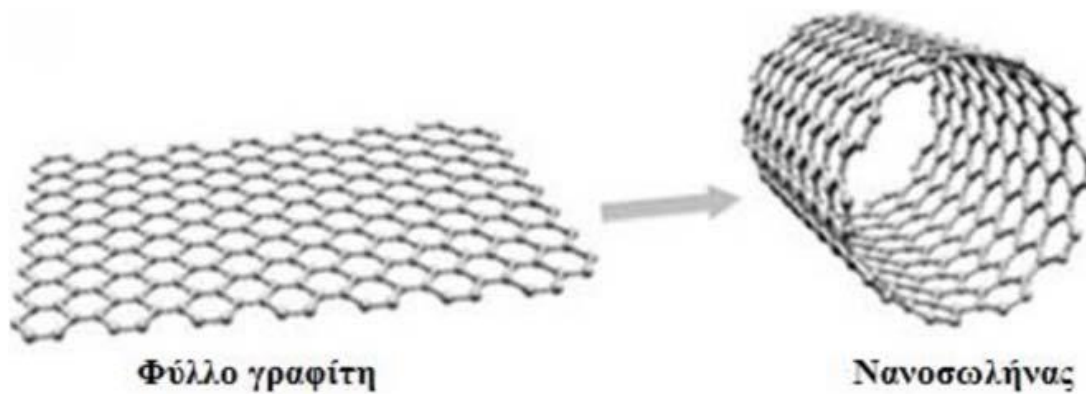
Πίνακας 22: Ποσότητα και αριθμός Νανοσωλήνων και Νανοϊνών άνθρακα (164)

Κατηγορία Δοκιμίων	CNFs	CNTs	Ποσότητα Ινών
Κατηγορία I	-	-	-
Κατηγορία II	-	0,1 wt%	3,61 * 10 ¹¹
Κατηγορία III	0,1 wt%	-	1,69 * 10 ¹⁰

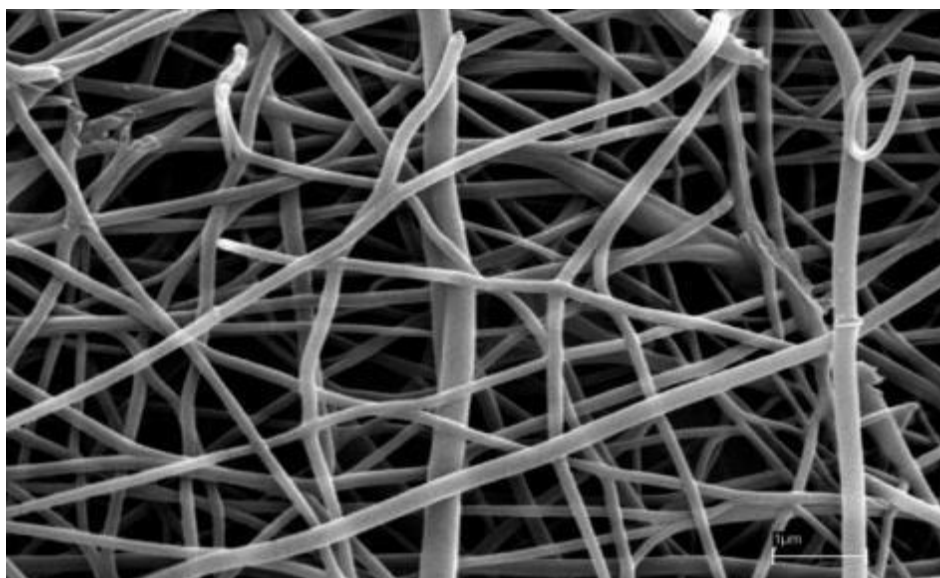
Περαιτέρω, ενδεικτικές φωτογραφίες νανοσωλήνων (Εικόνες 31, 32) και νανοϊνών άνθρακα (Εικόνα 33) παρουσιάζονται ως ακολούθως:



Εικόνα 31: Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (165)



Εικόνα 32: Αναδίπλωση φύλλου γραφίτη για την δημιουργία νανοσωλήνα άνθρακα (166)

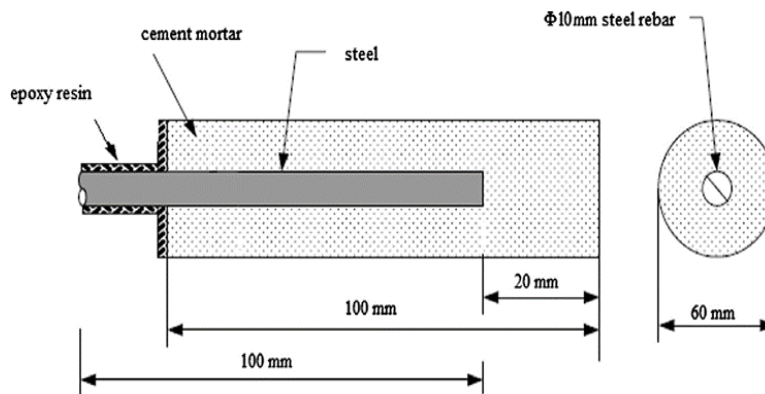


Εικόνα 33: νανοϊνες άνθρακα φωτογραφία μικροσκοπίου (167)

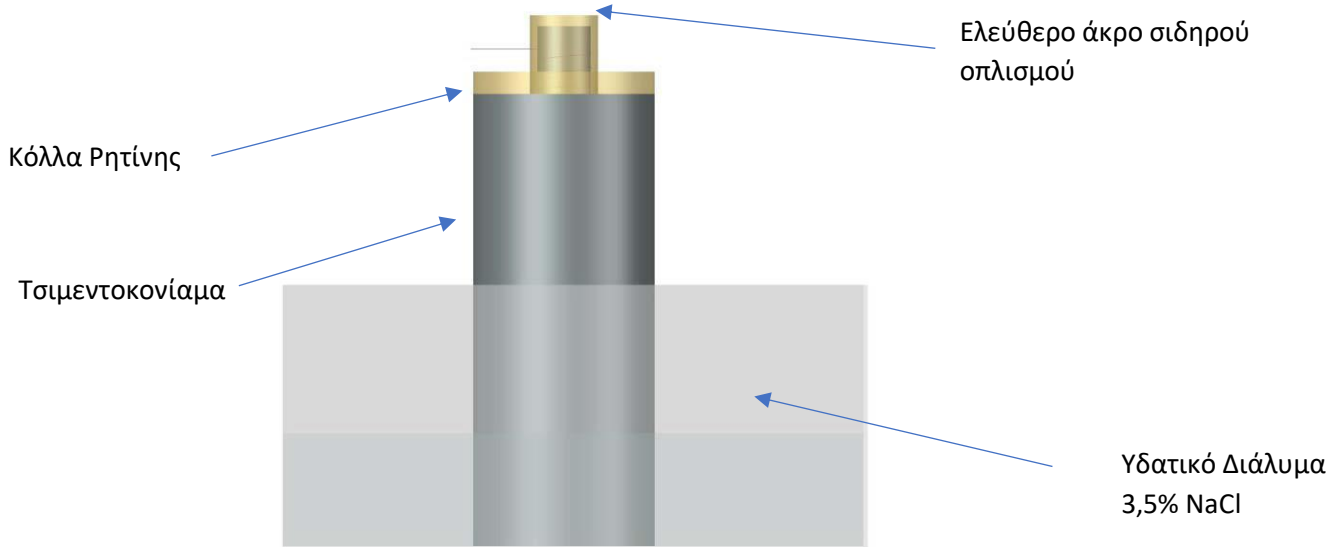


9. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα δοκίμια τσιμεντοκονιάματος που κατασκευάστηκαν είναι κυλινδρικού σχήματος, ύψους 100 mm και διαμέτρου 60 mm, ενώ ο εγκιβωτισμένος σιδηρός οπλισμός έχει εργοστασιακή διάμετρο $\Phi = 10$ mm. Στην άνω επιφάνεια του δοκιμίου, έχει προστεθεί ένα καλώδιο χαλκού προκειμένου να βοηθήσει στην δημιουργία ηλεκτρικού κυκλώματος. Επίσης προκειμένου η επιφάνεια να διατηρηθεί αναλλοίωτη από προσβάλλουσες συνθήκες έχει τοποθετηθεί 1 cm κόλλα ρητίνης. Οι παρακάτω εικόνες παρουσιάζουν σε τομή (Εικόνα 34) και όψη (Εικόνα 35) το εξεταζόμενο δοκίμιο.



Εικόνα 34: Χαρακτηριστική Τομή κυλινδρικού δοκιμίου εξέτασης



Εικόνα 35: Χαρακτηριστική όψη κυλινδρικού δοκιμίου εξέτασης σε υδατικό διάλυμα NaCl



9.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα δοκίμια τσιμεντοκονιάματος που κατασκευάστηκαν κατηγοριοποιήθηκαν στις παρακάτω τρεις (3) κατηγορίες:

- **Κατηγορία I:** Αφορά στα δοκίμια αναφοράς και περιλαμβάνει έξι (6) κυλινδρικά δοκίμια τσιμεντοκονιάματος χωρίς την προσθήκη νανοπροσθέτων.
- **Κατηγορία II:** Περιλαμβάνει έξι (6) κυλινδρικά δοκίμια τσιμεντοκονιάματος στα οποία έχουν προστεθεί Νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.
- **Κατηγορία III:** Περιλαμβάνει έξι (6) κυλινδρικά δοκίμια τσιμεντοκονιάματος στα οποία έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.

9.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

Το πρώτο στάδιο για την παρασκευή των δοκιμίων είναι ο καθαρισμός του εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των δοκιμίων.

Πιο συγκεκριμένα, αναφορικά με τις μήτρες που θα χρησιμοποιηθούν, πριν από την χρήση τους έγινε καθαρισμός και λείανση της εσωτερικής τους επιφάνειας, ώστε μετά την σκλήρυνση του τσιμεντοκονιάματος, να μπορέσουν τα δοκίμια να αποκολληθούν εύκολα.

Για τον σιδηρό οπλισμό που χρησιμοποιήθηκε, η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε ράβδο περιελάμβανε τον εμποτισμό των ράβδων για 10-15 λεπτά σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, στην συνέχεια ξέπλυμα των ράβδων με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν τυχόν επιπρόσθετες ουσίες από την επιφάνειά τους, και τέλος εμποτισμό των ράβδων σε ακετόνη προκειμένου να απομακρυνθούν οι όποιες λιπαρές ουσίες.

Η διαδικασία καθαρισμού του οπλισμού στόχο έχει να καθαριστεί η επιφάνεια του χάλυβα από σκόνες, οξείδια και άλλα ανεπιθύμητα σωματίδια προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη πρόσφυση ανάμεσα στην επιφάνεια του σιδηρού οπλισμού και του περιβάλλοντος τσιμεντοκονιάματος.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού, η κάθε ράβδος ζυγίστηκε σε ζυγαριά ακριβείας με τέσσερα δεκαδικά ψηφία και έγινε η καταγραφή του βάρους της.



9.3. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για την παρασκευή των δοκιμών αναμείχθηκε συμβατικό τσιμέντο τύπου Portland CEM I με άμμο και νερό στο οποίο είχαν προστεθεί ομοιογενώς οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα κατά την πρώτη φάση αναμείχθηκε η μισή ποσότητα απιονισμένου νερού με τσιμέντο, άμμο και μικρή ποσότητα ρευστοποιητή και τοποθετήθηκε στις μήτρες των δοκιμών.

Στην συνέχεια η υπόλοιπη μισή ποσότητα νερού, τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα όπου προστέθηκαν τα νανοπρόσθετα υλικά κάθε κατηγορίας. Το μείγμα αναμείχθηκε και δονήθηκε ώστε να αποκτήσει πλήρη ομοιογένεια και τέλος να προστεθεί στον τσιμεντοπολτό που ήταν μέσα στις μήτρες.

Για να εγκιβωτίσουμε τον οπλισμό μέσα στις μήτρες, καρφώσαμε τον οπλισμό σε ένα μεγάλο κομμάτι φελιζόλ που τοποθετήσαμε επάνω στην επιφάνεια εργασίας. Στην συνέχεια «καπελώσαμε» τον κάθε οπλισμό με την μήτρα του δοκιμίου.

Τα δοκίμια μετά από την 24ωρη παραμονή τους στις μήτρες, αφαιρέθηκαν και στην συνέχεια για το στάδιο της ενυδάτωσης, τοποθετήθηκαν μέσα σε νερό βρύσης όπου παρέμειναν για άλλες 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, αφέθηκαν να στεγνώσουν σε ξηρό μέρος, για άλλες 24 ώρες.

Η πάνω επιφάνεια του κυλινδρικού δοκιμίου καλύφθηκε με 1 cm στρώμα κόλλας ρητίνης, προκειμένου να παραμείνει ανεπηρέαστη από τις εξωτερικές προσβάλλουσες συνθήκες.

Τέλος, ο οπλισμός συνδέθηκε με καλώδιο χαλκού προκειμένου να είναι εφικτή η δημιουργία ηλεκτρικού κυκλώματος κατά την πειραματική διαδικασία.

9.4. ΔΙΑΤΑΞΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Τα δοκίμια μετά την ενυδάτσή τους, αφού αφέθηκαν να στεγνώσουν πλήρως, τοποθετήθηκαν ανά έξι (6) σε κάδους γεμάτους κατά τα 2/3 με διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3,5 % και αριθμήθηκαν ανάλογα. Το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου θα αποτελέσει το εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο εκτέθηκαν τα υπό εξέταση δοκίμια, και ουσιαστικά αποτελεί προσομοίωση του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 36) παρουσιάζεται η διάταξη των δοκιμών στα δοχεία με το υδατικό διάλυμα NaCl τα οποία παρέμειναν στον χώρο του εργαστηρίου του Τομέα III της



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Σχολής των Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, καθ' όλο το διάστημα εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που έγιναν παρουσιάζονται αναλυτικά στα Παραρτήματα I, II, III, IV.



Εικόνα 36: Διάταξη δοκιμών στα δοχεία με το υδατικό διάλυμα



10. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η διάβρωση των δομικών υλικών μιας κατασκευής είναι ένα δυναμικό φαινόμενο άρρηκτα συνδεδεμένο με τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εκτίθεται η κατασκευή και τις περισσότερες φορές είναι ένα φαινόμενο που γίνεται αντιληπτό άμα τη εμφανίσει κηλίδων σκουριάς, ρωγμών και αποφλοιώσης της τσιμεντόπαστας, δηλαδή όταν πια θα έχουν δημιουργηθεί τα προϊόντα διάβρωσης. Ως εκ τούτου, παρατηρούνται σημαντικές δυσκολίες ως προς την εκτίμηση της διάβρωσης, εξαιτίας της πολυπλοκότητας και της μεταβλητότητας των περιβαλλοντικών συνθηκών έκθεσης.

Τα τελευταία χρόνια και λόγω του μεγάλου οικονομικού αντίκτυπου που έχει η φθορά των δομικών κατασκευών από τσιμεντοκονίαμα έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση εύρεσης νέων μεθόδων εκτίμησης της διάβρωσης οι οποίες διακρίνονται σε καταστροφικές και μη καταστροφικές, με τις μη καταστροφικές να θεωρούνται περισσότερο χρήσιμες γιατί μπορούν να μελετήσουν την σχέση διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού και των συνθηκών του περιβάλλοντος έκθεσης, να επιτρέψουν την επιλογή του τρόπου επισκευής της κατασκευής και τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της καθοδικής προστασίας. Τελικώς οι επιστήμονες έχουν καταλήξει ότι το «κλειδί» στην εκτίμηση της λειτουργικής ζωής μιας κατασκευής, είναι ο ρυθμός που η κατασκευή διαβρώνεται (105), (168), (169).

Ανάμεσα στις μη καταστροφικές μεθόδους, επικρατέστερες είναι αυτές που βασίζονται σε ηλεκτροχημικές τεχνικές οι οποίες έχει προκύψει ότι μπορούν να αποτιμήσουν τον βαθμό διάβρωσης σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι άπτονται της ηλεκτροχημικής φύσης της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της διεπιφάνειας του μετάλλου και του περιβάλλοντος διαλύματος. Πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι ότι οι μετρήσεις είναι σύντομες και δίνουν αποτελέσματα σε πραγματικό χρόνο (170).

Περαιτέρω και προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επίδραση του χρόνου, προτείνεται η μακροχρόνια έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον και αντίστοιχα η διενέργεια της πειραματικής διαδικασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας είναι οι ακόλουθες:



I. Ηλεκτροχημικές

- Μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης
- Μετρήσεις έντασης ρεύματος διάβρωσης μέσω της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization Technique LPR)
- Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας

Περαιτέρω και προκειμένου να έχουμε μια καλύτερη εικόνα συνολικά των φυσικών και χημικών αλλαγών που έχουν συμβεί στο σκληρυμένο κονίαμα χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον οι ακόλουθες μέθοδοι:

- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)
- Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων (XRD)
- Ποροσιμετρία
- Βαρυμετρική απώλεια μάζας
- Προσδιορισμός των ολικών χλωριόντων

10.1. ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Το δυναμικό διάβρωσης είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος το οποίο μας δίνει πληροφορία αποκλειστικά για την διάθεση που έχει ο σπλισμός να διαβρωθεί χωρίς να μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για την χρονική εξέλιξη της διάβρωσης.

Αποτελεί μια επιστημονική και αδιαμφισβήτητη παράμετρο που μπορεί να προσδιορίσει σε ποιο βαθμό έχει ήδη συντελεστεί η διάβρωση, χωρίς όμως να μπορεί να προσδιορίσει τον ρυθμό διάβρωσης.

Ως δυναμικό διάβρωσης ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος θεωρείται το άθροισμα των συνολικών ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδωσης και αναγωγής που είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, όταν ένα μέταλλο εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον, το δυναμικό που αναπτύσσεται ανάμεσα σε αυτό και το περιβάλλον έκθεσης ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}).



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Για την μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται διατάξεις γνωστές ως γαλβανικά στοιχεία που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα ως αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών δράσεων.

Η διάταξη της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ένα πολύμετρο μεγάλης ειδικής αντίστασης, όπου ο ένας πόλος συνδέθηκε με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, και ο άλλος με τον σπλισμό.

Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία ήταν ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/ AgCl). Για λόγους σύμβασης, ο θετικός πόλος της διάταξης συνδέθηκε με τον χάλυβα και ο αρνητικός με το πρότυπο ηλεκτρόδιο, και αυτός είναι και ο λόγος που καταγράφονται αρνητικές τιμές δυναμικού. Συνδέοντας το ηλεκτρόδιο του στοιχείου με την πηγή, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον αρνητικό πόλο και συσσωρεύονται στον θετικό. Αυτό προϋποθέτει ότι ο αρνητικός πόλος του γαλβανικού στοιχείου είναι οξειδωτικός και ονομάζεται άνοδος, ενώ ο θετικός πόλος είναι ο αναγωγικός και ονομάζεται κάθοδος.

Με βάση τα ανωτέρω, το δυναμικό του διαβρωμένου μετάλλου που δημιουργείται αντιστοιχεί στο μικτό δυναμικό της πολωμένης ανόδου και το αντίστοιχο της καθόδου, και ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}).

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο και την σύσταση των υλικών που συνθέτουν την τσιμεντοκονία, από τον τύπο του μετάλλου και τις πιθανές ετερογένειες που έχει, τις συνθήκες περιβάλλοντος έκθεσης (υγρασία, pH, συγκέντρωση αλάτων), την θερμοκρασία, την διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, τα επαγόμενα ρεύματα, την ύπαρξη τυχόν επιχρισμάτων σπλισμού και άλλων μεταλλικών στοιχείων εγκιβωτισμένων στο τσιμεντοκονίαμα (168).

Βάσει των ανωτέρω προκύπτει ότι η δημιουργία του δυναμικού δεν είναι αποκλειστικά αποτέλεσμα των συνθηκών διάβρωσης, αλλά οφείλεται και σε άλλους παράγοντες, με αποτέλεσμα οι τιμές του E_{corr} που καταγράφονται, να μην συγκεντρώνουν μεγάλο ποσοστό αξιοπιστίας, καθώς με τον τρόπο αυτό προσεγγίζεται η θερμοδυναμική της διάβρωσης και δεν εκτιμάται ο ρυθμός της διάβρωσης.

Ως εκ τούτου, η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης είναι μια ποιοτική έμμεση και μη καταστροφική μέθοδος που δίνει πληροφορίες για το άθροισμα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, και την πιθανότητα τάσης διάβρωσης του χάλυβα, χωρίς να μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον ρυθμό της διάβρωσής του. Δεδομένης της



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

συγκεκριμένης αδυναμίας της μεθόδου, συνίσταται η εφαρμογή της να γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα και για εκτεταμένες περιόδους μετρήσεων προκειμένου τα αποτελέσματα να μπορούν να συγκριθούν και να αξιολογηθούν και να διαπιστωθεί η εξέλιξη του φαινομένου με αξιόπιστο τρόπο (60).

Κατά την διαδικασία των μετρήσεων, μετρώντας το ελεύθερο δυναμικό του χάλυβα, και σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C876-87 "Standard test method for Half Cell Potentials of reinforcing Steel in Concrete" προκύπτουν οι ενδείξεις για την προδιάθεση διάβρωσης του σιδηροπλισμού διακρίνοντας τα τρία (3) ακόλουθα ενδεχόμενα τάσης διάβρωσης (171) :

Πίνακας 23: Συσχέτιση τιμών δυναμικού του σιδηρού οπλισμού και της κατάστασης του οπλισμού σύμφωνα με τις προδιαγραφές του προτύπου ASTM C 876-87 (171)

Δυναμικό Διάβρωσης Χάλυβα	Κατάσταση Οπλισμού
$E > -200 \text{ mV}$	Κατά 90% ο οπλισμός βρίσκεται στην παθητική κατάσταση, δηλαδή δεν διαβρώνεται
$-350 \text{ mV} < E < -200 \text{ mV}$	Η κατάσταση του οπλισμού είναι αβέβαιη
$E < -350 \text{ mV}$	Κατά 90% ο οπλισμός βρίσκεται στην ενεργή κατάσταση, δηλαδή διαβρώνεται

Με βάση τα παραπάνω ενδεικτικά όρια προκύπτει ότι όσο πιο αρνητικές είναι οι ενδείξεις του δυναμικού διάβρωσης τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα ο οπλισμός να βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση διάβρωσης, ενώ η αξιοπιστία της μεθόδου αυτής μεγαλώνει όσο αυξάνει ο χρονικός ορίζοντας των μετρήσεων.

Οι ερευνητικές διαδικασίες των τελευταίων χρόνων έχουν αποδείξει ότι μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση έχει εκείνο το μέταλλο για το οποίο το δυναμικό διάβρωσης μένει σταθερότερο σε βάθος χρόνου, υπό την επίδραση ίδιων συνθηκών. Επίσης έχει βρεθεί ότι η γρήγορη πτώση του δυναμικού διάβρωσης (ηλεκτροχημικά βήματα) οδηγεί σε απότομο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης ενώ μετά την απότομη πτώση αναμένεται απότομη αύξηση του δυναμικού διάβρωσης λόγω ρήξης του στρώματος των προϊόντος διάβρωσης (60).



10.2. ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ- ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ (Linear Polarization Technique)

Η μέθοδος της Γραμμικής πόλωσης, είναι μια γρήγορη και απλή μη καταστροφική μέθοδος αποτίμησης της ταχύτητας διάβρωσης του σιδηρού οπλισμού η οποία δεδομένου ότι δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό, θα μπορούσε να εφαρμοστεί επιτόπια στις κατασκευές.

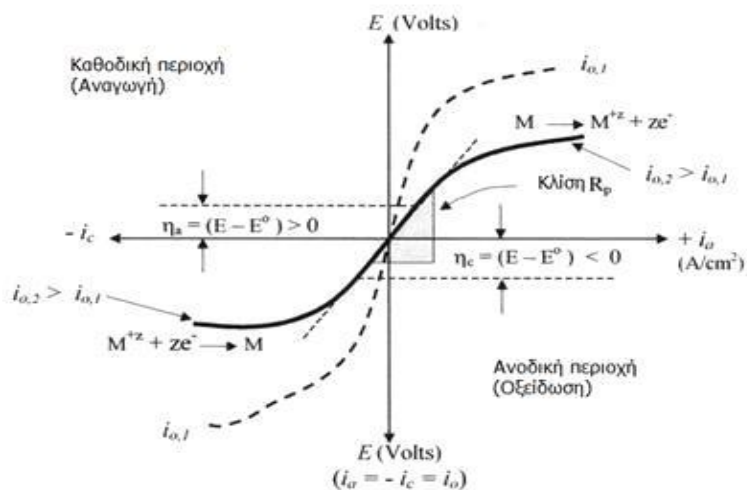
Θεωρείται η μοναδική μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης άμεσα σε πραγματικό χρόνο, ενώ μπορεί να είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα είδη διάβρωσης, αφού απαιτεί μόνο την ηλεκτρική επαφή με τον σιδηρό οπλισμό.

Αυτή όπως και οι περισσότερες ηλεκτροχημικές τεχνικές προσδιορισμού του ρυθμού διάβρωσης, συνδέεται άμεσα με τον κλάδο της ηλεκτροχημείας και σχετίζεται με το φαινόμενο της πόλωσης, και με την κινητική ηλεκτροχημικών διεργασιών. Συγκεκριμένα, βασίζεται στις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας της διεπιφάνειας μετάλλου και διαλύματος (169), (172), (173 **Error! Reference source not found.**).

Η διεργασία της πόλωσης, είναι ουσιαστικά διεργασία ροής ηλεκτρικού ρεύματος πεπερασμένης έντασης που προκαλείται λόγω της μείωσης ή της αύξησης της συγκέντρωσης των ιόντων, με σκοπό την πραγματοποίηση ηλεκτρόλυσης.

Ως εκ τούτου σε απόλυτη συμμόρφωση με τον νόμο του Ohm, και επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται στον σιδηρό οπλισμό δεν υπερβαίνει το ± 30 mV, η διαφορά μεταξύ των ανοδικών και καθοδικών καμπύλων θα είναι γραμμική (173).

Σχηματικά, η ανοδική και καθοδική περιοχή των δυναμικών (E) συναρτήσεων της πυκνότητας του ρεύματος απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



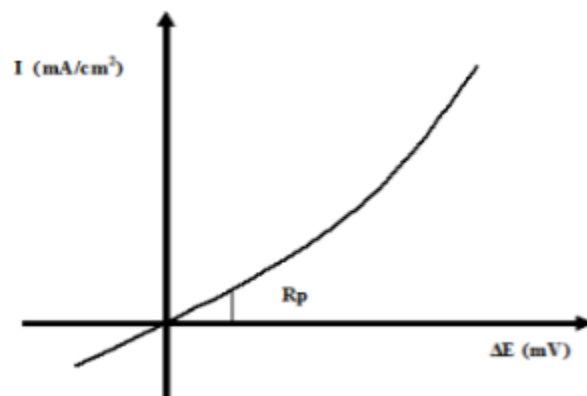
Διάγραμμα 9: Ανοδική και καθοδική περιοχή των δυναμικών E συναρτήσεων της πυκνότητας ρεύματος (172)



Επιπλέον, πειραματικές έρευνες έδειξαν, ότι με γνωστό το ρεύμα εφαρμογής η πόλωση είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερος είναι ο βαθμός διάβρωσης. Επομένως η κλίση της γραμμικής πόλωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον ρυθμό διάβρωσης ([105Error! Reference source not found.](#)).

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, ο σιδηρός οπλισμός πολώνεται σε μικρό εύρος δυναμικών της τάξης του ± 30 mV γύρω από το δυναμικό ισορροπίας του E_{eq} με ρυθμό σάρωσης 0,1 mV/sec, ενώ στην ανοδική επιφάνεια, το μέταλλο περνά από την στερεά επιφάνεια στο παρακείμενο διάλυμα και με αυτό τον τρόπο αφήνει ένα πλεόνασμα ηλεκτρονίων στην μεταλλική επιφάνεια. Στην συνέχεια τα πλεονάζοντα ηλεκτρόνια ρέουν σε γειτονικές περιοχές σε καθορισμένες καθοδικές θέσεις, στις οποίες καταναλώνονται από οξειδωτικά είδη από το διαβρωτικό υγρό, και μετά το πέρας 30 sec από την επιβολή του δυναμικού, δημιουργείται μια διαφορά έντασης ΔI που εμφανίζει γραμμική σχέση μεταξύ του ρεύματος και του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Αποτέλεσμα της ροής ηλεκτρονίων από την ανοδική στην καθοδική μεριά, είναι η παραγωγή του ονομαζόμενου ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}) που χρησιμοποιείται για να μετρηθεί ο ρυθμός διάβρωσης εφαρμόζοντας το νόμο του Faraday. (24).

Μια τυπική καμπύλη συσχέτισης της έντασης του ρεύματος I προς το δυναμικό V παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 10: Καμπύλη συσχέτισης της έντασης του ρεύματος I με το δυναμικό V (174)

Επομένως η αντίσταση πόλωσης μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης $R_p = \Delta E / \Delta I$ και εφαρμόζοντας την αντίσταση διάβρωσης ο βαθμός διάβρωσης προκύπτει ως ακολούθως :



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

$$I_{\text{corr}} = B/R_p$$

Η σταθερά B εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του τσιμεντοκονιάματος (το είδος του τσιμέντου, τον λόγο N/T , την συντήρηση του τσιμεντοκονιάματος και την κατάσταση του οπλισμού), και ανάλογα με το είδος του τσιμεντοκονιάματος, το εύρος τιμών B κινείται μεταξύ 13 και 52 mV.

Ενδεικτικά έχουν καταγραφεί οι τιμές $B = 52$ mV για οπλισμό που βρίσκεται στην παθητική κατάσταση και $B = 26$ mV για οπλισμό που βρίσκεται στην ενεργή κατάσταση, ενώ ο ακριβής προσδιορισμός της σταθεράς B για κάθε είδος τσιμεντοκονιάματος απαιτεί μακροχρόνια πειράματα, προκειμένου να προκύψει ακριβής συσχέτιση με την ηλεκτροχημική απώλεια βάρους, όπως αυτή υπολογίζεται βάσει του νόμου του Faraday από το ρεύμα διάβρωσης.

Σε κάθε περίπτωση είτε η πόλωση εφαρμόζεται σε μια μικρή περιοχή του οπλισμού είτε η εφαρμογή της γίνεται σε μια γνωστή περιοχή, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση (24), (173), (175).

$$i_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/A$$

Οι μετρήσεις με την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης, επηρεάζονται σημαντικά από την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η ευκολία εκτίμησης της διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερη κινητικότητα των ιόντων αλλά και σε μείωση της σχετικής υγρασίας.

Επιπλέον, η σχετική υγρασία RH σχετίζεται με την εγκλωβισμένη ποσότητα του νερού, στους πόρους του κονιάματος, και διευκολύνει ή ανακόπτει την διάβρωση.

Συγκεκριμένα, όταν οι πόροι του κονιάματος είναι κορεσμένοι με νερό, η διάβρωση επιβραδύνεται λόγω έλλειψης οξυγόνου, ενώ αντίθετα όταν δεν υπάρχει υγρασία στο τσιμεντοκονίαμα ο εγκιβωτισμένος οπλισμός δύσκολα μπορεί να διαβρωθεί. Ως εκ τούτου, σε πλήρως κορεσμένη κατάσταση μπορούν να σημειωθούν πολύ αρνητικά δυναμικά διάβρωσης αποκλειστικά λόγω έλλειψης οξυγόνου. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που το οξυγόνο έχει άμεση επαφή με τον χάλυβα ο ρυθμός διάβρωσης είναι πάρα πολύ υψηλός, καθώς δεν υπάρχει παθητικό στρώμα οξειδίου για να το προστατεύσει.

Λόγω των ανωτέρω στην μέθοδο της γραμμικής πόλωσης, εντοπίζονται οι ακόλουθοι περιορισμοί (176):



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

- Καταγράφεται ο στιγμιαίος ρυθμός διάβρωσης που μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμοκρασία, την σχετική υγρασία και άλλους παράγοντες. Ως εκ τούτου, προκειμένου να προσδιορίσουμε τον ακριβή ρυθμό διάβρωσης, λαμβάνονται πολλές μετρήσεις από τις οποίες επιλέγεται να λαμβάνεται ο μέσος όρος.
- Συχνά εντοπίζονται σφάλματα στην πειραματική διάταξη που μπορεί να οδηγήσουν σε υπερεκτίμηση ή αντίστοιχα υποτίμηση του ρυθμού διάβρωσης.

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι ο μετρούμενος βαθμός διάβρωσης είναι ο ενεργός βαθμός διάβρωσης του στοιχείου, και ως εκ τούτου, η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα παρακολούθησης της έντασης του ρεύματος διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Επιπλέον τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι τα ακόλουθα (60).

- Η έλλειψη ακρίβειας όταν πάνω στον σιδηροπλισμό έχουν σχηματιστεί παθητικά στρώματα οξειδίων
- Σε περίπτωση τοπικής διάβρωσης, τα αποτελέσματα της μέτρησης δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα.
- Επιβάλλεται η χρήση σπλισμών μικρής διατομής (μερικών mm), καθώς και σταθεροποίηση των συνθηκών μέτρησης, προκειμένου να αυξήσουμε την ευαισθησία των μετρήσεων
- Η έλλειψη ακρίβειας επειδή η πόλωση εφαρμόζεται σε μια μικρή περιοχή Α και ο ακριβής προσδιορισμός της περιοχής αυτής έχει κάποιες πρακτικές δυσκολίες.

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία ήδη τα τελευταία 30 χρόνια σχεδόν σε όλα τα διαβρωτικά περιβάλλοντα έκθεσης, ενώ συνήθως χρησιμοποιείται για την μέτρηση του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης.

Τελικά, οι μετρήσεις που λαμβάνονται μέσω της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου αποκατάστασης της ζημίας που έχει προκληθεί εξαιτίας της διάβρωσης, ενώ συνδυάζοντας την τιμή της έντασης διάβρωσης με την τιμή του δυναμικού διάβρωσης οδηγούμαστε σε πιο ασφαλή συμπεράσματα πρόβλεψης για την διάβρωση των εξεταζόμενων μετάλλων, από ότι με την αξιολόγηση μόνο της τιμής του δυναμικού διάβρωσης.



10.3. ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIT)

Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μια από τις ευρέως διαδεδομένες μεθόδους προσδιορισμού της πυκνότητας της πορώδους δομής και της κατανομής του μεγέθους των πόρων σε ένα εξεταζόμενο δείγμα.

Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην βαθμιαία διείσδυση υδραργύρου σε ένα πορώδες υλικό που έχει εκκενωθεί από αέρα, μέσω της σταδιακής αύξησης της εξωτερικής πίεσης και στην συνέχεια την σταδιακή μείωση της πίεσης και απομάκρυνση του υδραργύρου. Ο υδράργυρος αποτελεί το μέσο που εφαρμόζοντας υψηλή πίεση, μπορεί και εισχωρεί στους πόρους του στερεού δείγματος. Η επιλογή του υδραργύρου, σχετίζεται με την μοναδική του ιδιότητα να μην διαβρέχει και να μην αντιδρά με τα περισσότερα υλικά, ενώ η εξίσωση που σχετίζεται με την εφαρμοζόμενη πίεση ΔP και την ακτίνα r των πόρων είναι η εξίσωση Washburn:

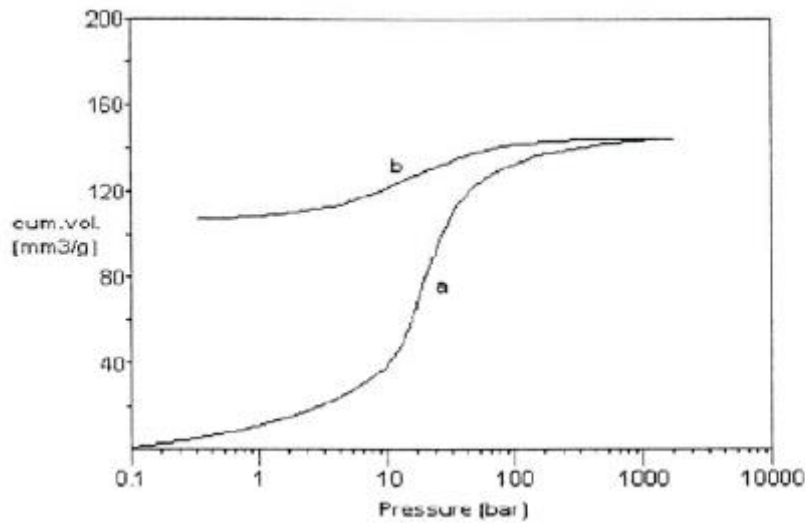
$$\Delta P = 2\gamma \cos \theta / r,$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του Υδραργύρου (Hg), και θ η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα η οποία εκτιμάται ίση με 140° .

Η τεχνική της ποροσιμετρίας υδραργύρου βασίζεται στον νόμο των τριχοειδών δυνάμεων που διέπει τη διείσδυση του υγρού σε μικρούς πόρους, ενώ έχει βρεθεί ότι με την εξωτερική επιβαλλόμενη πίεση ο υδράργυρος εισδύει πρώτα στους πόρους μεγαλύτερου μεγέθους και στην συνέχεια στους μικρότερους πόρους εφαρμόζοντας μεγαλύτερες επιβαλλόμενες πιέσεις. Ειδικότερα, όσο πιο μικροί είναι οι πόροι του εξεταζόμενου δείγματος, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται.

Συγκεκριμένα, ο όγκος του υδραργύρου (V) που διεισδύει στους πόρους της τσιμεντόπαστας μετράται απευθείας ως συνάρτηση της ασκούμενης πίεσης P . Αυτές οι πληροφορίες P - V , που ουσιαστικά αναπαριστούν την αντιστοιχία πίεσης- μεγέθους πόρων (εξίσωση Washburn) παρέχουν μια μοναδική, ακριβή και αναπαραγωγίμη εικόνα χαρακτηρισμού του δικτύου πόρων, η οποία καταγράφεται σε διάγραμμα από το οποίο λαμβάνεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων του δείγματος.

Ενδεικτικά οι τυπικές καμπύλες διείσδυσης – απομάκρυνσης υδραργύρου παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 37) (176).



Εικόνα 37 : Τυπικές Καμπύλες διείδυσης (a) και απομάκρυνσης (b) υδραργύρου (176)

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, αρχικά δημιουργείται κενό ώστε να απομονωθεί ο αέρας από τους πόρους και στην συνέχεια να εφαρμοστεί η πίεση ώστε να εισέλθει ο υδράργυρος στους πόρους του εξεταζόμενου δείγματος. Στην συνέχεια μετράται ο όγκος του εισερχόμενου υδραργύρου σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση και εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Υπολογίζεται ο ολικός ειδικός όγκος εισερχόμενου υδραργύρου, η ειδική επιφάνεια πόρων, η μέση ακτίνα πόρων, η φαινόμενη και πραγματική πυκνότητα δείγματος και το ολικό ανοιχτό πορώδες
- Κατασκευάζεται το διάγραμμα ειδικού όγκου εισερχομένου υδραργύρου –πίεσης και το ιστόγραμμα που προκύπτει παρουσιάζει την κατανομή του όγκου των πόρων με τις ακτίνες του υλικού (176).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες της μεθόδου.



Πίνακας 24 : Χαρακτηριστικές ιδιότητες της μεθόδου Ποροσιμετρίας Υδραργύρου (177177)

Χαρακτηριστικές Ιδιότητες της Μετρούμενα μεγέθη Μεθόδου

Ειδικές ιδιότητες που μετρώνται με την τεχνική της ποροσιμετρίας υδραργύρου % πορώδες, πυκνότητα επίστρωσης, ειδική πυκνότητα ,εμβαδόν και όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων και διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων

Μεγέθη πόρων από 5nm έως +300μm.

Χωρική και χρονική ανάλυση των μετρήσεων

Κάθε μέτρηση δείγματος χρειάζεται περίπου δύο (2) ώρες (από την προετοιμασία του δείγματος έως τη δημιουργία των αποτελεσμάτων)

Οι πιο συχνοί περιορισμοί της μεθόδου της ποροσιμετρίας

Η ποροσιμετρία υδραργύρου υποθέτει ότι οι πόροι έχουν κυλινδρικό σχήμα, κάτι που συμβαίνει σπάνια. Επιπλέον, οι τυφλοί (δηλαδή μη προσβάσιμοι) πόροι των δειγμάτων δεν λαμβάνονται υπόψη, οδηγώντας έτσι σε μετρήσεις που προσανατολίζονται προς χαμηλότερες τιμές πορώδους από ό,τι υφίσταται στην πραγματικότητα.

Επιπλέον οι μετρήσεις μπορεί να οδηγήσουν σε μερική κατάρρευση του πορώδους δικτύου (λόγω υψηλών πιέσεων, έως και 33000 psia) ή/και σε συγχώνευση υδραργύρου με τυχόν μεταλλικά μέρη ενός δείγματος

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις της ποροσιμετρίας Υδραργύρου είναι το ποροσίμετρο Micromeritics® AutoPore IV 9500, το οποίο είναι εξοπλισμένο με δύο (2) θύρες χαμηλής πίεσης για τη μέτρηση πόρων στην περιοχή των μακροπόρων έως 3,5μm και μια θύρα υψηλής πίεσης για τη μέτρηση πόρων από 6μm έως 5nm, φτάνοντας σε μέγιστη πίεση 33.000 psia (~2.275bar).

Οι φωτογραφίες του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία, αλλά και των θηκών δειγμάτων ποροσιμετρίας (διαπερατόμετρα) παρουσιάζονται ακολούθως (Εικόνες 38, 39):



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



Εικόνα 38: Ποροσίμετρο Υδραργύρου



Εικόνα 39: Θήκες δειγμάτων ποροσιμετρίας (διαπερατόμετρα) κατάλληλες για διαφορετικές περιοχές πορώδους

Η διαδικασία μέτρησης αποτελείται από δύο κύρια στάδια. Αρχικά, τα δείγματα και οι θήκες δειγμάτων (διαπερατόμετρα) προετοιμάζονται για να εκροφήσουν τυχόν ίχνη υγρασίας ή/και αερίων. Για το λόγο αυτό τα δείγματα ποροσιμετρίας και τα διεισδυτικά τοποθετούνται για μία ώρα μέσα σε φούρνο σταθεροποιημένο στους 110°C. Τα δείγματα κόβονται προηγουμένως σε κατάλληλα θραύσματα προκειμένου να τοποθετηθούν επαρκώς μέσα στο διαπερατόμετρο (Εικόνες 40, 41) και ζυγίζονται μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή ποσότητα.



Εικόνα 40: Δείγμα τσιμέντου κατάλληλα κομμένο



Εικόνα 41: Δείγμα τσιμέντου τοποθετημένο σε διαπερατόμετρο

Κατά το αρχικό στάδιο μέτρησης (χαμηλή πίεση), το διαπερατόμετρο φορτώνεται σε μια θύρα χαμηλής πίεσης (Εικόνα 42) όπου το δείγμα εκκενώνεται έως ότου επιτευχθεί επίπεδο κενού κάτω από 50μmHg (δηλαδή $6,67 \times 10^{-5}$ bar) και διατηρείται για 10 λεπτά. Αυτό το βήμα είναι απαραίτητο για την απομάκρυνση των αερίων από το πορώδες δίκτυο που μπορεί να παρεμποδίσουν τη μέτρηση επιβάλλοντας αντίθλιψη στο προπορευόμενο μέτωπο υδραργύρου, καταγράφοντας έτσι ψευδώς τους πόρους σε μικρότερα μεγέθη.



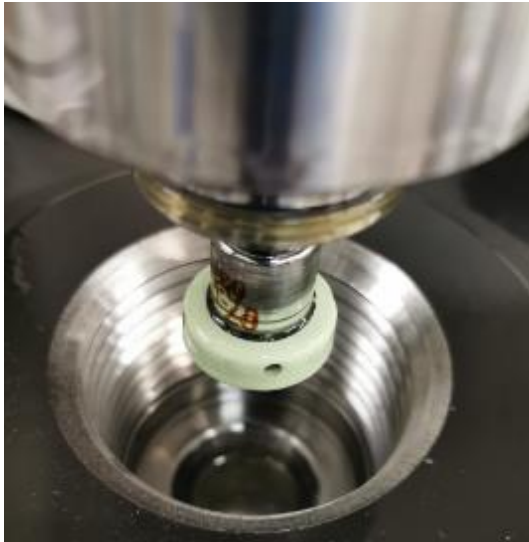
Εικόνα 42: Διαπερατόμετρο σε θύρα χαμηλής πίεσης (αρχικό στάδιο μέτρησης)



Όταν τελειώσει το πρώτο στάδιο (μετά το στάδιο κενού απαιτούνται περίπου 10 λεπτά για τη μέτρηση), το διαπερατόμετρο αφαιρείται από τη θύρα μέτρησης και στη συνέχεια ζυγίζεται προκειμένου να καταγραφεί η ποσότητα του συνολικού υδραργύρου που γέμισε το



διεισδυτικό μέτρο στη δεδομένη πίεση 0,54 psia (δηλαδή ~37mbar). Στη συνέχεια, το διαπερατόμετρο φορτώνεται στον θάλαμο υψηλής πίεσης (Εικόνα 43) για να χαρακτηρίσει το κλάσμα των μικρότερων πόρων. Μετά τον τερματισμό της μέτρησης παράγονται αυτομάτως τα αποτελέσματα.



Εικόνα 43: Διαπερατόμετρο σε θάλαμο υψηλής πίεσης (τελικό στάδιο μέτρησης)

10.4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μια από τις πιο σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής των υλικών, η οποία συνδέθηκε με την ανακάλυψη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης περί τις αρχές της δεκαετίας του '70. Η λειτουργία της βασίζεται στην εκπομπή μιας πολύ καλά εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία προσπίπτοντας στην εξεταζόμενη επιφάνεια προκαλεί την εκπομπή ακτίνων Χ, δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που σκεδάζονται από το δείγμα χωρίς να χάσουν ενέργεια και προέρχονται κυρίως από επιφανειακές στρώσεις δίνοντας πληροφορίες για το ατομικό βάρος του υλικού, καθότι όσο πιο πολλά πρωτόνια έχει ο πυρήνας τόσο πιο πολλά είναι και τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρότερη ενέργεια από τα πρωτογενή και προέρχονται από μη ελαστικές συγκρούσεις με τα πρωτογενή ηλεκτρόνια της δέσμης, δίνουν πληροφορίες για την μορφολογία του υλικού και προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος από ότι τα οπισθοσκεδαζόμενα (178).



Επομένως, η βασική αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου βασίζεται στην αλληλεπίδραση του υπό εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων, και πιο συγκεκριμένα στην ανάκλαση πρωτογενών ή δευτερογενών ηλεκτρονίων τα οποία δημιουργούνται από την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των εξεταζόμενων στερεών στρωμάτων. Στην συνέχεια τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται κατάλληλα με ενίσχυση του σήματός τους, ώστε να πάρουμε μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος (179), (180),(181).

Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το εύρος διεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων στο εξεταζόμενο δείγμα είναι οι ακόλουθες:

- Από πόσα ηλεκτρόνια απαρτίζεται η δέσμη ηλεκτρονίων
- Ποια είναι η διάμετρος της δέσμης
- Πόση είναι η ταχύτητα/ ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Ποιο είναι το είδος του δείγματος

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται σχηματικά ο τρόπος αλληλεπίδρασης του δείγματος και των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης (Εικόνα 44).



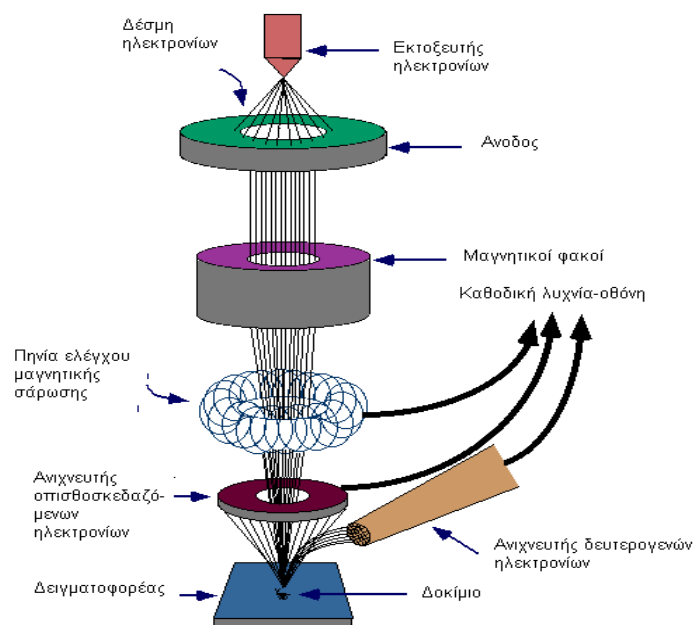
Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του μικροσκοπίου SEM (179).



Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (κόκκος υλικού), συγκριτικά με τα κύματα φωτός που χρησιμοποιούνται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ως εκ τούτου, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν την μορφολογία και την σύσταση της επιφάνειας την οποία σαρώνουν, δίνοντας εικόνες υψηλού βαθμού διείδυσης. Επιπλέον, είναι εφικτή μια ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού μέσω της διασποράς των ακτίνων X στο υλικό (155), (179).

Το μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) απαρτίζεται κυρίως από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού. Κατά την λειτουργία του μικροσκοπίου αρχικά σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταγχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Στην συνέχεια χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, και οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος που δημιουργούνται, καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα βασικά στάδια της λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρουσιάζονται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 45) (179).



Εικόνα 45 : Διάγραμμα Λειτουργίας Μικροσκοπίου (179).



Η μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, χρησιμοποιείται στην εξέταση της μικροδομής και γεωμετρίας δειγμάτων, ενώ δίνεται η δυνατότητα ποιοτικών αναλύσεων με γεωμετρικές λεπτομέρειες και διαχωρισμό φάσεων.

Ιδιαίτερη χρήση του μικροσκοπίου σάρωσης είναι η δυνατότητα που έχει να μελετά την διάβρωση και την επικάλυψη επιφανειών, προσδιορίζοντας τον τύπο της διάβρωσης και την κινητική των σχετικών διεργασιών.

Επιπλέον, συχνά επιλέγεται ο συνδυασμός του SEM με το XRD για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, σε βάθος ρηγμάτων, σε προσδιορισμό του μεγέθους μιας σχισμής, και στον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά το μοντέλο σκληρότητας της δομής.

10.5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό- Ολλανδικής καταγωγής φυσικό και μηχανολόγο μηχανικό Wilhelm Conrad Röntgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στην Γερμανία, όταν η ερευνητική του ομάδα παρατήρησε ότι οι ακτίνες αυτές είχαν πολλές ομοιότητες με το φως, αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής π.χ πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση.

Οι κύριες ιδιότητες των ακτίνων Χ είναι οι ακόλουθες:

- Είναι αόρατες
- Εκπέμπονται σε ευθείες γραμμές με ταχύτητα $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ όπως το φως
- Δεν επηρεάζονται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία
- Εμφανίζουν διαφορετική απορρόφηση κατά την διέλευσή τους από υλικά διαφορετικής σύστασης, πυκνότητας και μάζας
- Έχουν την ικανότητα να ελευθερώνουν φωτοηλεκτρόνια και ηλεκτρόνια ανάκρουσης
- Έχουν την ικανότητα να εκπέμπονται με μορφή συνεχούς φάσματος
- Παρατηρήθηκε ότι εμφανίζουν φάσμα απορρόφησης με παρόμοια χαρακτηριστικά αυτό των χημικών στοιχείων

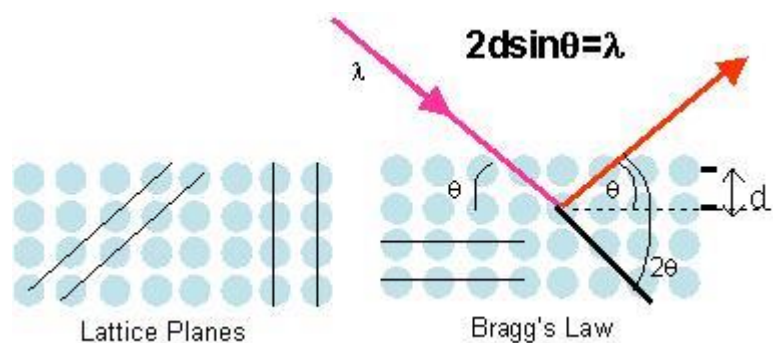
Ουσιαστικά οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με πολύ μικρότερα μήκη κύματος (μεταξύ 10^{-8} και 10^{-11} m), δηλαδή υψηλότερη συχνότητα ($3 \times 10^{16} \text{ Hz}$ μέχρι $3 \times 10^{19} \text{ Hz}$) από το ορατό μέρος του φάσματος, και χρησιμοποιούνται σε πληθώρα μεθόδων, με πολλαπλές χρήσεις.



Στην συνέχεια, το 1912, ο Γερμανός φυσικός Laue ήταν ο πρώτος που διαπίστωσε την περίθλαση ακτίνων Χ από κρυστάλλους, και πιο συγκεκριμένα διαπίστωσε ότι εάν μια δέσμη ακτίνων Χ διέλθει από έναν κρύσταλλο τότε η δέσμη προσβάλλει το κρυσταλλικό πλέγμα και προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων του, τα οποία μετατρέπονται σε κέντρα σφαιρικών κυμάτων. Τα κύματα αυτά διαδίδονται προς όλες τις διευθύνσεις στον χώρο.

Λίγο μετά τον Laue, οι βρετανικής καταγωγής φυσικοί Bragg διατύπωσαν τον ομώνυμο νόμο βάσει του οποίου στηρίχτηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ. Από τα ανωτέρω καθίσταται φανερό ότι οι ακτίνες Χ αντιδρούν με την ύλη όταν προσπίπτουν σε αυτή, απορροφώντας μέρος των ακτίνων Χ, ενώ ένα μεγάλο μέρος από αυτές σκεδάζονται, περιθλώνται ή ανακλώνται (180).

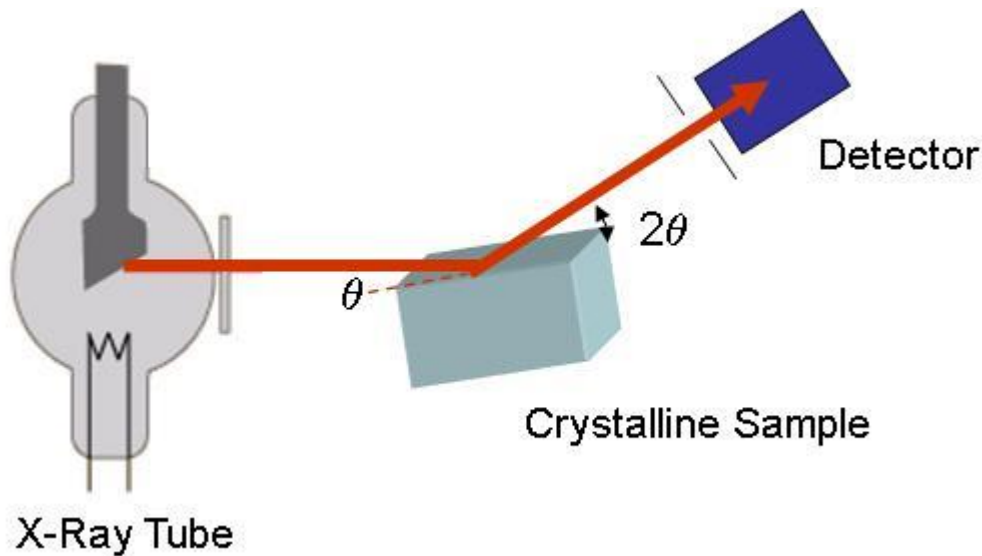
Σχηματικά ο μηχανισμός ανάκλασης των ακτίνων Χ παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 46):



Εικόνα 46 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ (181)

Συγκεκριμένα ο Bragg παρατήρησε ότι ο συνδυασμός μήκους κύματος (λ) και διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων Χ επιφέρει έντονες κορυφές στην παρατηρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Σύμφωνα με το νόμο Bragg εφαρμόζεται ένα σταθερό μήκος ακτίνων Χ κατά την είσοδο και την έξοδό τους από την ύλη.

Συγκεκριμένα ο Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Ως εκ τούτου, όταν οι ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 47).



Εικόνα 47 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ (181)

Επισημαίνεται ότι όταν αναφερόμαστε στον όρο «ανάκλαση» εννοούμε μια ζώνη ανακλάσεων.

Με βάση τα ανωτέρω, οι παράμετροι που εξετάζονται είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λ και η γωνία θ , ενώ ζητούμενα είναι τα διαφορετικά d .

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων δειγμάτων, και στην συνέχεια την μέτρηση της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων (182), (183).

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, συνδέεται το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας, με την γωνία περίθλασης θ , και την πλεγματική απόσταση d , μεταξύ των ατόμων σε έναν κρύσταλλο, και όλα αυτά παρουσιάζονται στην ακόλουθη σχέση :

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

Όπου n : ακέραιος αριθμός με τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα

λ : μήκος κύματος των ακτίνων Χ

d : απόσταση δικτυωτών επιπέδων ενός κρυστάλλου

θ : γωνία περίθλασης



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Ως εκ τούτου, είτε διατηρείται σταθερό το θ και μεταβάλλεται το λ (Μέθοδος Laue) , είτε διατηρείται σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής, Debye- Scherrer).

Η προσέγγιση του Bragg λαμβάνει υπόψη την παραδοχή ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από επίπεδα ή στρώματα, και το καθένα από αυτά συμπεριφέρεται ως ημιδιαφανές κάτοπτρο. Κάποιες από τις ακτίνες X «ανακλώνται» από ένα επίπεδο με γωνία ίση με την γωνία πρόσπτωσης, ενώ κάποιες άλλες μεταβιβάζονται για να ανακλαστούν διαδοχικά από τα επόμενα διαδοχικά επίπεδα. Σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg, περίθλαση συμβαίνει μόνο εάν σε έναν κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους λ της ακτινοβολίας που προκύπτει.

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Επιπλέον, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Ως εκ τούτου, μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης μετρώντας την ένταση της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Στην παρούσα διατριβή, επιλέχθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας περίθλασης με ακτίνες X , ως μια μη καταστροφική μέθοδος βασισμένη στην αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που μπορεί και διεισδύει ευθέως στο εξεταζόμενο δείγμα εντοπίζοντας σημεία με διαφορετική συνοχή και σύσταση. Σκοπός της μεθόδου είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών χημικών ενώσεων στα εξεταζόμενα υλικά.

Κατά την πειραματική διαδικασία εφαρμόστηκε η μέθοδος κόνεως που μπορεί να υπολογίσει τις παραμέτρους πλέγματος, έχοντας ως δείγμα καλά αλεσμένη σκόνη δείγματος, ενώ στην μέθοδο αυτή ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος (184Error! Reference source not found.).

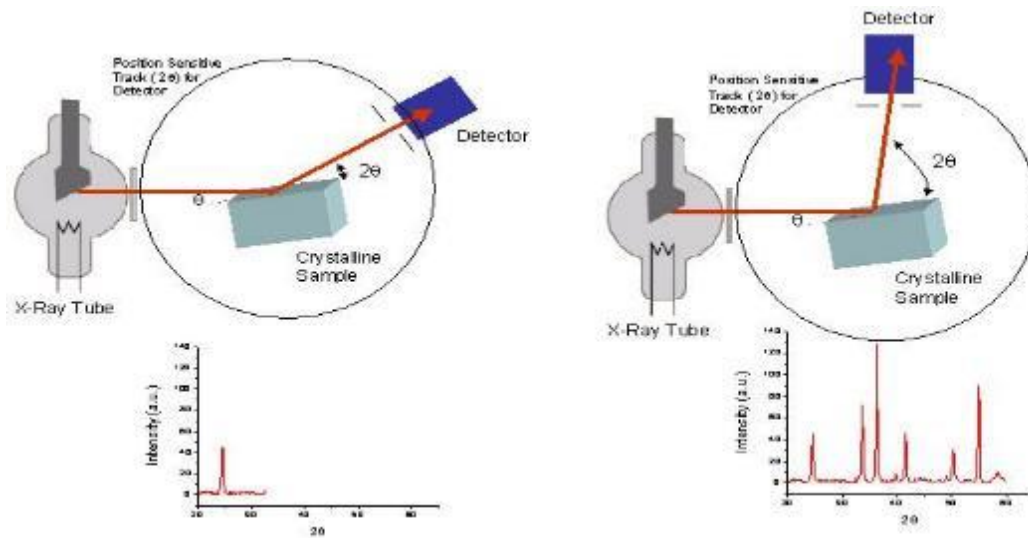
Στην μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη έτσι ώστε να αποτελείται από πολύ μικρούς κόκκους (μm) με τυχαίους προσανατολισμούς.

Ως εκ τούτου, όταν οι ακτίνες – X προσπέσουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε θα δώσουν σήμα (ανάκλαση) μόνο οι κόκκοι οι οποίοι έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης d , ώστε για την συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg. Επομένως σε διαφορετικές γωνίες θα έχουμε ανακλάσεις για



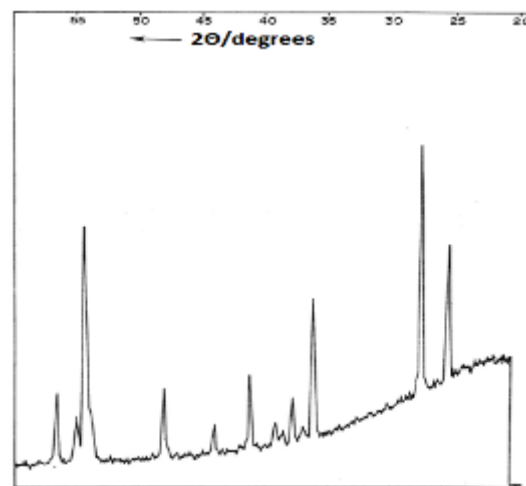
πολλά επίπεδα, αναλόγως με το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματιστεί κατά την άλεση ο αρχικός κρύσταλλος (183).

Παρακάτω (Εικόνα 48) παρουσιάζεται σχηματικά η μέθοδος της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ.



Εικόνα 48 : Σχηματική απεικόνιση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ (185)

Σχηματικά από το παρακάτω τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ με την μέθοδο της κόνεως, προκύπτει ότι τα εμφανιζόμενα μέγιστα διακρίνονται από την μορφή τους, την θέση τους, το εύρος τους, και από την έντασή τους (Εικόνα 49).



Εικόνα 49 : Τυπικό Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ κόνεως (184)

Επιπλέον, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι ακόλουθες πληροφορίες:



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

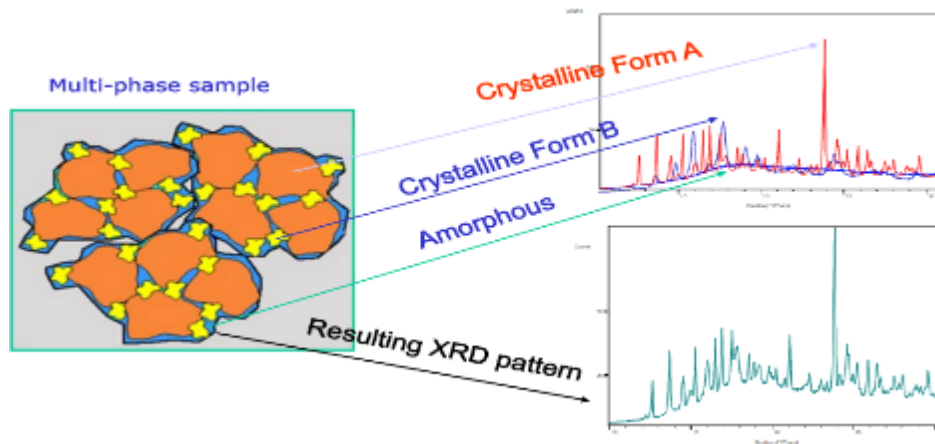
- Θέση κορυφής: Δίνει πληροφορίες για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής του κρυσταλλικού πλέγματος
- Ένταση κορυφής: Δίνει πληροφορίες για την περιεκτικότητα των στοιχείων του εξεταζόμενου δείγματος
- Διεύρυνση της κορυφής: Δίνει πληροφορίες για τις πιθανές ατέλειες του δείγματος
- Αριθμός των κορυφών: Δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία

Η μορφή και η ένταση της ανακλώμενης έντασης των ακτίνων Χ εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων από τους οποίους αποτελείται το εξεταζόμενο υλικό.

Όπως προκύπτει με βάση τα ανωτέρω, η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ έχει την δυνατότητα να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τα ακόλουθα (176), (179),(183), (184), (185),(186).

1. Ποιοτική ανάλυση και προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό. Ουσιαστικά μετράται η γωνία θ και η σχετική ένταση των ισχυρότερων κορυφών και συγκρίνεται με καταγεγραμμένες φάσεις, ώστε να προσδιοριστεί η δομή του εξεταζόμενου δείγματός.
2. Ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου δείγματος δεδομένου ότι κάθε κρυσταλλική φάση δίνει της δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα
3. Προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμό κρυσταλλιτών, δεδομένου ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των ανακλάσεων, στο διάγραμμα περίθλασης.
4. Ταυτοποίηση υλικών και πρώτων υλών, χωρίς όμως να χρειαστεί να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες ενώσεις που περιέχει.
5. Την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό των ενώσεων, με έμφαση τα υλικά νέων τεχνολογιών

Η συνθετική απεικόνιση του ακτινοδιαγράμματος παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 50):



Εικόνα 50 : Συνθετική απεικόνιση ακτινοδιαγράμματος (179)

Η απεικόνιση της κορυφής του ακτινοδιαγράμματος είναι μοναδική για κάθε κρυσταλλικό στερεό και μας δίνει τις παρακάτω πληροφορίες:

- Βάσει της θέσης της γωνίας (2θ) προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με την κρυσταλλική δομή της ορυκτής φάσης του εξεταζόμενου δείγματος, δηλαδή γίνεται αναγνώριση της ορυκτής φάσης
- Βάσει του ύψους της προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με την ποσότητα συμμετοχής της συγκεκριμένης ορυκτής φάσης στο δείγμα
- Βάσει του σχήματος της κορυφής εξαγονται συμπεράσματα σχετικά με το μέγεθος των κόκκων της συγκεκριμένης ορυκτής φάσης.

10.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Η ανθεκτικότητα και βιωσιμότητα των κατασκευών όπως επισημάνθηκε παραπάνω, σχετίζεται άμεσα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επιδρούν στην κατασκευή εσωτερικά και εξωτερικά. Ένας από τους θεμελιώδους σημασίας παράγοντες που επιδρούν στην διάβρωση του σπλισμού είναι η ύπαρξη χλωριόντων.

Τα χλωριόντα είναι πιθανόν να προέρχονται είτε από το εσωτερικό του τσιμεντοκονιάματος εάν έχει χρησιμοποιηθεί θαλασσινό νερό ανάμιξης, είτε από το φυσικό περιβάλλον. Τα χλωριόντα έχουν την ικανότητα να διαπερνούν με μεγάλη ευκολία το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων μέσω του πορώδους με αποτέλεσμα την τοπική ή γενική καταστροφή του



επιφανειακού προστατευτικού οξειδίου στρώματος και την έναρξη της οξείδωσης. Ιδιαίτερως, όταν το υδροξείδιο του ασβεστίου μετατραπεί με την ενανθράκωση σε ανθρακικό ασβέστιο, τα χλωριόντα που είχαν αρχικά δεσμευτεί ελευθερώνονται και ξεκινούν να προσβάλλουν τον χάλυβα (63).

Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι η διάχυση των χλωριόντων γίνεται δια μέσου του δικτύου των πόρων της τσιμεντόπαστας, προκύπτει ότι υπάρχει αλληλοσυσχέτιση μεταξύ της διάχυσης των χλωριόντων και του πορώδους του τσιμεντοκονιάματος (185).

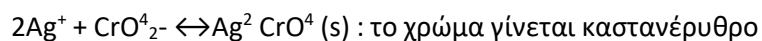
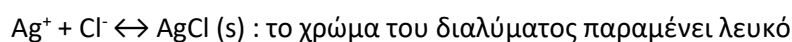
Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε χλωριόντα ακολούθησε το πρότυπο BRE IS 13/77 (64). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου εφαρμόστηκε η κλασματική καθίζηση με την οποία προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου σε άγνωστο διάλυμα μέσω τιτλοδότησης διαλύματος AgNO_3 γνωστής συγκέντρωσης [1N], η οποία προκαλεί διαδοχικά τον σχηματισμό χλωριούχου και χρωμικού αργύρου, του οποίου η καταβύθιση προηγείται επειδή είναι πιο δυσδιάλυτος.

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιείται για δείκτης αραιό διάλυμα χρωμικού καλίου, ενώ στο ισοδύναμο σημείο, τα χρωμικά ιόντα ενώνονται με τα κατιόντα του αργύρου και σχηματίζουν ένα έντονο ερυθρό χρωμικό άργυρο.

Αρχικά προστίθεται AgNO_3 γνωστής συγκέντρωσης [1N], σε διάλυμα που περιέχει δείκτες τα χρωμικά ιόντα, σχηματίζοντας μέσω της καθίζησης πρωτίστως τον δυσδιάλυτο χλωριούχο άργυρο και στην συνέχεια τον χρωμικό. Η συγκέντρωση των χρωμικών ιόντων είναι τόση, όση είναι η καθίζηση του Ag_2CrO_4 (186), (187), (188), (189).

Πιο συγκεκριμένα, μέσω της αντίδρασης του AgNO_3 με τα ιόντα Cl^- σχηματίζεται AgCl , το οποίο στην συνέχεια καταβυθίζεται.

Η πορεία της συγκεκριμένης μεθόδου, αποτυπώνεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται όταν σχηματίζεται το κόκκινο ίζημα του χρωμικού αργύρου Ag_2CrO_4 , από τον δείκτη του χρωμικού καλίου με τα Ag^+ (που περίσσεψαν από την καταβύθιση του AgCl).



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Ο προσδιορισμός των χλωριόντων ενέχει μεγάλη πιθανότητα πειραματικού σφάλματος, κατά την ογκομέτρηση, επειδή απαιτείται προσθήκη μικρής περίσσειας διαλύματος νιτρικού αργύρου πριν γίνει ορατή η χρωματική μεταβολή του διαλύματος. Προς αποφυγή του ανωτέρου πειραματικού σφάλματος, προσδιορίζεται ο όγκος του διαλύματος νιτρικού αργύρου γνωστής συγκέντρωσης που απαιτείται για να δώσει ευδιάκριτη χροιά, όταν προστεθεί σε απεσταγμένο νερό που περιέχει την ίδια ποσότητα δείκτη με το άγνωστο διάλυμα. Ο όγκος αυτός αφαιρείται από τον συνολικό όγκο του διαλύματος νιτρικού αργύρου που χρησιμοποιήθηκε κατά την ογκομετρική του αγνώστου διαλύματος.

Επιπλέον προσοχή, δίνεται στο γεγονός ότι η ογκομέτρηση πρέπει να γίνεται σε ουδέτερα ή ασθενώς αλκαλικά διαλύματα ($pH = 6,5-9$), διότι στην περίπτωση που το διάλυμα είναι όξινο λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Λόγω της συγκεκριμένης αντίδρασης ελαττώνεται κατά πολύ η συγκέντρωση του χρωμικού ιόντος και πιθανώς δεν σχηματίζεται χρωμικός άργυρος, ενώ όταν το διάλυμα είναι ισχυρά αλκαλικό, πιθανά σχηματίζεται υδροξείδιο του αργύρου.

Επομένως, κατά την εφαρμογή της μεθόδου επιβάλλεται η ρύθμιση του pH στην περιοχή 6,5-10.

Η εφαρμογή της συγκεκριμένης ογκομετρικής μεθόδου προϋποθέτει τα ακόλουθα:

- Το pH του διαλύματος θα πρέπει να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 6,3-10, δηλαδή το εξεταζόμενο διάλυμα θα πρέπει να είναι ουδέτερο ή βασικό
- Η συγκέντρωση του διαλύματος χρωμικού καλίου κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,001-0,003.

Η πειραματική διαδικασία που λαμβάνει χώρα για τον προσδιορισμό των χλωριόντων περιγράφεται ως ακολούθως:

1. Αφαιρέθηκε τμήμα από το υπό εξέταση δοκίμιο κάθε κατηγορίας. Το δείγμα αυτό κονιορτοποιήθηκε καλά και ζυγίστηκε σε 5 γραμμάρια σε ζυγαριά ακριβείας του εργαστηρίου.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

2. Τα 5 gr κονιορτοποιημένου δείγματος τοποθετήθηκαν σε μία καθαρή φιάλη εργαστηρίου όπου προστέθηκαν 200 ml απιονισμένο νερό και 50 ml HNO_3 .
3. Το δείγμα παρέμεινε σε συνθήκες εργαστηρίου για δύο (2) ημέρες.
4. Μετά το πέρας των δύο (2) ημερών, αφαιρέθηκαν 10 ml δείγματος χωρίς ίζημα, τα οποία εν συνεχεία εισήχθησαν σε κωνική φιάλη στην οποία προστέθηκαν 90 ml απιονισμένου νερού.
5. Στα 100ml του μίγματος, προστέθηκε σταδιακά NaOH ώστε το διάλυμα να γίνει βασικό. Προς επιβεβαίωση του pH χρησιμοποιήθηκε pH μετρο.
6. Στην συνέχεια προστέθηκαν μερικές σταγόνες 3-4 από τον δείκτη του χρωμικού καλίου (K_2CrO_4)
7. Εν συνέχεια ακολούθησε η φάση της τιτλοδότησης με την σταδιακή προσθήκη του AgNO_3 . Προς αποφυγή εσφαλμένων αποτελεσμάτων η προσθήκη του AgNO_3 [1N] γινόταν σταδιακά με προσθήκη 1 ml κάθε φορά.
8. Η έναρξη της τιτλοδότησης ορίζεται όταν κατά την προσθήκη AgNO_3 το διάλυμα άρχισε να θολώνει και να χάνει το αρχικό κίτρινο χρώμα του.
9. Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώθηκε όταν το διάλυμα από το αρχικό κίτρινο διαυγές χρώμα, έγινε θολό και τελικώς κατέληξε να έχει ένα βαθύ κεραμιδί χρώμα.

10.7. ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ

Η απώλεια μάζας του σιδηρού οπλισμού είναι δυνατόν να υπολογιστεί είτε κατόπιν ζύγισης είτε με θεωρητικό τρόπο λαμβάνοντας υπόψη το ρεύμα διάβρωσης.

Στην πρώτη περίπτωση μετριέται απευθείας το βάρος του οπλισμού που δεν έχει διαβρωθεί αφού έχουν απομακρυνθεί όλα τα οξειδία τα οποία έχουν σχηματιστεί πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου. Η όλη διαδικασία ακολουθεί το πρότυπο ISO /DIS 8407.3 (186).

Στην δεύτερη περίπτωση ο υπολογισμός της απώλειας μάζας γίνεται μέσω του ρεύματος διάβρωσης και η μετατροπή της απώλειας μάζας σε γραμμάρια ανά τετραγωνικό εκατοστό (gr/m^2) υπολογίζεται μέσω του νόμου του Faraday. Η μέθοδος αυτή θεωρείται ότι ενέχει ποσοστό σφάλματος, λόγω του ρεύματος διάβρωσης και του άγνωστου συντελεστή «α», γι αυτό και οι μετρήσεις του ρεύματος διάβρωσης εκτελούνται συνήθως για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως έγινε και στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας.



Σε μια προσπάθεια να περιοριστούν τα σφάλματα μετρήσεων επιλέγεται ο συνδυασμός και των δύο (2) μεθόδων, του θεωρητικού υπολογισμού απώλειας μάζας μέσω του ρεύματος διάβρωσης και της βαρυμετρικής απώλειας μάζας μέσω ζύγισης.

10.7.1. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Η ηλεκτροχημική ή θεωρητική απώλεια μάζας, είναι μια μη καταστροφική μέθοδος, που εκτιμά την συνολική απώλεια μάζας του οπλισμού, όταν αυτός εκτίθεται σε περιβάλλον διάβρωσης.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος λαμβάνει υπόψη το ρεύμα διάβρωσης που έχει διατρέξει τον υπό εξέταση οπλισμό για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, και βάσει του νόμου του Faraday, υπολογίζει την απώλεια μάζας του οπλισμού για όλο το χρονικό διάστημα έκθεσης σε περιβάλλον διάβρωσης.

Σύμφωνα με το Νόμο του Faraday, η μάζα του διαβρωμένου μετάλλου σε γραμμάρια, είναι ανάλογη με την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος I σε A, με τον χρόνο σε sec, το μοριακό βάρος του σιδήρου, τον αριθμό των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων n_e και την σταθερά του Faraday "F" που λαμβάνεται ίση με 96500 Cb.

Πιο συγκεκριμένα, η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της θεωρητικής απώλειας μάζας είναι η παρακάτω:

$$m = I_{\text{corr}} \cdot t \cdot M_{\text{Fe}} / n_e \cdot F,$$

όπου t ο χρόνος έκθεσης σε sec,

I_{corr} (mA) το ρεύμα διάβρωσης,

$M_{\text{Fe}} = 0,056 \text{ mg}$,

$n_e = 2$ και η σταθερά του Faraday $F = 96500$



10.7.2. ΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Συμπληρωματικά της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας, λειτουργεί η βαρυμετρική μέθοδος απώλειας μάζας, που ανήκει στις καταστροφικές ποσοτικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης (185).

Κατά την πειραματική διαδικασία τα δείγματα των οπλισμών ζυγίζονται πριν την εισαγωγή τους στο δομικό στοιχείο και μετά την ολοκλήρωση της παραμονής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον, σπάνε και ζυγίζονται εκ νέου.

Η όλη διαδικασία ακολουθούθησε το πρότυπο ISO /DIS 8407.3 (186).

Η διαφορά του βάρους που θα προκύψει προσδιορίζει την απωλεσθείσα μάζα η οποία είναι το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης διάβρωσης του υλικού.

Η διαδικασία η οποία ακολουθείται σχετικά με τον προσδιορισμό της διάβρωσης, περιγράφεται αναλυτικά στα πρότυπα ASTM G -1-03 και ASTM G102-89 (190), (191).

Η διαφορά βάρους δίνεται από την σχέση: $\Delta m_{\text{οπλ}} = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}$

Αναλογικά, το ποσοστό επί τοις εκατό μεταβολής του βάρους των οπλισμών δίνεται από την σχέση :

$$\Delta m_{\text{οπλ}}(\%) = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}} / m_{\text{αρχ}} * 100$$

Όπου $m_{\text{αρχ}}$ η αρχική μάζα του οπλισμού πριν από την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον, και $m_{\text{τελ}}$ η τελική μάζα του οπλισμού μετά την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Μέσω της απώλειας μάζας του οπλισμού μπορούμε να εκτιμήσουμε και τον ρυθμό διάβρωσης του οπλισμού εφαρμόζοντας την παρακάτω σχέση:

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης (} \mu\text{m/year)} = 8,76 * 10^{-7} \Delta m_{\text{οπλ}} / A * D * T$$

Όπου $\Delta m_{\text{οπλ}} = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}$, η διαφορά του οπλισμού σε mgr

A: η επιφάνεια του οπλισμού η οποία δίνεται από την σχέση $A = \pi d (h + d/2)$ (cm^2)

D : η πυκνότητα του δομικού χάλυβα ίση με $7,8 \text{ gr/cm}^3$

T: ο χρόνος έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον (hr)

Το ποσό της διάβρωσης του χάλυβα στο δομικό στοιχείο από τσιμεντοκονίαμα μπορεί να προσδιοριστεί και με έναν αμεσότερο και πιο εύκολο τρόπο, την ζύγιση των προϊόντων



διάβρωσης, χωρίς όμως η συγκεκριμένη μέθοδος να θεωρείται επαρκώς αξιόπιστη ως προς τα αποτελέσματα που εξάγει, διότι ενέχει τον κίνδυνο των εσφαλμένων μετρήσεων κατά την αφαίρεση της σκωρίας. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί μόνο κατόπιν οπτικής αναγνώρισης της διάβρωσης.

11. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα εξεταζόμενα δοκίμια τσιμεντοκονιάματος υπεβλήθησαν σε μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης, γραμμικής πόλωσης, ποροσιμετρίας καθώς και μετρήσεις φασματοσκοπίας και περίθλασης ακτίνων Χ. Επιπλέον υπολογίστηκε η απώλεια μάζας του οπλισμού (είτε βαρυμετρικά είτε ηλεκτροχημικά), ενώ προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των ολικών χλωριόντων κατά το πρότυπο BRE IS 13/77 (64).

Οι πειραματικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν ήταν καταστροφικές και μη καταστροφικές και εκτελέστηκαν στο εργαστήριο της Τεχνολογίας Υλικών, του Τομέα ΙΙΙ των Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, του οποίου οι συνθήκες έκθεσης παρέμειναν ίδιες καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας και αναλυτικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 25: Συνθήκες έκθεσης εξεταζόμενων δοκιμίων

Συνθήκες Έκθεσης Εξεταζόμενων δειγμάτων		
1	Σταθμός	Ζωγράφου, Αττικής
2	Κλίμα	Μεσογειακό
3	Θερμοκρασία (°C)	30
4	Σχετική Υγρασία RH (%)	25
5	SO ₂ (μg/m ³ day)	25
6	NO _x (μg/m ³ day)	110
7	CO (μg/m ³ day)	3,5
8	Διαβρωτικό Περιβάλλον έκθεσης	Διάλυμα 3,5 % NaCl

Παρακάτω γίνεται η ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων που εκτελέστηκαν σε κάθε περίπτωση και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.



11.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (Ecorr)

Οι πειραματικές μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης διενεργήθηκαν σε μηνιαία βάση με την χρήση ενός πολύμετρου μεγάλης ειδικής αντίστασης, όπου ο ένας πόλος συνδέθηκε με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, και ο άλλος με τον σπλισμό.

Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία ήταν ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/ AgCl).

Όλες οι επιμέρους μετρήσεις της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι της παρούσας εργασίας.

Μετά την επεξεργασία των επιμέρους μετρήσεων, ακολούθως παρουσιάζονται οι μέσοι όροι μέτρησης του δυναμικού διάβρωσης για όλες τις κατηγορίες δοκιμών και τα αντίστοιχα συγκεντρωτικά διαγράμματα.

11.1.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ Ι

Στην κατηγορία δοκιμών Ι ανήκουν τα δοκίμια αναφοράς από τσιμεντοκονίαμα χωρίς την προσθήκη κάποιου πρόσθετου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του δυναμικού διάβρωσης σε mV για την κατηγορία δοκιμών Ι (Δοκίμια Νο 1-6).

Πίνακας 26: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Ι

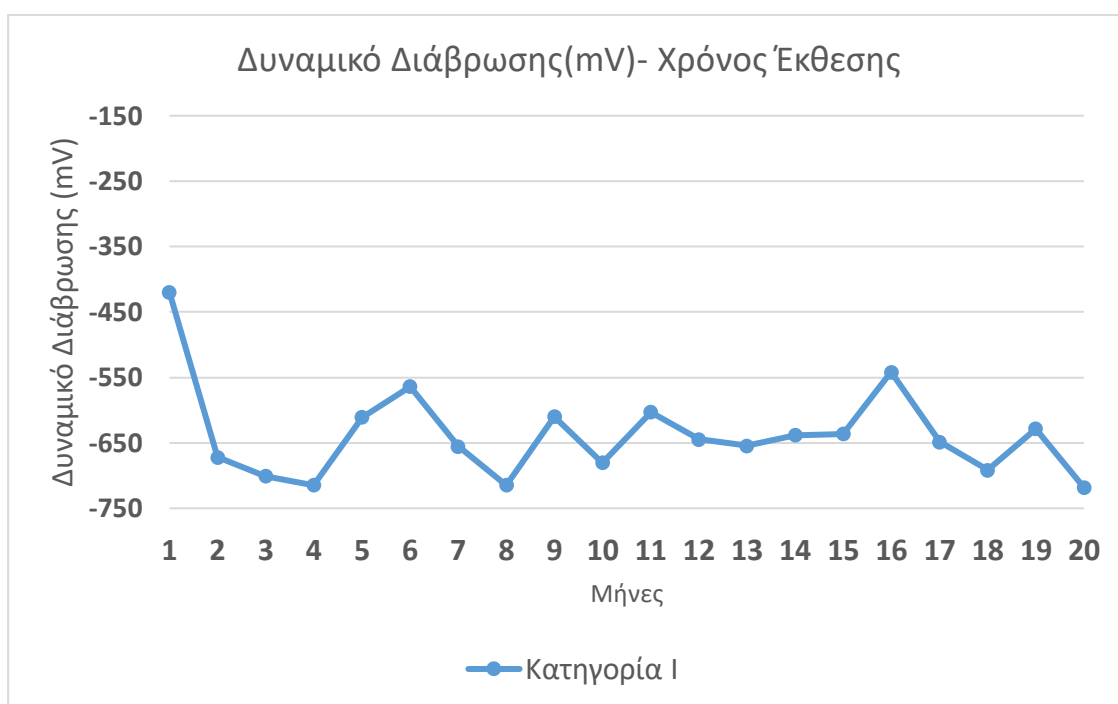
Χρόνος (Μήνες)	Δυναμικό Διάβρωσης (mV)
1	-419,533
2	-671,821
3	-700,591
4	-714,338
5	-610,849
6	-563,964
7	-655,320
8	-714,418
9	-609,855
10	-680,421
11	-603,040
12	-644,376
13	-654,235
14	-638,075
15	-636,160
16	-541,683



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

17	-648,293
18	-691,390
19	-628,379
20	-718,116

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το Δυναμικό Διάβρωσης σε mV συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, για την κατηγορία δοκιμών I.



Διάγραμμα 11: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών I

Μερικό Συμπέρασμα Νο 1:

Από τις παραπάνω μετρήσεις, το αντίστοιχο διάγραμμα, και λαμβάνοντας υπόψη και τις προδιαγραφές του προτύπου ASTM C 876-87, φαίνεται ότι από τον 1^ο κίολας μήνα της έκθεσης των δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμάνθηκαν σε πολύ αρνητικές τιμές της τάξης των -650 mV. Βάσει των τιμών αυτών, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ο εξεταζόμενος οπλισμός βρισκόταν σε καθεστώς ενεργούς διάβρωσης από τον 1^ο κίολας μήνας έκθεσης στις διαβρωτικές συνθήκες.



Επιπλέον, παρατηρείται ότι από τον 1^ο μήνα έως το τέλος της πειραματικής διαδικασίας το δυναμικό διάβρωσης σταθερά παρέμεινε σε πολύ αρνητικές τιμές, από το οποίο προκύπτει ότι η διάβρωση του οπλισμού βρισκόταν σε καθεστώς ενεργούς διάβρωσης καθ'όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

11.1.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II

Στην κατηγορία δοκιμών II ανήκουν τα δοκίμια με την προσθήκη Νανοδοσολών Άνθρακα (CNTs) σε ποσοστό 0,1 % κατά βάρος τσιμέντου.

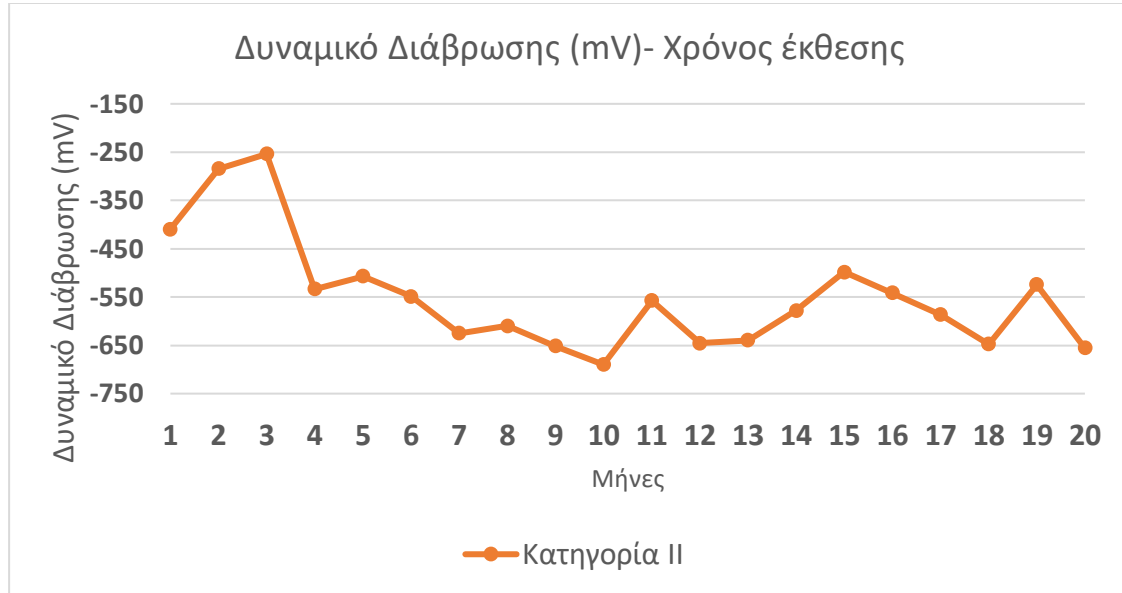
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του δυναμικού διάβρωσης σε mV για την κατηγορία δοκιμών II (Δοκίμια Νο 7-12).

Πίνακας 27: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία II

Χρόνος (Μήνες)	Δυναμικό Διάβρωσης (mV)
1	-409,710
2	-284,341
3	-254,024
4	-533,939
5	-506,798
6	-548,614
7	-625,144
8	-609,572
9	-651,839
10	-689,965
11	-557,712
12	-645,804
13	-640,030
14	-577,875
15	-498,493
16	-541,272
17	-586,668
18	-647,710
19	-524,566
20	-655,727



Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το Δυναμικό Διάβρωσης σε mV συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για την κατηγορία δοκιμών II.



Διάγραμμα 12: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών II

Μερικό Συμπέρασμα Νο 2:

Από τις παραπάνω μετρήσεις και το αντίστοιχο διάγραμμα προκύπτει ότι από τον 1^ο κιάλας μήνα της έκθεσης των δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον, η διάβρωση ήταν ενεργή.

Στην συνέχεια, στους δύο (2) επόμενους μήνες οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμάνθηκαν περί τα -300 mV, το οποίο βάσει του προτύπου ASTM C 876-87 (171), συνεπάγεται ότι υπήρξε μια αβεβαιότητα ως προς την κατάσταση της διάβρωσης.

Από τον 3^ο μήνα ως το τέλος της πειραματικής διαδικασίας, η διάβρωση διατηρήθηκε σε μια ενεργή κατάσταση με το δυναμικό να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών -550 mV έως -650 mV.

11.1.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III

Στην κατηγορία δοκιμών III ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοΐνες Άνθρακα (CNFs) σε ποσοστό 0,1% κατά βάρος τσιμέντου.



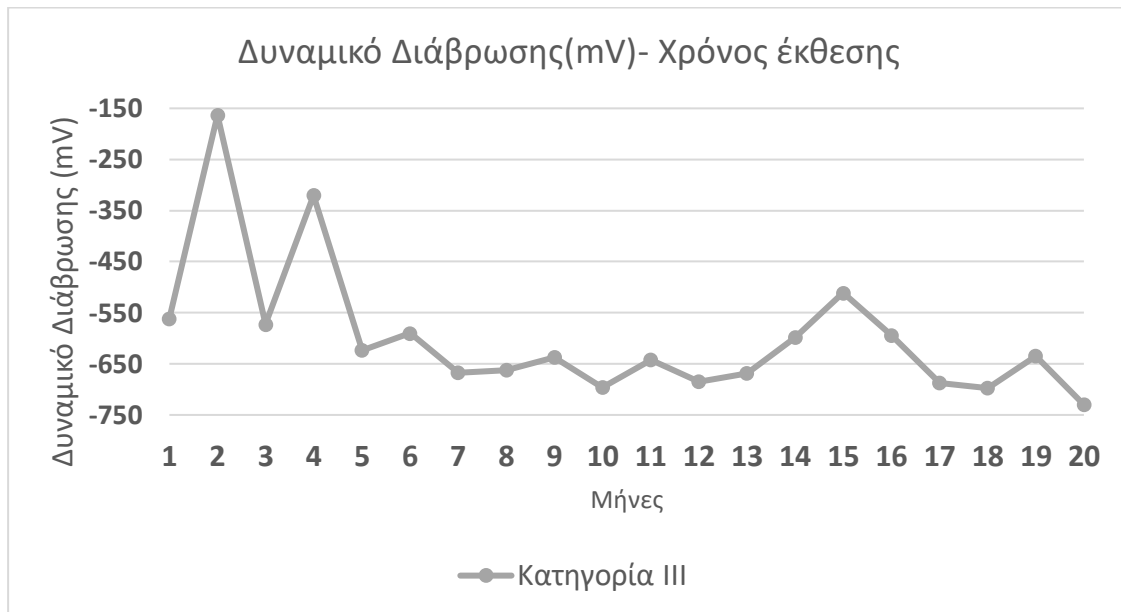
ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του δυναμικού διάβρωσης σε mV για την κατηγορία δοκιμών III (Δοκίμια Νο 13-18).

Πίνακας 28: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV (Κατηγορία III)

Χρόνος (Μήνες)	Δυναμικό Διάβρωσης (mV)
1	-561,458
2	-163,215
3	-572,718
4	-320,208
5	-623,389
6	-590,214
7	-667,199
8	-662,384
9	-637,054
10	-696,054
11	-641,953
12	-684,591
13	-668,210
14	-598,369
15	-511,422
16	-594,000
17	-687,057
18	-697,435
19	-634,505
20	-729,904

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται το Δυναμικό Διάβρωσης σε mV συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, για την κατηγορία δοκιμών III.



Διάγραμμα 13: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμίων III

Μερικό Συμπέρασμα Νο 3:

Όπως και στις προηγούμενες δύο (2) κατηγορίες δοκιμίων, από τον 1^ο κιάλας μήνα έκθεσης των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον, η κατάσταση της διάβρωσης ήταν ενεργή.

Όπως προκύπτει από τα ανωτέρω, η τρίτη κατηγορία δοκιμίων για τους 5 πρώτους μήνες της πειραματικής διαδικασίας βρέθηκε σε ένα μεταβαλλόμενο καθεστώς μεταξύ παθητικής και ενεργούς διάβρωσης, το οποίο μετά τον 5^ο μήνα έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον κατέληξε σε ένα καθεστώς ενεργούς διάβρωσης το οποίο συντηρήθηκε μέχρι το πέρας της πειραματικής διαδικασίας.

Συνοψίζοντας τα ανωτέρω συμπεράσματα, η εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης, και των τριών (3) κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμίων, παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα και σχηματικά στο ακόλουθο διάγραμμα.

Πίνακας 29: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV (Κατηγορίες I , II , III)

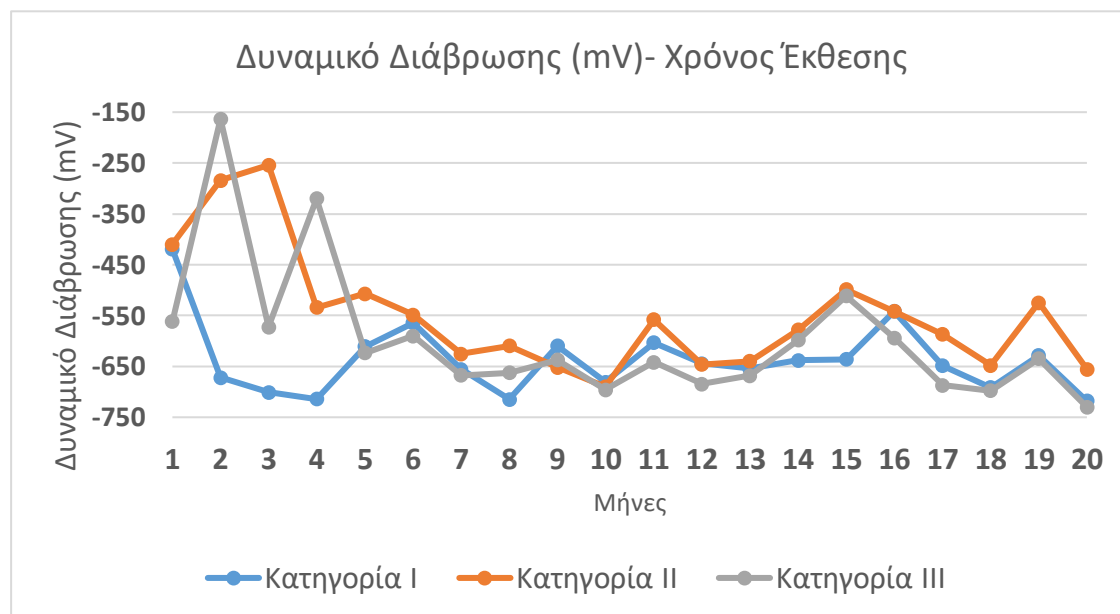
Χρόνος (Μήνες)	Δυναμικό Διάβρωσης (mV)		
	Κατηγορία I	Κατηγορία II	Κατηγορία III
1	-419,533	-409,710	-561,458
2	-671,821	-284,341	-163,215
3	-700,591	-254,024	-572,718
4	-714,338	-533,939	-320,208
5	-610,849	-506,798	-623,389



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

6	-563,964	-548,614	-590,214
7	-655,320	-625,144	-667,199
8	-714,418	-609,572	-662,384
9	-609,855	-651,839	-637,054
10	-680,421	-689,965	-696,054
11	-603,040	-557,712	-641,953
12	-644,376	-645,804	-684,591
13	-654,235	-640,030	-668,210
14	-638,075	-577,875	-598,369
15	-636,160	-498,493	-511,422
16	-541,683	-541,272	-594,000
17	-648,293	-586,668	-687,057
18	-691,390	-647,710	-697,435
19	-628,379	-524,566	-634,505
20	-718,116	-655,727	-729,904

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται το Δυναμικό Διάβρωσης σε mV συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, και για τις τρεις (3) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμών I, II και III.



Διάγραμμα 14: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών I, II και III



Γενικό Συμπέρασμα Μεταβολής Δυναμικού Διάβρωσης:

Με βάση το συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον, προκύπτει ότι από τον 1^ο κιόλας μήνα έκθεσης τα εξεταζόμενα δοκίμια και των τριών (3) κατηγοριών βρίσκονταν σε μια ενεργή κατάσταση διάβρωσης.

Επιπλέον, κατά την διάρκεια των πρώτων τεσσάρων (4) μηνών έκθεσης, τα δοκίμια της κατηγορίας II, και III, δηλαδή τα δοκίμια στα οποία είχαν προστεθεί νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα, εμφάνισαν μια υστέρηση στο να περιέλθουν σε ένα σταθερό καθεστώς ενεργούς διάβρωσης, αντίθετα με τα δοκίμια αναφοράς, που βρέθηκαν σε ένα σταθερά ενεργό καθεστώς διάβρωσης, από την αρχή έως το τέλος της έκθεσής τους σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Πιο συγκεκριμένα, με βάση το ανωτέρω διάγραμμα προκύπτει ότι από τον 5^ο μήνα έκθεσης, όλα τα δοκίμια εμφάνισαν μια πιο σταθερά διατηρούμενη κατάσταση ενεργούς διάβρωσης, με τιμές δυναμικού διάβρωσης να κυμαίνονται μεταξύ -650 mV έως -500 mV, το οποίο διατηρήθηκε έως το τέλος της περιόδου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Συγκρητικά και από τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμίων φαίνεται ότι η προσθήκη νανοϊνών άνθρακα προσδίδει μεγαλύτερη υστέρηση έναντι διάβρωσης, το οποίο κατ' επέκταση σημαίνει προστασία του οπλισμού για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

11.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (I_{corr})

Οι πειραματικές μετρήσεις του ρεύματος διάβρωσης μέσω της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης διενεργήθηκαν σε μηνιαία βάση ενώ, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αργύρου/ χλωριούχου αργύρου (Ag/ AgCl).

Το κύκλωμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από το υπό εξέταση μέταλλο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το διαβρωτικό περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν ίδια για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια, κατά συνέπεια η οποιαδήποτε μεταβολή στις τιμές των I_{corr} σχετίζεται αποκλειστικά με την διαφορετική σύσταση της κάθε κατηγορίας δοκιμίων. Επομένως η πειραματική διάταξη περιλάμβανε τα ακόλουθα:



- Τρία (3) δοχεία γεμάτα κατά τα 2/3 του ύψους του δοχείου με υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας 3,5 % NaCl κ.ο
- Σε κάθε δοχείο ήταν εμβαπτισμένα ανά κατηγορίες τα έξι (6) δοκίμια
- Ένα Ηλεκτρόδιο Αναφοράς Ag/AgCl
- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής
- Πρόγραμμα Software Power Suit

Κατά την διαδικασία των μετρήσεων, το ηλεκτρόδιο αναφοράς τοποθετείται στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3,5% NaCl) στο οποίο ήταν εμβαπτισμένα τα εξεταζόμενα δοκίμια και το ηλεκτρόδιο μέτρησης συνδέθηκε μέσω ηλεκτρικής επαφής με τον οπλισμό του τσιμεντοκονιάματος.

Οι μετρήσεις ελήφθησαν με την βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Power Suit για κάθε δοκίμιο και αποτυπώθηκαν σε διαγράμματα μεταβολής Ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Όλες οι επί μέρους μετρήσεις της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι της παρούσας εργασίας.

Μετά την επεξεργασία των επιμέρους μετρήσεων, ακολούθως παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} για όλες τις κατηγορίες δοκιμίων, ενώ στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται αθροιστικά η μεταβολή του ρεύματος διάβρωσης για κάθε κατηγορία δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

11.2.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ Ι

Στην κατηγορία δοκιμίων Ι ανήκουν τα δοκίμια αναφοράς χωρίς την προσθήκη κάποιου πρόσθετου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του ρεύματος διάβρωσης σε mA για την κατηγορία δοκιμίων Ι (Δοκίμια Νο 1-6).

Πίνακας 30: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε μA - Κατηγορία Ι

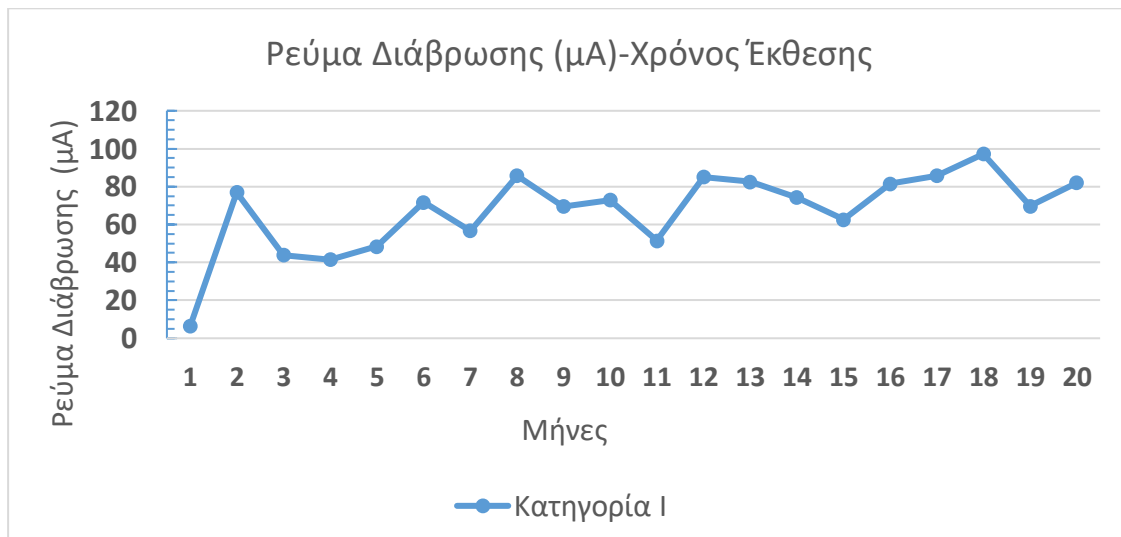
Χρόνος (Μήνες)	Ρεύμα Διάβρωσης (μA)
1	6,512
2	77,050
3	43,950
4	41,512



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

5	48,438
6	71,784
7	56,687
8	85,832
9	69,545
10	73,000
11	51,464
12	85,150
13	82,570
14	74,266
15	62,707
16	81,565
17	85,718
18	97,200
19	69,708
20	82,008

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος Διάβρωσης σε mA συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Διάγραμμα 15: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάβρωσης (μΑ)- Κατηγορία Δοκιμών I



Μερικό Συμπέρασμα Νο 1:

Από τις τιμές του παραπάνω διαγράμματος, προκύπτει ότι από τον 1^ο μήνα της έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον, η κατάσταση της διάβρωσης είναι ενεργή με σταθερά χαμηλό ρυθμό ο οποίος διατηρήθηκε καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

11.2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II

Στην κατηγορία δοκιμών II ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs) σε ποσοστό 0,1 % κατά βάρος τσιμέντου.

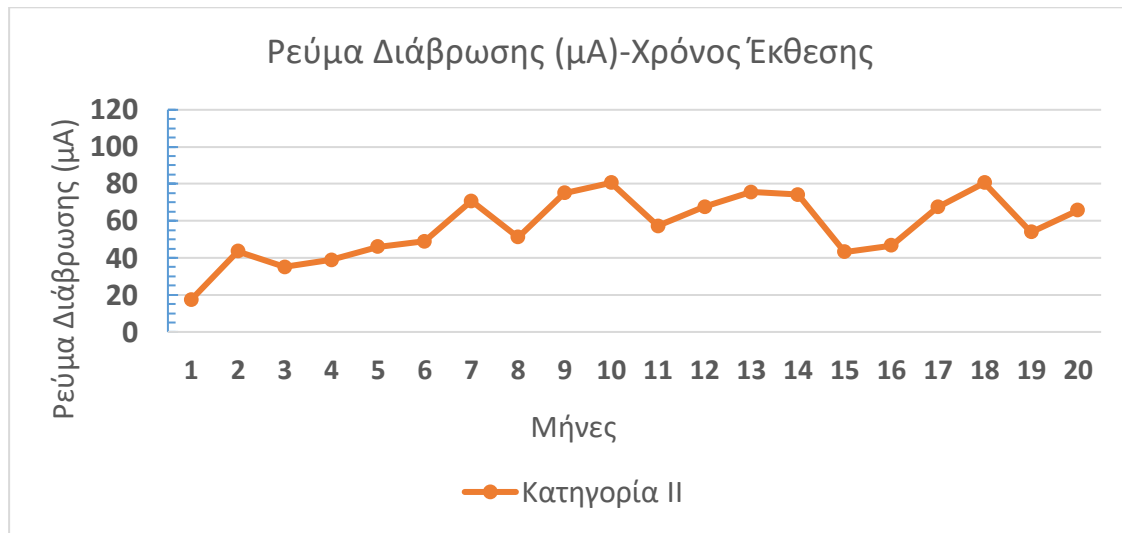
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του ρεύματος διάβρωσης σε mA για την κατηγορία δοκιμών II (Δοκίμια Νο 7-12).

Πίνακας 31: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε mA- Κατηγορία II

Χρόνος (Μήνες)	Ρεύμα Διάβρωσης (mA)
1	17,425
2	43,488
3	35,000
4	38,910
5	45,922
6	49,000
7	70,692
8	51,094
9	75,078
10	80,552
11	57,212
12	67,600
13	75,596
14	74,192
15	43,174
16	46,645
17	67,474
18	80,490
19	53,872
20	65,633



Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος Διάβρωσης σε mA συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Διάγραμμα 16: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάβρωσης (μΑ)- Κατηγορία Δοκιμών II

Μερικό Συμπέρασμα Νο 2:

Από τις τιμές του παραπάνω διαγράμματος, προκύπτει από τον 1^ο μήνα της έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον, η κατάσταση της διάβρωσης είναι ενεργή με σταθερά χαμηλό ρυθμό διάβρωσης, ο οποίος διατηρήθηκε καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

11.2.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III

Στην κατηγορία δοκιμών III ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοϊνές Άνθρακα (CNFs) σε ποσοστό 0,1% κατά βάρος τσιμέντου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του ρεύματος διάβρωσης σε mA για την κατηγορία δοκιμών III (Δοκίμια Νο 13-18).

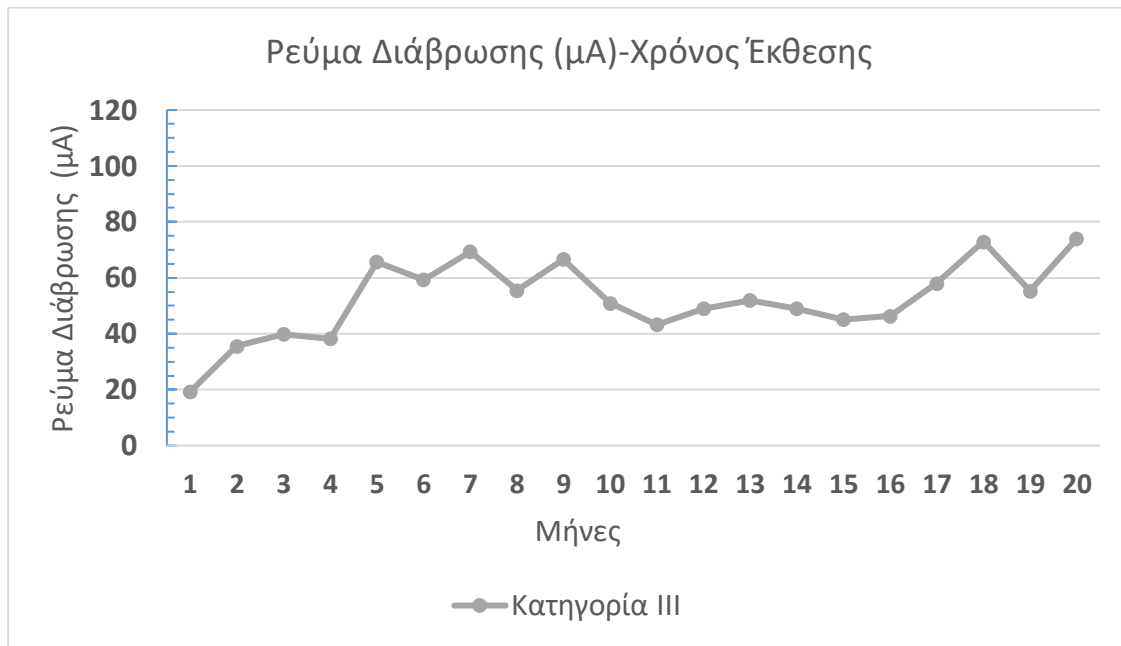


ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Πίνακας 32: Μέσοι Όροι Μέτρησης του Ρεύματος Διάβρωσης σε μA - Κατηγορία III

Χρόνος (Μήνες)	Ρεύμα Διάβρωσης (μA)
1	19,330
2	35,600
3	39,800
4	38,292
5	65,686
6	59,300
7	69,420
8	55,476
9	66,657
10	51,000
11	43,282
12	49,000
13	52,000
14	49,000
15	45,158
16	46,308
17	58,000
18	72,942
19	55,320
20	73,944

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ρεύματος Διάβρωσης σε μA συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Διάγραμμα 17: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάβρωσης σε μΑ- Κατηγορία Δοκιμών III

Μερικό Συμπέρασμα Νο 3:

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα και το αντίστοιχο διάγραμμα, προκύπτει από τον 1^ο μήνα έκθεσης των δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον, η κατάσταση του οπλισμού βρέθηκε σε καθεστώς ενεργούς διάβρωσης με σταθερά χαμηλό ρυθμό, ο οποίος διατηρήθηκε μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας.

Με βάση τα παραπάνω, η εξέλιξη του ρεύματος διάβρωσης (μΑ) χρονικά και για τις τρεις εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμών, παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 33: Μέσοι Όροι του Ρεύματος Διάβρωσης σε μΑ- Κατηγορίες I, II, III

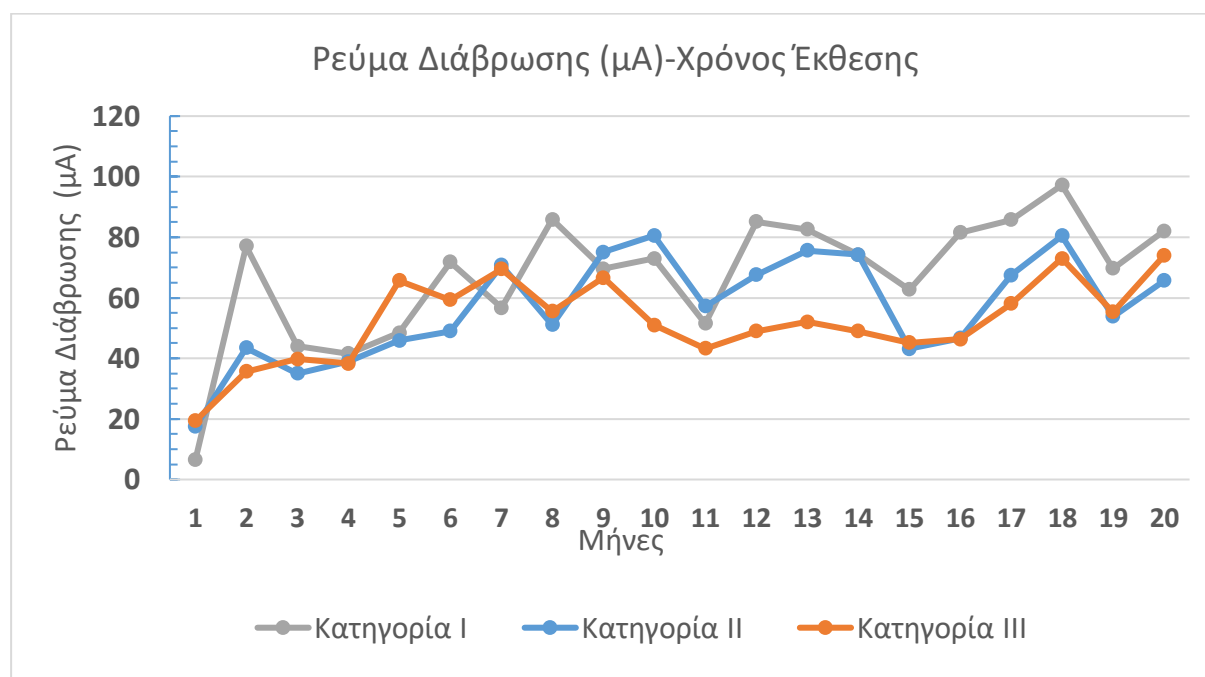
Χρόνος (Μήνες)	Ρεύμα Διάβρωσης (μΑ)		
	Κατηγορία I	Κατηγορία II	Κατηγορία III
1	6,512	17,425	19,330
2	77,050	43,488	35,600
3	43,950	35,000	39,800
4	41,512	38,910	38,292
5	48,438	45,922	65,686
6	71,784	49,000	59,300
7	56,687	70,692	69,420
8	85,832	51,094	55,476



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

9	69,545	75,078	66,657
10	73,000	80,552	51,000
11	51,464	57,212	43,282
12	85,150	67,600	49,000
13	82,570	75,596	52,000
14	74,266	74,192	49,000
15	62,707	43,174	45,158
16	81,565	46,645	46,308
17	85,718	67,474	58,000
18	97,200	80,490	72,942
19	69,708	53,872	55,320
20	82,008	65,633	73,944

Επιπλέον, συγκεντρωτικά η μεταβολή του ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και για τις τρεις (3) κατηγορίες εξεταζόμενων δοκιμίων παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 18: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάβρωσης (μΑ) -Κατηγορία Δοκιμίων I, II,III



Γενικό Συμπέρασμα:

Με βάση το συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμίων σε εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον, προκύπτει ότι ο ρυθμός διάβρωσης σε όλες τις κατηγορίες δοκιμίων ήταν σταθερά χαμηλός από την αρχή και καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Επιπλέον οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης για τα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα εμφανίστηκαν χαμηλότερες συγκριτικά με τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης των άλλων δύο (2) κατηγοριών δοκιμίων, και δη αξιοσημείωτα μικρότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των δοκιμίων με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα.

Βάσει αυτής της παρατήρησης, προκύπτει ότι τα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση διάβρωσης έναντι των άλλων δύο (2) κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμίων.

11.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Μετά την επεξεργασία των επιμέρους μετρήσεων ρεύματος διάβρωσης I_{corr} για όλες τις κατηγορίες δοκιμίων, ακολούθησε ο υπολογισμός της ηλεκτροχημικής (θεωρητικής) απώλειας μάζας βάσει του νόμου του Faraday, και πιο συγκεκριμένα εφαρμόστηκε η ακόλουθη σχέση:

$$I_{corr} * t * M_{Fe} / n_e * F, \text{ όπου } M_{Fe} = 0,056 \text{ mg } n_e = 2 \text{ και } F = 96500.$$

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζεται η απώλεια μάζας αθροιστικά ανά μήνα για κάθε κατηγορία δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι επιμέρους υπολογισμοί της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα II της παρούσας εργασίας.

11.3.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I

Στην κατηγορία δοκιμίων I ανήκουν τα δοκίμια αναφοράς χωρίς την προσθήκη κάποιου πρόσθετου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αθροιστικά η απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον για την κατηγορία δοκιμίων I (Δοκίμια No 1-6).



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Πίνακας 34: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία Ι

Χρόνος (Μήνες)	Συνολική απώλεια μάζας (mg)
0	0,00
1	2,45
2	33,87
3	79,37
4	111,51
5	145,33
6	190,54
7	238,85
8	292,45
9	350,87
10	404,48
11	451,28
12	502,65
13	565,72
14	624,70
15	676,21
16	730,46
17	793,36
18	862,15
19	924,91
20	981,97

11.3.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΙΙ

Στην κατηγορία δοκιμών ΙΙ ανήκουν τα δοκίμια που έχουν προστεθεί Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs) σε ποσοστό 0,1 % κατά βάρος τσιμέντου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αθροιστικά η απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον για την κατηγορία ΙΙ (Δοκίμια Νο 7-12)



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Πίνακας 35: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία II

Χρόνος (Μήνες)	Συνολική απώλεια μάζας (mg)
0	0,00
1	6,55
2	29,46
3	58,97
4	86,77
5	118,67
6	154,36
7	199,37
8	245,17
9	292,61
10	351,14
11	402,94
12	449,88
13	503,72
14	560,05
15	604,18
16	637,96
17	680,87
18	736,51
19	787,04
20	831,98

11.3.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III

Στην κατηγορία δοκιμών III ανήκουν τα δοκίμια που έχουν προστεθεί Νανοϊνες Άνθρακα (CNFs) σε ποσοστό 0,1% κατά βάρος τσιμέντου.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται αθροιστικά η απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης των εξεταζόμενων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον για την κατηγορία III (Δοκίμια Νο 13-18).

Πίνακας 36: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) - Κατηγορία III

Χρόνος (Μήνες)	Συνολική απώλεια μάζας (mg)
0	0,00
1	7,27
2	27,92
3	56,28
4	85,64
5	124,74
6	171,74
7	220,15
8	267,11
9	313,04
10	357,28
11	392,74
12	427,44
13	465,42
14	503,40
15	538,81
16	573,20
17	612,43
18	661,67
19	709,90
20	758,51



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

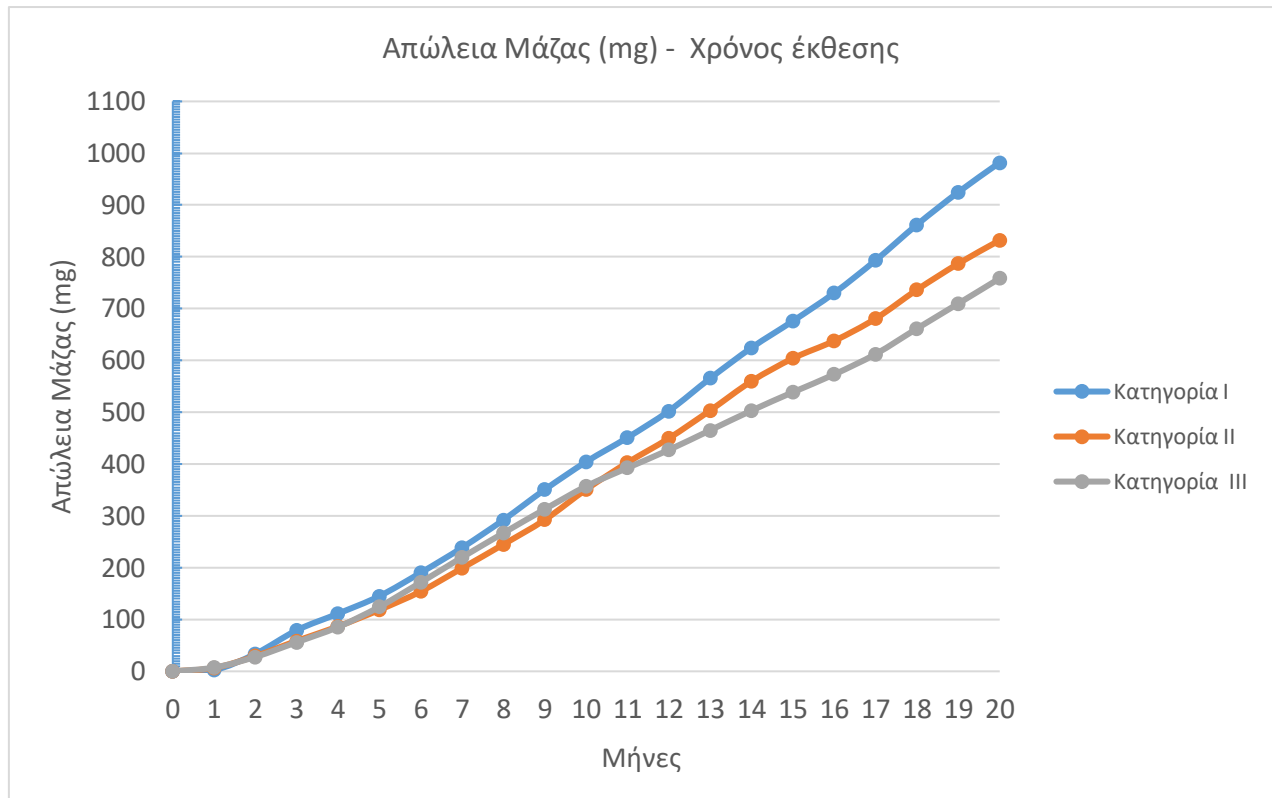
Συνοψίζοντας τα ανωτέρω η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών παρουσιάζεται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 37: Συνολική απώλεια μάζας ανά μήνα έκθεσης (mg) – Κατηγορίες I, II, III

Χρόνος (Μήνες)	Συνολική απώλεια μάζας (mg)		
	Κατηγορία I	Κατηγορία II	Κατηγορία III
0	0,00	0,00	0,00
1	2,45	6,55	7,27
2	33,87	29,46	27,92
3	79,37	58,97	56,28
4	111,51	86,77	85,64
5	145,33	118,67	124,74
6	190,54	154,36	171,74
7	238,85	199,37	220,15
8	292,45	245,17	267,11
9	350,87	292,61	313,04
10	404,48	351,14	357,28
11	451,28	402,94	392,74
12	502,65	449,88	427,44
13	565,72	503,72	465,42
14	624,70	560,05	503,40
15	676,21	604,18	538,81
16	730,46	637,96	573,20
17	793,36	680,87	612,43
18	862,15	736,51	661,67
19	924,91	787,04	709,90
20	981,97	831,98	758,51



Ως εκ τούτου, το συγκεντρωτικό διάγραμμα της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας και των τριών (3) κατηγοριών δοκιμών, παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 19: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg)- Κατηγορία Δοκιμών I-II-III

Βάσει των ανωτέρω αποτελεσμάτων, ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει την συνολική απώλεια μάζας (mg) για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών βάσει του συνολικού χρόνου έκθεσης των δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Πίνακας 38: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III

Κατηγορία Δοκιμών	Ηλεκτροχημική Απώλεια μάζας (mg)
Κατηγορία I	981,97
Κατηγορία II	831,98
Κατηγορία III	758,51



Γενικό Συμπέρασμα

Από τον υπολογισμό της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας για τις εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμών προκύπτει ότι η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας αυξάνεται και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών όσο αυξάνεται το χρονικό διάστημα έκθεσής τους σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Επιπλέον, από τα ανωτέρω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα δοκίμια με την προσθήκη ναοϊνών άνθρακα (Κατηγορία III) εμφάνισαν σημαντικά μικρότερη απώλεια μάζας σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς και τα δοκίμια στα οποία είχαν προστεθεί ναοσωλήνες άνθρακα (Κατηγορία II) .

Συγκεκριμένα, η απώλεια μάζας του οπλισμού στα δοκίμια που είχαν προστεθεί ναοϊνες άνθρακα, είναι κατά 23% μικρότερη συγκριτικά με τα δοκίμια αναφοράς και κατά 10% μικρότερη συγκριτικά με τα δοκίμια που έχουν προστεθεί ναοσωλήνες άνθρακα.

11.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIT)

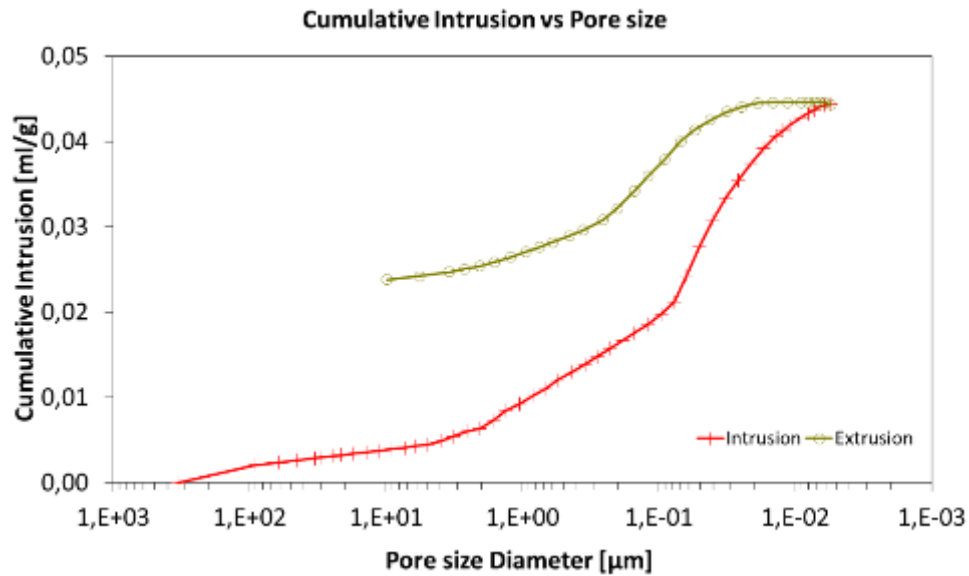
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις της ποροσιμετρίας Υδραργύρου είναι το ποροσίμετρο Micromeritics® AutoPore IV 9500.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων προέκυψαν με την βοήθεια του λογισμικού του οργάνου αναλογικά με τις ιδιότητες του δείγματος και τις παραμέτρους ανάλυσης. Στο παραγόμενο φύλλο excel, των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες του πειράματος, οι ιδιότητες των πενετομέτρων που χρησιμοποιήθηκαν, και οι σημαντικές τιμές που χαρακτηρίζουν το δείγμα , δηλαδή οι τιμές της μέσης διαμέτρου των πόρων (median pore diameter), της φαινόμενης πυκνότητας (apparent density), της συνολικής πυκνότητας (bulk density), του πορώδους και του συνολικού όγκου του Υδραργύρου (Hg) που εισχωρεί στους πόρους.

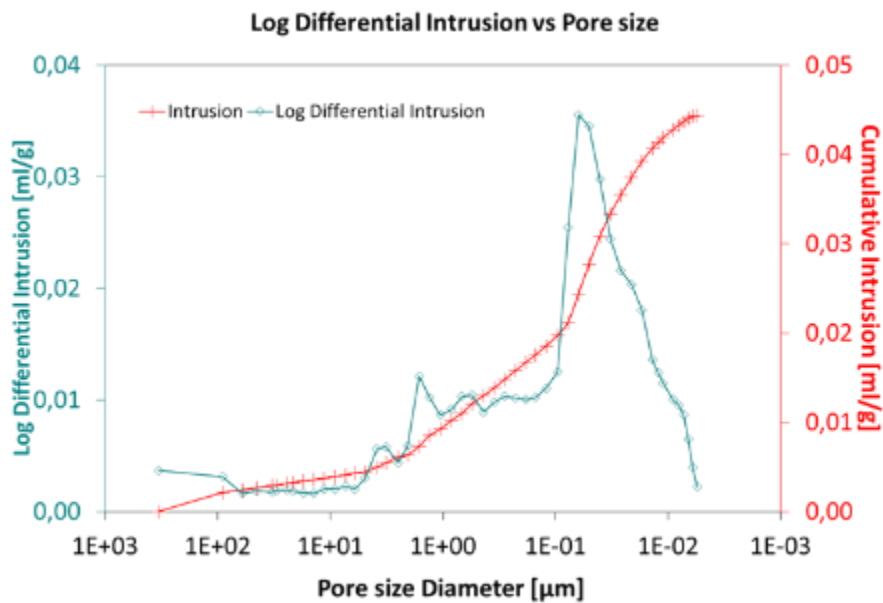
Τα σχετικά διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται ακολούθως, ενώ αναλυτικά τα μετρούμενα μεγέθη κατά την εφαρμογή της μεθόδου της Ποροσιμετρίας παρατίθενται στο Παράρτημα III.



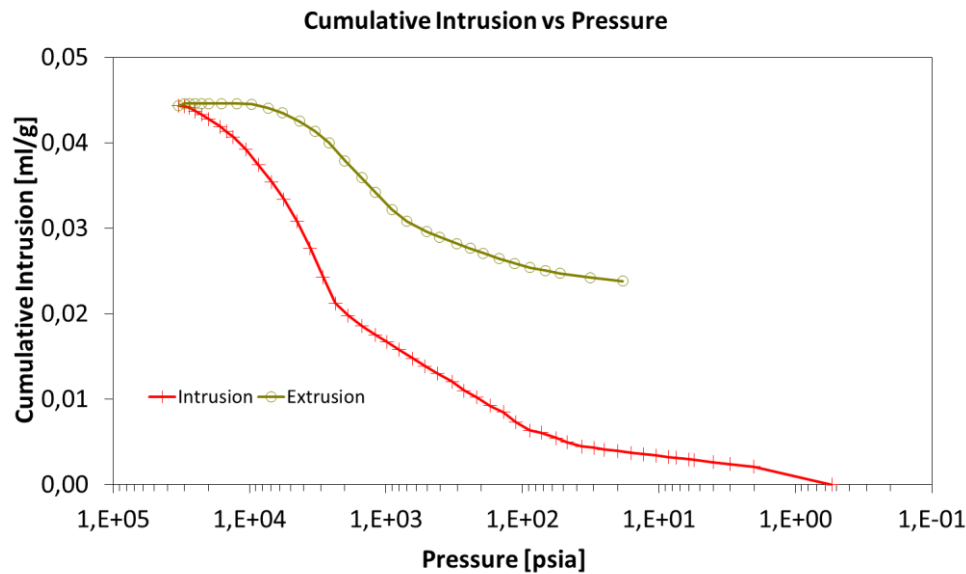
11.4.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ Ι



Διάγραμμα 20 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 21 : Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 22 : Διείσδυση- Απομάκρυνση

Μερικό Συμπέρασμα Νο 1

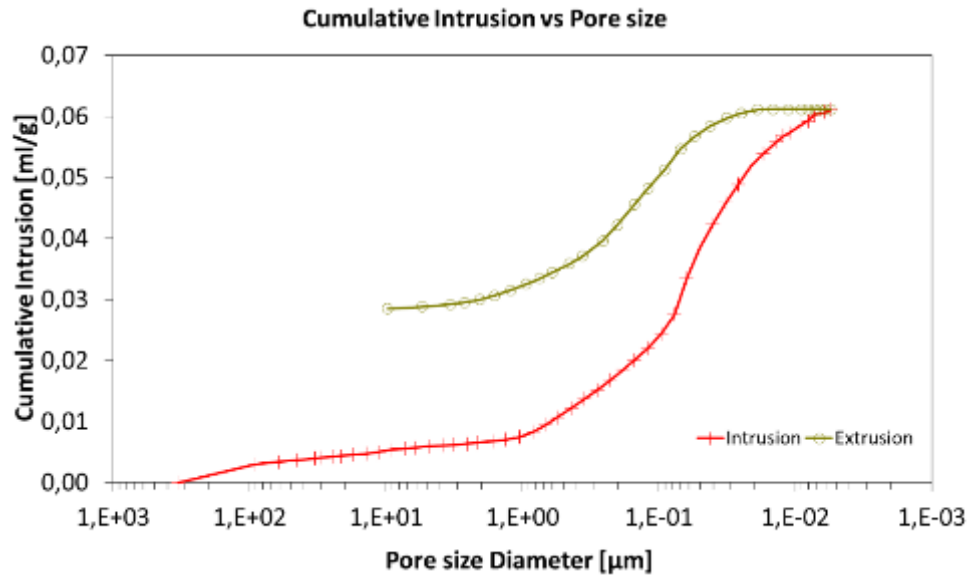
Με βάση τα ανωτέρω διαγράμματα Νο 20 και Νο 21 παρουσιάζονται οι καμπύλες διείσδυσης υδραργύρου σε σχέση με το μέγεθος των πόρων του δείγματος.

Από τα ανωτέρω διαγράμματα παρατηρείται μια φάση υστέρησης ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου, η οποία προκαλείται από την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.

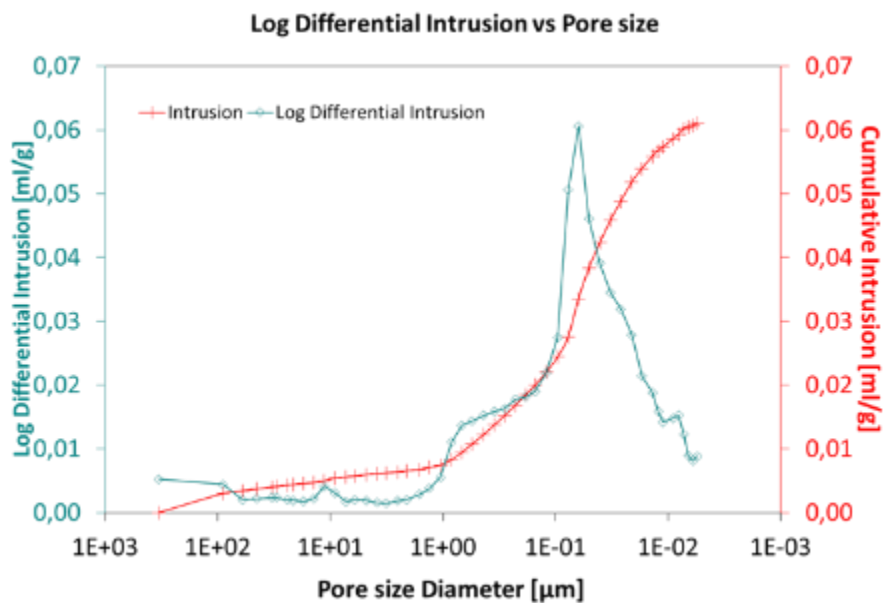
Στην συνέχεια, με βάση το διάγραμμα Νο 22, προκύπτει ότι η συνολική διείσδυση του υδραργύρου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ασκούμενη πίεση. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι καμπύλες διείσδυσης και εξαγωγής φθίνουν με ανάλογο τρόπο εμφανίζοντας ωστόσο μια φάση υστέρησης που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.



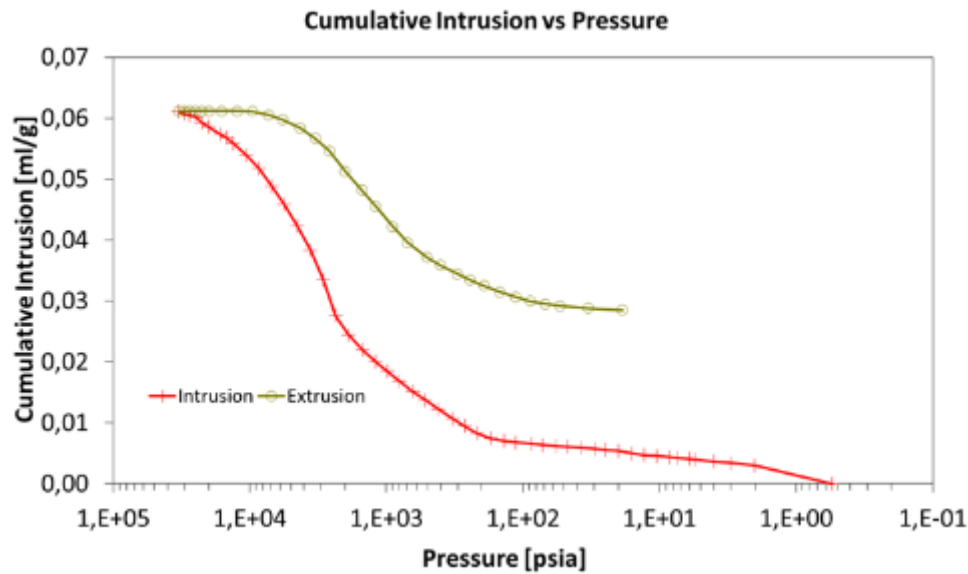
11.4.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II



Διάγραμμα 23 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 24 : Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 25 : Διείσδυση- Απομάκρυνση

Μερικό Συμπέρασμα Νο 2

Με βάση τα ανωτέρω διαγράμματα Νο 23 και Νο 24 παρουσιάζονται οι καμπύλες διείσδυσης υδραργύρου σε σχέση με το μέγεθος των πόρων του δείγματος.

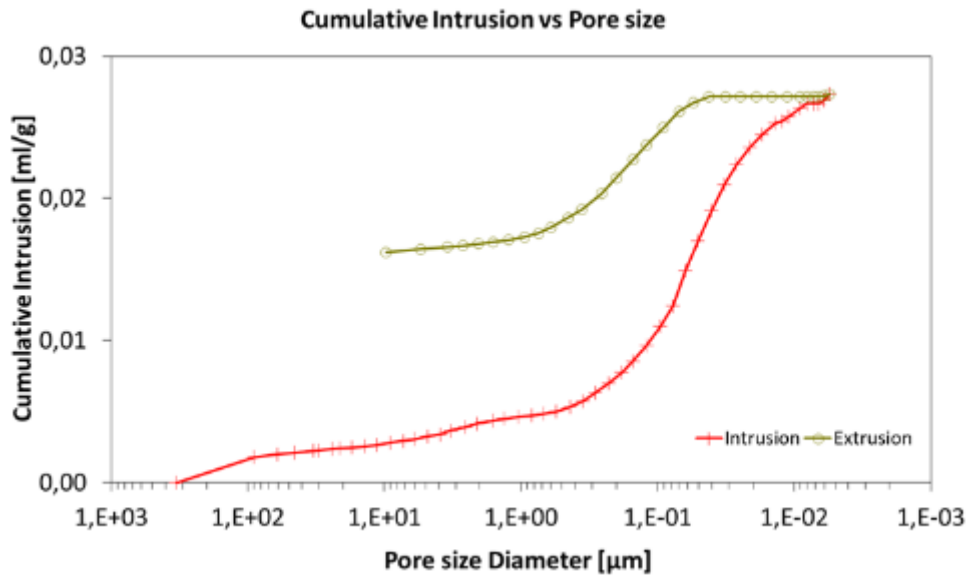
Όπως και στην περίπτωση των δοκιμών αναφοράς, παρατηρείται μια φάση υστέρησης ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.

Στην συνέχεια, με βάση το διάγραμμα Νο 25, όπως και στα δοκίμια αναφοράς, η συνολική διείσδυση του υδραργύρου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ασκούμενη πίεση. Επίσης, οι καμπύλες διείσδυσης και εξαγωγής φθίνουν με ανάλογο τρόπο εμφανίζοντας ωστόσο μια φάση υστέρησης που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.

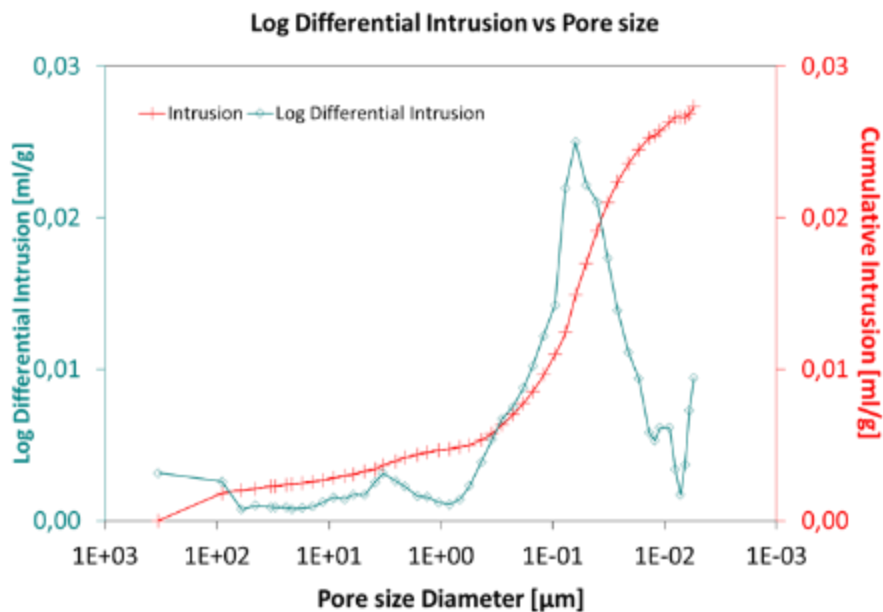
Συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα των δειγμάτων από τα δοκίμια αναφοράς, προκύπτει ότι για την ίδια ασκούμενη πίεση, η συνολική διείσδυση υδραργύρου, είναι μεγαλύτερη στα δοκίμια με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα, το οποίο καταδεικνύει αυτόματα ένα δίκτυο με μικρότερο μέγεθος πόρων.



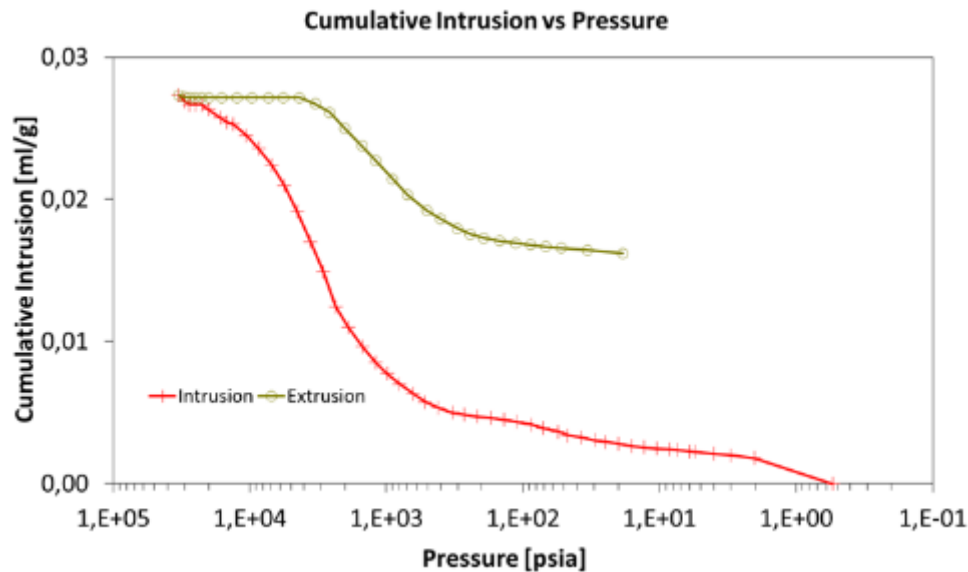
11.4.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III



Διάγραμμα 26 : Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 27 : Λογαριθμική Διείσδυση- Μέγεθος Πόρων



Διάγραμμα 28 : Διείσδυση- Απομάκρυνση

Μερικό Συμπέρασμα Νο 3

Στα ανωτέρω διαγράμματα Νο 26 και Νο 27 παρουσιάζονται οι καμπύλες διείσδυσης υδραργύρου σε σχέση με το μέγεθος των πόρων του δείγματος, από τις οποίες παρατηρείται μια φάση υστέρησης ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος, το οποίο επιβεβαιώνεται και στις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών.

Επιπλέον, συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαγράμματα των δοκιμών αναφοράς, και των δοκιμών με νανοσωλήνες άνθρακα προκύπτει ότι στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα η συνολική διείσδυση υδραργύρου είναι σημαντικά μικρότερη για το ίδιο μέγεθος πόρων των εξεταζόμενων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, για το ίδιο μέγεθος πόρων, η συνολική διείσδυση υδραργύρου στα εξεταζόμενα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα είναι διπλάσια από ότι παρατηρείται στα εξεταζόμενα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα.

Στην συνέχεια, με βάση το διάγραμμα Νο 28, όπως και στα δοκίμια και των δύο (2) προηγούμενων κατηγοριών, η συνολική διείσδυση του υδραργύρου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ασκούμενη πίεση. Επίσης, οι καμπύλες διείσδυσης και εξαγωγής φθίνουν με ανάλογο τρόπο εμφανίζοντας μια φάση υστέρησης που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.

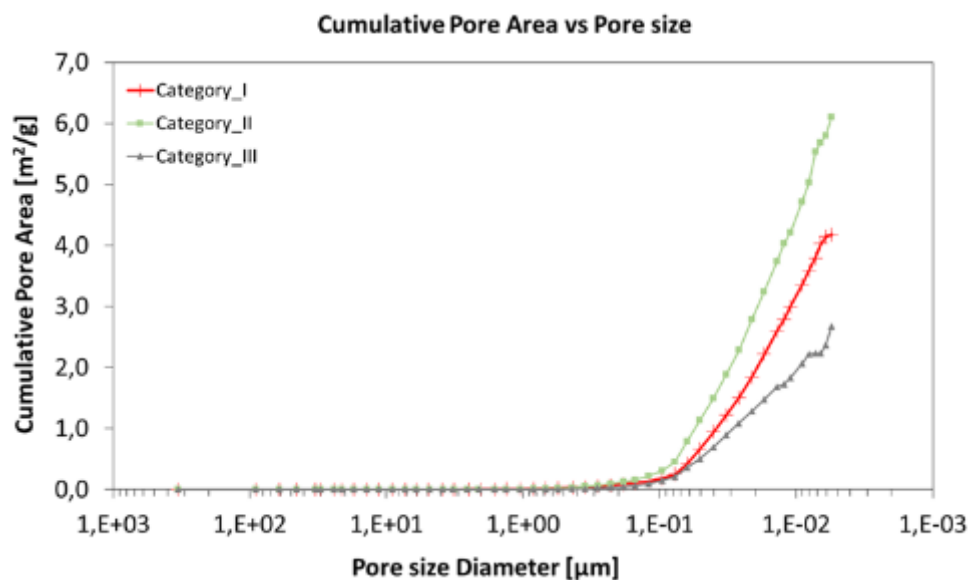


Η φάση υστέρησης που παρατηρείται ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου, είναι σημαντικά μικρότερη στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα, σε σχέση με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμίων.

Συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαγράμματα των δοκιμίων αναφοράς και των νανοσωλήνων άνθρακα προκύπτει ότι για την ίδια ασκούμενη πίεση, η συνολική διείσδυση υδραργύρου, είναι σημαντικά μικρότερη στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα, το οποίο καταδεικνύει αυτόματα ένα δίκτυο με μικρότερο μέγεθος πόρων.

Συγκεκριμένα, εφαρμόζοντας την ίδια ασκούμενη πίεση, η συνολική διείσδυση υδραργύρου στα εξεταζόμενα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα είναι διπλάσια από ότι παρατηρείται στα εξεταζόμενα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα.

Επιπλέον, η σχέση της συνολικής επιφάνειας των πόρων και του μεγέθους των πόρων και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμίων παρουσιάζεται στο παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα (Διάγραμμα Νο 29)



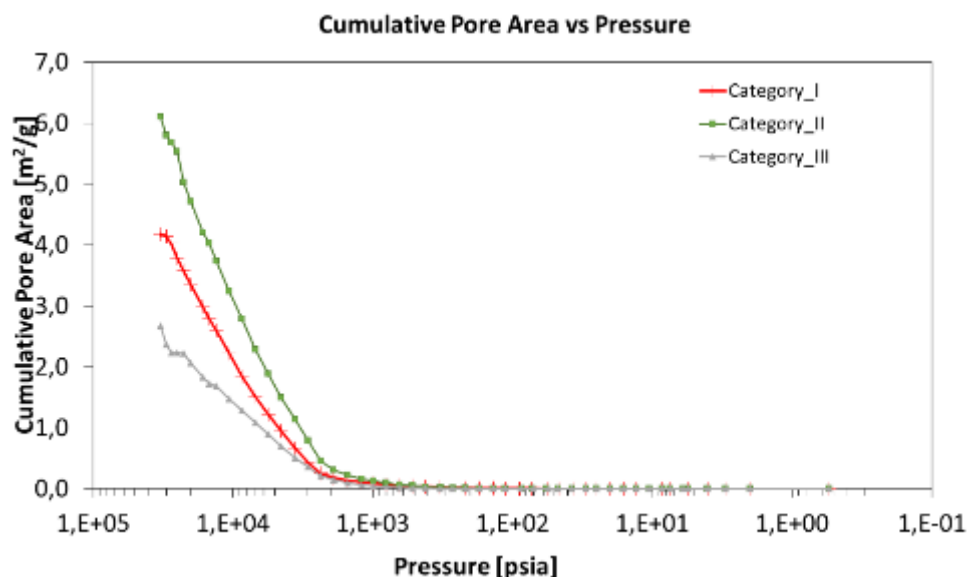
Διάγραμμα 29 : Επιφάνεια των πόρων- Μέγεθος πόρων



Μερικό Συμπέρασμα Νο 4:

Από το ανωτέρω συγκεντρωτικό διάγραμμα προκύπτει ότι για το ίδιο μέγεθος πόρων, τα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα εμφανίζουν μικρότερο συνολικό εμβαδόν πόρων σε σχέση με τα δοκίμια νανοσωλήνων άνθρακα και τα δοκίμια αναφοράς.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σχέση ανάμεσα στην συνολική επιφάνεια των πόρων και την ασκούμενη πίεση στα εξεταζόμενα δοκίμια.



Διάγραμμα 30 : Εμβαδόν πόρων – Εξωτερική πίεση

Μερικό Συμπέρασμα Νο 5:

Από το παραπάνω διάγραμμα Νο 30 προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το συνολικό εμβαδόν πόρων και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών, τόσο μεγαλύτερη εξωτερική πίεση απαιτείται.

Επιπλέον των ανωτέρω, ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας παρουσιάζει τις τιμές των πιο χαρακτηριστικών μετρούμενων μεγεθών μέσω της Ποροσιμετρίας Υδραργύρου.



Πίνακας 39: Χαρακτηριστικές τιμές των εξεταζόμενων μεγεθών μέσω της Πορομετρίας

Εξεταζόμενες παράμετροι	Κατηγορία Δοκιμών		
	Κατηγορία I	Κατηγορία II	Κατηγορία III
Συνολικός όγκος διείσδυσης (ml/g)	0,0611	0,0443	0,0273
Συνολικό εμβαδόν πόρων (m ² /g)	6,104	4,178	2,676
Συνολική Πυκνότητα σε 0.54 psia (g/mL)	2,1232	2,2462	2,3482
Φαινόμενη πυκνότητα (g/mL)	2,4397	2,4946	2,5092
Πορώδες (%)	12,9727	9,9562	6,4165
Χρησιμοποιούμενος όγκος αέρα (%)	47	52	25

Μερικό Συμπέρασμα Νο 6:

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα, προκύπτει ότι τα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές σε κάθε εξεταζόμενο μέγεθος.

Συγκεκριμένα, ο συνολικός όγκος διείσδυσης υδραργύρου στα δοκίμια με τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν διπλάσιος συγκριτικά με τον αντίστοιχο όγκο διείσδυσης στα δοκίμια νανοϊνών άνθρακα, και κατά 60% μικρότερος σε σχέση με αυτόν που εμφανίζεται στα δοκίμια αναφοράς.

Παρόμοια αναλογία παρατηρείται και στο συνολικό εμβαδόν πόρων ανάμεσα στις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών.

Επίσης, η συνολική και φαινόμενη πυκνότητα στα δοκίμια των νανοϊνών άνθρακα, είναι οριακά μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες δοκιμών.

Επιπλέον, το ποσοστό του χρησιμοποιούμενου όγκου αέρα για τα δοκίμια με νανοϊνες είναι κατά 40% μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό που χρησιμοποιήθηκε στα δοκίμια των νανοσωλήνων, και κατά 50% μικρότερο από το αντίστοιχο για τα δοκίμια αναφοράς,

Τα ποσοστά αυτά επιβεβαιώνονται από τα αντίστοιχα ποσοστά που προέκυψαν για το πορώδες των τριών (3) κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμών.



Τελικά, όπως προκύπτει από τις ανωτέρω τιμές φαίνεται ότι η προσθήκη νανοϊνών άνθρακα προκαλεί πολύ σημαντική μείωση του πορώδους των εξεταζόμενων δοκιμίων, το οποίο κατ' επέκταση αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα επέκτασης των ρωγμών και ενισχυτικό παράγοντα της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Με βάση τα ανωτέρω συμπεράσματα προκύπτει το ακόλουθο συγκεντρωτικό συμπέρασμα.

Γενικό Συμπέρασμα :

Από τα ανωτέρω μερικά συμπεράσματα των μετρήσεων της ποροσιμετρίας εξάγονται τα παρακάτω γενικευμένα συμπεράσματα:

- Παρατηρείται μια φάση υστέρησης ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου η οποία σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος, το οποίο επιβεβαιώνεται και στις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμίων. Επιπλέον, η φάση υστέρησης που παρατηρείται στα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα, είναι μικρότερη σε σχέση με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμίων.
- Σε όλες τις κατηγορίες δοκιμίων προκύπτει ότι η συνολική διείσδυση του υδραργύρου είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η ασκούμενη πίεση. Επιπλέον οι καμπύλες διείσδυσης και εξαγωγής φθίνουν αναλογικά εμφανίζοντας ωστόσο μια φάση υστέρησης που σχετίζεται με την παγίδευση του υδραργύρου μέσα στο πορώδες του εξεταζόμενου δείγματος.
- Στα δοκίμια με τις νανοϊνες άνθρακα η συνολική διείσδυση υδραργύρου για το ίδιο μέγεθος πόρων είναι σημαντικά μικρότερη απ' ότι στις άλλες (2) κατηγορίες εξεταζόμενων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, για το ίδιο μέγεθος πόρων, η συνολική διείσδυση υδραργύρου στα εξεταζόμενα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα είναι διπλάσια από ότι σε σχέση με τα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα.
- Για την ίδια ασκούμενη πίεση, η συνολική διείσδυση υδραργύρου στα εξεταζόμενα δείγματα νανοσωλήνων άνθρακα είναι διπλάσια από ότι παρατηρείται στα εξεταζόμενα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα.
- Όσο μεγαλύτερο είναι το συνολικό εμβαδόν πόρων και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμίων, τόσο μεγαλύτερη εξωτερική πίεση απαιτείται.



- Ο συνολικός όγκος διείδυσης υδραργύρου στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν διπλάσιος συγκριτικά με τον αντίστοιχο όγκο διείδυσης στα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα, και κατά 60% μικρότερος σε σχέση με αυτόν που εντοπίζεται στα δοκίμια αναφοράς. Η συγκεκριμένη αναλογία επιβεβαιώνεται και στο συνολικό εμβαδόν πόρων ανάμεσα στις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών.
- Η συνολική και φαινόμενη πυκνότητα στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα, είναι οριακά μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες δοκιμών.
- Το ποσοστό του χρησιμοποιούμενου όγκου αέρα για τα δοκίμια με νανοϊνες είναι κατά 40% μικρότερο από το αντίστοιχο ποσοστό που χρησιμοποιήθηκε στα δοκίμια με τους νανοσωλήνες, και κατά 50% μικρότερο από το αντίστοιχο στα δοκίμια αναφοράς, Τα ποσοστά αυτά επιβεβαιώνονται από τα αντίστοιχα ποσοστά που προέκυψαν για το πορώδες των τριών (3) κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμών.
- Τελικά, όπως προκύπτει από τα ανωτέρω φαίνεται ότι η προσθήκη νανοϊνών άνθρακα προκαλεί πολύ σημαντική μείωση του πορώδους του εξεταζόμενου δείγματος, το οποίο κατ' επέκταση αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα επέκτασης των ρωγμών και ενισχυτικό παράγοντα της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων.

11.5. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Οι μετρήσεις μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δεν απαιτούν μεγάλη προετοιμασία, όμως προκειμένου τα αποτελέσματα των μετρήσεων να είναι αξιόπιστα, θα πρέπει τα εξεταζόμενα δείγματα να είναι επιμελώς καθαρά και να είναι τεμαχισμένα στο κατάλληλο μέγεθος ώστε να μπορούν να τοποθετηθούν στο μικροσκόπιο.

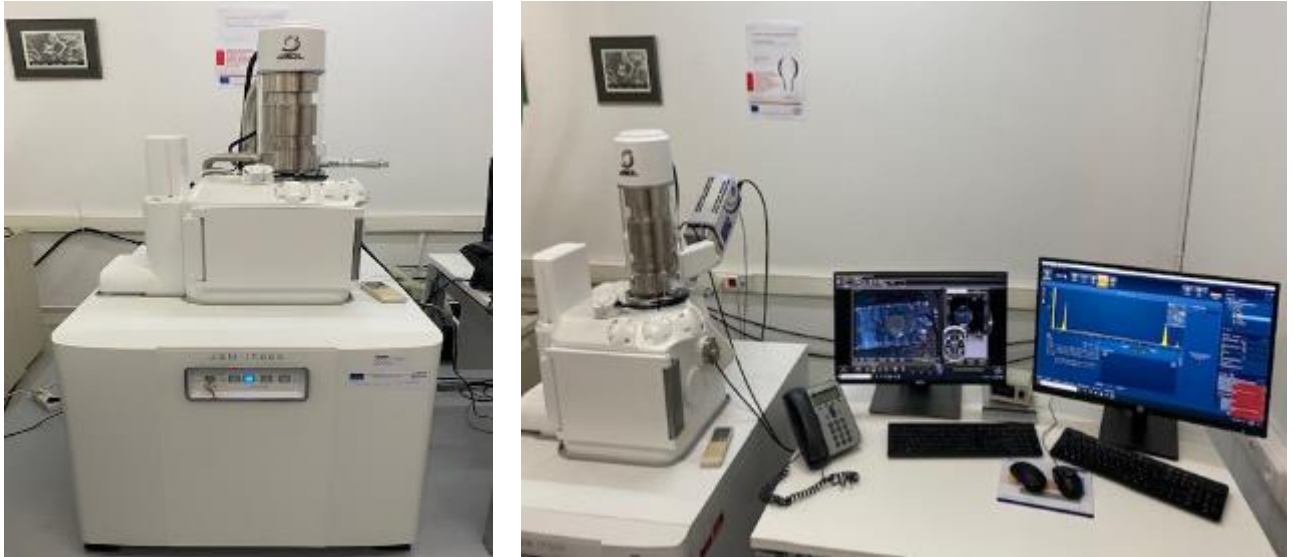
Στις περισσότερες περιπτώσεις μετρήσεων, επειδή κατά την διάρκεια της μέτρησης η επιφάνεια φορτίζεται, συχνά παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, το οποίο αλλάζει την εκπομπή των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Η συγκεκριμένη αδυναμία της μεθόδου αντιμετωπίζεται συνήθως με την επικάλυψη αγωγίμων στρωμάτων στην εξεταζόμενη επιφάνεια λευκόχρυσου, χρυσού ή γραφίτη.

Στις πειραματικές μετρήσεις που εκτελέστηκαν τα δείγματα που ελήφθησαν από τις τρεις (3) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμών, ήταν μεγέθους 1cm^3 και κάθε ένα από αυτά, επιχρυσώθηκε πριν την έναρξη των μετρήσεων.



Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις είναι τύπου JSM-IT500/JEOL όπως φαίνεται στις παρακάτω σχετικές φωτογραφίες (Εικόνα 51).

Κατά την προετοιμασία χρησιμοποιήθηκε επίσης και Agar SEM Sputter Coater.



Εικόνα 51: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM

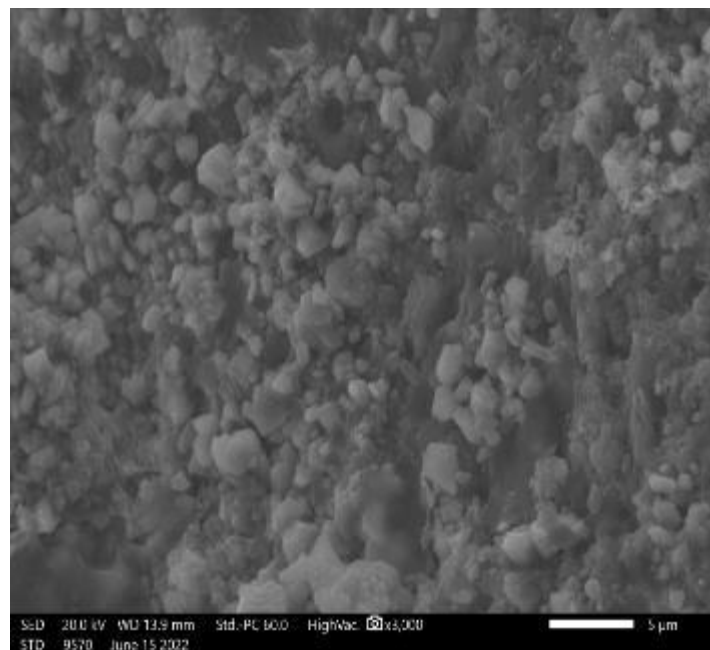
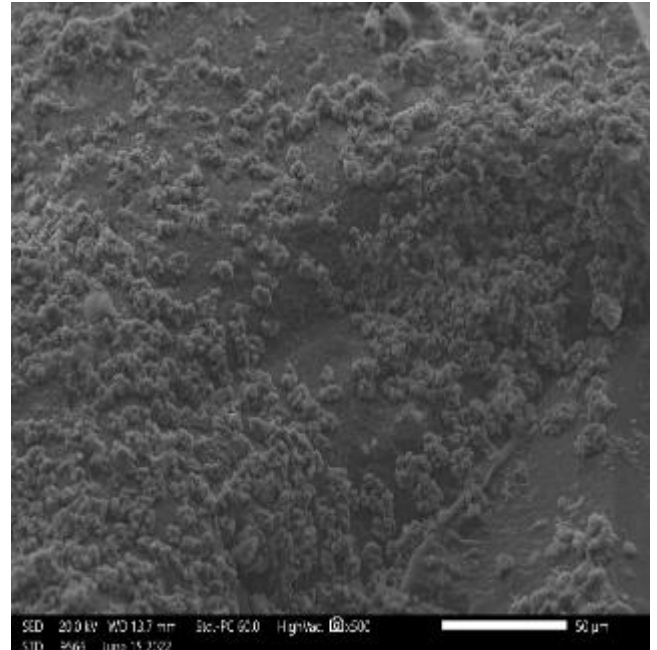
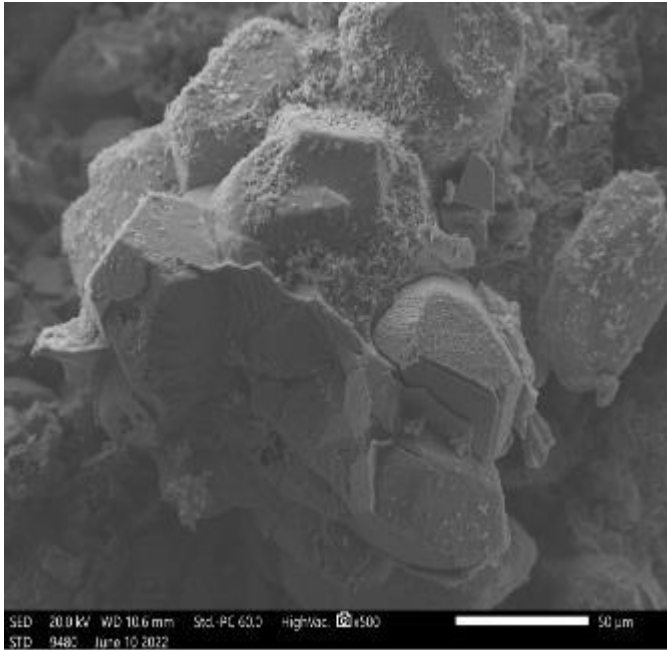
Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες SEM για κάθε κατηγορία δοκιμών.

11.5.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ Ι

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια αναφοράς.



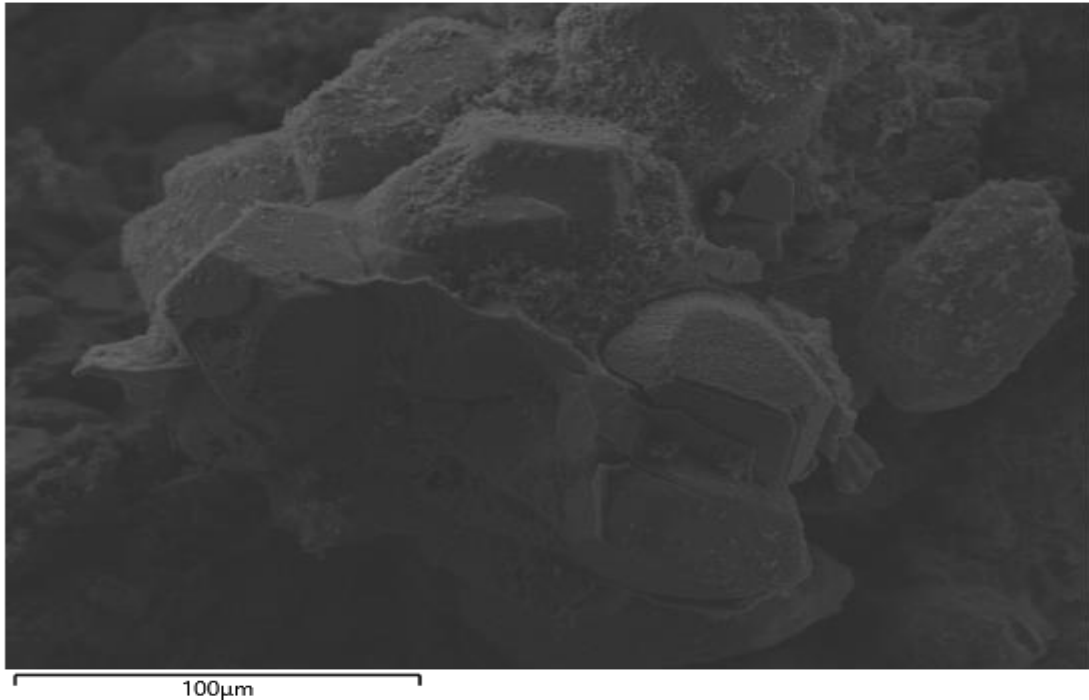
ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



Εικόνα 52: SEM – Κατηγορία Δοκιμών I



Electron Image 3

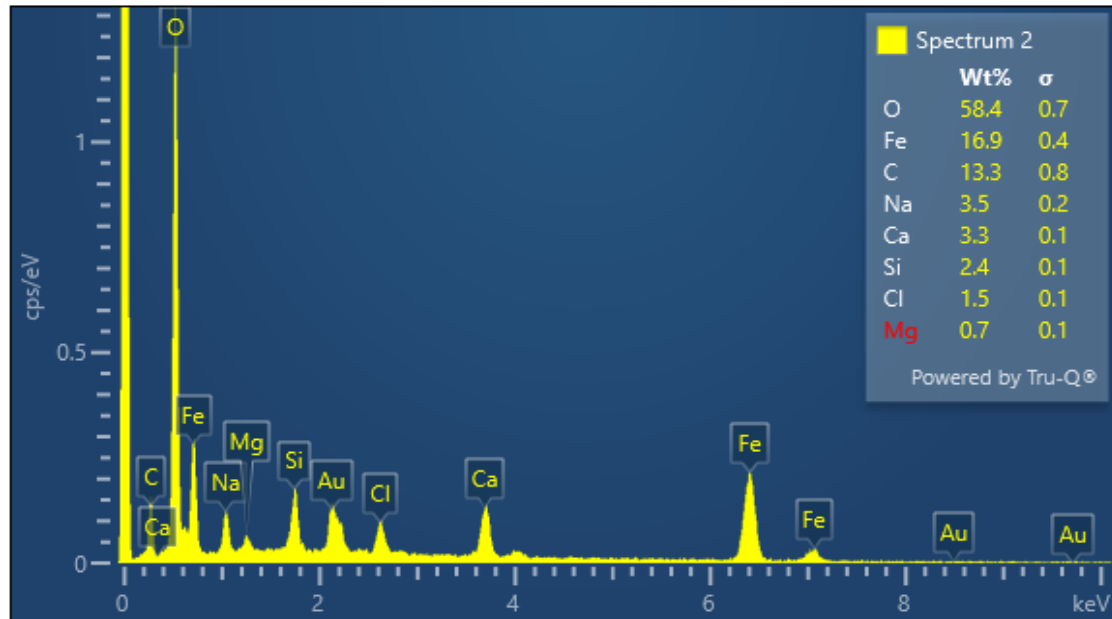


Εικόνα 53: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I

Από τις ανωτέρω μικρογραφίες και την μορφολογική εξέταση του δείγματος προκύπτουν κάποια συσσωματώματα τσιμεντόπαστας της τάξης των 100 μm, τα οποία ξεχωρίζουν ως πιο ανοιχτόχρωμα σημεία της φωτογραφίας.

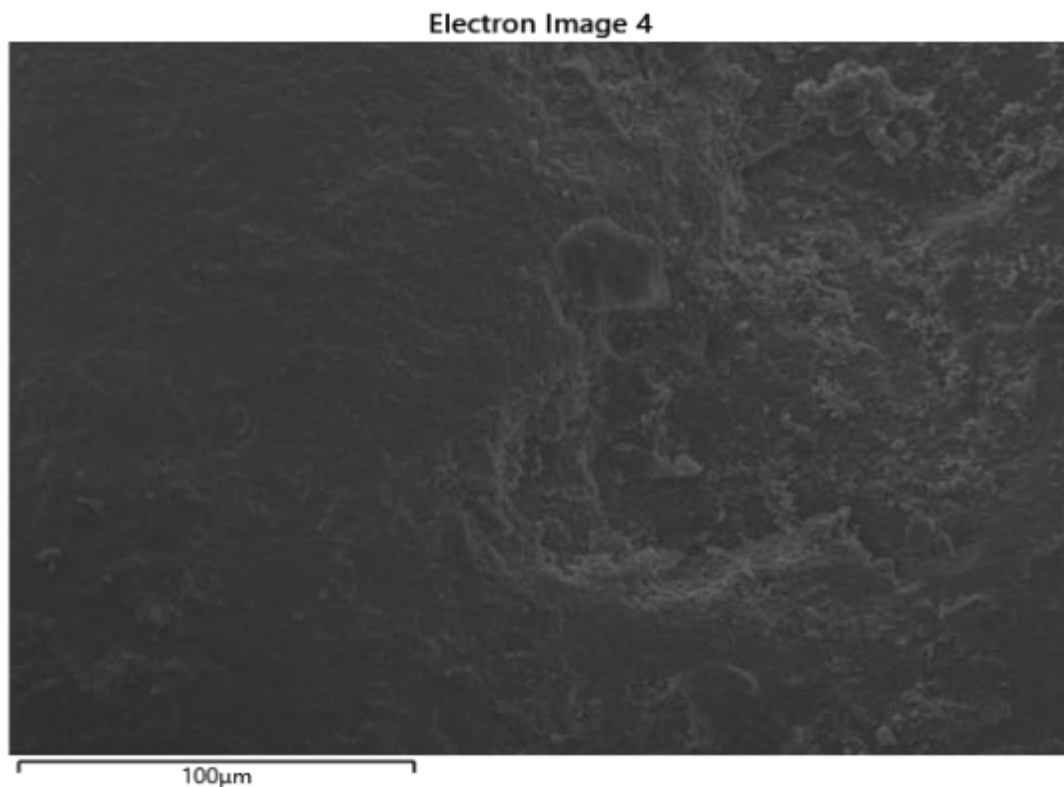
Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 54) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C και Fe, ενώ εντοπίστηκαν μικρά ποσοστά Ca, Si, Cl.

Ειδικά επισημαίνεται το αυξημένο ποσοστό του Fe που εντοπίζεται σε ποσοστό 16,9%.



Εικόνα 54: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών I

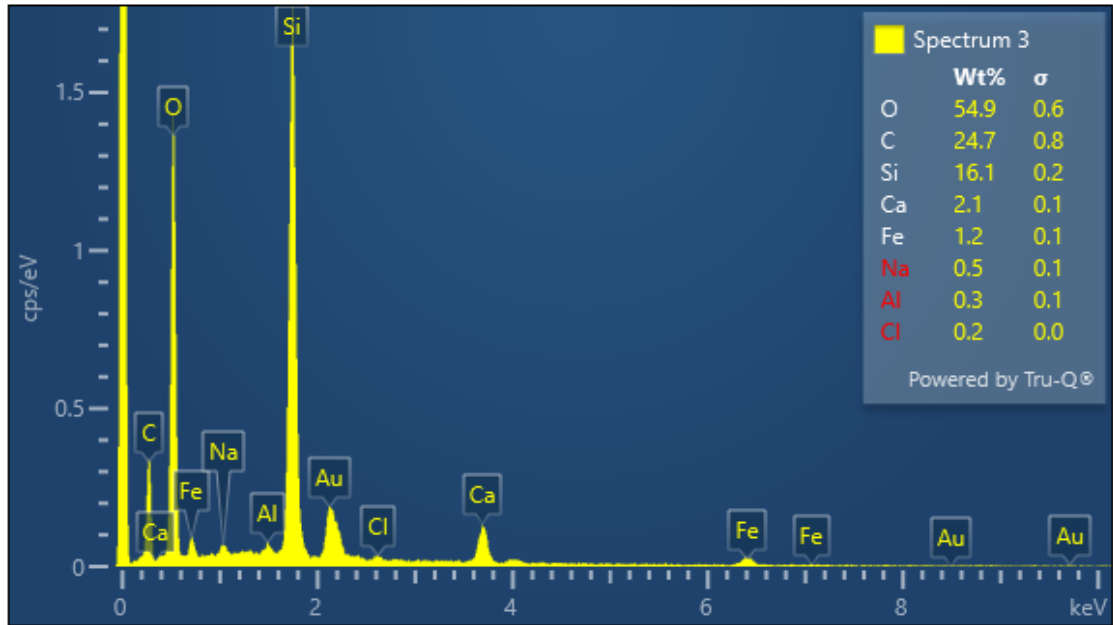
Η επόμενη φωτογραφία κυρίως χαρακτηρίζεται από την απεικόνιση μιας άμορφης δομής.



Εικόνα 55: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I



Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 56/Εικόνα 55) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C, Si και ένα μικρό ποσοστό Fe και Ca.

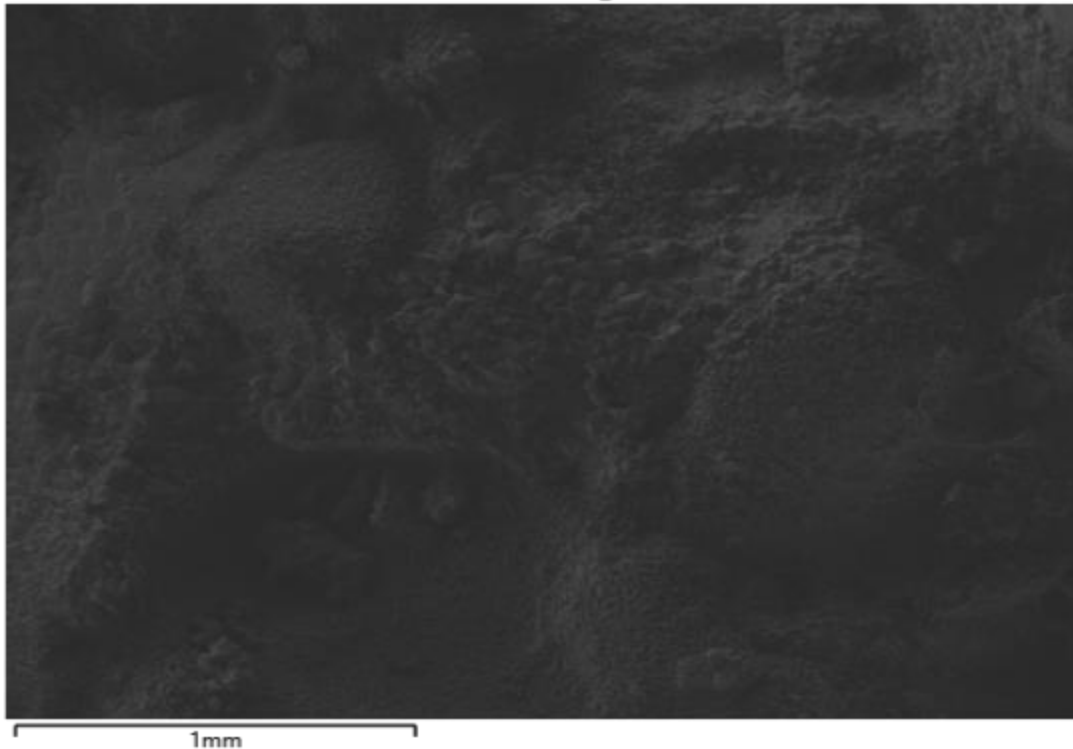


Εικόνα 56: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμίων I

Στην επόμενη φωτογραφία παρατηρείται επίσης μια άμορφη δομή.

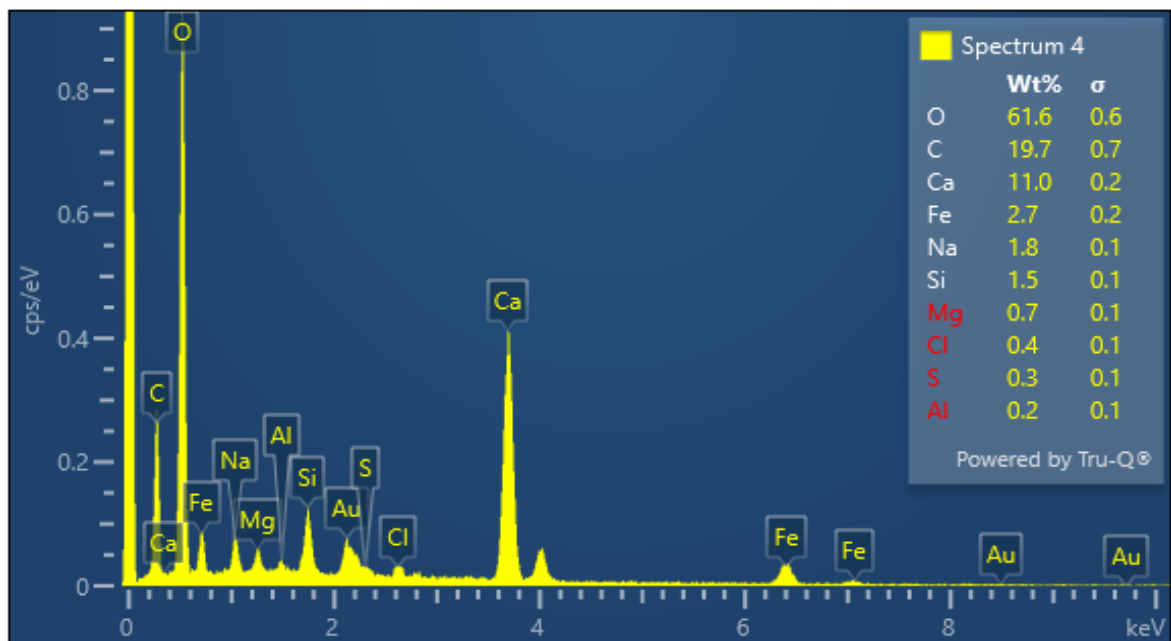


Electron Image 5



Εικόνα 57: SEM σε 100μm – Κατηγορία Δοκιμών I

Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 58) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C, Ca, και κάποια επιπλέον ποσοστά σε Fe, Na και Si.



Εικόνα 58: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών I



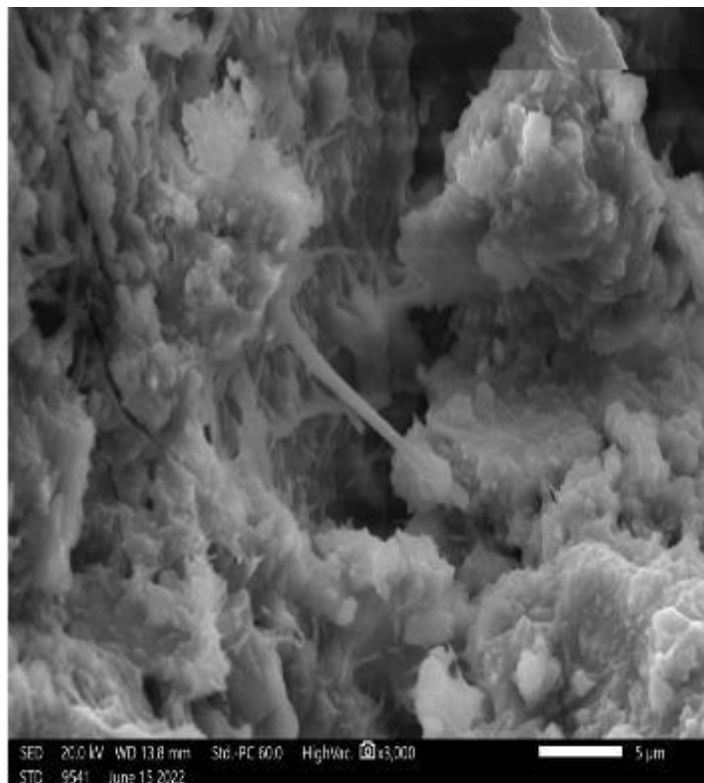
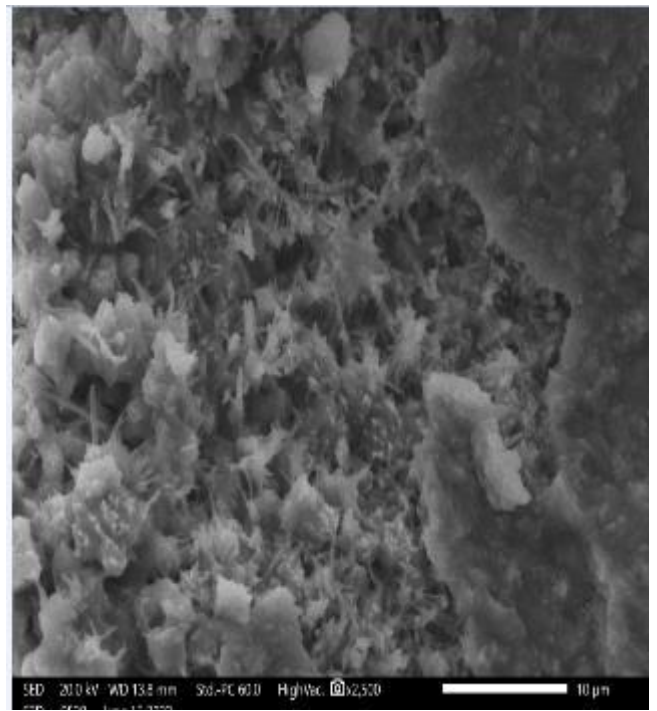
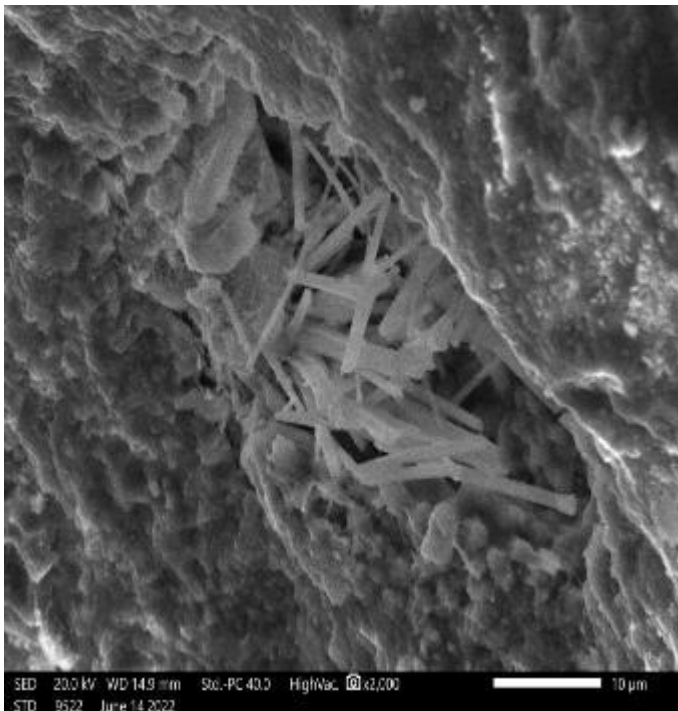
Μερικό Συμπέρασμα Νο 1:

Οι παραπάνω φωτογραφίες έχουν ληφθεί με δευτερογενή ηλεκτρόνια, ενώ από τα εξεταζόμενα δείγματα παρατηρούνται συσσωματώματα τσιμεντόπαστας, ενώ σε κάποιες άλλες φωτογραφίες παρατηρείται μια άμορφη δομή χωρίς να εντοπίζονται ίχνη κρυσταλλικότητας.

Επιπλέον από τις ποσοτικές αναλύσεις του μικροσκοπίου εκτός από τα μεγάλα ποσοστά Ο, C, εντοπίζονται και αξιοσημείωτα ποσοστά Fe τα οποία εμμέσως οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο εγκιβωτισμένος οπλισμός βρίσκεται σε κατάσταση διάβρωσης.

11.5.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.

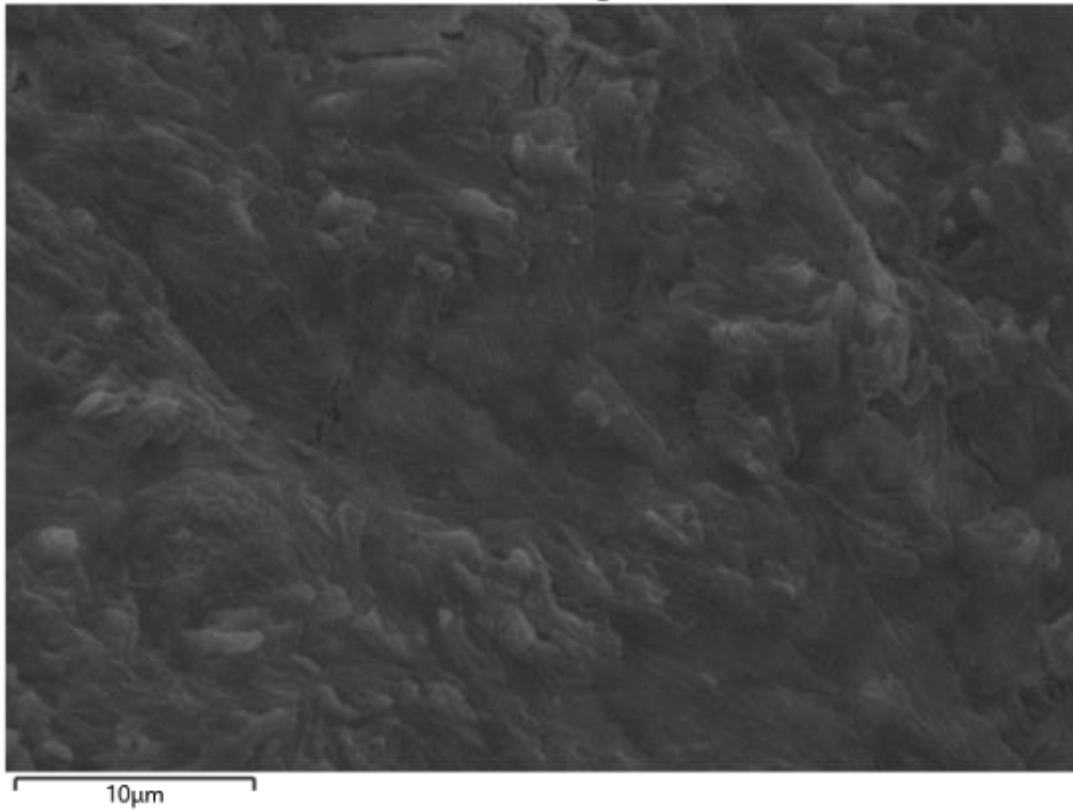


Εικόνα 59: SEM – Κατηγορία Δοκιμών II

Από τις ανωτέρω φωτογραφίες καθώς και την επόμενη εντοπίζεται μια έντονη κρυσταλλική δομή, η οποία μορφολογικά εκτιμάται ότι είναι συσσωματώματα νανοσωληνών.

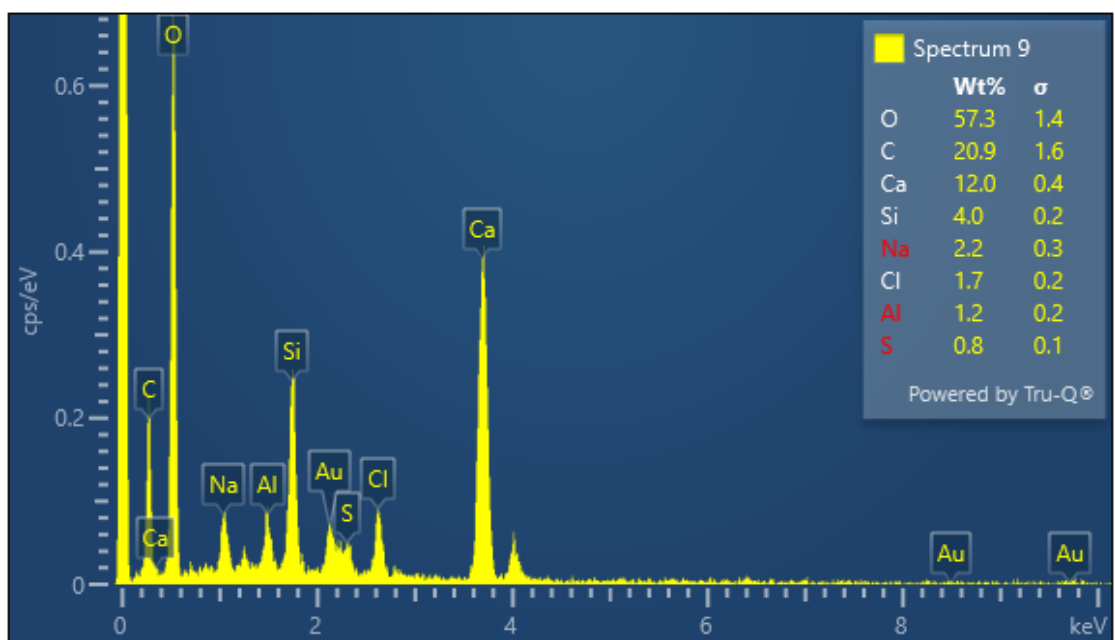


Electron Image 6



Εικόνα 60: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμών II

Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 61) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C, και Ca, ενώ σε μικρά ποσοστά εντοπίστηκαν Si, Na και Cl.



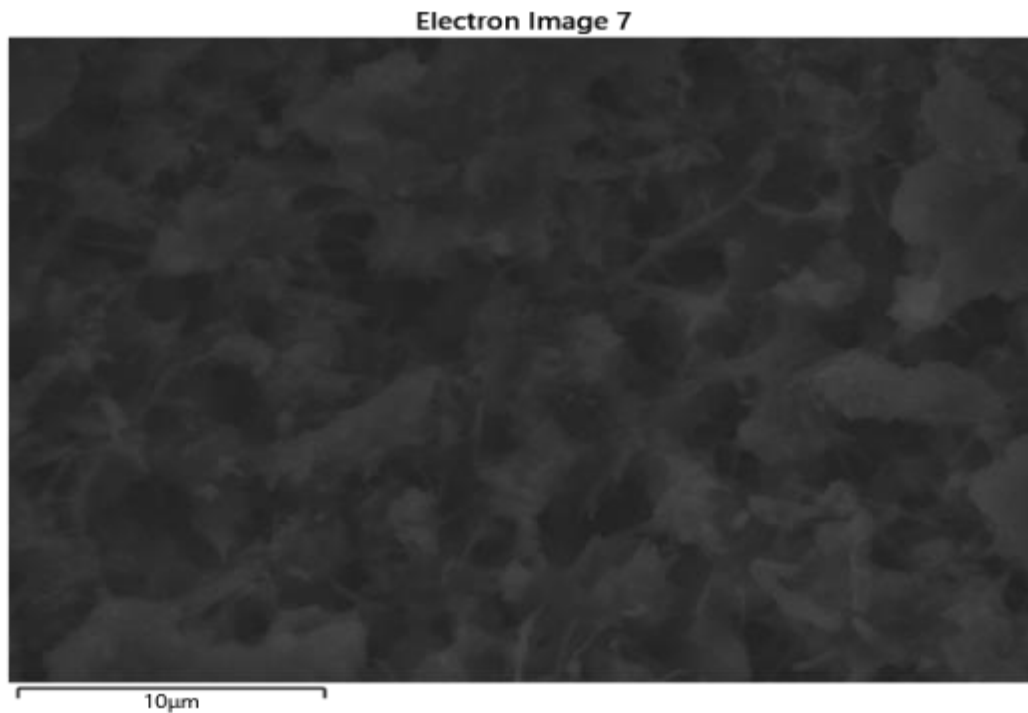
Εικόνα 61: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

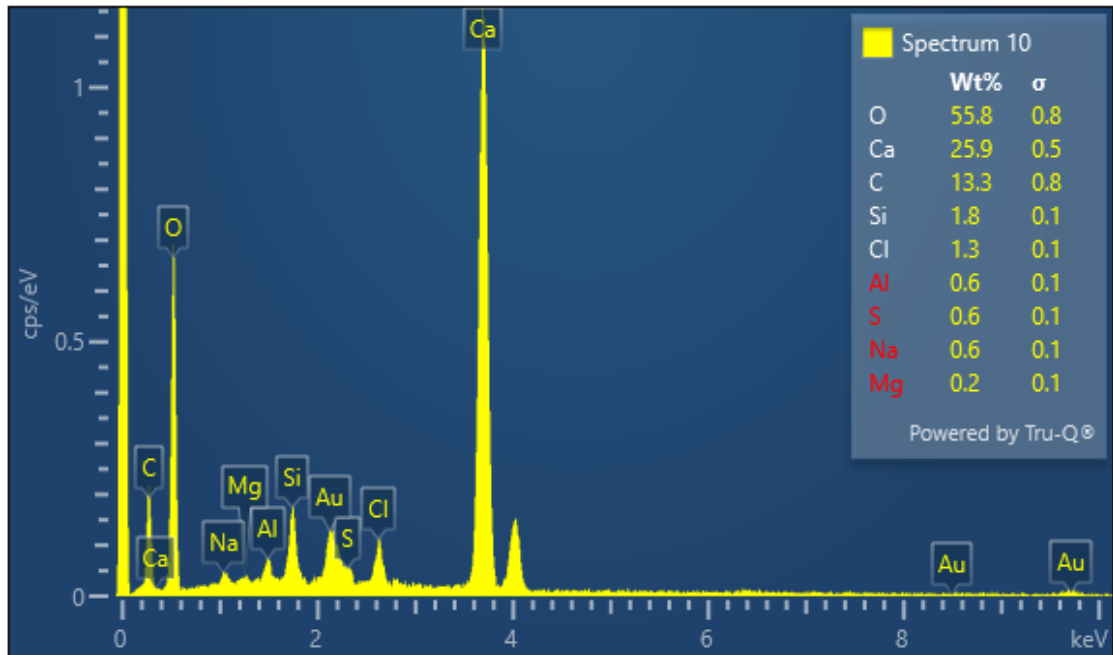
Στην παρακάτω φωτογραφία παρατηρούμε την ύπαρξη κρυσταλλικής δομής, και μια ομοιόμορφη διασπορά σχηματισμών στην δομή της τσιμεντόπαστας.

Επίσης παρατηρούμε εμφάνιση γέλης, η οποία συνήθως ενισχύεται από την ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 62: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμίων II

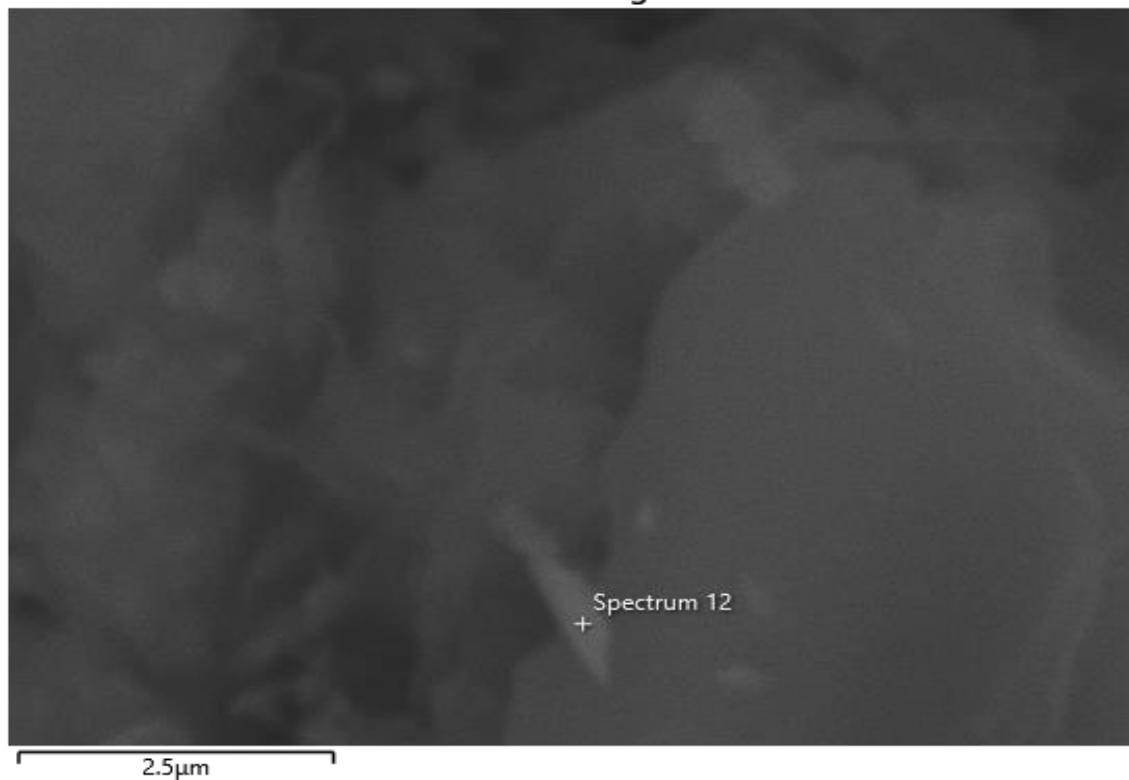
Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 63) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, Ca, C, ενώ εντοπίστηκαν Si, και Cl σε μικρότερα ποσοστά.



Εικόνα 63: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II

Στην παρακάτω φωτογραφία παρατηρούμε την ύπαρξη κρυσταλλικής δομής.

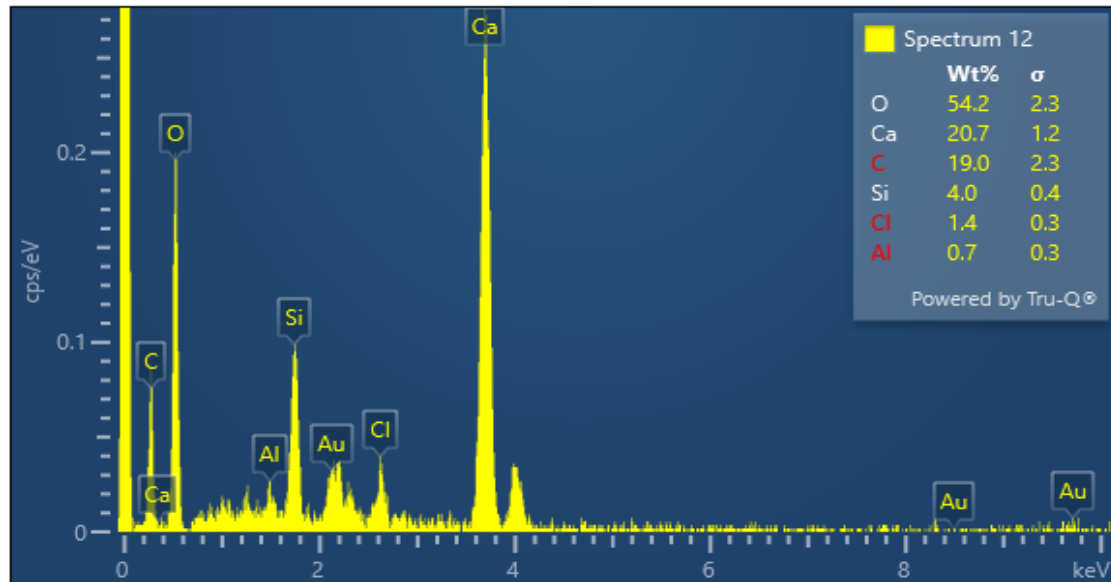
Electron Image 9



Εικόνα 64: SEM σε 10μm – Κατηγορία Δοκιμών II



Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 65) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, Ca, και C, ενώ εντοπίστηκαν σε μικρότερα ποσοστά, Cl και Si.



Εικόνα 65: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών II

Μερικό Συμπέρασμα Νο 2:

Οι παραπάνω φωτογραφίες έχουν λάβει υπόψη την ανάκλαση των δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Από τις ανωτέρω φωτογραφίες εντοπίζονται κάποια πιο ανοιχτόχρωμα σημεία τα οποία μορφολογικά μοιάζουν με συσσωματώματα κρυσταλλικής όψης μεγέθους 1-2μm. Επισημαίνεται ότι τα νανοσωματίδια και εν προκειμένω, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τάση συσσωμάτωσης, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις παραπάνω φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Επιπλέον παρατηρείται και μια ομοιόμορφη διασπορά συσσωματωμάτων που μοιάζουν με νανοσωλήνες στην δομή της τσιμεντόπαστας, ενώ από την εμφάνιση του ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) περί των νανοσωλήνων, επιβεβαιώνεται η συσχέτιση των νανοσωλήνων και της ενίσχυσης δημιουργίας γέλης (194).



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

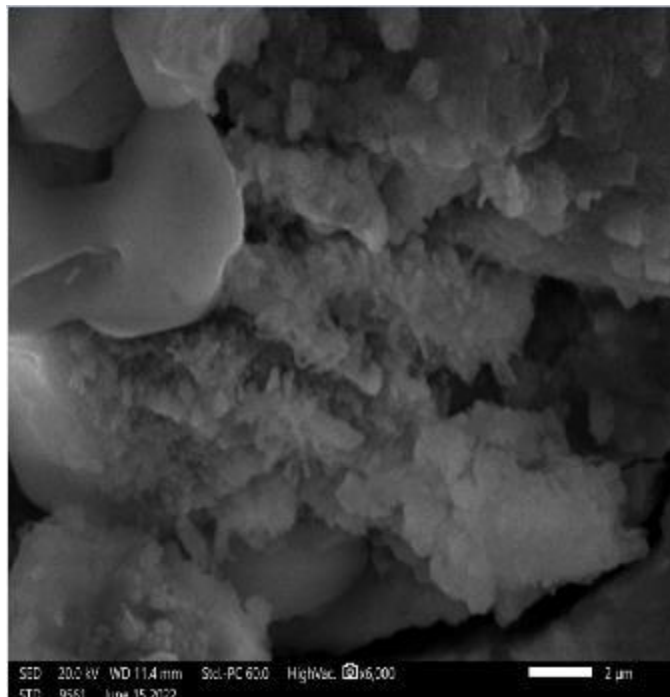
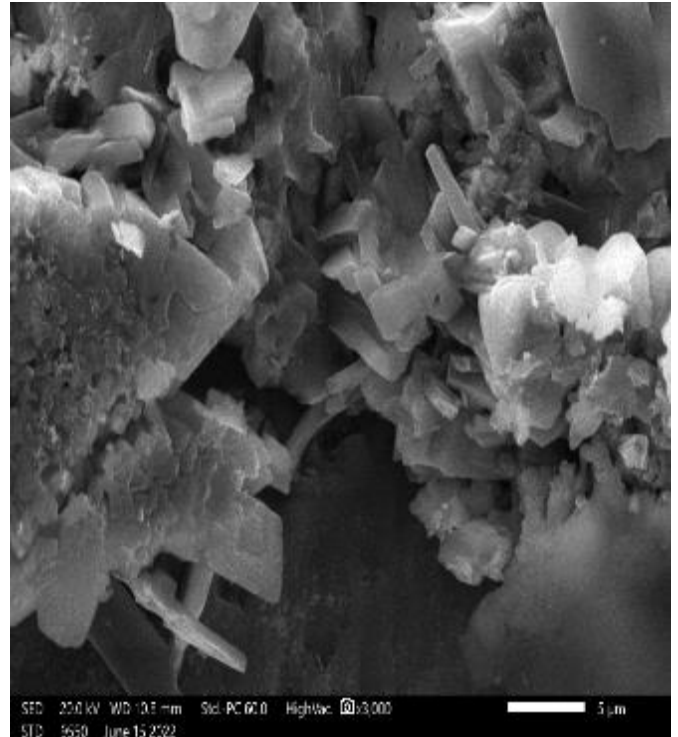
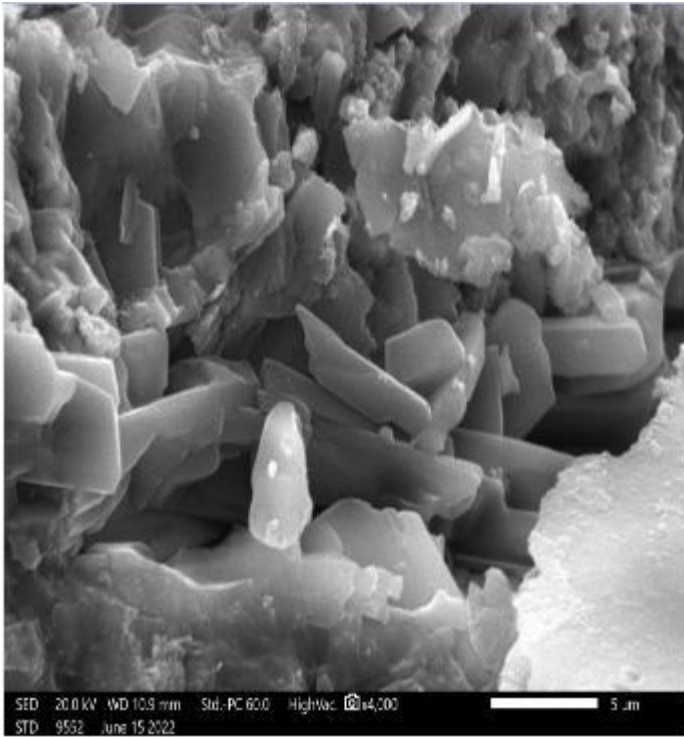
Από τις ποσοτικές αναλύσεις με το μικροσκόπιο εντοπίζονται μεγάλα ποσοστά O, C και Ca, ενώ εντοπίστηκαν ακόμα σε μικρό ποσοστό Si, Na και Cl. Επίσης δεν εντοπίστηκε η ύπαρξη Fe.

11.5.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοΐνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.



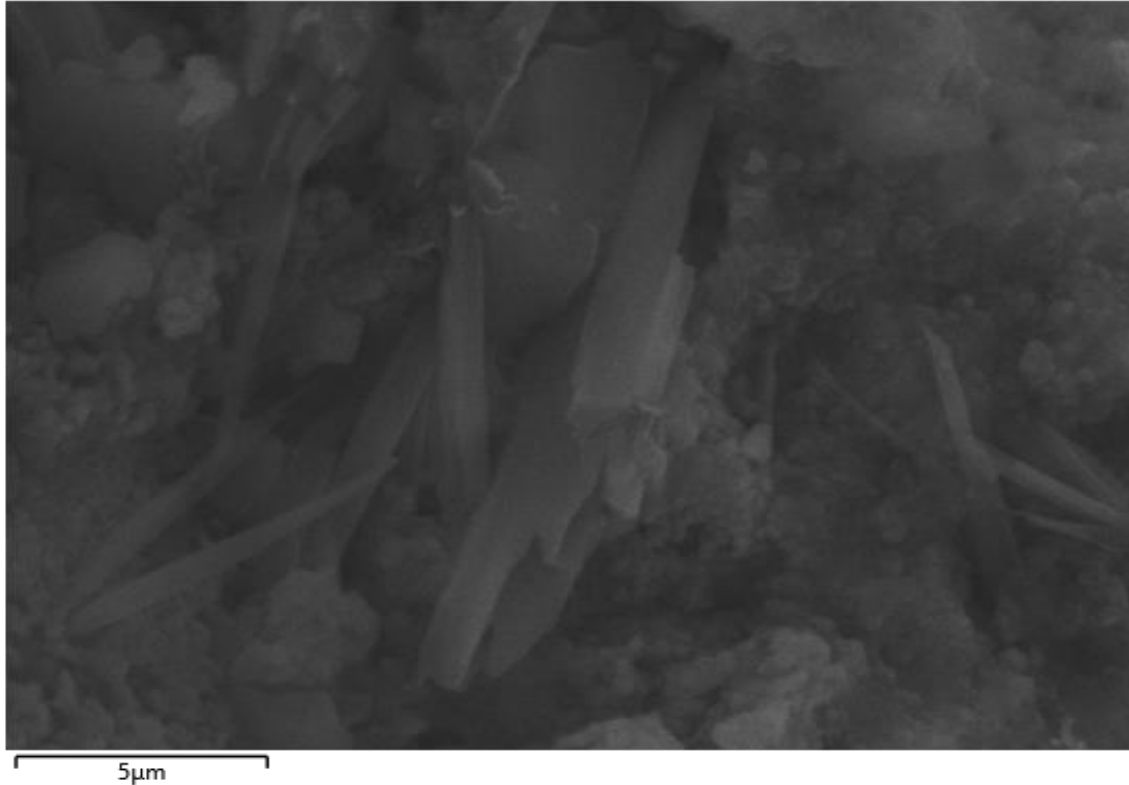
ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»



Εικόνα 66: SEM – Κατηγορία Δοκιμών III



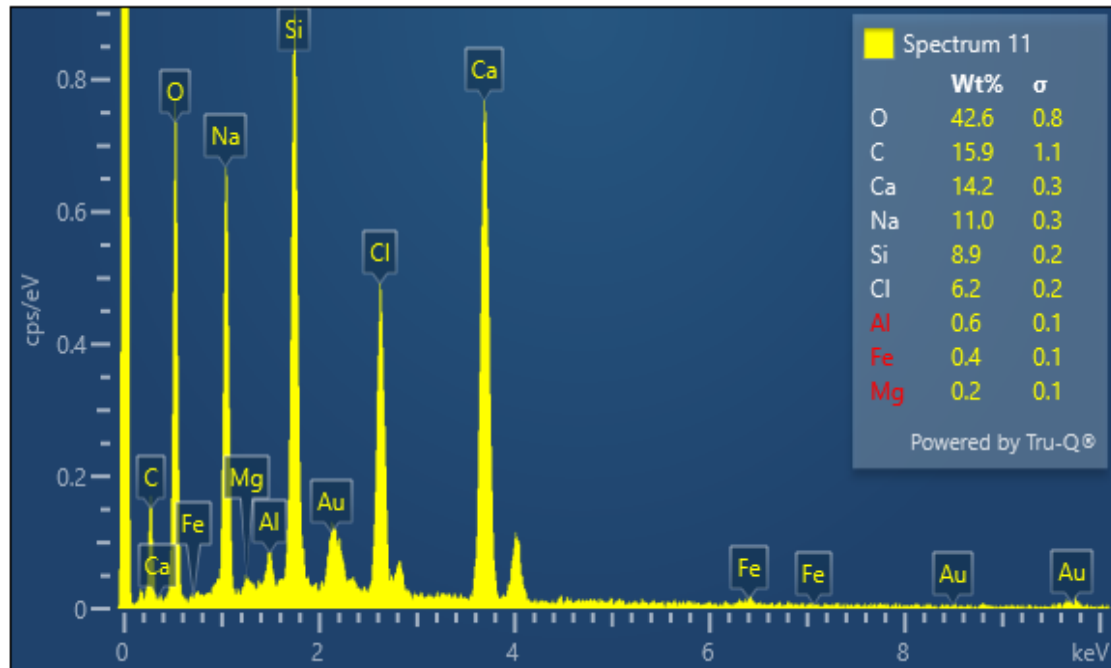
Electron Image 8



Εικόνα 67: SEM σε 5μm – Κατηγορία Δοκιμών III

Από τις ανωτέρω φωτογραφίες εντοπίζονται μορφώματα που μορφολογικά μοιάζουν με νανοϊνες, ενώ παρατηρείται η ομοιόμορφη διασπορά τους στην μάζα της τσιμεντόπαστας.

Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 68) με το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C, Ca και Na, ενώ εντοπίστηκαν σε μικρότερα ποσοστά Cl και Si.



Εικόνα 68: SEM – Φάσμα Χημικής Ανάλυσης Κατηγορία Δοκιμών III

Μερικό Συμπέρασμα Νο 3:

Οι παραπάνω φωτογραφίες έχουν λάβει υπόψη την ανάκλαση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Από τις παραπάνω φωτογραφίες εντοπίζονται μορφώματα κρυσταλλικής όψης μεγέθους 1-2 μm , τα οποία εκτιμάται ότι οφείλονται στην ύπαρξη νανοϊνών άνθρακα.

Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η παραπάνω δομή οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη εντριγγίτη. Η συσσωμάτωση νανοϊνών άνθρακα και παρουσία εντριγγίτη παρατηρείται στη ζώνη μετάβασης μεταξύ νανοϊνών άνθρακα και τσιμεντοειδών υλικών.

Επιπλέον, επιβεβαιώνεται ότι επειδή η διάμετρος των νανοϊνών είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη διάμετρο των κόκκων του τσιμέντου, καθώς επίσης και το βάρος τους είναι μικρότερο από το ήμισυ του ειδικού βάρους του κόκκου του τσιμέντου, οι νανοΐνες άνθρακα εμφανίζουν μια έντονα υδροφοβική τάση στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να προκαλείται η ομοιογενής διασπορά τους η οποία συνδέεται άμεσα με την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού, την αντοχή του σε κάμψη και την ανθεκτικότητα των παραγόμενων κονιαμάτων.

Επιπλέον, φαίνεται ότι τα CNF βρίσκονται ως ομοιογενώς διασκορπισμένα στα προϊόντα ενυδάτωσης της πάστας του τσιμέντου.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Επιπλέον η ποσοτική ανάλυση του σημείου (Εικόνα 68) από το μικροσκόπιο έδειξε μεγάλα ποσοστά O, C, Ca και Na, ενώ εντοπίστηκαν σε μικρότερα ποσοστά Cl και Si.

Συγκεντρώνοντας τα ανωτέρω μερικά συμπεράσματα, προκύπτει το ακόλουθο ολικό συμπέρασμα.

Γενικό Συμπέρασμα:

Κατά την εξέταση των δοκιμίων αναφοράς προέκυψε ότι μορφολογικά εμφανίζονται κάποια συσσωματώματα τσιμεντόπαστας της τάξης των 100 μm χωρίς να εντοπίζονται ίχνη κρυσταλλικότητας.

Ενώ κατά την εξέταση των άλλων δύο (2) κατηγοριών προέκυψε ότι στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα, παρατηρήθηκαν μορφώματα κρυσταλλικής μορφής μεγέθους 1-2 μm. Τα μορφώματα αυτά είναι πολύ ευδιάκριτα λόγω του πιο ανοιχτού χρώματος που εμφανίζουν στις φωτογραφίες, ενώ ακόμα πιο ευδιάκριτα εμφανίζονται στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα. Η ύπαρξη τους κυρίως οφείλεται στην τάση που έχουν τα νανοπρόσθετα, λόγω των επιφανειακών δραστικών τους ομάδων να δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία είναι δύσκολο να διαλυθούν.

Περαιτέρω προέκυψε ότι τα CNF βρίσκονται ως ομοιογενή διασκορπισμένα στα προϊόντα ενυδάτωσης της τσιμεντόπαστας, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα θα παραμείνουν ως συσσωματώματα στα προϊόντα ενυδάτωσης. Αυτές οι συγκεκριμένες ιδιότητες δημιουργούν ένα στρώμα προστασίας που εμποδίζει τη διάχυση διαβρωτικών παραγόντων στις τσιμεντοκονίες. Επιπλέον, η υδρόφοβη φύση των νανοπρόσθετων άνθρακα οδηγεί στη μικρότερη διάμετρο των πόρων και κατά συνέπεια στην αποφυγή της διάχυσης των διαβρωτικών παραγόντων στα τσιμεντοκονιάματα.

Από τις αντίστοιχες ποιοτικές αναλύσεις του μικροσκοπίου, και στις τρεις (3) εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμίων, προκύπτουν μεγάλα ποσοστά O και C. Ειδικά στην κατηγορία των δοκιμίων αναφοράς, εντοπίστηκε ένα αξιοσημείωτο ποσοστό Fe, που εμμέσως οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο εγκιβωτισμένος οπλισμός βρέθηκε σε καθεστώς διάβρωσης, γεγονός που δεν εντοπίστηκε στις άλλες 2 κατηγορίες δοκιμίων.

Περισσότερες φωτογραφίες από τις μετρήσεις SEM παρατίθενται στο Παράρτημα IV.



11.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ (XRD)

Η μέθοδος XRD χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση δείγματος το οποίο ελήφθη και από τις τρεις (3) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμών, μετά την έκθεσή τους στο εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον.

Σκοπός των μετρήσεων είναι η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των όποιων κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σχηματίστηκαν στα δοκίμια κατόπιν παραμονής τους στο περιβάλλον έκθεσης.

Οι μετρήσεις μέσω της αναλυτικής μεθόδου της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων δεν απαιτούν μεγάλη προετοιμασία, όμως προκειμένου τα αποτελέσματα των μετρήσεων να είναι αξιόπιστα, θα πρέπει τα εξεταζόμενα δείγματα να είναι επιμελώς καθαρά και κατάλληλα κονιορτοποιημένα ώστε να μπορούν να τοποθετηθούν στο μικροσκόπιο.

Στις πειραματικές μετρήσεις που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκαν δείγματα βάρους 5 gr από τα εξεταζόμενα δοκίμια που είχαν κονιορτοποιηθεί επιμελώς ως λεπτόκοκκη σκόνη.

Όλες οι μετρήσεις XRD ελήφθησαν με ένα διαθλασίμετρο τύπου Bruker AXS D8 Advance. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν δείγματα σε μορφή σκόνης και από τα τρία (3) εξεταζόμενα δοκίμια (αναφοράς, με νανοσωλήνες άνθρακα και με νανοϊνες άνθρακα). Τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν πλήρως. Η σχετικά υψηλή σκληρότητα των δειγμάτων ήταν ένας επιπλέον λόγος για να λειανθούν όσο το δυνατόν καλύτερα.

Όταν η σκόνη ήταν έτοιμη, τοποθετήθηκε σε μια άδεια θήκη δείγματος XRD. Η έκπλυση της σκόνης πιέστηκε απαλά στην θήκη δείγματος χρησιμοποιώντας μια γυάλινη πλάκα, έτσι ώστε η επιφάνεια της σκόνης να είναι όσο το δυνατόν πιο λεία. Η περίσσεια σκόνης απομακρύνθηκε από τα άκρα συγκράτησης δείγματος.

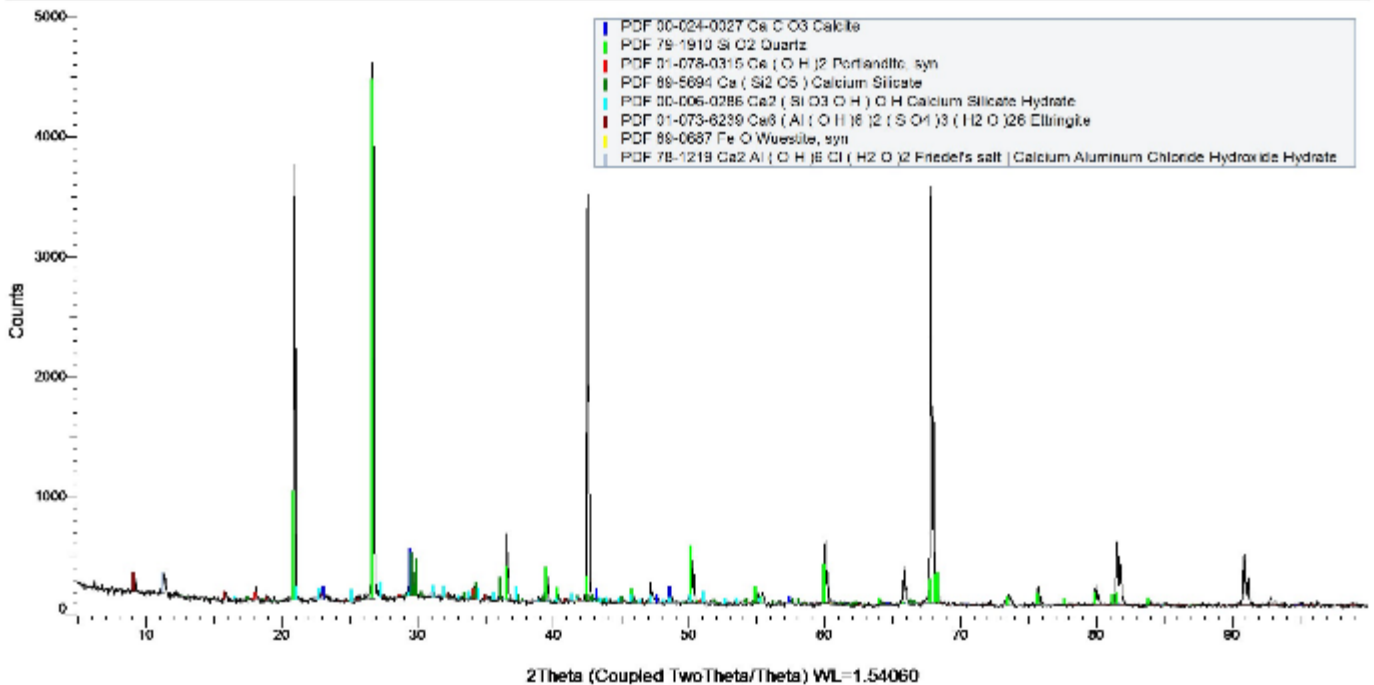
Τα χαρακτηριστικά διαγράμματα για κάθε κατηγορία δοκιμών παρουσιάζονται ακολούθως:

11.6.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ I

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια αναφοράς.



(Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 31 : XRD – Κατηγορία Δοκιμών I

Μερικό Συμπέρασμα Νο 1:

Με βάση το ανωτέρω διάγραμμα, προκύπτει ότι οι κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίζονται είναι ο χαλαζίας ο οποίος εντοπίζεται στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις των γωνιών 21° , 27° , 50° , 60° και 68° , ενώ η χαρακτηριστική ανάκλαση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) εντοπίζεται στην γωνία 29° .

Παράλληλα εντοπίζεται στην γωνία 11° , ένα μικρό ποσοστό άλας του Friedel.

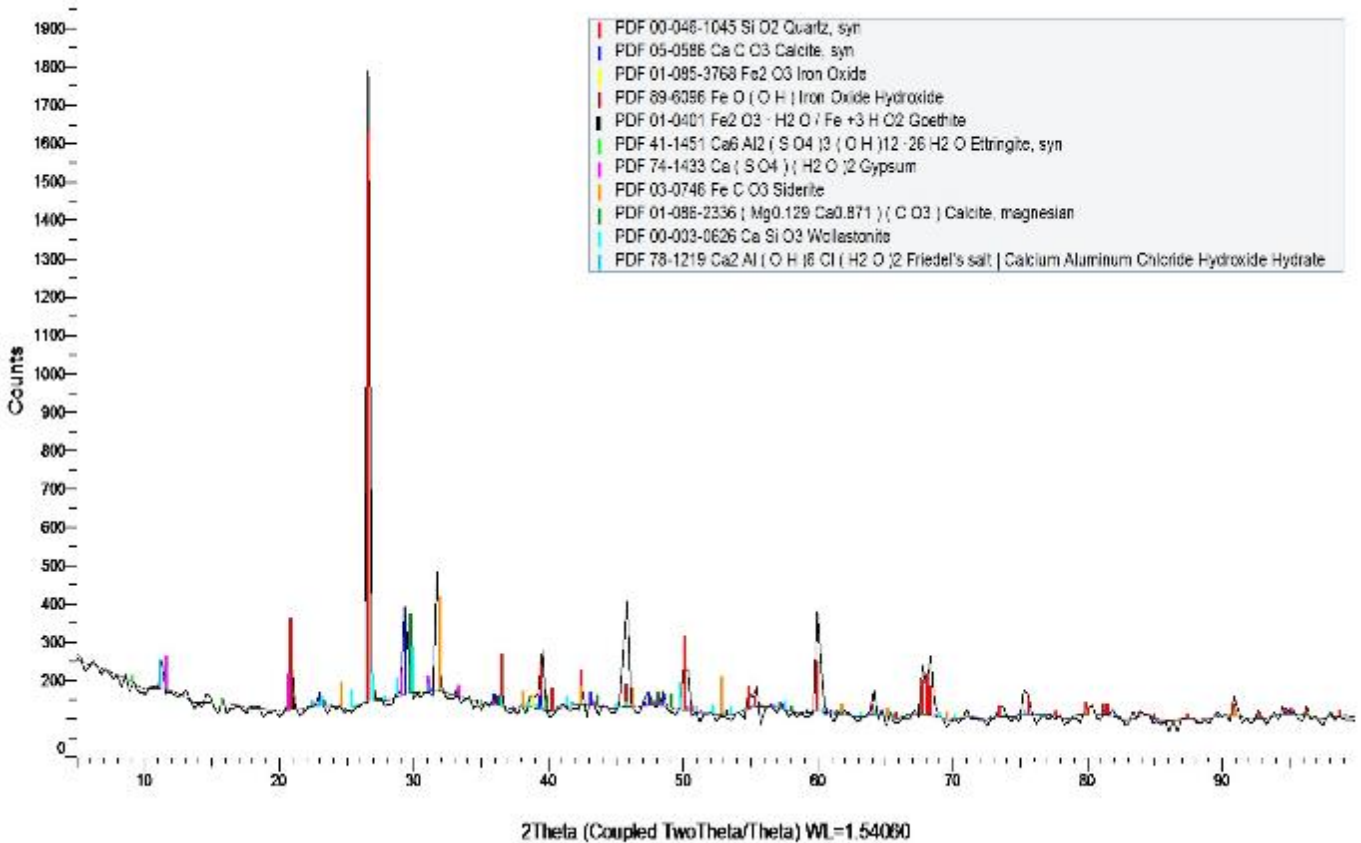
Επιπλέον, η ευρεία καμπύλη μεταξύ των γωνιών 69° έως 100° υποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο υλικό εμφανίζει μεγάλο ποσοστό άμορφης μάζας.

11.6.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ II

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.



(Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 32 : XRD – Κατηγορία Δοκιμών II

Μερικό Συμπέρασμα Νο 2:

Από το ανωτέρω διάγραμμα, οι 2θ γωνίες στις 21°, 27°, 50° και 60°, 68° αντιστοιχούν στην ύπαρξη χαλαζία, ενώ η γωνία 29° αντιστοιχεί στο Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO₃) το οποίο φαίνεται ότι εντοπίζεται σε μεγάλα ποσοστά.

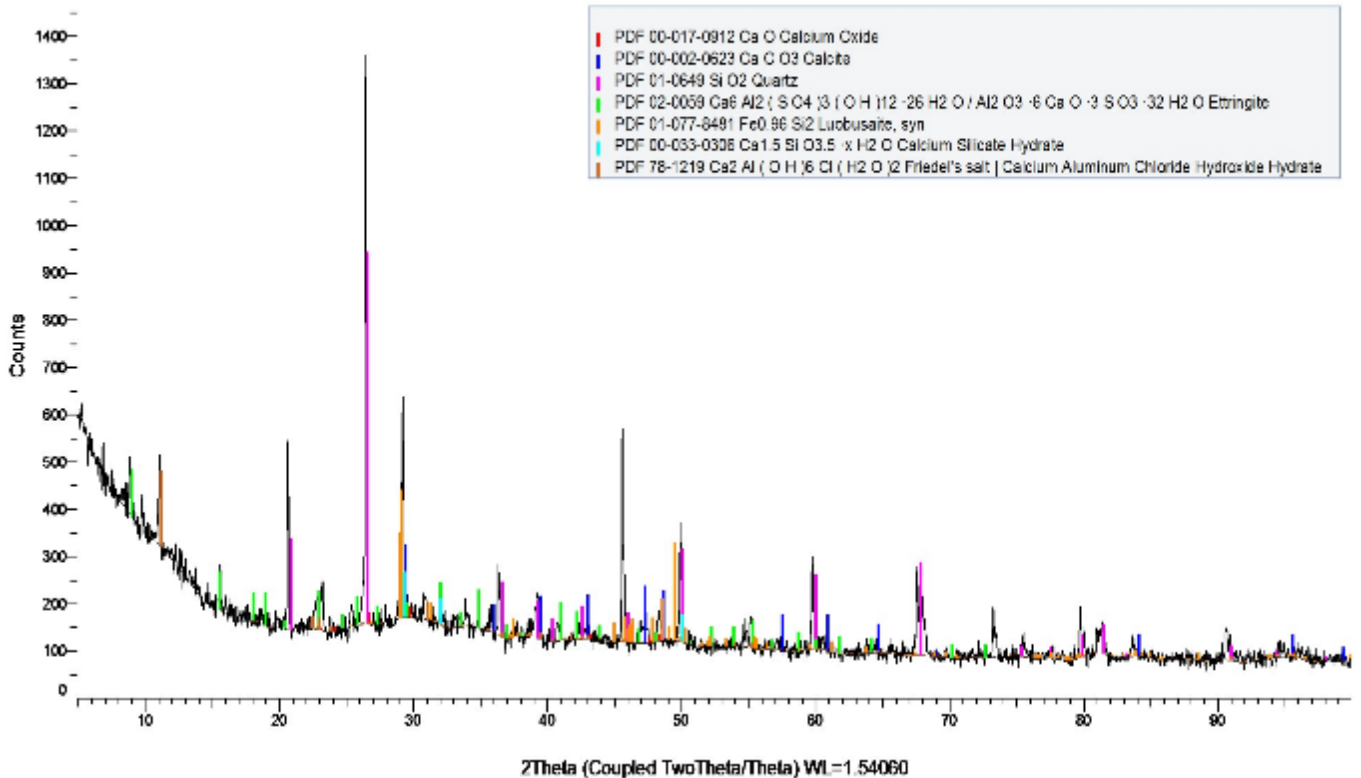
Η ύπαρξη του άλας του Friedel επίσης επιβεβαιώνεται από την γωνία στις 11°.

11.6.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ III

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοΐνες άνθρακα σε ποσοστό 0,1 % κ.β τσιμέντου.



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 33 : XRD – Κατηγορία Δοκιμών III

Μερικό Συμπέρασμα Νο 3:

Από το ανωτέρω διάγραμμα επιβεβαιώνεται η κρυσταλλική φύση του εξεταζόμενου δείγματος, με την αντανάκλαση των γωνιών $21^\circ, 27^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ και 68° που αντιστοιχούν στον χαλαζία. Αναφορικά με τις ανακλώμενη γωνία στις 29° , αυτή αντιστοιχεί στο Ανθρακικό Ασβέστιο (CaCO_3).

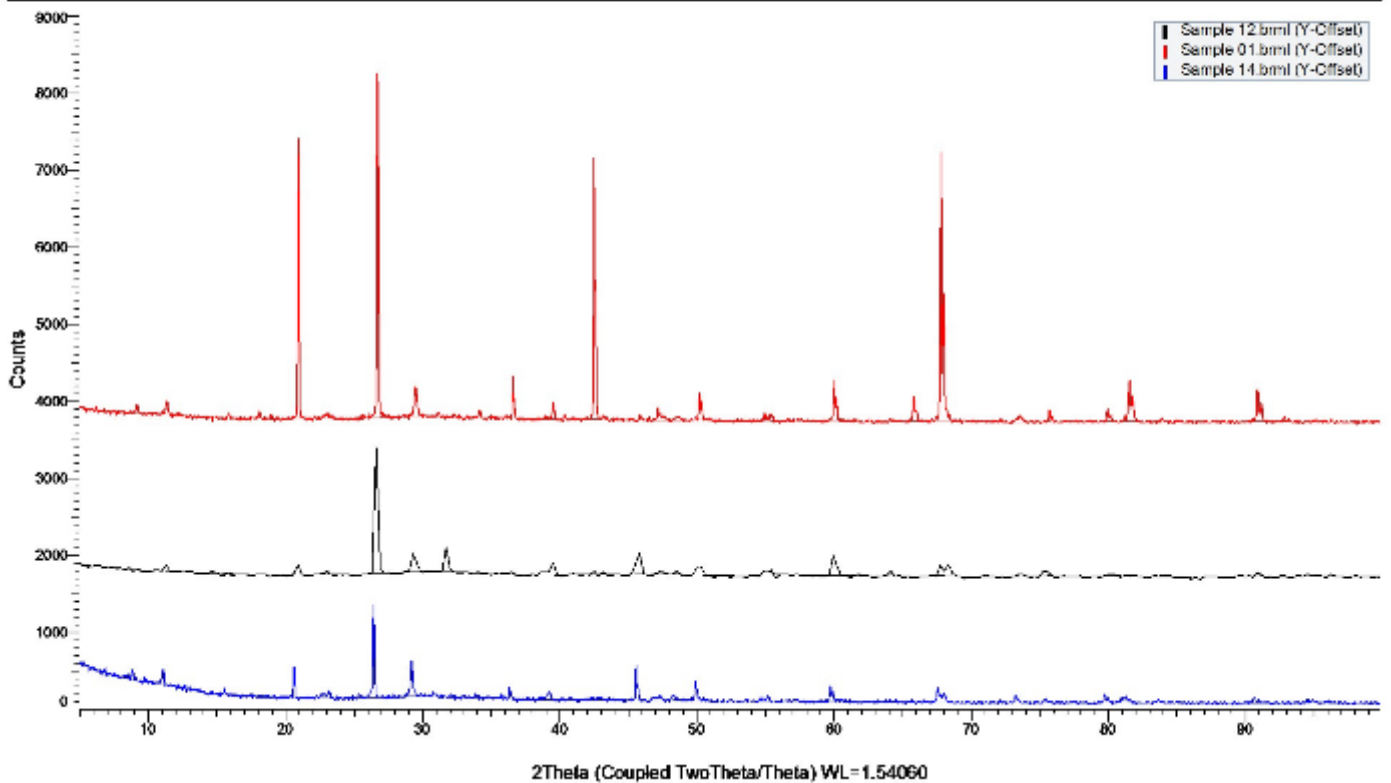
Αναφορικά με το του άλας του Friedel εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαγράμματα των δοκιμών αναφοράς και των δοκιμών με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα.

Επιπλέον, οι μικρότερες κορυφές που εμφανίζονται στο παραγόμενο φάσμα, συνδέονται με την ύπαρξη εντριγγίτη.

Το συνολικό διάγραμμα και των τριών (3) κατηγοριών εξεταζόμενων δοκιμών παρουσιάζεται ως ακολούθως:



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 34 : XRD – Κατηγορία Δοκιμών I,II,III

Με βάση τα ανωτέρω, προκύπτει το ακόλουθο γενικό συμπέρασμα.

Γενικό Συμπέρασμα:

Από τα ανωτέρω, προκύπτει ότι και οι τρεις (3) κατηγορίες εξεταζόμενων δοκιμών, εμφανίζουν παρόμοιες κορυφές στο ίδιο εύρος φάσματος.

Ανάμεσα στα ορυκτολογικά στοιχεία που εντοπίστηκαν, σε όλες τις εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμών εντοπίστηκε Χαλαζία, και άλας του Friedel, ενώ στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα, εντοπίστηκε μικρό ποσοστό εντριγγίτη, το οποίο είναι αναμενόμενο λαμβάνοντας υπόψη το μικρό πορώδες και την υδροφοβική φύση των δοκιμών με νανοπρόσθετα.

Επισημαίνεται ότι στα δοκίμια που προστέθηκαν οι νανοϊνες άνθρακα το ποσοστό του άλας Friedel βρέθηκε σημαντικά αυξημένο συγκριτικά με τις άλλες δύο (2) εξεταζόμενες κατηγορίες.



Η υψηλή περιεκτικότητα σε άλας Friedel επιβεβαιώνει τη δέσμευση των χλωριδίων στα δείγματα με νανοπρόσθετα, επομένως επηρεάζει τη διάχυση του χλωρίου στον τσιμεντοπολτό και κατά συνέπεια εμποδίζει τη διάχυση διαβρωτικών παραγόντων στον τσιμεντοπολτό.

11.7. ΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ

Συμπληρωματικά της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας, ακολούθησαν μετρήσεις μέσω της βαρυμετρικής μεθόδου απώλειας μάζας, που ανήκει στις καταστροφικές ποσοτικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης, και αποσκοπεί ουσιαστικά στην αποτίμηση της φθοράς που προκλήθηκε λόγω διάβρωσης. Η όλη διαδικασία ακολουθήθηκε το πρότυπο ISO /DIS 8407.3 (186).

Σε κάθε περίπτωση η μέτρηση της απώλειας μάζας πραγματοποιείται μετά την ολοκλήρωση της έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ η διαδικασία των μετρήσεων που ακολουθήθηκε έγινε σε δύο (2) στάδια. Το πρώτο αφορούσε την ζύγιση του αρχικού βάρους του οπλισμού, πριν τον εγκιβωτισμό του στην μήτρα τσιμεντοκονιάματος και έκθεσής του στο διαβρωτικό περιβάλλον, και το δεύτερο αφορούσε την ζύγιση του τελικού βάρους του οπλισμού μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος έκθεσης του σε διαβρωτικό περιβάλλον, αφού ο οπλισμός καθαρίστηκε επιμελώς από τυχόν επικαθούμενες ουσίες. Στην συνέχεια από την διαφορά αρχικού και τελικού βάρους υπολογίστηκε η εκτίμηση της διάβρωσης του οπλισμού σε επί τοις εκατό ποσοστό κατά βάρος μεταβολής των οπλισμών.

Με βάση τα ανωτέρω προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα εντοπίζοντας και το σχετικό περιθώριο σφάλματος:

Πίνακας 40: Βαρυμετρική απώλεια μάζας (gr) – Κατηγορία Δοκιμίων I, II, III

Κατηγορία Δοκιμίων	Μέση Απώλεια μάζας (mg)
Κατηγορία I	970,0 ± 51
Κατηγορία II	750,0 ± 47
Κατηγορία III	660,0 ± 38



Γενικό Συμπέρασμα

Από τον υπολογισμό της βαρυμετρικής απώλειας μάζας και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών προκύπτει ότι μικρότερη απώλεια μάζας και άρα λιγότερο διάβρωση υπέστη η κατηγορία III των δοκιμών, στην οποία έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 0,1% κ.β τσιμέντου.

Η απώλεια μάζας του οπλισμού στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα, βρέθηκε ότι είναι μικρότερη σε ποσοστό 30% συγκριτικά με την αντίστοιχη απώλεια μάζας που υπέστη ο οπλισμός στα δοκίμια με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα.

Αντίστοιχα, η κατηγορία των δοκιμών II στην οποία έχει γίνει προσθήκη νανοσωλήνων σε περιεκτικότητα 0,1% κ.β τσιμέντου εμφάνισε μεγαλύτερη απώλεια μάζας από τα δοκίμια με τις νανοϊνες αλλά σαφώς μικρότερη απώλεια μάζας από τα δοκίμια αναφοράς.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα της βαρυμετρικής απώλειας μάζας βρίσκονται σε πλήρη συμμόρφωση με τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας που υπολογίστηκε μέσω του ρεύματος διάβρωσης.

Συγκρίνοντας την απώλεια μάζας όπως προσδιορίζεται θεωρητικά ή μετρούμενη, προκύπτουν οι παρακάτω τιμές απώλειας μάζας.

Πίνακας 41: Απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III

Κατηγορία Δοκιμών	Μέση Απώλεια μάζας (mg)	Θεωρητική Απώλεια μάζας (mg)
Κατηγορία I	970,0	981,97
Κατηγορία II	750,0	831,98
Κατηγορία III	660,0	758,51

Από τα ανωτέρω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα δοκίμια χωρίς την προσθήκη κάποιου νανοπρόσθετου έχουν εμφανίσει την μεγαλύτερη απώλεια μάζας, ενώ αντίθετα τα δοκίμια στα οποία προστέθηκαν νανοϊνες άνθρακα εμφάνισαν την μικρότερη απώλεια μάζας του εγκιβωτισμένου σιδηρού οπλισμού.



11.8. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ

Προκειμένου να δοθούν ποιοτικές πληροφορίες για την δομή των υπό εξέταση δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος και να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε ολικά χλωριόντα στα εξεταζόμενα δείγματα, μετά το πέρας της έκθεσής τους σε διαβρωτικό περιβάλλον, εφαρμόσαμε το πρότυπο BRE IS 13/77 (64). Αναλυτικά οι μετρήσεις που ακολούθησαν περιλάμβαναν τα παρακάτω βήματα.

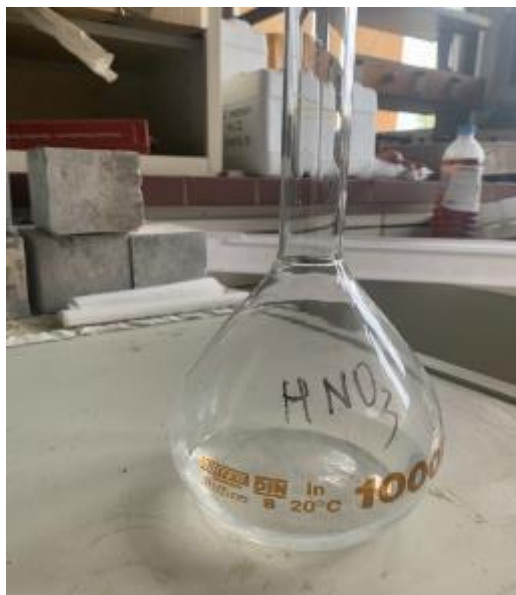
11.8.1. ΣΚΕΥΗ- ΟΡΓΑΝΑ

Τα σκεύη/όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

- Δύο (2) κωνικές φιάλες των 100 ml και 250 ml
- Σιφώνια των 10 ml και 20 ml
- Μία (1) Προχοΐδα
- Διάλυμα Νιτρικού Αργύρου συγκέντρωσης [0,01N]
- Διάλυμα Χρωμικού Καλίου 2%

11.8.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο της Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, και κάποιες σχετικές φωτογραφίες από την πειραματική διαδικασία παρουσιάζονται ως ακολούθως:



Εικόνα 69: Διάλυμα απιονισμένου νερού και 50 ml HNO₃.



Εικόνα 70: Ρh-μετρο προς επιβεβαίωση βασικού διαλύματος

11.8.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει του προτύπου BRE IS 13/77 (64), υπολογίσαμε την περιεκτικότητα των ολικών χλωριόντων για τις τρεις (3) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμών ως ακολούθως:

Πίνακας 42:Περιεκτικότητα Χλωριόντων – Εξεταζόμενα Δείγματα Κατηγορίας I, II, III

Κατηγορία δοκιμών	Εξεταζόμενο Δείγμα τσιμεντοκονιάματος (gr)	Ιόντα χλωρίου (Kgr Cl ⁻ /m ³ κονιάματος)
Κατηγορία I	5gr	10,64
Κατηγορία II	5gr	6,31
Κατηγορία III	5gr	4,26

Γενικό Συμπέρασμα

Επιπλέον από την σύγκριση των ανωτέρω τριών κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμών, προκύπτει ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση ολικών χλωριόντων εντοπίστηκε στα δοκίμια αναφοράς.

Οστόσο παρατηρείται μια σημαντική μείωση της ποσότητας των ολικών χλωριόντων στα δοκίμια με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα και μια μεγαλύτερη στα δοκίμια με την



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

προσθήκη νανοϊνών άνθρακα το οποίο πιθανόν να οφείλεται στον υδροφοβική ιδιότητα που προσδίδουν τα νανοπρόσθετα υλικά στους πόρους του κονιάματος.

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε ολικά χλωριόντα στα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα, βρέθηκε κατά 60% μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη περιεκτικότητα στα δοκίμια αναφοράς και κατά 40% μικρότερη σε σχέση με τα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα.

Τα ανωτέρω ποσοστά επιβεβαιώνονται και ταυτίζονται αριθμητικά με τα αντίστοιχα ποσοστά του πορώδους των αντίστοιχων κατηγοριών δοκιμίων.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η πρόωγη υποβάθμιση της ανθεκτικότητας των τσιμεντοκονιαμάτων, που είναι η γενεσιουργός αιτία της μηχανικής υποβάθμισης του σιδηροπλισμού εξαιτίας των διαβρωτικών φαινομένων είναι χρονικά εξαρτημένη από τις συνθήκες έκθεσης του δομήματος και εγείρει σοβαρές ανησυχίες στον κατασκευαστικό τομέα σε παγκόσμιο επίπεδο εδώ και αρκετά χρόνια.

Τα τελευταία χρόνια οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι νανοϊνες άνθρακα έχουν αναδειχθεί από τα πιο υποσχόμενα νέα πρόσθετα υλικά, λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, θερμικών, και μηχανικών ιδιοτήτων τους, και κερδίζουν ολοένα έδαφος στον τομέα των κατασκευών. Ο κύριος λόγος είναι ότι χρησιμοποιώντας τα, ως πρόσθετα σε σκυροδέματα και σε άλλα τσιμεντοκονιάματα έχει παρατηρηθεί μια αύξηση στην αντοχή και κατ' επέκταση στην λειτουργική ζωή των κατασκευών.

Συγκεκριμένα, πρόσφατες έρευνες σε σύνθετα τσιμεντοειδών ενισχυμένων με νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα επιβεβαιώνουν ότι οι μηχανικές ιδιότητες και η αντίστοιχη αγωγιμότητα των τσιμεντοειδών υλικών βελτιώνονται σημαντικά αναλόγως με την περιεκτικότητα των νανοπρόσθετων υλικών, υπό την προϋπόθεση ότι έχει επιτευχθεί αποτελεσματική διασπορά των νανοϋλικών (194), (195).

Από την άλλη, η επαφή του άνθρακα και του σιδήρου οδηγεί στην δημιουργία γαλβανικού στοιχείου που προστατεύει τον άνθρακα αλλά διαβρώνει τον σίδηρο.

Ως εκ τούτου, αναζητείται εκείνη η περιεκτικότητα των νανοϋλικών που θα μπορέσει ταυτόχρονα να περιορίσει την ύπαρξη του γαλβανικού στοιχείου και να μειώσει το πορώδες του τσιμεντοκονιάματος, άρα και την διάβρωση της τσιμεντόπαστας.

Σε συνέχεια των ανωτέρω, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση περιεκτικότητας 0,1 % κ.β τσιμέντου των νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα στην μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του εγκιβωτισμένου σιδηρού σπλισμού σε δοκίμια τσιμεντοκονιάματος που εκτέθηκαν σε εξαιρετικά διαβρωτικές συνθήκες.

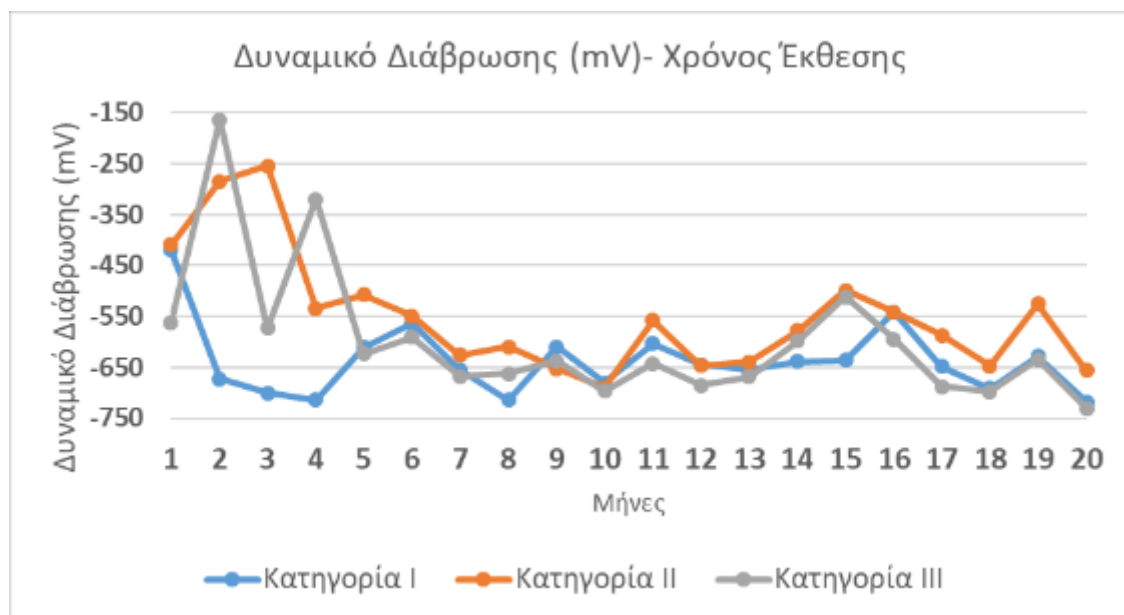
Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τρεις (3) κατηγορίες κυλινδρικών δοκιμίων, που εκτέθηκαν σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον υδατικού διαλύματος 3,5 % NaCl για ένα διάστημα πλέον των 20 μηνών.



Κατά την πειραματική διαδικασία τέθηκαν σε εφαρμογή ηλεκτροχημικές τεχνικές όπως είναι η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης και της έντασης διάβρωσης και υπολογίστηκε η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας. Περαιτέρω προκειμένου να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των φυσικών και χημικών αλλαγών που συνέβησαν στο σκληρυμένο τσιμεντοκονίαμα εφαρμόσαμε επιπλέον, την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, την φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων, την ποροσιμετρία, την βαρυμετρική απώλεια μάζας και προσδιορίσαμε και τα ολικά χλωριόντα.

Από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης προέκυψε ότι από τον 1^ο κιόλας μήνα έκθεσης των δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον, τα δοκίμια βρίσκονταν σε μια ενεργή κατάσταση διάβρωσης. Ειδικά για τα δοκίμια που είχαν προστεθεί τα νανοϋλικά, εμφάνισαν μια υστέρηση 4 περίπου μηνών στο να περιέλθουν σε ένα σταθερά ενεργό καθεστώς διάβρωσης. Από τον 5^ο μήνα και μέχρι το τέλος της πειραματικής διαδικασίας, φαίνεται ότι όλα τα δοκίμια εμφάνισαν μια σταθερή κατάσταση ενεργούς διάβρωσης.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης και των τριών (3) κατηγοριών δοκιμών σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον, παρουσιάζεται ως ακολούθως.

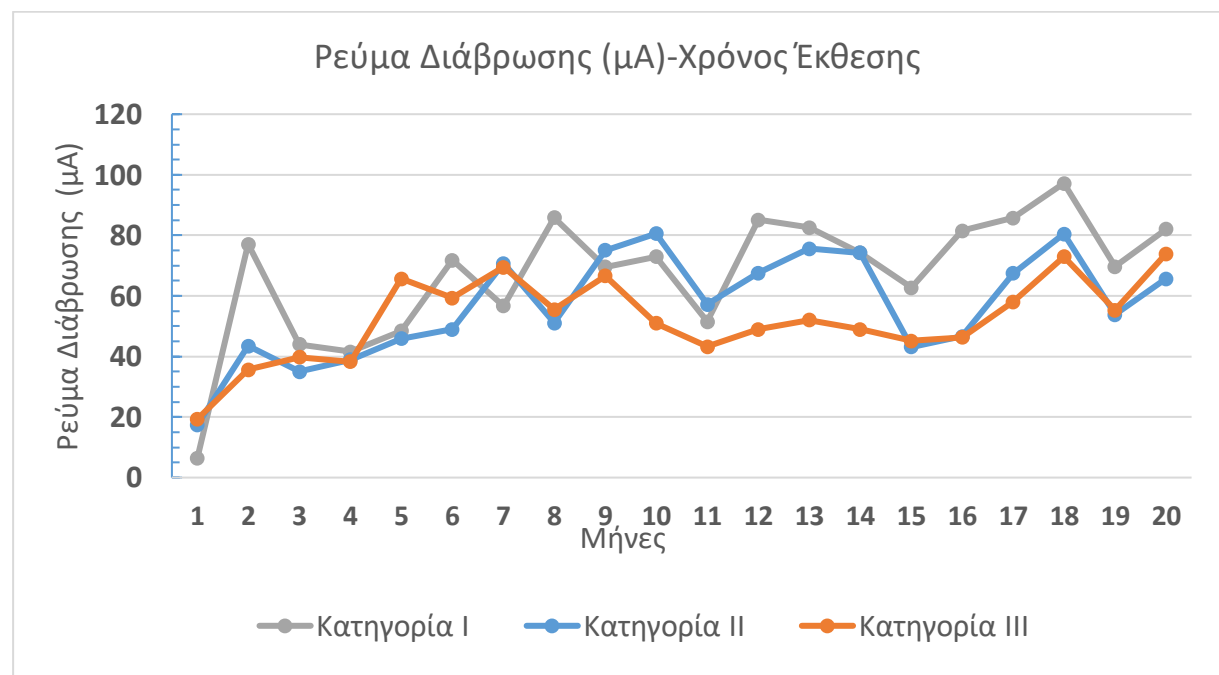


Διάγραμμα 35: Μέσοι Όροι Δυναμικού Διάβρωσης σε mV- Κατηγορία Δοκιμών I, II και III



Επιπλέον των ανωτέρω μετρήσεων, μέσω της γραμμικής πόλωσης, μετρήθηκε το ρεύμα διάβρωσης και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στις διαβρωτικές συνθήκες. Από τις μετρήσεις του ρεύματος διάβρωσης προέκυψε ότι ο ρυθμός διάβρωσης και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών ήταν σταθερά χαμηλός από την αρχή ως το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Επιπλέον οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης στα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα ήταν χαμηλότερες συγκριτικά με τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης των άλλων δύο (2) κατηγοριών δοκιμών και αξιοσημείωτα μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές των δοκιμών που είχαν προστεθεί οι νανοσωλήνες άνθρακα. Βάσει αυτής της παρατήρησης προκύπτει ότι τα δοκίμια που είχαν προστεθεί οι νανοϊνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση διάβρωσης έναντι των άλλων (2) κατηγοριών των εξεταζόμενων δοκιμών.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής του ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών παρουσιάζεται ως ακολούθως:

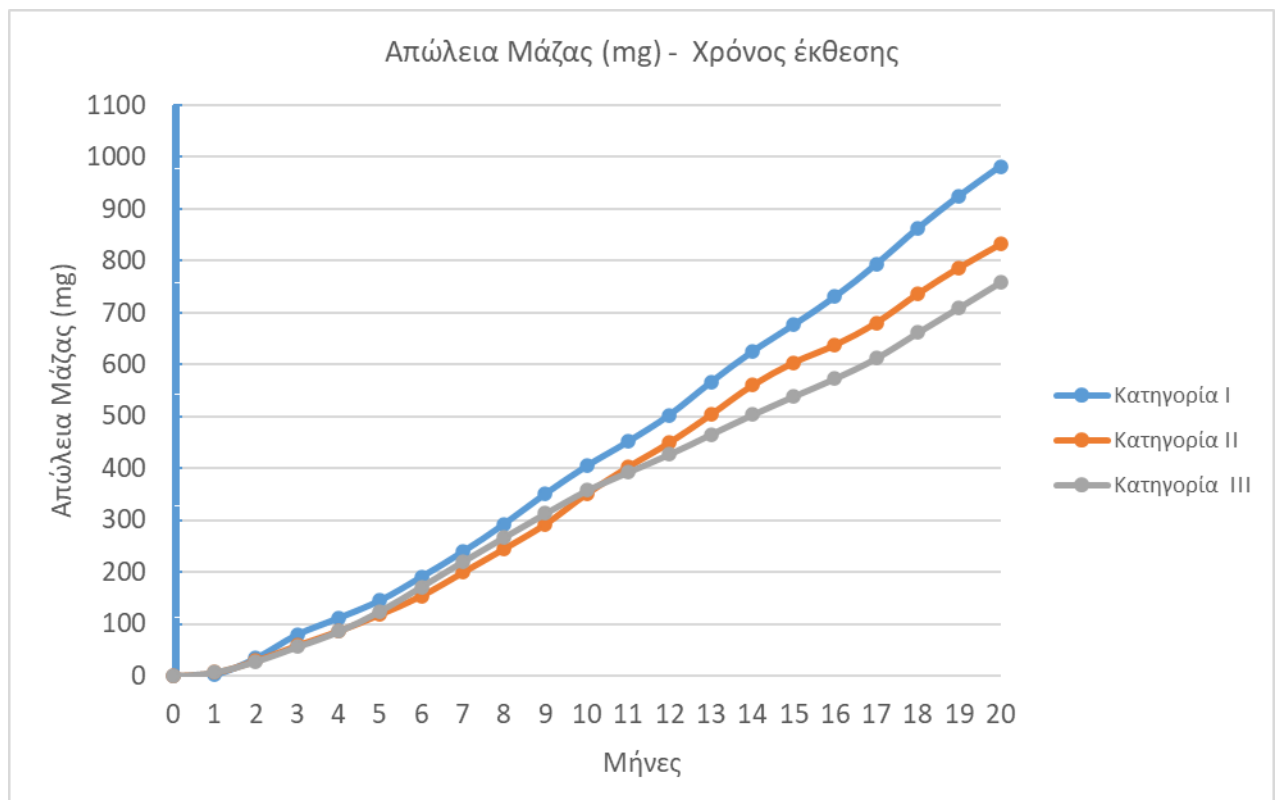


Διάγραμμα 36: Μέσοι Όροι Ρεύματος Διάβρωσης (μΑ) -Κατηγορία Δοκιμών I, II,III

Βάσει των μετρήσεων του ρεύματος διάβρωσης υπολογίστηκε η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας για κάθε εξεταζόμενη κατηγορία δοκιμών και από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας βαίνει αυξανόμενη και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών αναλογικά με το χρονικό διάστημα έκθεσής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον. Σημαντικά



μικρότερη ηλεκτροχημική απώλεια μάζας εμφάνισαν τα δοκίμια στα οποία είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα. Συγκεκριμένα η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας στα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα βρέθηκε κατά 23% μικρότερη από την αντίστοιχη των δοκιμίων αναφοράς και κατά 10% μικρότερη από την αντίστοιχη των δοκιμίων που είχαν προστεθεί νανοσωλήνες. Το διάγραμμα της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμίων παρουσιάζεται ως ακολούθως:



Διάγραμμα 37: Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας (mg)- Κατηγορία Δοκιμίων I-II-III

Συμπληρωματικά της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας, ακολούθησαν οι μετρήσεις της βαρυμετρικής απώλειας μάζας, προκειμένου να αποτιμήσουμε την προκληθείσα φθορά λόγω διάβρωσης.

Συγκεκριμένα με βάση τα αποτελέσματα η μέση βαρυμετρική απώλεια μάζας για την κάθε κατηγορία εξεταζόμενων δοκιμίων παρουσιάζεται ως ακολούθως:



Πίνακας 43: Βαρυμετρική απώλεια μάζας (gr) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III

Κατηγορία Δοκιμών	Μέση Απώλεια μάζας (mg)
Κατηγορία I	970,0 ± 51
Κατηγορία II	750,0 ± 47
Κατηγορία III	660,0 ± 38

Με βάση τα ανωτέρω προκύπτει ότι μικρότερη απώλεια μάζας και άρα λιγότερο διάβρωση υπέστη η των δοκιμών στην οποία είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα σε περιεκτικότητα 0,1% κ.β τσιμέντου. Επιπλέον η απώλεια μάζας του οπλισμού στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα, βρέθηκε ότι είναι μικρότερη σε ποσοστό 30% συγκριτικά με την αντίστοιχη απώλεια μάζας που υπέστη ο οπλισμός στα δοκίμια με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, τα δοκίμια στα οποία είχαν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα, εμφάνισαν σαφώς μικρότερη απώλεια μάζας από τα δοκίμια αναφοράς.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα της βαρυμετρικής απώλειας μάζας βρίσκονται σε πλήρη συμμόρφωση με τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής απώλειας μάζας που υπολογίστηκε μέσω του ρεύματος διάβρωσης, όπως φαίνεται και στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα.

Πίνακας 44: Απώλεια μάζας (mg) – Κατηγορία Δοκιμών I, II, III

Κατηγορία Δοκιμών	Μέση Απώλεια μάζας (mg)	Θεωρητική Απώλεια μάζας (mg)
Κατηγορία I	970,0	981,97
Κατηγορία II	750,0	831,98
Κατηγορία III	660,0	758,51

Στα ανωτέρω αποτελέσματα προστέθηκαν οι μετρήσεις της ποροσιμετρίας, από τις οποίες παρατηρείται ότι τα δοκίμια με νανοϊνες άνθρακα εμφανίζουν μια φάση υστέρησης ανάμεσα στην διείσδυση και εξαγωγή υδραργύρου σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες των εξεταζόμενων δοκιμών.

Από τις μετρήσεις της ποροσιμετρίας επίσης προέκυψε ότι στα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα η συνολική διείσδυση υδραργύρου για το ίδιο μέγεθος πόρων είναι σημαντικά μικρότερη απ' ό,τι στις άλλες δύο (2) κατηγορίες εξεταζόμενων δειγμάτων. Ενώ



για το ίδιο μέγεθος πόρων η συνολική διείσδυση υδραργύρου στα εξεταζόμενα δείγματα που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα βρέθηκε διπλάσια.

Τελικά όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας φαίνεται ότι η προσθήκη νανοϊνών άνθρακα προκαλεί πολύ σημαντική μείωση του πορώδους οποίο κατ' επέκταση λειτουργεί ανασταλτικά έναντι διάβρωσης.

Επιπλέον της ποροσιμετρίας ακολούθησαν οι μετρήσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε δείγματα μεγέθους 1 cm^3 .

Από τα αποτελέσματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, προέκυψε ότι στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα, παρατηρήθηκαν μορφώματα κρυσταλλικής μορφής μεγέθους 1-2 μm . Τα μορφώματα αυτά είναι πολύ ευδιάκριτα λόγω του πιο ανοιχτού χρώματος που εμφανίζουν στις φωτογραφίες, ενώ ακόμα πιο ευδιάκριτα εμφανίζονται στα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα. Η ύπαρξη τους κυρίως οφείλεται στην τάση που έχουν τα νανοπρόσθετα, λόγω των επιφανειακών δραστικών τους ομάδων να δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία είναι δύσκολο να διαλυθούν. Στα δοκίμια αναφοράς βρέθηκαν κάποια συσσωματώματα τσιμεντόπαστας της τάξης των 100 μm χωρίς όμως να εντοπίζονται ίχνη κρυσταλλικότητας.

Περαιτέρω προέκυψε ότι οι νανοϊνες βρίσκονται ομοιογενώς διασκορπισμένες στα προϊόντα ενυδάτωσης της τσιμεντόπαστας, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα παραμένουν ως συσσωματώματα στα αντίστοιχα προϊόντα ενυδάτωσης. Αυτές οι συγκεκριμένες ιδιότητες των νανοϋλικών δημιουργούν ένα στρώμα προστασίας που εμποδίζει τη διάχυση διαβρωτικών παραγόντων στις τσιμεντοκονίες. Επιπλέον, η υδρόφοβη φύση των νανοπρόσθετων υλικών του άνθρακα οδηγεί σε μικρότερη διάμετρο πόρων και κατά συνέπεια στην αποφυγή της διάχυσης των διαβρωτικών παραγόντων στα τσιμεντοκονιάματα.

Από τις αντίστοιχες ποιοτικές αναλύσεις του μικροσκοπίου, και στις τρεις (3) εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμίων, προκύπτουν μεγάλα ποσοστά O και C. Ειδικά στην κατηγορία των δοκιμίων αναφοράς, εντοπίστηκε ένα αξιοσημείωτο ποσοστό Fe, που εμμέσως οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο εγκιβωτισμένος οπλισμός βρέθηκε διαβρωμένος, γεγονός που δεν παρατηρήθηκε στις άλλες 2 κατηγορίες δοκιμίων.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

Στην συνέχεια ακολούθησαν μετρήσεις της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων, και από τα αντίστοιχα διαγράμματα προέκυψαν παρόμοιες κορυφές στο ίδιο εύρος φάσματος και για τις τρεις (3) κατηγορίες δοκιμών.

Ανάμεσα στα ορυκτολογικά στοιχεία που εντοπίστηκαν, σε όλες τις εξεταζόμενες κατηγορίες δοκιμών εντοπίστηκε Χαλαζίας, και άλας του Friedel.

Επισημαίνεται ότι στα δοκίμια που προστέθηκαν οι νανοΐνες άνθρακα το ποσοστό του άλας Friedel βρέθηκε σημαντικά αυξημένο συγκριτικά με τις άλλες δύο (2) εξεταζόμενες κατηγορίες.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε άλας Friedel επιβεβαιώνει τη δέσμευση των χλωριδίων στα δείγματα με νανοπρόσθετα, και επομένως φαίνεται να επηρεάζει τη διάχυση του χλωρίου στον τσιμεντοπολτό και κατά συνέπεια να εμποδίζει τη διάχυση διαβρωτικών παραγόντων στον τσιμεντοπολτό.

Τέλος, προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά η δομή των υπό εξέταση δοκιμών τσιμεντοκονιάματος μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε ολικά χλωριόντα βάσει του προτύπου BRE IS 13/77 και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 45:Περιεκτικότητα Χλωριόντων – Εξεταζόμενα Δείγματα Κατηγορίας I, II, III

Κατηγορία δοκιμών	Εξεταζόμενο Δείγμα τσιμεντοκονιάματος (gr)	Ιόντα χλωρίου (Kgr Cl ⁻ /m ³ κονιάματος)
Κατηγορία I	5gr	10,64
Κατηγορία II	5gr	6,31
Κατηγορία III	5gr	4,26

Ωστόσο παρατηρείται μια σημαντική μείωση της περιεκτικότητας των ολικών χλωριόντων στα δοκίμια με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα και μια μεγαλύτερη στα δοκίμια με την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα το οποίο πιθανόν να οφείλεται στην υδροφοβική ιδιότητα που προσδίδουν τα νανοπρόσθετα υλικά στους πόρους του κονιάματος. Η μεγαλύτερη συκέντρωση ολικών χλωριόντων εντοπίστηκε στα δοκίμια αναφοράς.

Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε ολικά χλωριόντα στα δοκίμια με νανοΐνες άνθρακα, βρέθηκε κατά 60% μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη περιεκτικότητα στα δοκίμια



αναφοράς και κατά 40% μικρότερη σε σχέση με τα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα.

Τα ανωτέρω ποσοστά επιβεβαιώνονται αριθμητικά με τα αντίστοιχα ποσοστά του πορώδους των αντίστοιχων κατηγοριών δοκιμίων.

Τελικώς συμπεραίνουμε ότι η προσθήκη νανοϋλικών περιορίζει την διάμετρο των πόρων του τσιμεντοκονιάματος και ως εκ τούτου μειώνει την διάβρωση και κατ' επέκταση αυξάνει την λειτουργική ζωή του τσιμεντοδομήματος.

Απ' την παρούσα εργασία φαίνεται ότι η μείωση της περιεκτικότητας των νανοϋλικών στην τσιμεντόπαστα οδηγεί σε μια βελτιωμένη συμπεριφορά έναντι διάβρωσης σε σχέση με τα αποτελέσματα των εργασιών του Konsta-Gdoutos et al (196). Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη νανοπρόσθετων επιδρά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των δοκιμίων από τσιμεντοκονίαμα, όπως επίσης διαπιστώθηκε και στην έρευνα των Shi et al (197).

Συγκεκριμένα τα δοκίμια στα οποία προστέθηκαν νανοϊνες άνθρακα (CNF) εμφάνισαν μικρότερες τιμές στην διείσδυση, την συνολική επιφάνεια του πορώδους και στο πορώδες σε σχέση με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες δοκιμίων τσιμεντοκονιάματος, όπως ακριβώς συμπέραναν και στην έρευνα τους οι Shi et al (197).

Σχετικά με την ικανότητα διείσδυσης, προέκυψε ότι στα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα παρατηρήθηκε μικρότερη διείσδυση, όπως επίσης παρατηρήθηκε και στην μελέτη των Wang et al (199) το οποίο (βάσει της συγκεκριμένης μελέτης) είναι αναμενόμενο λαμβάνοντας υπόψη την ιδιότητα που έχουν οι νανοϊνες άνθρακα να δρουν σαν γέφυρα συνοχής του πορώδους και να δημιουργούν ένα πιο «σφικτό» δίκτυο πόρων, περιορίζοντας έτσι την δυνατότητα διείσδυσης του υδραργύρου αλλά και άλλων διεισδυτικών ουσιών στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας (200).

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την έρευνα αυτή προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Η προσθήκη νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα, σε ποσότητες της παρούσης εργασίας, επιδρά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του εγκιβωτισμένου οπλισμού των δοκιμίων και αυξάνει την αντίστοιχη αντίσταση έναντι διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια στα οποία έχουν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

αντίσταση διάβρωσης από τα δοκίμια αναφοράς αλλά και από τα δοκίμια που έχουν προστεθεί νανοσωλήνες άνθρακα.

2. Τα νανοπρόσθετα υλικά όπως είναι οι νανοσωλήνες και οι νανοϊνες άνθρακα με ομοιογενή διασπορά τους οδηγεί σε μικρότερη διάμετρο πόρων, με μείωση του συνολικού πορώδους.
3. Η απώλεια μάζας στα δοκίμια που είχαν προστεθεί νανοϊνες άνθρακα βρέθηκε σημαντικά μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες δύο (2) κατηγορίες δοκιμίων.

ΤΡΟΠΟΙ ΣΥΝΕΧΙΣΗΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Πιθανοί τόποι συνέχισης της συγκεκριμένης έρευνας είναι η παρακολούθηση και μελέτη έναντι διάβρωσης των δοκιμίων από τσιμεντοκονίαμα στα οποία θα αλλάξουμε το μήκος και την διάμετρο των νανοσωλήνων και των νανοϊνών άνθρακα.

Επειδή η χρήση υπερήχων στα εργοτάξια είναι πολύ δύσκολη, προτείνεται να εξεταστεί η περίπτωση τροποποιημένων με οξύ νανοσωλήνων και νανοϊνων άνθρακα ώστε να είναι διαλυτοί στο νερό και να επιτυγχάνεται η καλή ανάμιξη με τα άλλα συστατικά του σκυροδέματος ή των κονιαμάτων χωρίς την χρήση υπερήχων.



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ (ΜΙΤ)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Α. Μοροπούλου, Κ. Λαμπρόπουλος, Δομικά Υλικά» Αθήνα, 2014
2. Σ. Πανταζοπούλου, Εισαγωγή στον σχεδιασμό στοιχείων από οπλισμένο σκυρόδεμα έναντι οριακών καταστάσεων, Ξάνθη 2001
3. Ε. Βιτζηλαίου, Ε. Βουγιούκας, Ε. Μπαδογιάννης, «Τεχνικά Υλικά» Σχολή Πολιτικών Μηχανικών ΕΜΠ
4. Χρ. Οικονόμου, Χρ. Καραγιάννης, Οπλισμένο Σκυρόδεμα Ια, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης – Πολυτεχνική Σχολή, Ξάνθη 2001-2002
5. Γεώργιος Παναγόπουλος, Κατασκευές Οπλισμένου Σκυροδέματος Ι, ΤΕΙ Κεντρικής Μακεδονίας, Σέρρες
6. Σ.Τσιβιλής, Σ.Τσίμας, Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010.
7. EN 197-1 : Τσιμέντο Μέρος-1 "Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα", Παράρτημα ΣΤ: Τα νέα Ευρωπαϊκά Πρότυπα για το Τσιμέντο
8. T. Hirschi, H. Knauber, M. Lanz, J. Schlumpf, J. Schrabach, C. Spirig, U. Waeber, «Εγχειρίδιο Τεχνολογίας Σκυροδέματος Sika», Sika, 2007
9. Ένωση τσιμεντοβιομηχανικών Ελλάδος, <http://www.hcia.gr/el/cement-concrete/cement/codes-standards/>
10. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_CEMENT/ts2.3n.htm
11. Νταφαλιάς Ευστάθιος, Έλεγχος Υδατοπερατότητας τσιμέντου, Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημική, Μηχανική και Χημικών Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών, Πάτρα 2009
12. Κ.Γ. Τσακαλάκης, «Ενυδάτωση κοινού τσιμέντου Portland και Ποζολάνες-ποζολανική αντίδραση
13. Εσπερίδα «Πρότυπο Σκυροδέματος ΕΛΟΤ EN 206 παρουσίαση & εφαρμογή, Σύλλογος Πολιτικών Μηχανικών Ελλάδος, 22.02.2012
14. V.S Ramachadran, James J. Beaudoin "Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, Techniques and Applications", New York, USA 1999
15. Χ. Ζέρης, «Ιδιότητες του πρώιμου σκυροδέματος Σκυροδέτηση και συντήρηση», Ε.Μ.Π, Ιανουάριος 2014
16. Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Αθήνα 2001, "Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου"
17. Αθανάσιος Χ. Τριανταφύλλου, Δομικά Υλικά, Πάτρα 2013, 10η Έκδοση
18. Norling Mjornell Kristina, Goteborg, Sweden 1997, "Moisture Conditions in High Performance Concrete, mathematical modeling and measurements", Thesis, Department of Building Materials, Chalmers University of Technology
19. ΕΛΟΤ EN 206-1 Σκυρόδεμα –Προδιαγραφή, επιδόσεις, παραγωγή και συμμόρφωση
20. Τσίμας Π., Παπασπυριδάκος Χ. « Ανθεκτικότητα οπλισμένου σκυροδέματος σε διάρκεια , 12ο Φοιτητικό Συνέδριο «Ενισχύσεις-Επισκευές Κατασκευών και ανασχεδιασμός υφιστάμενων κατασκευών , Φεβρουάριος 2006, Πάτρα
21. V.S Ramachadran, James J. Beaudoin "Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, Techniques and Applications", New York, USA 1999



22. Αγγελική Ζαχαροπούλου, «Επίδραση προσθέτων – προσμίκτων στην διάβρωση του χάλυβα οπλισμού του σκυροδέματος, Αθήνα 2014
23. Α. Μοροπούλου, Υλικά Ι « Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών» μεθοδολογία ενοργάνων και μη καταστροφικών τεχνικών» εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003, σελ 421
24. Δέσποινα Τεταγιωτη, Μελετη Του Χρόνου Ζωής Κατασκευών Από Οπλισμένο Σκυρόδεμα Υπό Εναλλασσόμενες Διαβρωτικές Συνθήκες, Αθήνα 2011, σελ 15-16
25. Ν. Λίτινας, «Αδρανή υλικά στο σκυρόδεμα», Σκυρόδεμα & Χάλυβας, 2010, <http://www.skyrodemanet.gr>
26. ΕΚΩΣ 2000, «Ελληνικός Κανονισμός Οπλισμένου Σκυροδέματος 2000», ΟΑΣΠ, ΣΠΜΕ, Έκδοση ΟΑΣΠ, Αθήνα 2001
27. Νέος Κανονισμός Τεχνολογίας Χαλύβων Οπλισμού Σκυροδέματος, ΚΤΧ 2008, ΦΕΚ 1416/Β/17-07-2008 και ΦΕΚ 2113/Β/13-10-2008, Αθήνα 2008
28. http://www.elot.gr/502_ELL_HTML.aspx,ΕΛΟΤ Ιστορικό τυποποίησης
29. Νέος Κανονισμός Τεχνολογίας Χαλύβων Οπλισμού Σκυροδέματος, ΚΤΧ 2008, ΦΕΚ 1416/Β/17-07-2008 και ΦΕΚ 2113/Β/13-10-2008, Αθήνα 2008
30. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/DRASTHRIOTHTES/SEMINARIA/PALAIOTERA_SEMINARIA/SEMINARIO_GIA_EYROKWDIKES/Tab2/Eurocode2_1_5.pdf
31. Μαρκαντωνάτος Ν, Δερματίνος Κ, «Ινοπλισμένο Σκυρόδεμα- Συμπεριφορά SFRC υπό φόρτιση και ικανότητα σε διάτμηση δοκών (προσέγγιση με την μηχανική των θραύσεων), 90 Φοιτητικό Συνέδριο « Επισκευές – Ενισχύσεις Κατασκευών -03», Μάρτιος 2003
32. Σίδηρης Κ. "Τεχνολογία Δομικών Υλικών», Τόμος Α, Ξάνθη , 1984
33. Σίδηρης Κ. Κοσμάς Κ. Σίδηρης, Μανίτα Π. Σάββα Α., «Εξέλιξη της τεχνολογίας των σύνθετων υλικών σκυροδέματος την τελευταία τεσσαρακονταετία», Ελληνικό συνέδριο σύνθετων υλικών σκυροδέματος (1ο : 2000 : Ξάνθη) Πρακτικά / ΤΕΕ, ΔΠΘ-Πολ. Σχ., Ελλην. Επιστημον. Εταιρεία Ερευνών Σκυροδέματος, ΤΕΕ-Τμ. Ανατ. Μακεδονίας, ΤΕΕ-Τμ. Θράκης
34. Ε. Ρακαντά, Α. Ζαχαροπούλου, Ε. Ζαχαροπούλου, Γ. Μπατής, «Εκτίμηση ανθεκτικότητας νάνο - τροποποιημένων τσιμεντοκονιαμάτων», Αειφόρος κατασκευή από σκυρόδεμα και η συμβολή της τεχνολογίας στην προστασία του περιβάλλοντος Πανελλήνιο συνέδριο σκυροδέματος (18ο : 2018 : Αθήνα) / ΤΕΕ-ΕΛΛ. Τμ. Σκυροδέματος, ΕΜΠ, ΕΤΕΚ
35. Guidance from the Group of Notified Bodies for the Construction Products Directive
36. 89/106/EEC, NB-CPD/SG02/03/002r2, February 2012
37. Ειρήνη Κατινάκη, «Πρότυπα και Τεχνικές Προδιαγραφές για σκυρόδεμα και χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος», Ημερίδα Σχεδιασμός και Κατασκευή, Κόρινθος 2009
38. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/scient_typopoiisi/ekdilwseis/2012%20PROTYPO%20206-1/EISIGISEIS/02.pdf
39. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/teetkm/DRASTHRIOTHTES/SEMINARIA/PALAIOTERA_SEMINARIA/SEMINARIO_GIA_EYROKWDIKES/Tab2/Eurocode2_1_5.pdf



40. Σωτήρης Δέμης, «Σχεδιασμός Ανθεκτικότητας Κατασκευών Οπλισμένου Σκυροδέματος –Προβλήματα και Προοπτικές», 22ο Φοιτητικό Συνέδριο “Επισκευές και Ενισχύσεις Κατασκευών 2015”
41. DuraCrete Report, Modeling of Degradation. Taywood Engineering, BE95-1347, 1998
42. Π. Πλαϊνης, Θ. Τάσιος, Ε. Βιντζηλαίου, «Ερπυσμός και χαλάρωση συνάφειας», Ελληνικό συνέδριο σκυροδέματος (6ο : 1983 : Γιάννενα) . τ. 1 / ΤΕΕ-Ελλην. Τμ. Σκυροδέματος
43. Φ.Γ. Πρεφτίτση, Κ.Α. Θωμόπουλος «Η επίδραση του ερπυσμού στις χαλύβδινες κατασκευές σε υψηλή θερμοκρασία», Εθνικό συνέδριο μεταλλικών κατασκευών (5ο : 2005 : Ξάνθη) / / Ε.Ε.Μ.Ε., ΔΠΘ-Εργ. Μεταλλικών Κατασκευών, ΤΕΕ . τ. 2
44. ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΧΑΛΥΒΩΝ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΚΤΧ Αθήνα 2007
45. J. Starosvetsky, D. Starosvetsky, R. Armon, « Identification of microbiologically influenced corrosion (MIC)in industrial equipment failures», Engineering Failure Analysis 14 (2007) 1500–1511
46. Τάσιος, Θ. Π., & Αλιγιζάκη, Κ. «Ανθεκτικότητα Οπλισμένου Σκυροδέματος» Αθήνα, (1993) ΤΕΚΔΟΤΙΚΗ ΣΕΛΚΑ 4Μ.
47. Δ. Υφαντής, «Υλικά- Διάβρωση και Προστασία», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 1995
48. Ν. Κουλουμπή, «Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010
49. Σκουλικίδης Θ. , Βασιλείου Π., Αθήνα 2000, “Διάβρωση και Προστασία Υλικών”, Εκδόσεις Συμewν
50. Konsta-Gdoutos, M.S., Metaxa, Z.S. and Shah, Surendra, P. (2010) Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials. Cement and Concrete Research,40, 1052-1059. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>
51. Cement and Concrete Composites 32 (2010) 110-115, Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites, Maria S. Konsta-Gdoutos a,* , Zoi S. Metaxa a,b, Surendra P. Shah b, a Department of Civil Engineering, Democritus University of Thrace, Xanthi, Greece b Center for Advanced Cement-Based Materials, Northwestern University, Evanston, IL, USA
52. <http://www.corrosioncost.com/>
53. Μιχαήλ Ν. Φαρδής, Μαθήματα οπλισμένου σκυροδέματος Μέρος ΙΙΙ, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2005.
54. E. Mattsson, «Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers», Ellis Horwood ltd, England 1989
55. Α. Καραντώνης, «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας- Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική κινητική», Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, Αθήνα 2015
56. Broomfield J., 1997, Corrosion of steel in concrete, E&FN SPON
57. Environmental Influences on linear polarization corrosion rate measurements in reinforced concrete. S.G Millard, D. Law.J.H Bungey, J. Cairns, NDT & E International 34 (2001) 409-417



58. ΝτJohn P. Broomfield "Corrosion of steel in concrete, Understanding, investigation and repair" 2nd edition
59. Τεχνική Οδηγία 7, «Διάβρωση Χάλυβα Οπλισμού Σκυροδέματος», Επιτροπή Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Έκδοση 1η, Νοέμβριος 2016
60. Αθ. Ρούτουλας, ΕΠ& ΤΔΥΛ, ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών
61. Ε. Φουντουκίδης «Διάβρωση Μετάλλων», Χημική Τεχνολογία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε
62. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/XR_VERN_SIG_OUSIES/xr_1_9t.htm
63. P. Garcés, M.J. Sánchez de Rojas, M.A. Climent, Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to reinforced concrete structures, Corrosion Science 48 (2006) 531–545
64. Bre information Sheet 13/77, Determination of chloride and cement content in hardened portland cement concrete, July 1977
65. Χ. Αποστολόπουλος, Ευ. Παπαδάκης, Σ. Δέμης, «Διερεύνηση της ανθεκτικότητας των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα και της επακόλουθης υποβάθμισης λόγω διάβρωσης οπλισμού από τη δράση χλωριόντων», 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/ 2009, Πάφος, Κύπρος
66. Σίδερης Κ, 2010. Ανθεκτικότητα Κατασκευών Οπλισμένου Σκυροδέματος. ISBN: 978-960-8257-60-3 επιμ. σ.Ι.: Τεκδοτική, ΣΕΛΚΑ -4Μ ΕΠΕ.
67. Α. Σ. Μαρίνος, Β. Ε. Καλοϊδάς, Θ. Ε. Ματίκας, «Διαπερατότητα χλωριόντων στο σκυρόδεμα – Ελληνικοί τύποι τσιμέντου και ταχεία μέθοδος εκτίμησης αυτής» Εισήγηση στο 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008.
68. ISO 9223:1992, « Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification»
69. G. Batis E. Rakanta "Corrosion of steel reinforcement due to atmospheric pollution", Cement & Concrete Composition 27 (2005) 269-275
70. Ποτετσιανάκης Ευάγγελος, Ανθεκτικότητα Σκυροδέματος με τσιμεντοειδή πρόσθετα : Διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου δοκιμής στον συντελεστή διείσδυσης χλωριόντων, ΕΜΠ, Οκτώβριος 2019
71. Τεχνική Οδηγία 6, «Ανθεκτικό Σκυρόδεμα», Επιτροπή Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Έκδοση 1η, Σεπτέμβριος 2015
72. Richardson M., 2002, Fundamentals of durable reinforced concrete, London, New York, Spon Press
73. Toby Ware, "Diagnosing and repairing carbonation in concrete structures", Journal of Building Survey, Appraisal & Valuation Volume 1 Number 4
74. Σπανός Χρ., Σπιθάκης Μ., Τρέζος Κ., Αθήνα 2002, "Μέθοδοι για την επιτόπου αποτίμηση των χαρακτηριστικών των υλικών", Αντισεισμική θωράκιση υφιστάμενων κατασκευών, ομάδα εργασίας ΙΙ-3, ΤΕΕ
75. <http://corrosionlab.com/>



76. K. Komai, "Corrosion Fatigue", Kyoto University Japan, Comprehensive Structural Integrity, 2003 Volume 4 pp 345-358
77. Δ. Παντελής, Γ.Χρυσουλάκης, «Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών», Παπασωτηρίου, 2003
78. Δ. Καβέτσος, Ε. Κολώτας, «Μελέτη προστασίας οπλισμών σκυροδέματος από την διάβρωση σε περιβάλλον χλωριόντων», Αθήνα 03/2014
79. R.F Feldman and P.J Sereda, " A new model for Hydrated Portland Cement and its practical implications", Engineering Journal Vol 53 No 8/9, 08/1970, pg 53-59
80. Ευαγόρου Κ., Κουρουζίδου, «Επίδραση των συνθηκών συντήρησης κύβων σκυροδέματος κατά την 1η ημέρα ωρίμανσης, στην ανάπτυξη των αντοχών τους», <http://portal.tee.gr/portal/page/portal/library/digitalLibrary> , Αθήνα 2018
81. James A. Farny Beatrix Kerkhoff, "Diagnosis and Control of Alkali – Aggregate Reactions in Concrete"Portland Cement Association, 2007
82. Μ.Πέτρου Παπαδόπουλος, «Μηχανική Συμπεριφορά Διαβρωμένων Χαλύβων Οπλισμένου Σκυροδέματος» , Πάτρα 2007
83. Naval Facilities Engineering Command, «Corrosion Control – NAVFAC MO-307», 1992
84. Ε. Ντάφλου, « Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης», Αθήνα 2012
85. Γ. Μπατής, «Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου κατά τη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων αλουμινίου», Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1976
86. Χ.Παναγιωτακοπούλου, Κ. Νουτσόπουλος «Οι Νανοφουσαλίδες και οι εφαρμογές τους στην επεξεργασία των λυμάτων», ΕΜΠ, Οκτώβριος 2019
87. Λ. Γκίβαλος «Αντιδιαβρωτική και Διηλεκτρική συμπεριφορά επικαλύψεων Μεταλλικών επιφανειών από σύνθετα πολυμερικά υλικά με ανόργανα πληρωτικά μέσα», Αθήνα 2016
88. Δ. Καβέτσος, Ε. Κολώτας, «Μελέτη προστασίας οπλισμών σκυροδέματος από την διάβρωση σε περιβάλλον χλωριόντων», Αθήνα 03/2014
89. J.W.G Wildoer, L. V. (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. Nature 391, p. 59.
90. J.T Wang C. Fabbro E.Venturelli, C.-M. (2014). The relationship between the diameter of chemical functionalized multi-walled carbon nanotubes and their organobiodistribution profiles in vivo. Biomaterials, pp. 9517-9528.
91. Γ. Μπατής, Ε. Ντάφλου, «Μελέτη αστοχίας θερμαντικών στοιχείων πλοίου μ/τ "Seasprite", Αθήνα 2006
92. <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/pitting-corrosion>
93. Γ. Μπατής, «Φθορά και προστασία υλικών- Φθορά και προστασία οπλισμένου σκυροδέματος», Αθήνα 2006
94. J. Duan et al. «Corrosion of car on steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater», Electrochimica Acta 54 (2008) 22-28
95. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/METAL_KATASK/me4_2t.htm



ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ: «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΝΑΝΟΝΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΕΝΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ»

96. K.A. Chandler, B.A. Bayliss, «Corrosion Protection of Steel Structures», Elsevier Applied Science, 1985
97. K.R.Trethewey and J.Champerlain, «Corrosion for Science and Engineering», Longman 2nd Edition, London 1998
98. <http://www.nationalmaterial.com/galvanized-steel-types-uses-benefits/>
99. Γ. Μπατής, «Χρήση νέων υλικών για την αύξηση της ανθεκτικότητας των κατασκευών» Εισήγηση στην ημερίδα του ΤΕΕ Ενίσχυση κτιρίων με σύγχρονα υλικά.
100. Σ. Η. Δρίτσος «Ενισχύσεις / επισκευές κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα» Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 2005
101. Zeno W. Wicks, Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks, 2007. Organic Coatings: Science and Technology, 3rd Ed., John Wiley & Sons.
102. Ν. Τσώνη, «Διάβρωση – Πρόληψη- Έλεγχοι και επεμβάσεις σε υφιστάμενες κατασκευές- Τρωτότητα των Ενισχύσεων», 16ο Φοιτητικό Συνέδριο Επισκευές Κατασκευών, Πάτρα Φεβρουάριος 2010
103. Επιφανειακές Κατεργασίες, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, http://courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/Epifaniakes_%20katergasies.pdf, ΕΜΠ
104. ISO 8044 -99, «Corrosion of Metals and Alloys – Basic Terms and Definitions»
105. D. Jones, «Principles and Prevention of Corrosion», Prentice Hall 2nd edition, New Jersey 1996
106. Γ.Μπατής, Εισήγηση στην ημερίδα του ΤΕΕ, «Ενίσχυση Κτιρίων με σύγχρονα υλικά», 6 Νοεμβρίου 2007.
107. E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, “Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor”, Construction and Building Materials (44), 2013, p. 507–513
108. Muralidharan S., Vedalakshmi R., Saraswathi V., Joseph J., Palaniswamy N., 2005, "Studies on the aspects of chloride ion determination in different types of concrete under macro - cell corrosion conditions", Building and Environment 40,1275 – 1281
109. Amit Srivastava, K. S. (2011, 12). Nanotechnology in Civil Engineering And Construction: A Review On. pg. 15-17.
110. Ganesh, V. K. (n.d.). NANOTECHNOLOGY IN CIVIL ENGINEERING. European Scientific Journal November edition vol. 8, No.27 , σσ. 1857 – 7881 (Print) e - ISSN 1857- 7431.
111. Dr.-Ing.), A. M. (2017). Recent advances in nanotechnology. Journal of Materials Processing Technology 181, σσ. 52-58.
112. N. Venkat Raoa*, M. R. (2015). The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of. Procedia Materials Science 10 , σσ. 111-115.
113. Κουραβέλου, Α. (2008). Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης από ατμό. pp. 1,2.
114. Khandve, P. (2014, 01). Nanotechnology for Building Material. International Journal of Basic and Applied Research, σσ. 146-151.
115. Αθανασία Χρυσανθοπούλου, Σύνθεση Δοκιμών τσιμεντοκονιάματος ενισχυμένων με νανοσωλήνες και ίνες άνθρακα: μελέτη των μηχανικών ηλεκτρικών/ πιεζομετρικών τους ιδιοτήτων, ΕΜΠ, Αθήνα Ιούνιος 2019



116. Ιωαννάτος, Γ. (2009). Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα ως μέσον αποθήκευσης υδρογόνου. pp. 2-3.
117. Zoi S. Metaxa a, M. S.-G. (2013). Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on. Cement & Concrete Composites 36 , pp. 25–32.
118. F. P. BUNDY, W. A. (1996). THE PRESSURE-TEMPERATURE PHASE AND TRANSFORMATION DIAGRAM FOR CARBON; UPDATED THROUGH 1994. Carbon Vol. 34, No. 2,, σσ. 141-153.
119. Ebbesen, T. (1997). Carbon Nanotubes: Preparation and properties. CRS Press.
120. Δ.Α Χαριστός, Α. Γ.-Τ. (1998). Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων . ΖΗΤΗ.
121. Novoselov, K. (2011). Graphene: Materials in the Flatland. Reviews of Modern, σσ. Vol.83, Pag.837-849.
122. Αλεξιάδης , Β. (2009). Μελέτη Νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικών υποστρωμάτων : βελτιστοποίηση της παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών.
123. Amit Srivastava, K. S. (2011, 12). Nanotechnology in Civil Engineering And Construction: A Review On. pg. 15-17.
124. Kroto. (1985). Nature, pg. 318,162.
125. W. Kratschmer, L. D. (1985). Solid C60. A new form of carbon .Nature, vol. 347, pp. 162
126. Μπακανδρίτσος, Α. (2005). Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες σύνθετων υλικών από άργιλο και νανοδομές άνθρακα. 9.
127. Iijima, S. T. (1993). Single shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. Nature, σσ. 603-605.
128. Mamalis, Vogtlander, Markopoulos. (2004). Nanotechnology and nanostructured materials trends in carbon nanotubes. Precis. Eng, σσ. 16-30.
129. Nigar Anzar, R. H. (2020). Carbon nanotube- a review of synthesis, properties and plethora of applications in the field of biomedical science. Sensors International.
130. N.Thissen, M.Verheijen, R.Houben, C. Marel, Kessel. (2017). Synthesis of single-walled carbon nanotubes from atomic layer deposited CO₃O₄ and CO₃O₄/Ge₂O₃ catalyst films. Carbon 121 , 389-398.
131. Lawrence JG, Berhan LM, Nadarajah A. (2008). Structural transformation of vapor grown carbon nanofibers studied by HRTEM. J Nanopart Res (, 10: 1155-1167.
132. Τζιλέρογλου Χρύσα, Νανοϋλικά και Δομικά Υλικά: Επίδραση των νανοϋλικών στη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών τσιμέντου, ΑΠΘ, 2016
133. Burchell, T. (1997). Carbon Materials for Advanced Technologies. PERGAMON.
134. A.V Rode, E. G.-D. (2003, 10). Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. Physical review. B, Condensed matter .
135. Grobert, N. (2007). Carbon nanotubes becoming clean. σσ. 1-2.
136. Schützenberger P. S. L., C. R. (1890). σσ. 111, 774.
137. Hillert, M. L. (1958). The structure of graphite filaments. σσ. Vol.111, 24-34.
138. R.T. Baker, M. P. (1973). σ. 86.
139. Ιωαννάτος, Γ. (2009). Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα ως μέσον αποθήκευσης υδρογόνου. pp. 2-3.



140. Θ. Τσουφης «Χημική Τροποποίηση Νανοσωλήνων» , 2009
141. Mukul Kumar and Yoshinori Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 10, 3739-3758, 2010, [https:// doi: 10.1166/jnn.2010.2939](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939).
142. J.W.G Wildoer, L. V. (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. Nature 391, σ. 59.
143. Makar, J., Margeson, J., & Luh, J. (2005). Carbon Nanotube/Cement Composites – Early Results and Potential Applications. 3rd International Conference, 1-10.
144. Попов, V. N. (2004). Carbon nanotubes properties and application. Materials science and Engineering R 43, σ. 61.
145. X.E.E. Reynhout and J.C. Reijenga, ' (2003). The Wondrous World of Carbon Nanotubes'. Eindhoven University of Technology, σ. 7.
146. Heer, S. P. (1998). Carbon nanotube quantum resistor. Science 280, σ. 1744.
147. <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties>.
148. Jianwei Che, T., (2000). Thermal conductivity of carbon nanotubes. Nanotechnology 11.
149. J.A Fagan J.R Simpson, B. S. (2007). Length- dependent optical effects in single -wall carbon nanotubes. Am. Chem. Soc 129, 10607.
150. Nur Yazdani, Vinoth Mohanam, Carbon Nano-tube and Nano- Fiber in Cement Mortar: effect of Dosage Rate and Water- Cement Ratio, International Journal of Material Science (IJMSCI), Volume4 Issue2, June 2014
151. Ph Avouris, P. V. (2001). Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. Science 292, σ. 706.
152. Heben, J. (1997), Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature 386, σ. 377.
153. M.U Khan K.R Reddy, T. E. (2016). Polymer brush synthesis on surface modified carbon nanotubes via in situ emulsion polymerization. Colloid Polym Science, σσ. 599-1610.
154. Mukul Kumar and Yoshinori Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 10, 3739-3758, 2010
155. Μοσχοπούλου Ελένη, Διαφοροποίηση της Μικρο/ νανοπορώδους δομής πολυολεφινών στην προσπάθεια ανάπτυξης αναπνεύσιμων νοσοκομειακών μη υφασμένων προϊόντων, Πάτρα Φεβρουάριος 2015
156. P. C. Eklund, * B. (2002). Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser. Nanoletters Vol 2 No 6, σσ. 561-566.
157. Smalley R.E, T. P. (1995). Self assembly of tubular fullerenes. Phys. Chem 10694, 99
158. Eurocode 1: EN 1991: Actions on Structures, <https://euro-codes.jrc.ec.europa.eu/EN-Eurocodes/eurocode-1-actions-structures>
159. Βάιος, Α. (2009). Μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικών υποστρωμάτων : βελτιστοποίηση της παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών. Νημέρτης- Ιδρυματικό Αποθετήριο Πανεπιστήμιο Πατρών.



160. S. Wansom, N.J. Kidner, L.Y. Woo, T.O. Mason, AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 28 (6) (2006) 509–519.
161. Z.S. Metaxa, M.S. Konsta-Gdoutos, S.P. Shah, Carbon nanofiber cementitious composites: effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 25–32.
162. M.S. Konsta-Gdoutos, Z.S. Metaxa, S.P. Shah, Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2) (2010) 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007>
163. Maria S. Konsta- Gdoutos, Georgios Batis, Panagiotis Danoglidis, Angeliki K. Zacharopoulou, Eugenia K. Zacharopoulou, Mria. G. Falara, Surendra.P.Shah, “Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars, *Construction and Building Materials*, Volume 147, 30 August 2017, Pages 48-57,”
164. M.M. Mokhar, M.Morsy, N.A Taha, Emad M, Ahmed, “ Investigating the mechanical performance of nano additives reinforces high- performance concrete”, *Construction and Building materials* 320 (2022) 125537, 21 February 2022, 125537, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125537>
165. American Concrete Institute, Report on Fiber Reinforced Concrete ACI 544.1R-96, 1996.
166. Ταλαρου Αγγελική- Νίκη, Πειραματική μελέτη υλικών με βάση το τσιμέντο ενισχυμένων με νανοϋλικά: εφαρμογή στην αποκατάσταση μνημείων πολιτιστικής κληρονομιάς, ΕΜΠ, Ιούνιος 2017
167. <https://sciencealpha.com/el/carbon-nanofibers/>
168. Ha-Won Song, Velu Saraswathy, Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures- a review, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.2, pp.1-29
169. Nygaard Peter Vagn, 2008, "Non destructive electrochemical monitoring of reinforcement corrosion", PhD Thesis, DTU Civil Engineering
170. Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμείων, Αθήνα 2005
171. ASTM C876-87 “Standard test method for Half Cell Potentials of reinforcing Steel in Concrete”
172. Ν. Perez, «Electrochemistry and Corrosion Science», Kluwer Academic Publishers, Boston 2004
173. ASTM G59-97 (2009) “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements ASTM, Vol. 03.02
174. Αθ. Ρούτουλας, ΤΕΙ Πειραιά, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών
175. Venkatasubramaniyan Sridharan, 2009, "Measurement of carbon dioxide corrosion on carbon steel using electrochemical Frequency modulation", Thesis for the degree of Master of Science, University of Saskatchewan
176. Επιστήμη & Τεχνική Υλικών, 7ο Εξάμηνο Χ-Μ ΕΜΠ, Εργαστηριακός οδηγός, ΕΜΠ, 2017
177. Daskalos Emmanouil, Centre for Research and Technology – Hellas (CERTH), July 2022



178. E. Doehne* and D. Stulik, Applications of the Environmental Scanning Electron Microscope to conservation science, The Getty Conservation Institute, June 1990
179. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ, Μ.Κουή, Αναπλ.Καθ. Ε.Μ.Π, Θ.Λυμπεροπούλου Δρ Χημικός – Ε.Ε.Δι.Π
180. Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udristioiu & Hassan Y. Aboul- Enein, X- Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviewesin Analytical Chemistry, Taylor& Francis, May 2015
181. https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design.htm
182. Χ. Κανελλόπουλος, Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ- Οδηγός Εκτέλεσης και Αποτίμηση ακτονοδιαγραμμάτων με χρήση λογισμικού EVA, Αθήνα 2017
183. Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες- Χ (XRD)», ΑΠΘ 2007-2008
184. Hayat Khan, Aditya S. Yerramilli, Adrien D' Oliveira, Terry L. Alford, Daria C. Boffito, Gregory S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy- XRD, The Canadian Journal of Chemical Engineering, March 2020
185. https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design.htm
186. ISO /DIS 8407.3. Metals and alloys-Procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens)
187. Ογκομετρική Ανάλυση- Παραδόσεις Ογκομετρικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Βιοχημείας Βιοτεχνολογίας
188. Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Mohr's Method), College of Science, University of Canterbury
189. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CF%81%CE%B3%CF%85%CF%81%CE%BF%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AF%CE%B1>
190. ASTM G1- 90, 1999(e1), "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens", το οποίο έχει αντικατασταθεί από το ASTM G1-03
191. ASTM G 102-89, 2004, "Standard Practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements"
192. Christina V. Panagiotakopoulou, Panagiotis Papandreopoulos, George Batis, Corrosion Protection of CNTs/CNFs Modified Cement Mortars, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2022, 10, 1-17 <https://www.scirp.org/journal/msce>
193. Yuya Sakai, Relationship between pore structure and chloride diffusion in cementitious materials, Construction and Building Materials, December 2019
194. Y. Saez de Ibarra, J.J. Gaitero, E. Erkizia, I. Campillo, Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions, Phys. Status Solidi A 203 (6) (2006) 1076–1081.
195. S. Wansom, N.J. Kidner, L.Y. Woo, T.O. Mason, AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites, Cem. Concr. Compos. 28 (6) (2006) 509–519.
196. Konsta-Gdoutos, M.S., Batis, G., Danoglidis, P.A., Zacharopoulou, A.K., Zacharopoulou, E.K., Falara, M.G. and Shah, S.P. (2017) Effect of CNT and CNF



- Loading and Count on the Corrosion Resistance Conductivity and Mechanical Properties of Nanomodified OPC Mortars. *Construction and Building Materials*, 147, 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.112>
197. Shi, T., et al . (2019) Research Progress on CNTs/CNFs-Modified Cement-Based Composites—A Review. *Construction and Building Materials*, 202, 290-307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.024>
198. Hassan, A., Elkady, H. and Shaaban, I.G. (2019) Effect of Adding Carbon Nanotubes on Corrosion Rates and Steel-Concrete Bond. *Scientific Reports*, 9, Article No. 6285. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42761-2>
199. Wang, T., et al . (2020) Experimental Study on the Effect of Carbon Nanofiber Content on the Durability of Concrete. *Construction and Building Materials*, 250, Article ID: 118891. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118891>
200. Christina V. Panagiotakopoulou, Panagiotis Papandreopoulos, George Batis, Investigation of corrosion protection through CNTs/ CNFs modified cement mortars, *Current Nanomaterials*, Volume 9 Issue 3, 19th September 2023, DOI: 10.2174/2405461508666230901123920