

**Εκτίμηση ανθεκτικότητας νάνο - τροποποιημένων  
τσιμεντοκονιαμάτων**  
Corrosion evaluation of nano modified reinforced cement  
mortars

**Ε. Ρακαντά<sup>1</sup>, Α. Ζαχαροπούλου<sup>2</sup>, Ε. Ζαχαροπούλου<sup>3</sup>, Γ. Μπατής<sup>4</sup>**

*Λέξεις κλειδιά: Νάνο σωλήνες CNTs, Νάνο ίνες CNFs, διάβρωση ΧΟΣ,  
ανθεκτικότητα νάνο τροποποιημένων κονιαμάτων.*

*Key words: Nano tubes CNTs, Nano fibers CNFs, Reinforcement corrosion,  
Durability nano modified cement mortars*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση της προσθήκης νάνο -σωλήνων (CNTs) και νάνο ινών (CNFs) στην διάβρωση του οπλισμού σε τσιμεντοκονίες. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν δοκίμια τσιμεντοκονίας με προσθήκη CNFs 0,1%κ.β τσιμέντου και CNTs 0,1%, 0,5%κ.β τσιμέντου. Στα δοκίμια εκτιμήθηκε η ανθεκτικότητα τους στην διάβρωση. Για την αποτίμηση της διάβρωσης μετρήθηκε το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  ανοικτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου έκθεσης καθώς και του ρεύματος διάβρωσης  $I_{corr}$  και της αντίστασης πόλωσης  $R_p$  με την τεχνική της Γραμμικής Πόλωσης (LPR), ενώ η απώλεια μάζας των οπλισμών υπολογίστηκε ηλεκτροχημικά σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η προσθήκη 0.1 κ.β% CNTs και CNFs βελτίωσε και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των νάνο τροποποιημένων τσιμεντοκονιαμάτων. Επιπρόσθετα, από τη μελέτη διάβρωσης προέκυψε μείωση του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων στα οποία είχαν τροποποιηθεί με 0,1% κ.β% CNTs και CNFs με παράλληλη αύξηση της αντίστασης πόλωσης καθυστερώντας έτσι την έναρξη της διάβρωσης του οπλισμού.

---

<sup>1</sup> Δρ. Χημικός Μηχανικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [erakanta@central.ntua.gr](mailto:erakanta@central.ntua.gr)

<sup>2</sup> Δρ. Χημικός Μηχανικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [aggeliki.zaxaropoulou@gmail.com](mailto:aggeliki.zaxaropoulou@gmail.com)

<sup>3</sup> Δρ. Πολιτικό Μηχανικός Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [ezaxaropoulou3@yahoo.gr](mailto:ezaxaropoulou3@yahoo.gr)

<sup>4</sup> Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [gbatis@central.ntua.gr](mailto:gbatis@central.ntua.gr)

**ABSTRACT:** In this study, the influence of the addition of carbon nano tubes (CNTs) and nano fibers (CNFs) and their dispersion on the corrosion behavior, of nano modified Portland cement mortars was investigated. For the evaluation of corrosion resistance the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and corrosion current density ( $i_{corr}$ ) were measured in specimens partially immersed in a 3.5 % NaCl solution, using the Linear Polarization Technique (LPR). The electrochemical mass loss was then calculated using Faraday's Law. The corrosion study shows the addition of 0.1 wt% CNTs and CNFs decreases the corrosion rate and significantly increases the resistance to corrosion by delaying the onset of the corrosion reaction.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερες έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νάνο τροποποιημένων τσιμεντιτικών υλικών με σκοπό την βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων αλλά και της ανθεκτικότητας (φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του). Κύριο μειονέκτημα της ανθεκτικότητας των συμβατικών τσιμεντιτικών υλικών είναι η δημιουργία ρηγματώσεων, οι οποίες ουσιαστικά επηρεάζουν αρνητικά τόσο τις μηχανικές αντοχές όσο και την διάβρωση του οπλισμού με κύρια συνέπεια την μείωση του χρόνου ζωής της κατασκευής (Shah S.P., 1991). Με την ανάπτυξη υλικών νάνο τεχνολογίας, τα τσιμεντιτικά υλικά τροποποιούνται σε επίπεδο νάνο κλίμακας, αναπτύσσοντας και αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα των ανώτερων σε ιδιότητες νάνο υλικών όπως νάνο σωλήνες (CNTs) και νάνο ίνες (CNFs). Με την νάνοτροποποίηση των τσιμεντιτικών υλικών βελτιώνονται ουσιαστικά τόσο οι μηχανικές όσο και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υπό τροποποίηση υλικού, με συνέπεια την αύξηση της ανθεκτικότητας του τόσο των μηχανικών αντοχών όσο και της αντίστασης του έναντι της διάβρωσης.

Τα CNTs και CNFs λόγω της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν, χρησιμοποιούνται στη μηχανική και ως ηλεκτρικά αγωγά αισθητήρια για την πρόβλεψη των μεταβολών των μηχανικών φορτίων (Y. Saez de Ibarra, 2006), (Konsta-Gdoutos M.S., 2010), (Metaxa Z.S., 2013). Όσον αφορά την διάβρωση του οπλισμένου σκυροδέματος η οποία είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο η σύνδεση και η αξιοποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τέτοιων υλικών για την πρόβλεψη της διάβρωσης είναι ευνόητη (Andrade C., 2004). Σύμφωνα με την βιβλιογραφία ο ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού στο σκυρόδεμα αυξάνεται με την αύξηση της αγωγιμότητας του σκυροδέματος και αυτό οφείλεται στην πιθανή αύξηση του ρεύματος διάβρωσης με την προσθήκη ινών άνθρακα CFs. Πιθανοί λόγοι της μείωσης της αντίστασης του σκυροδέματος είναι η δημιουργία και ανάπτυξη μικρό ή και μεγάλο γαλβανικών στοιχείων μεταξύ του χάλυβα και των αγωγίων ινών άνθρακα. Αιτία των παραπάνω προβλημάτων θα μπορούσε να

είναι η μη καλή διασπορά των CFs κατά συνέπεια μια καλή διασπορά των νάνο υλικών CNTs και CNFs θα μπορούσε να εξαλείψει την δημιουργία των παραπάνω προβλημάτων (Zafeiropoulou Th., 2015), (Zacharopoulou A, 2015), (Konsta-Gdoutos Maria S, 2017).

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η βέλτιστη ποσότητα CNTs και CNFs % κ.β τσιμέντου για την νάνο τροποποίηση του παραγόμενου τσιμέντο κονιάματος η οποία θα οδηγήσει σε αύξηση της αντίστασης του παραγόμενου προϊόντος σε διάβρωση από χλωριόντα. Η αντίσταση έναντι της διάβρωσης εκτιμήθηκε με μη καταστροφικές ηλεκτροχημικές μεθόδους όπως μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης(OCP) και προσδιορισμός της αντίστασης πόλωσης με χρήση της Τεχνικής γραμμικής Πόλωσης (LPR). Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε και ηλεκτροχημικός προσδιορισμός της απώλειας μάζας των ΧΟΣ από τον νόμο του Faraday.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Υλικά και κατασκευή δοκιμίων

Κατασκευάστηκαν δύο κατηγορίες οπλισμένων με ΧΟΣ νάνο τροποποιημένης τσιμέντο κονιάς και μία κατηγορία δοκιμίων αναφοράς χωρίς καμία νάνο-τροποποίηση στην μάζα του τσιμέντο κονιάματος. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νάνο σωλήνες / ίνες CNTs και CNFs 0.1%κ.β τσιμέντου οι οποίες διασπάρθηκαν ομοιογενώς στο μίγμα. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει δοκίμια με περιεκτικότητα 0.5%κ.β τσιμέντου CNTs και κατασκευάστηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα διαφορετικών συγκεντρώσεων νάνο σωλήνων στο τσιμέντο κονιάμα. Το περιβάλλον διάβρωσης όλων των δοκιμίων ήταν μερική εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β NaCl. Η διαδικασία κατασκευής των οπλισμένων τσιμεντοκονιαμάτων περιελάμβανε τα ακόλουθα:

Για τα νάνο τροποποιημένα τσιμέντο κονιάματα χρησιμοποιήθηκε OPC τσιμέντο τύπου 42.5 R και προτυποποιημένη άμμος σύμφωνα με το πρότυπο EN 196- 1. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των νάνο σωλήνων CNTs και νάνο ινών CNFs παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Η διασπορά των CNTs και CNFs έγινε ομοιογενώς στο νερό ανάμιξης σύμφωνα με την μέθοδο η οποία περιγράφεται από την Κώνστα – Γδούτος και συνεργάτες (Gdoutos E.E., 2016), (Shah S.P., 2010). Η αναλογία τσιμέντο / νερό μίξης / αδρανή για όλα τα δοκίμια ήταν σταθερή, για λόγους σύγκρισης, και ίση με 1/0.5/3. Η ανάμιξη των υλικών για την κατασκευή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM 305. Η χύτευση του μίγματος τσιμεντοκονιάς έγινε σε κυλινδρικά χαλύβδινα καλούπια διαμέτρου 40mm και ύψους 100mm. Η τοποθέτηση των ΧΟΣ τύπου B500C ονομαστικής διαμέτρου 10mm και ύψους 100mm στα δοκίμια έγινε

ομοαξονικά και σε απόσταση 20mm από την βάση του δοκιμίου. Όλοι οι χάλυβες πριν την τοποθέτηση τους είχαν καθαριστεί σύμφωνα με το πρότυπο ISO/DIS 8407.3 και ζυγιστεί με ακρίβεια 0.1mg. Τα δοκίμια μετά την κατασκευή του παρέμειναν σε θάλαμο συντήρησης για 24 ώρες σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας  $T=20^{\circ}\text{C}$  και σχετικής υγρασίας  $\text{RH}=100\%$ . Μετά την απομάκρυνση τους από τον θάλαμο συντήρησης απομακρύνθηκαν από τις μήτρες και παρέμειναν για 24 ώρες πλήρως εμβαπτισμένα σε νερό δικτύου ΕΜΠ σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ , στην συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν για 8 ημέρες σε εργαστηριακές συνθήκες. Για την διασφάλιση της ηλεκτρικής συνέχειας των χαλύβων ΧΟΣ, καλώδια χαλκού προσαρμόστηκαν στο πάνω μέρος των δοκιμίων σε επαφή πάντα με τον χάλυβα και στην συνέχεια το δοκίμιο μονώθηκε στο επάνω μέρος με εποξιοκή ρητίνη δύο συστατικών για την αποφυγή της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του χάλυβα.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηρισμός νανο σωλήνων CNTs και νανο ινών CNFs

Τύπος	Διάμετρος nm	Μήκος μm	Καθαρότητα %	Ειδική επιφάνεια $\text{m}^2/\text{g}$	Πυκνότητα $\text{g}/\text{cm}^3$	Aspect ratio
CNTs	20-45	$\geq 10$	>98	>200	$\leq 0.18$	307
CNFs	100	50-200		43	0.016-0.048	1250

### Μέθοδοι εκτίμησης της διάβρωσης

Η εκτίμηση της διάβρωσης των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μη καταστροφικές μεθόδους ηλεκτροχημικών τεχνικών αποτίμησης:

Τεχνική του Δυναμικού Διάβρωσης (σύμφωνα με το πρότυπο *ASTM C876-87*), προκειμένου να προσδιοριστεί η κατάσταση των οπλισμών συναρτήσει του χρόνου έκθεσης τους στο διαβρωτικό περιβάλλον εντός των νάνο τροποποιημένων τσιμέντο κονιαμάτων.

Τεχνική Γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization), έτσι ώστε να προσδιοριστεί ο ρυθμός διάβρωσης, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης και η αντίσταση πόλωσης του χάλυβα στις νάνο τροποποιημένες τσιμεντοκονίες. Η πειραματική διάταξη της τεχνικής γραμμικής πόλωσης περιελάμβανε Ποτενσιοστάτη/ γαλβανοστάτη της E.G & Model 263., υπολογιστή για την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων. Το λογισμικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη επεξεργασία των αποτελεσμάτων ήταν το PARCORR της E.G & G Princeton Research. Η διάταξη Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε προτοτυποποιημένο κελί ηλεκτρόλυσης υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. Η διάταξη ήταν τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το υπό εξέταση οπλισμένο δοκίμιο τσιμέντο κονιάματος, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκαν ράβδοι υαλώδους άνθρακα διαμέτρου 5mm και ύψους 120mm. Ο χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος πολώθηκε στη περιοχή  $[E_{eq}-20mV, E_{eq}+20mV]$  δυναμικό ισορροπίας του ( $E_{eq}$ ), με ρυθμό σάρωσης (*Scan rate*) 0.1mV/sec. Η αντίσταση πόλωσης,  $R_p$ , προσδιορίστηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G59-97 (2009). Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός της απώλειας μάζας των ΧΟΣ στα νανοτροποποιημένα τσιμεντοκονιάματα

## ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

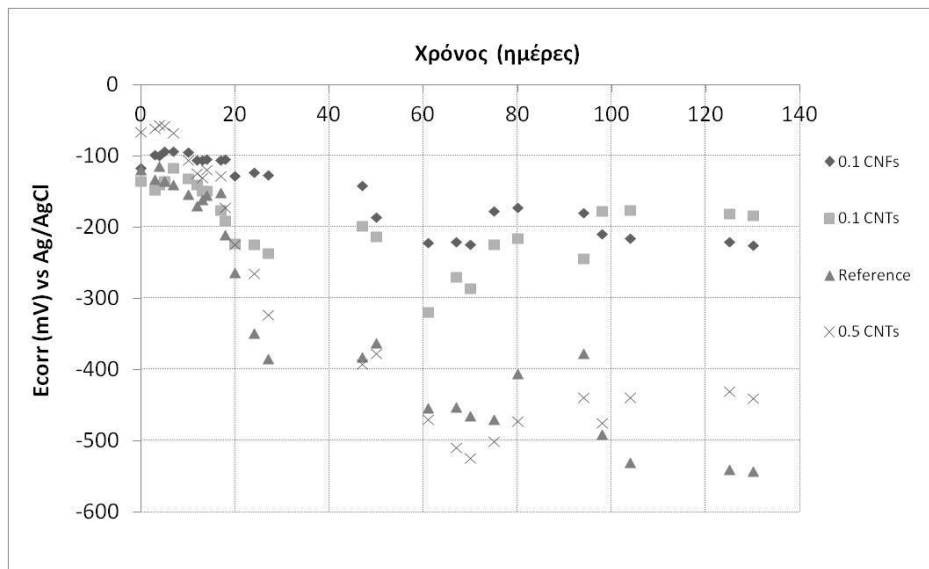
### Μετρήσεις Δυναμικού διάβρωσης

Οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον απεικονίζονται στο διάγραμμα του σχήματος 2. Σύμφωνα με το διεθνές πρότυπο ASTM C 876-87, «*Standard test method for Half Cell Potentials of reinforcing Steel in Concrete*», όσο πιο αρνητικές είναι οι ενδείξεις του δυναμικού διάβρωσης τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα ο οπλισμός στο τσιμέντο κονίαμα να βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση. Ειδικότερα τιμές δυναμικού μικρότερες από -269 mV αποτελούν ένδειξη ότι ο οπλισμός κατά 90% βρίσκεται στην περιοχή της ενεργής διάβρωσης. Ο συσχετισμός των δυναμικών διάβρωσης σε συνάρτηση με την πιθανότητα διάβρωσης του ΧΟΣ δίνεται στον Πίνακα 2 (Broomfield J., 1997). Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο και την σύσταση των υλικών που απαρτίζουν την τσιμέντο κονία. Εφόσον οι αναλογίες των υλικών παραμένουν σταθερές (λόγος τσιμέντου/ νερό / αδρανή), το ποσοστό των πρόσθετων για την τροποποίηση της εκάστοτε κατηγορίας είναι αυτό που καθορίζει τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης. Κατά συνέπεια των παραπάνω η αποτίμηση της ανθεκτικότητας έναντι της διάβρωσης του ΧΟΣ στα δοκίμια εκτιμάται σύμφωνα με την διαφοροποίηση των ποσοστών προσθήκης των νάνο σωλήνων/ ινών στην τσιμέντο κονία.

**Πίνακας 2.** Συσχετισμός Δυναμικού διάβρωσης ΧΟΣ με την κατάσταση Διάβρωσης (Broomfield J., 1997)

Δυναμικό Διάβρωσης E ως προς Ηλ. Αναφοράς Ag/AgCl	Συσχετισμός
$E > -119 \text{ mV}$	90% πιθανότητα ο οπλισμός σε παθητική κατάσταση - Πιθανότητα διάβρωσης μικρή
$-119 \text{ mV} < E < -269 \text{ mV}$	Κατάσταση οπλισμού αβέβαιη
$E > -269 \text{ mV}$	90% πιθανότητα ο οπλισμός σε ενεργή κατάσταση – Πιθανότητα διάβρωσης μεγάλη

Στο **Σχήμα 1** παρουσιάζεται η διακύμανση των δυναμικών διάβρωσης για τα δοκίμια αναφοράς και για τις κατηγορίες των νάνο τροποποιημένων δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο περιβάλλον διάβρωσης. Σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 8, στα δοκίμια αναφοράς ο ΧΟΣ βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση από τις πρώτες 20 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης των δοκιμίων αναφοράς δηλώνουν πιθανότητα διάβρωσης 90%. Στα δοκίμια CNF για τις πρώτες 50 ημέρες έκθεσης οι τιμές δυναμικού διάβρωσης βρίσκονται στην περιοχή των  $-119\text{mV} \div -269\text{mV}$ . Οι τιμές αυτές δηλώνουν ότι ο ΧΟΣ βρίσκεται σε ενεργή περιοχή με πιθανότητα διάβρωσης αβέβαιη. Μετά τις 50 ημέρες και ως το τέλος έκθεσης, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης τείνουν σε ηλεκτροαρνητικότερες περιοχές δυναμικού δηλώνοντας ότι ο ΧΟΣ διαβρώνεται με πιθανότητα 90%.



**Σχήμα 1.** Μετρήσεις Δυναμικού Διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης στο διαβρωτικό περιβάλλον έκθεσης (Υδατικό διάλυμα 3,5%κ.β NaCl)

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης για τα δοκίμια της κατηγορίας με 0,1%κ.β CNTs τσιμέντου, οι οποίες κυμαίνονται σε περιοχή δυναμικών όπου ο ΧΟΣ βρίσκεται σε παθητική κατάσταση για όλη τη χρονική διάρκεια έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ωστόσο για τα δοκίμια της κατηγορίας με αυξημένη περιεκτικότητα σε CNTs 0,5%κ.β τσιμέντου παρουσιάζονται τα ακόλουθα: για τις πρώτες 20 ημέρες έκθεσης οι τιμές των δυναμικών διάβρωσης δηλώνουν πιθανότητα διάβρωσης 90% ο ΧΟΣ να βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση. Μετά τις 20 ημέρες και ως το τέλος της έκθεσης

των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης τείνουν σε ακόμα πιο ηλεκτροαρνητικότερες περιοχές. Παρόμοιες τιμές δυναμικών διάβρωσης έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες ερευνητικές (Batis G, 2014) (Rakanta, E., 2013). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει πληροφορίες για την κατάσταση της διάβρωσης των ΧΟΣ για την δεδομένη χρονική στιγμή και όχι για τον ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων δηλαδή δεν παρέχει πληροφορίες την θερμοδυναμική της διάβρωσης.

### Μετρήσεις Γραμμικής Πόλωσης

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης LPR είναι γρήγορη και μη καταστροφική μέθοδος αποτίμησης της διάβρωσης. Στην τεχνική γραμμικής πόλωσης ο χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος πολώνεται σε μικρό εύρος δυναμικών  $\pm 20\text{mV}$  από το δυναμικό ισορροπίας του ( $E_{eq}$ ), και λαμβάνεται διάγραμμα σάρωσης των δυναμικών συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης. Στη περιοχή [ $E_{eq}-20\text{mV}$ ,  $E_{eq}+20\text{mV}$ ] η συνάρτηση του δυναμικού ως προς την πυκνότητα του ρεύματος ακολουθεί τον νόμο του Ohm (γραμμική μεταβολή ρεύματος ως προς δυναμικό) Η αντίσταση πόλωσης,  $R_p$ , του χάλυβα υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης  $R_p=\Delta E/\Delta I$  δηλαδή σύμφωνα με τον συσχετισμό του Stern – Geary:

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

Όπου: B σταθερά Stern Geary και ίση με  $\frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}$ ,

Η τιμή της σταθεράς B για χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος παίρνει την τιμή 26mV όταν βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση και 52mV όταν είναι σε παθητική κατάσταση.  $\beta_a$  και  $\beta_c$  ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel, αντίστοιχα. Η υπολογιζόμενη τιμή της πυκνότητας ρεύματος εξαρτάται από πλήθος παραγόντων όπως το διαβρωτικό περιβάλλον την ποιότητα και αναλογίες υλικών και κατασκευής των δοκιμίων. Στην παρούσα εργασία για λόγους σύγκρισης οι παραπάνω παράγοντες κρατήθηκαν σταθεροί για όλα τα δοκίμια κατά συνέπεια η οποιαδήποτε μεταβολή στις τιμές των  $i_{corr}$  αφορά την διαφορετική περιεκτικότητα των νάνο σωλήνων/ ινών που χρησιμοποιήθηκε για κάθε κατηγορία δοκιμίων. Στον Πίνακα 3 και **Σχήμα 2** παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης για κάθε κατηγορία δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Οι τιμές για κάθε χρονική στιγμή είναι ο μέσος όρος των τιμών από έξι δοκίμια.

**Πίνακας 3.** Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης,  $i_{corr}$  έξι δοκιμίων από κάθε κατηγορία

Χρόνος (ημέρες)	0,1%κ.β CNF	0,1%κ.β CNT	0,5%κ.β CNT	Δοκίμια Αναφοράς (Ref)
0	0	0	0	0
7	0,01978± 0,0035	0,05144± 0,0084	0,240022± 0,00803	0,39192± 0,0800
8	0,01306± 0,0018	0,03900± 0,0033	0,154504± 00112	0,63648± 0,0495
24	0,03055± 0,0059	0,05297± 0,0067	0,380048± 0,0485	0,48860± 0,0881
44	0,61806± 0,0311	0,30861± 0,0113	1,004047± 0,1070	0,64005± 0,0739
104	0,88349± 0,0840	0,45083± 0,0048	1,49059± 0,0441	1,57864± 0,1640
146	0,96818± 0,0614	0,49059± 0,0993	1,395888± 0,1219	1,66075± 0,0800

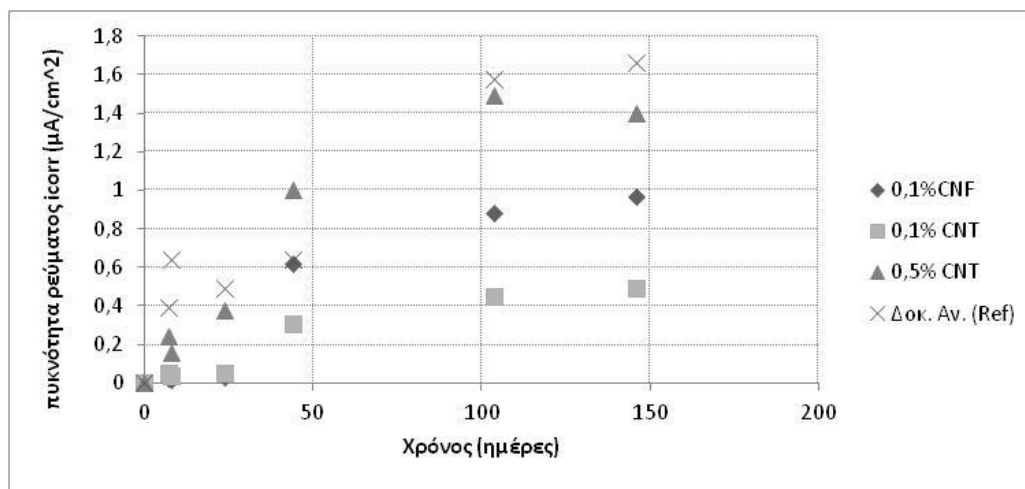
**Πίνακας 4.** Συσχετισμός μεταξύ πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ΧΟΣ σε δοκίμια σκυροδέματος και ρυθμού διάβρωσης (Broomfield J., 1997)

$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ρυθμός διάβρωσης
$i_{corr} < 0.1$	Παθητική κατάσταση
$0.1 < i_{corr} < 0.5$	Χαμηλός ως μέτριος
$0.5 < i_{corr} < 1$	Μέτριος ως υψηλός
$i_{corr} > 1$	Υψηλός

Ο πίνακας 4 δίνει την συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των οπλισμών. Τις πρώτες 25 ημέρες έκθεσης στο περιβάλλον διάβρωσης και οι δύο κατηγορίες νανοτροποποιημένων τσιμεντοκονιαμάτων με 0.1 %κ.β CNF και CNT είχαν πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης μικρότερες των 0.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Σύμφωνα με τον Πίνακα 4, ο χάλυβας των παραπάνω δοκιμίων βρίσκεται σε παθητική κατάσταση δηλαδή δεν διαβρώνεται. Ωστόσο, προς το τέλος της περιόδου έκθεσης των δοκιμίων (150 ημέρες), οι χάλυβες των τσιμεντοκονιαμάτων με περιεκτικότητα 0.1 %κ.β CNT παρουσίασαν χαμηλό ως μέτριο ρυθμό διάβρωσης σύμφωνα με τις τιμές της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, ενώ στα τσιμεντοκονιάματα με 0.1%κ.β CNF παρουσίασαν μέτριους ως υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Τα δοκίμια οπλισμένης τσιμεντοκονίας με περιεκτικότητα 0.5%κ.β CNT, εμφάνισαν σχεδόν αμέσως μετά



την έκθεση τους στο διαβρωτικό περιβάλλον (από τις πρώτες 7 ημέρες έκθεσης) μέτριους – υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Τα αποτελέσματα και των δύο ηλεκτροχημικών μεθόδων τόσο του δυναμικού διάβρωσης όσο και της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης έρχονται σε συμφωνία. Και στις δύο τεχνικές η προσθήκη 0.1%κ.β CNTs και CNFs αυξάνει την αντίσταση σε διάβρωση καθυστερώντας σημαντικά την έναρξη της διάβρωσης. Επιπρόσθετα, η προσθήκη των νανοσωλήνων CNT σε συγκέντρωση 0.5%κ.β παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των δοκιμίων αναφοράς. Η βελτίωση αυτή οφείλεται σε δύο βασικούς παράγοντες.



**Σχήμα 2.** Πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$  συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης στο διαβρωτικό περιβάλλον έκθεσης (Υδατικό διάλυμα 3,5%κ.β NaCl)

Η προσθήκη των CNTs και CNFs έχει θετική επίδραση στην προστασία του ΧΟΣ από την διάβρωση με χλωριόντα, μειώνοντας το πορώδες της τσιμεντοκονίας. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η προσθήκη των CNTs επιδρά στην ενυδάτωση του τσιμέντου στον σχηματισμό μιας πυκνότερης και υψηλότερης σε συνοχή φάσης C-S-H με συνέπεια την μείωση του πορώδους (Han B., 2014). Η επίδραση των CNT φαίνεται να είναι καλύτερη από αυτή των CNF, πιθανώς λόγω του υψηλότερου αριθμού ινών (Πίνακας 2). Επιπρόσθετα, η προσθήκη των CNTs έδειξε να αντιμετωπίζει καλύτερα τις μικρορυγματώσεις, μια διαδικασία που οδηγεί σε μια ελεγχόμενη διαδικασία μείωσης των ρωγμών σε επίπεδο μικρο κλίμακας επιτρέποντας στο ίδιο το υλικό να αυτό-βελτιωθεί σημαντικά ως προς την ανθεκτικότητα του σε ρωγμές, και γενικότερα σε μηχανικές αντοχές. Είναι πιθανό ότι η προσθήκη των CNT σε μεγάλη συγκέντρωση (όπως 0.5%κ.β) να συμβάλει στην δημιουργία μικρο - γαλβανικών στοιχείων διάβρωσης μεταξύ των

χαλύβων και των νανοϋλικών άνθρακα, με συνέπεια την έναρξη και επιτάχυνση του ρυθμού διάβρωσης (Batis G., 2003), (Zafeiropoulou Th., 2011).

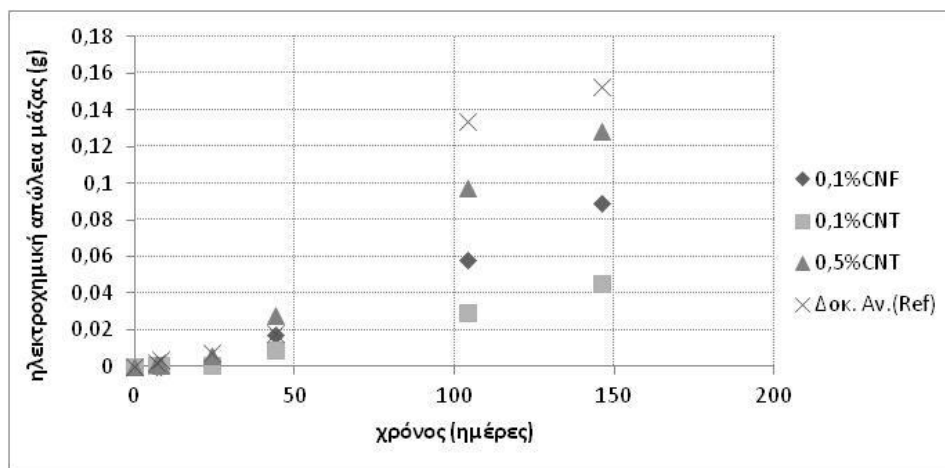
### Ηλεκτροχημική απώλεια μάζας

Η ηλεκτροχημική απώλεια μάζας των χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος (ΧΟΣ) υπολογίστηκε σύμφωνα με τον νόμο του Faraday από τα αποτελέσματα του ρεύματος διάβρωσης της Τεχνικής Γραμμικής πόλωσης, σύμφωνα με την παρακάτω ισότητα:

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

Όπου:

**m** η μάζα του χάλυβα που καταναλώνεται (g), **I** (A) το ρεύμα διάβρωσης στον αντίστοιχο χρόνο έκθεσης, **t** χρόνος έκθεσης (s), **F** σταθερά Faraday 96,500 (A.s), **z** το φορτίο ιοντό εναλλαγής για τον χάλυβα ισούται με 2 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ) και **M** ισοδύναμο βάρος του χάλυβα (56 g για τον Fe).



**Σχήμα 3.** Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός της απώλειας μάζας των ΧΟΣ συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης στο διαβρωτικό περιβάλλον έκθεσης (Υδατικό διάλυμα 3,5%κ.β NaCl)

Στο **Σχήμα 3**, δίνονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτροχημική απώλεια μάζας. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι τσιμεντοκονίες με περιεκτικότητα 0.1%κ.β CNTs υπερέιχαν σε ανθεκτικότητα ως προς την διάβρωση έναντι των άλλων συνθέσεων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεθόδων Γραμμικής πόλωσης και Δυναμικού διάβρωσης πιστοποιώντας ότι η προσθήκη των νανοσωλήνων σε ποσοστό 0.1%

αποτελεί την βέλτιστη περιεκτικότητα για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης του ΧΟΣ

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της εργασίας προέκυψαν τα ακόλουθα:

Η προσθήκη νανοσωλήνων CNTs σε ποσοτό 0.1% κ.β τσιμέντου έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά προστασίας του χάλυβα έναντι της διάβρωσης με χλωριόντα σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.

Η κατηγορία των δοκιμίων με προσθήκη νανοσωλήνων σε ποσοστό 0.5%κ.β τσιμέντου έδειξε ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς αλλά μειωμένη απόδοση συγκρινόμενη με τις κατηγορίες 0.1%κ.β CNTs και CNFs.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andrade C., Alonso C., Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. RILEM Technical Committees RILEM TC 154-EMC: ‘Electrochemical Techniques For Measuring Metallic Corrosion’ Recommendations, Mater. Struct. 37 (9) (2004) 623–643.

Batis G., Pantazopoulou P., Routoulas A., Corrosion protection investigation of reinforcement by inorganic coating in the presence of alkanolamine-based inhibitor, Cem. Concr. Compos. 25 (3) (2003) 371–377.

Batis George, Zacharopoulou Eygenia, Zacharopoulou Anggeliki, “Protection Systems for Reinforced Concrete with Corrosion Inhibitors” Open Journal of Metal 11/2014; 2014(4). DOI:10.4236/ojmetal.2014.44010

Broomfield J., Corrosion of Steel in Concrete Understanding, Investigation and Repair, first ed., E & FN SPOK, UK, 1997, pp. 16–21.

Gdoutos E.E., Konsta-Gdoutos M.S., Danoglidis P.A., Portland cement mortar nanocomposites at low carbon nanotube and carbon nanofiber content: a fracture mechanics experimental study, Cem. Concr. Compos. 70 (2016) 110– 118.

Han B., Carbon-nanotube-based self-sensing concrete Chapter10, in: Self-Sensing Concrete in Smart Structures, 2014, pp. 315–359, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800517-0.00010-1>

Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P., Highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1052–1059.

Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P., 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.

Konsta-Gdoutos Maria S., Batis Georgios, Danoglidis Panagiotis A., Zacharopoulou Angeliki K., Zacharopoulou Eugenia K., Falara Maria G., Shah Surendra P., 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 (2017) 48–57.

Metaxa Z.S., Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P., Carbon nanofiber cementitious composites: effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 25–32.

Rakanta, E.; Zafeiropoulou, Th.; Batis, G., “Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor”, *Construction and Building Materials*, Volume 44, issue (July, 2013), p. 507-513..

Saez de Ibarra Y., Gaitero J.J., Erkizia E., Campillo I., Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions, *Phys. Status Solidi A* 203 (6) (2006) 1076–1081.

Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Exploration of fracture characteristics, nanoscale properties and nanostructure of cementitious matrices with carbon nanotubes and carbon nanofibers, in: *Proceedings of the 7th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, FramCos-7*, May 23–28, 2010 Jeju, Korea.

Shah S.P., Ouyang C., Mechanical behavior of fiber-reinforced cement-based composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (11) (1991) 2727–2753.

Zafeiropoulou Th., Rakanta E, Batis G., Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortars, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 175–180.

Zafeiropoulou Th., Rakanta E., Zacharopoulou E., Zacharopoulou A., Batis G., Electrochemical Evaluation of Corrosion in Nano-Modified Cement Mortar Specimens/ Engineered Cementitious Composites (ECC), *CACMSIstanbul2015: International Conference on Advances in Composite Materials and Structures* (13-15 April 2015), Istanbul, Turkey.

Zacharopoulou A. Zacharopoulou E., Zafeiropoulou Th., Rakanta E., Batis G., Evaluation of Nano-Modified Cementitious Sensors for Corrosion Monitoring in Reinforced Concrete, *CACMSIstanbul2015: International Conference on Advances in Composite Materials and Structures* (13-15 April 2015), Istanbul, Turkey.