

Monitoring djelotvornosti površinskih tretmana betona namijenjenih sprječavanju korozije armature

Barač, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:454606>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Barač

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Jelena Barač**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Martinez, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Barač

MONITORING DJELOTVORNOSTI POVRŠINSKIH
TRETMANA BETONA NAMIJENJENIH SPRJEČAVANJU
KOROZIJE ARMATURE

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Sanja Martinez

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2023.

Hvala mojoj mentorici prof. dr.sc. Sanji Martinez i asistentici mag.appl.chem. Ivani Šoić na strpljenju, susretljivosti i uloženom vremenu kako bih uspješno izradila ovaj diplomski rad.

Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila bezbrižno i nesmetano školovanje i bila bezuvjetna podrška tijekom studiranja.

Ovaj rad posvećujem Dariji i Lauri.

Sažetak

Korozija skraćuje vijek trajanja i upotrebnu vrijednost sirovina i proizvoda, poskupljuje njihovo održavanje, uzrokuje nesreće i pogoršava kvalitetu proizvoda. Gubici koji nastaju nisu samo troškovi zamjene ili popravka već i neizravni troškovi poput zaustavljanja pogona, smanjenja stupnja efikasnosti ili onečišćenje proizvoda i okoliša. Veliki dio troškova mogao bi se izbjeći primjenom odgovarajućih metoda zaštite od korozije. Za svrhu ovog ispitivanja, čiji je cilj bio odrediti djelotvornost površinskih premaza, pripremljena su tri uzorka koji predstavljaju armirani beton. Jedan je uzorak površinski tretiran SILRES® BS 170 nerazrijeđenim hidrofobnim premazom za impregnaciju armiranog betona, a drugi MCI®-2018 premazom od 100% silana koji sadrži migrirajuće inhibitore korozije. Provedeno je mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga te elektrokemijska impedancijska spektroskopija, a spektri su prikazani Nyquistovim i Bodeovim grafovima. Usporedbom svih rezultata zaključeno je da su obje vrste premaza vrlo djelotvorni površinski tretmani. Površinski tretman SILRES® BS 170 posebno je učinkovit u vlažnim, a MCI®-2018 u kloridnim uvjetima.

Ključne riječi: korozija, armirani beton, zaštitni površinski tretman, EIS, djelotvornost

Abstract

Corrosion shortens the service life and useful value of raw materials and products, makes their maintenance more expensive, causes accidents and deteriorates the quality of products. The resulting losses are not only replacement or repair costs, but also indirect costs such as plant shutdowns, reductions in efficiency, or product and environmental pollution. A large part of the costs could be avoided by applying appropriate corrosion protection methods. For the purpose of this test, the aim of which was to determine the effectiveness of surface coatings, three samples representing reinforced concrete were prepared. One sample was surface-treated with SILRES® BS 170, undiluted hydrophobic coating for impregnation of reinforced concrete, and the other with MCI®-2018, 100% silane coating containing migrating corrosion inhibitors. The open circuit potential was measured and electrochemical impedance spectroscopy was performed, and the spectra were shown with Nyquist and Bode graphs. By comparing all results, it was concluded that both types of coatings are very effective surface treatments. The surface treatment SILRES® BS 170 is particularly effective in wet conditions, and MCI®-2018 in chloride conditions.

Key words: corrosion, reinforced concrete, protective surface treatment, EIS, effectiveness

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Značaj, sastav i struktura armiranog betona	2
2.1.1. Sastav betona.....	2
2.1.2. Struktura betona.....	3
2.2. Zaštita armiranobetonskih konstrukcija	4
2.2.1. Premazi na bazi silana	5
2.2.2. Inhibitori korozije u betonu	6
2.3. Korozija armature u betonu	6
2.3.1. Uvjeti nastajanja korozije u betonu	7
2.3.2. Procesi korozije u betonu	8
2.3.3. Prijenos tvari u betonu	10
2.4. Tehnologije monitoringa korozije u betonu	12
2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Priprema uzoraka	15
3.2. Elektrokemijska mjerenja.....	16
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
4.1. Korozijski potencijal	18
4.2. Impedancija granice faza armatura/beton.....	20
4.3. Ukupna impedancija uzoraka	22
4.4. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije	24
4.5. Usporedba svih rezultata	32
5. ZAKLJUČAK.....	35
6. LITERATURA	36

1. UVOD

Korozija je fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu upotrebnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine [1]. Čelik koji se koristi u betonskim konstrukcijama nalazi se u pasivnom stanju, zaštićen od korozije sve dok u betone ne prodru kloridi ili CO_2 iz zraka, kada čelična armatura ima tendenciju korodirati i vratiti se u svoje termodinamičko stanje blisko željeznim rudama, odnosno u korozijske produkte. Korozija čelične armature, zbog velikog povećanja obujma korozijskih produkata u odnosu na početni obujam armature, uzrokuje pritiske zbog kojih nastaju pukotine, raspucavanja i odvajanja unutar konstrukcije [2].

Iako su prednosti armiranog betona brojne, njegova korozija predstavlja značajan problem jer uzrokuje prijevremeno propadanje i smanjuje trajnost armirano-betonskih konstrukcija.

Jedna od metoda zaštite konstrukcije od utjecaja korozije je nanošenje zaštitnih premaza s inhibitorima. Poseban izazov za elektrokemičare predstavlja odabir metode kojom je moguće procijeniti djelotvornost površinske zaštite. U tu se svrhu istražuju i razvijaju senzori s ciljem dobivanja brze i pouzdane informacije o stanju armature i jednostavnog korištenja čak i na teže pristupačnim mjestima.

Oštećenja armirano-betonskih konstrukcija uzrokovana korozijom i njihova nedovoljna trajnost predstavljaju gospodarski problem jer zahtijevaju ulaganje značajnih financijskih sredstava u osiguranje njihove sigurnosti i uporabljivosti. Razvoj senzora je od iznimnog praktičnog značenja jer mogu pridonijeti preventivnom održavanju, praćenju oštećenja i trajnosti armirano-betonskih konstrukcija.

Cilj ovog rada je ispitivanje novih senzora za praćenje impedancije armaturnih šipki u betonu i utvrđivanje djelotvornost primijenjene površinske zaštite te promjene djelotvornosti zaštite s vremenom.

2. OPĆI DIO

2.1. Značaj, sastav i struktura armiranog betona

Beton je s razlogom najčešće korišten konstrukcijski materijal. Za razliku od na primjer drveta, ima izvrsnu otpornost prema vodi pa se koristi i u prirodnim i u ekstremnim industrijskim okruženjima. Prilagodljivost kalupima pruža mogućnost izrade najrazličitijih konstrukcijskih i arhitektonskih oblika. Troškovi održavanja betonskih konstrukcija vrlo su mali. U pogledu higijene u prednosti su pred drvenim i čeličnim konstrukcijama zbog svoje monolitnosti, u kojoj nema šupljina za leglo parazita i skupljanje prašine [3]. Otporne su na vjetar, nezapaljive te imaju izvrsnu zvučnu izolaciju. Uz sve navedeno, beton je često u uporabi jer je obično najjeftinija i najpristupačnija opcija građevinskog materijala.

Armirani beton kompozitni je materijal dobiven sprezanjem betona i armature. Budući da beton može preuzeti samo malena vlačna naprezanja, u većinu konstruktivnih elemenata umeće se čelična armatura koja ih u potpunosti preuzima, a beton ostaje opterećen samo tlačnim naprezanjima, koja izvrsno podnosi. Prvi je na tu zamisao došao francuski vrtlar J. Monier koji je 1849. tako ojačavao posude za cvijeće [3].

Osobina prijanjanja, adhezije, betona za čelik smatra se najbitnijim elementom na kojem se zasniva statički spoj ovih dvaju materijala. Osim samog prijanjanja, adheziji je vremenom pridodan značaj u smislu zaštite šipki od korozije [4].

2.1.1. Sastav betona

Beton je građevinski materijal koji se dobiva miješanjem cementa, vode i agregata u onom omjeru koji će osigurati dobru obradivost i tražena svojstva. Osim obaveznih komponenti, u mješavinu se dodaju razni aditivi s ciljem poboljšanja njezinih svojstava.

Najčešće korištena vrsta cementa, portland cement, dobiva se pečenjem sirovine koja sadrži okside kalcija, silicija, aluminijska i željeza. Radi se o smjesi vapnenca i gline koja se nakon pečenja melje u fini prah kojemu se dodaje oko 5 % gipsa [5]. Očvrslu cement nastaje kemijskim reakcijama hidratacije mljevenog klinkera (spojeva Ca-silikata i –aluminata) s vodom pri čemu nastaju Ca-hidrosilikati i aluminati te vrlo važan Ca(OH)_2 . Upravo je taj spoj odgovoran za

pH/alkalitet betona. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je vrlo reaktivan sastojak koji reakcijom sa CO_2 iz zraka prelazi u CaCO_3 , tj. dolazi do karbonatizacije betona i snižavanja pH vrijednost betona čime nastupa korozija armature u betonu pri alkalitetu $\text{pH} < 9,5$ [2,5].

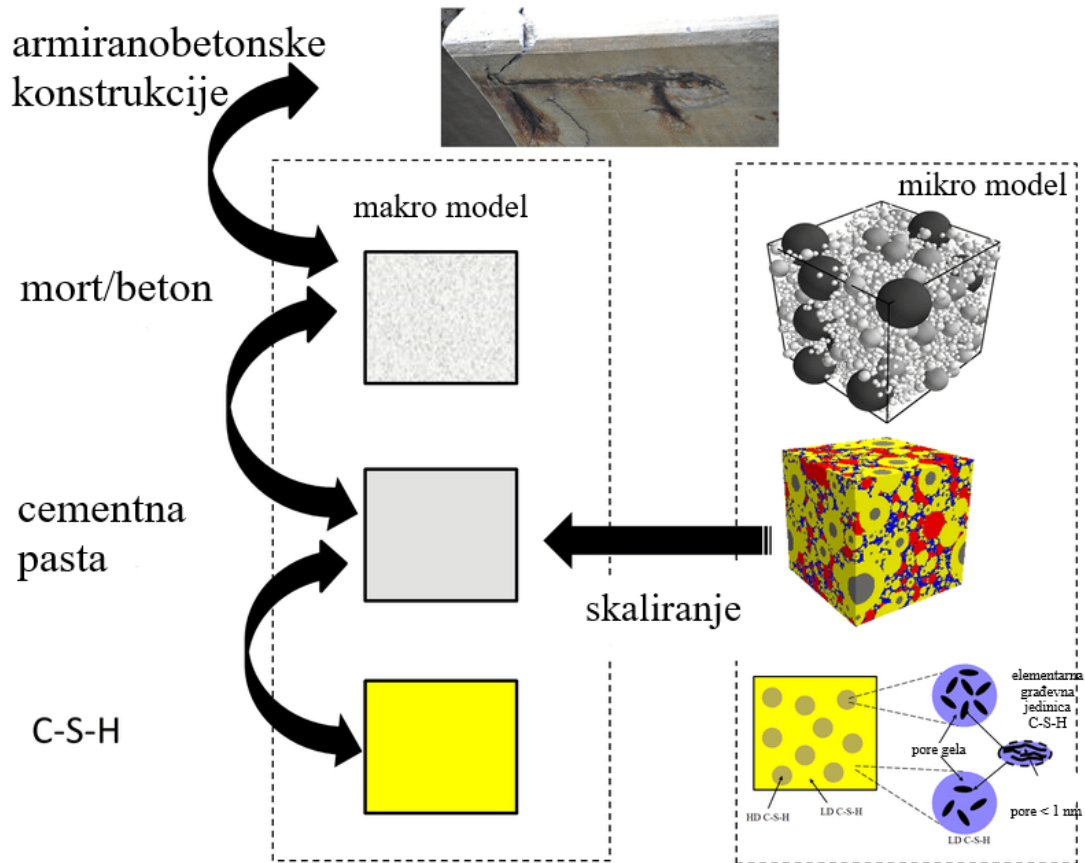
Agregat (pijesak i šljunak) se dodaje cementu za proizvodnju betona ili morta. Prirodni agregat nastaje raspadanjem stijena i njihovim taloženjem daleko od mjesta postanka. Izbor agregata najviše ovisi o njegovoj dostupnosti. Neke od karakteristika agregata koje utječu na kvalitetu očvrstelog betona su tekstura i oblik zrna, maksimalna veličina zrna te granulometrijski sastav [6].

Aditivi su dodaci koji se dodaju betonu netom prije ili tijekom miješanja s ciljem modifikacije svojstava betona, morta ili cementne paste. Njihovim dodatkom povećava se obradljivost svježeg betona bez povećanja količine vode ili se smanjuje količina vode uz istu obradljivost [7]. Djeluju na brojna svojstva betona. Usporavaju ili smanjuju razvoj topline hidratacije u tek pripremljenom betonu, sprječavaju smrzavanje svježeg betona te povećavaju trajnost i čvrstoću betona. Jedna vrsta dodataka betonu su i inhibitori korozije. Osim poboljšanja svojstava betona, aditivi su i ekonomski isplativi s obzirom na to da se njihovim dodatkom često štede skuplji konstituenti betona ili uložena energija.

2.1.2. Struktura betona

Iako je tehnologija proizvodnje betona relativno jednostavna, struktura dobivenog proizvoda je vrlo složena stoga je važno definirati i razumjeti čimbenike koji na nju utječu.

Beton je heterogen materijal. Na makroskopskoj razini to je mješavina cementne paste i agregata, dok se na mikroskopskoj razini sama cementna pasta sastoji od neizreagiranih zrnaca cementa, amorfnih proizvoda hidratacije (kristala kalcijevog hidroksida, iglica etringita i vlaknastih kristala kalcijevog silikatnog hidrata) i pora. Mikrostruktura je posljedica formulacije betona i procesa koji se odvijaju tijekom miješanja, ugradnje i stvrdnjavanja te izravno utječe na rezultirajuća svojstva i performanse betona [8, 9]. Struktura betona (slika 1) podložna je promjeni zbog utjecaja prolaznosti vremena, vlažnosti okoline i temperature.



Slika 1. Prikaz različitih mjerila u betonskim konstrukcijama [10]

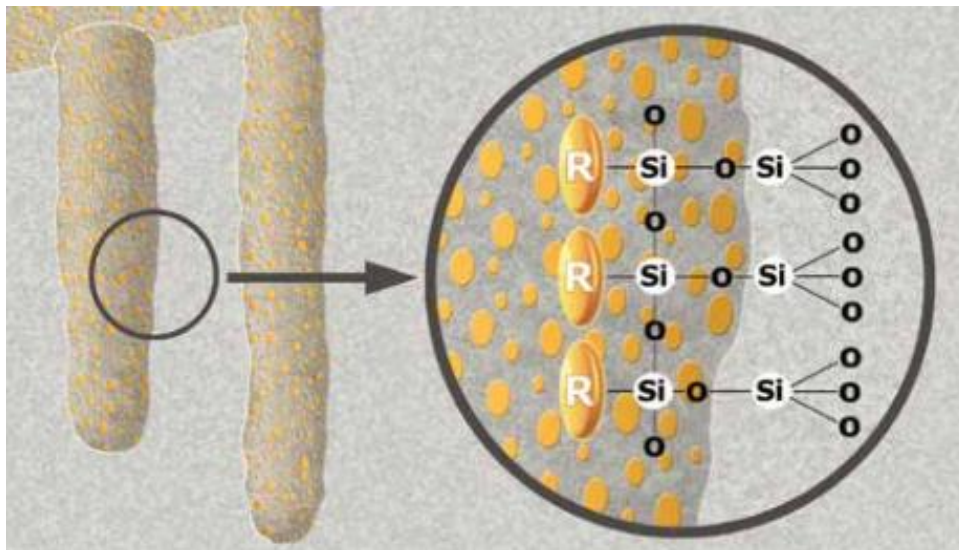
Struktura, raspodjela veličina pora i povezanost pora u cementnoj pasti određuju pristup kisika i vlage koji su potrebni za održavanje pasivnog sloja na površinu čelika. Također, određuju brzinu difuzije klorida i ugljikovog dioksida koji su dva najčešća uzroka korozije armature u betonu [11].

2.2. Zaštita armiranobetonskih konstrukcija

Poznato je da kloridi i ugljikov dioksid difundiraju kroz beton uzrokujući tako koroziju armature zbog čega brojne armiranobetonske konstrukcije propadaju i imaju smanjen životni vijek. Budući da korozija armature ovisi o dostupnosti vlage i kisika, svaka metodologija za smanjenje njihove difuzije u betonsku masu smanjit će njezino propadanje [12].

2.2.1. Premazi na bazi silana

Hidrofobnu impregnaciju moguće je postići premazima na bazi silana. Organosilani ili silani su monomerni spojevi čije su organske skupine silana vezane za atome silicija hidrolitički stabilnim vezama ugljik-silicij.



Slika 2. Mehanizam djelovanja silana

Ove spojeve karakterizira mogućnost prodiranja u najsitnije pore i kapilare unutar kojih se vežu s mineralima i vodom te oblažu površinu nepolarnim, hidrofobnim slojem niske površinske energije (slika 2). Na taj je način poroznost smanjena čime se smanjuje i prodor vode i agresivnih spojeva iz zraka. S obzirom na to da je unutrašnjost pora i kapilara samo obložena, a ne u potpunosti ispunjena, i dalje propuštaju plinove. Silani se obično otpe u nosaču (npr. vodi ili alkoholu) kako bi se osigurala dublja i ravnomjernija distribucija u betonu. [12]

Prednost silanskih i siloksanskih brtvila je u tome što se lako nanose, primjenjuju se na bilo koji dio konstrukcije, u bilo koje vrijeme, tijekom ili nakon izgradnje. Nedostatak je visoka cijena ako se kupuju u malim količinama.

Iako su silani dokazano učinkoviti u smanjenju prodiranja slanih otopina, još uvijek je proveden nedovoljan broj istraživanja koja bi pokazala učinkovitost zaštite silanima kroz duži vremenski period.

2.2.2. Inhibitori korozije u betonu

Inhibitori korozije kemijski su spojevi koji dodani u malim količinama mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Prema kemijskom sastavu mogu biti anorganski ili organski spojevi, a prema mehanizmu djelovanja anodni (usporavaju anodnu reakciju), katodni (usporavaju katodnu reakciju) i mješoviti (usporavaju oba procesa). Kemijski inhibitori predstavljaju alternativnu metodu za sprječavanje i usporavanje korozije armature u betonu.

Migracijski korozijski inhibitori (aminski inhibitori) kemijski su spojevi na bazi amina (npr. aminokarboksilati, aminoalkoholi i dr.) koji se procesom kemisorpcije, adsorbiraju na površinu armature tvoreći postojan i otporan sloj debljine od oko 20 μm , rezistentan na mnoge agresivne supstancije okoliša. Spadaju u skupinu mješovitih inhibitora korozije jer štite armaturu usporavajući i anodnu i katodnu reakciju [2].

Aminski inhibitori djeluju tako da difundiraju kroz strukturu betona (u obliku tekuće ili parne faze) vrlo duboko gdje fizikalno-kemijski reagiraju s armaturom (kemisorpcija) na čijoj površini tvore gust sloj koji štiti od korozije. Mogu se koristiti i za zaštitu armature od korozije ali i za sanaciju starih, već oštećenih armiranobetonskih konstrukcija i to na dva načina: direktnim dodavanjem u mješavinu pri njezinom pripremanju ili kao završni površinski premaz ili hidrofobna impregnacija [2].

Upotreba inhibitora bitno doprinosi produžetku trajnosti armiranobetonskih konstrukcija te tako značajno smanjuje troškove održavanja. Međutim, inhibitore treba birati pažljivo i imati na umu njihovo potencijalno djelovanje na svojstva betona.

2.3. Korozija armature u betonu

Kvalitetan beton pruža dobro zaštitno okruženje za armaturu. Pokrovni sloj djeluje kao fizička barijera pristupu agresivnih vrsta, a kemijsku zaštitu osigurava otopina visoke lužnatosti unutar strukture pora cementne paste. U otopini su prisutni natrijevi i kalijeve oksidi, kao i kalcijev hidroksid proizveden u reakcijama hidratacije komponenti cementa. Raspon visokih pH vrijednosti tipičnog betona (12,5 – 13,5) je unutar pH domene u kojoj su netopljivi oksidi željeza

termodinamički stabilni. Navedeni uvjeti dovode do pasivacije metalne površine kojom je spriječena značajna korozija zbog anodnog stvaranja zaštitnog površinskog filma [13]. Sve dok se pasivni sloj održava, mala je mogućnost nastanka korozije.

2.3.1. Uvjeti nastajanja korozije u betonu

Porozna struktura betona i postojeće mikropukotine ipak dopuštaju određeni prodor agresivnih tvari koje mogu uzrokovati propadanje pasivnog sloja na armaturi. Četiri su uvjeta koja moraju biti ispunjena za početak i održavanje procesa korozije [14].

1. Moguća je anodna reakcija.

Razgrađuje se pasivni sloj čelične šipke i javlja se depasivacija čelika.

2. Moguća je katodna reakcija.

Kisik kao pokretačka snaga procesa korozije dostupan je na površini armature.

3. Moguć je prijenos iona između anodne i katodne reakcije.

Okolina ili elektrolit koji povezuju anodno i katodno područje dobre su provodnosti.

4. Moguć je protok elektrona.

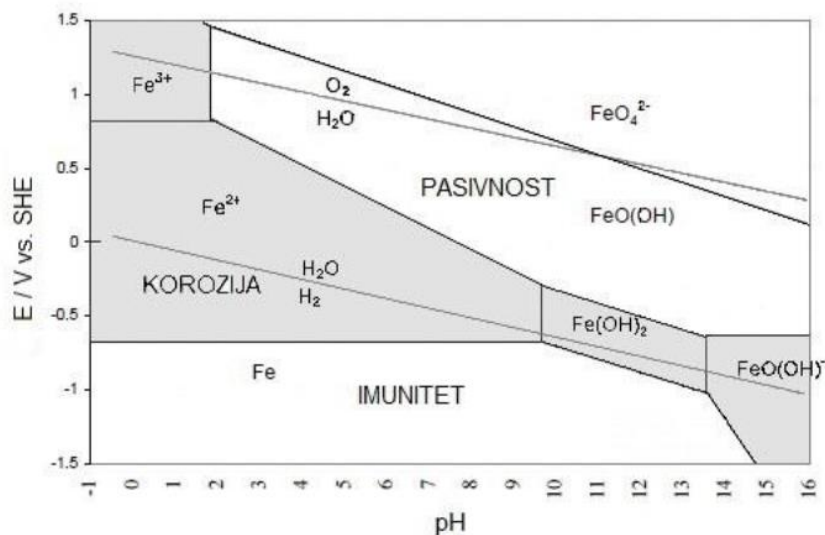
Između mjesta anodnih i katodnih reakcija postoji metalna veza. Za monolitne armiranobetonske konstrukcije ovaj je uvjet obično ispunjen.

Dakle, uzročnici korozije armature u betonu mogu biti:

1. Smanjivanje pH betona zbog neutralizacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u porama betona u kontaktu s kiselim plinovima koji difundiraju kroz beton iz zraka (karbonizacija).

2. Prodiranje klorida kroz pore oko armature, dovoljno visoka koncentracija iona klora koja može destabilizirati pasivizirajući film [15].

Na temelju termodinamičkih podataka o reakcijama između metala i vode, Pourbaix je razvio dijagrame koji pokazuju ovisnost potencijala metala o pH vrijednostima vodenih otopina (slika 3). Dijagram pokazuje termodinamički stabilne faze iz kojih je moguće procijeniti područja korozije, imuniteta i pasivnosti [13].



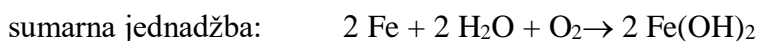
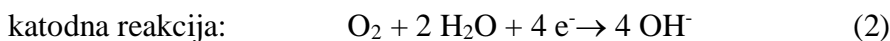
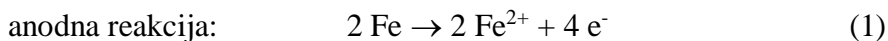
Slika 3. Pourbaixov dijagram za sustav FeO – H₂O pri 25 °C [11]

U kiselim i neutralnim uvjetima te u uskom rasponu visoko alkalnih uvjeta formira se topljivi produkt korozijske reakcije. Između te dvije regije, u alkalnim uvjetima, nalazi se pasivno područje koje karakterizira površina metala na kojoj se formira pasivni, netopljivi sloj. U zoni imuniteta do korozije neće doći jer je metal termodinamički stabilan [13].

2.3.2. Procesi korozije u betonu

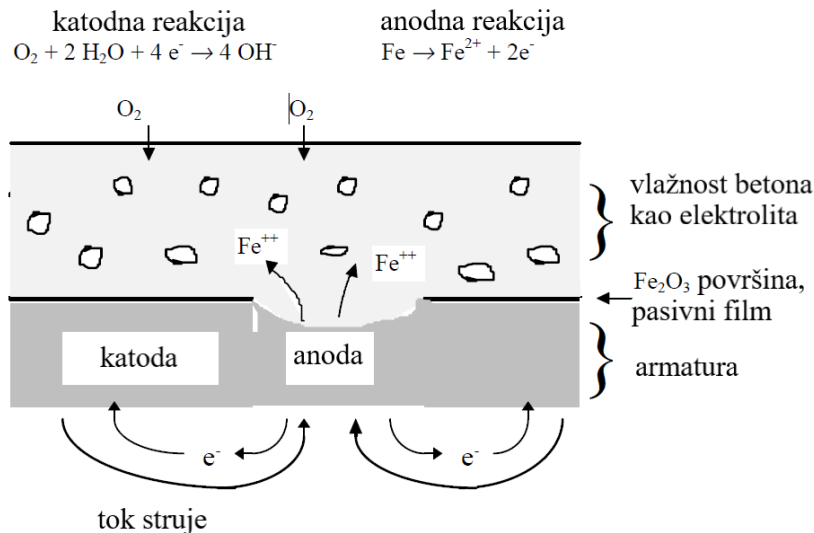
Dok je pasivni sloj prisutan, čelik u armiranom betonu u spoju s nepasiviranim čelikom djeluje kao katoda. Međutim, tijekom karbonizacije, pH porne vode pada, dok koncentracija kloridnih iona ovisi o lokaciji konstrukcije (npr. utjecaj može imati blizina konstrukcije moru).

Ovisno o termodinamičkim uvjetima i razlikama elektropotencijala između sastavnica redoks-sustava, elektrokemijski proces korozije, uz uvjet prisutnosti kisika, može se prikazati sljedećim reakcijama:



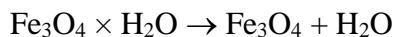
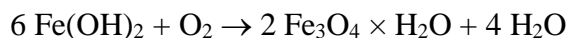
Željezo oksidira u Fe²⁺ ione koji se otapaju u otopini koja okružuje armaturu. Istovremeno oslobođeni elektroni u armaturi čine potencijal negativnijim. Potencijalne razlike između katodnih

i anodnih mjesta unutar konstrukcije uzrokuju protok struje u otopini pora betona i kroz metalnu armaturu [16]. Elektroni oslobođeni jednadžbom (1) na anodi, teku prema mjestima višeg potencijala (katodnim), gdje se spajaju s molekulama vode i kisika da bi formirali hidroksilne ione (slika 4). Reakcije korozije mogu se zaustaviti ako kisik i voda nisu dostupni na katodnim mjestima na čeliku te ako na anodnim mjestima prijenos elektrona na katodu nije praćen njihovom potrošnjom.



Slika 4. Elektrokemijski proces korozije armature u betonu

$Fe(OH)_2$ se dalje može pretvoriti u hidratizirani željezov (III) oksid ($Fe_2O_3 \times H_2O$), poznat kao obična crveno-smeđa hrđa, i crni magnetit (Fe_3O_4) čemu prethodi stvaranje zelenog hidratiziranog magnetita ($Fe_3O_4 \times H_2O$):

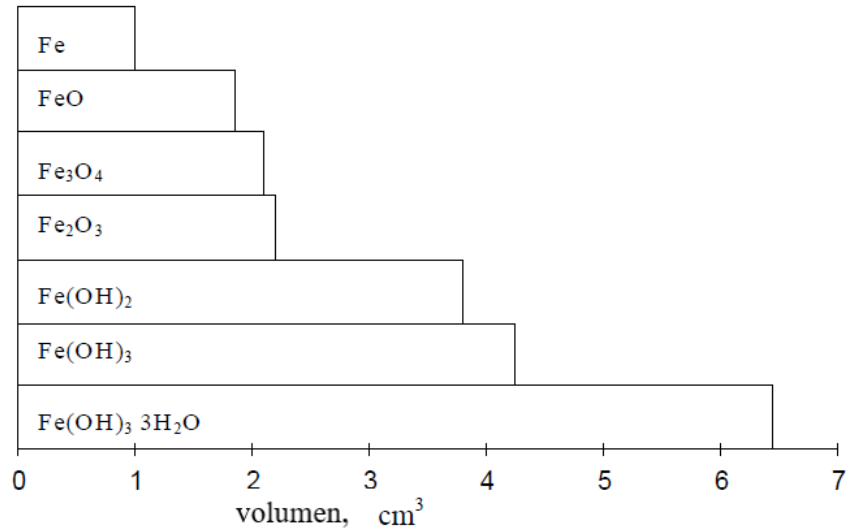


Sastav hrđe na željezu može se izraziti općom formulom:



gdje vrijednosti m, n i p značajno variraju, ovisno o uvjetima (pH vrijednost otopina, opskrba kisikom i sadržaj vlage) [13].

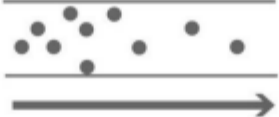


Hrđa (smjesa željezovih oksida) ima 3-8 puta veći volumen od početnog volumena materijala (slika 5). Hrđa, osim što smanjuje adheziju betona i armature, zbog svog velikog volumena vrši pritisak koji uzrokuje pojavu pukotina, odvajanje, raspucavanje i ljuštenje zaštitnog sloja betona poviše same armature [2, 13].



Slika 5. Relativni volumeni željeza i produkata njegove korozije [13]

2.3.3. Prijenos tvari u betonu

Prijenos plinova (O₂, CO₂), vode i iona (Cl⁻) u betonu uvelike ovisi o strukturi pora i pukotina, njihovoj ispunjenosti vodom te o mikroklimi na površini betona. U slučaju uključenosti kemijskih mehanizama vezivanja, važan je i kemijski sastav cementa te svojstva agregata. Transport je uzrokovan kapilarnim silama, gradijentima tlaka ili koncentracije, apsolutnom razlikom tlakova te migracijom (slika 6).

Način transporta	Pokretačka sila	Pore
Difuzija (plinovi i ioni)	 Koncentracijski gradijent dc Razlika parcijalnih tlakova dp	Ispunjene zrakom ili vodom
Kapilarna difuzija (tekućine)	 Napetost površine s kontaktni kut φ	Ispunjene zrakom
Prodiranje (plinovi i tekućine)	 Razlika apsolutnih tlakova dp	Ispunjene zrakom ili vodom

Slika 6. Transportni procesi u betonu [11]

Kloridi se kroz beton transportiraju uglavnom kapilarnom difuzijom i difuzijom. Ako se radi o betonu koji je potpuno zasićen vodom, difuzija je jedini transportni proces i uvjetovan je gradijentom vlage od one strane koja je izložena kiši ili prskanju vode do one strane koja nije izložena takvim uvjetima. Kapilarna difuzija javlja se kao glavni mehanizam upijanja vode i klorida u pokrovnom betonu. Dublje u betonu dominantan transportni mehanizam postaje difuzija. Ovisno o razlikama u sadržaju vlage na prednjoj i stražnjoj strani, transport klorida u unutrašnjosti je povoljan ili otežan. Za armiranobetonske konstrukcije izložene vodi s kloridima, kretanje vode i klorida je prema gore do zone gdje voda može ispariti. U zoni isparavanja, kloridi ostaju u betonu pa je zato najveća koncentracija klorida upravo iznad razine vode [17].

2.4. Tehnologije monitoringa korozije u betonu

U posljednjih je 15 godina cilj popravaka armiranobetonskih konstrukcija bio zaustaviti ili barem smanjiti korozijske procese te zaštititi beton od prodiranja vode i zagađivača. Puno se manje pažnje pridodavalo monitoringu korozije na novim i popravljenim konstrukcijama pa je stoga razvijeno tek nekoliko metoda, a iskustvo s istima značajno je skromnije od iskustava vezanih za zaštitu betona. Iako su već više od 25 godina razvijane različite tehnike za otkrivanje korozije armiranobetonskih konstrukcija, još uvijek nisu široko prihvaćene u inženjerskoj praksi [17].

Izraz "monitoring" odnosi se na vremenski kontinuirano opažanje i mjerenje parametara od interesa, najčešće pomoću raznih osjetila (senzora) koja pretvaraju izmjerenu fizikalnu veličinu u električni signal. Električni se signali najprije šalju u analogno-digitalne pretvarače, a zatim na elektroničko računalo. Rezultat je neprekinuti zapis promjene pojedinih mjerenih podataka u vremenu. Vremenski se interval snimanja prilagođava veličinama koje se mjere [18].

Sustavi za monitoring moraju biti otporni na atmosferilije (kišu, snijeg, led) i energetske neovisni (napajani vlastitom električkom), a poželjno je i da mjereni podaci budu uvijek dostupni radi kontrole, što podrazumijeva vezu s internetom. Mjerenja se obavljaju u različitim uvjetima izloženosti te se rizik od korozije procjenjuje interpretacijom neizravnih informacija. Na isti se način mogu procijeniti i mjere zaštite od korozije kao što su tretmani inhibitorima ili hidrofobni tretman. Iako kvantitativne rezultate (npr. brzinu korozije) nije lako dobiti, u mnogim je slučajevima znanje o relativnim promjenama važnih parametara dovoljno za razumnu procjenu trenda širenja korozije.

Najvažniji cilj monitoringa korozije u armiranobetonskim konstrukcijama je prikupiti dovoljno informacija koje će omogućiti pravovremenu provedbu mjera zaštite, čak i prije nego nastanu pukotine ili veća oštećenja na konstrukciji. Na taj je način moguće znatno uštedjeti pri održavanju konstrukcije i sanaciji eventualne štete uzrokovane korozijom [18].

2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Posljednjih se godina za karakterizaciju i monitoring korozije u armiranobetonskim konstrukcijama počinje koristiti impedancijska metoda s izmjeničnom strujom. Prednosti ove

tehnike su brza, kvantitativna i nedestruktivna mjerenja koja, uz primjenu prikladnog modela, mogu pružiti informacije o korozijskom ponašanju metala sa zaštitnim filmom ili bez njega, ponašanju prevlaka i inhibitora korozije te o ponašanju pasivnog sloja [19].

Upotrebljeni signali minimalno ometaju svojstva elektrode koja se mjeri. Metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa omogućuje određivanja brzine korozije i u medijima s malom vodljivosti. Osim otpora, ovom se metodom mjere i fizikalni procesi u betonu i na granici faza armatura / beton.

EIS metoda zasniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili strujne signale malih amplituda (5-10 mV) kao funkciji širokog spektra frekvencija (1 mHz –1 MHz). Omjer između napona $V(f)$ i struje $I(t)$ predstavlja impedanciju $Z(f)$, kompleksnu veličinu sastavljenu od realne komponente – u fazi (Z_r) i imaginarne komponente – izvan faze (Z_i). Apsolutnu vrijednost impedancije definira jednačina:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}$$

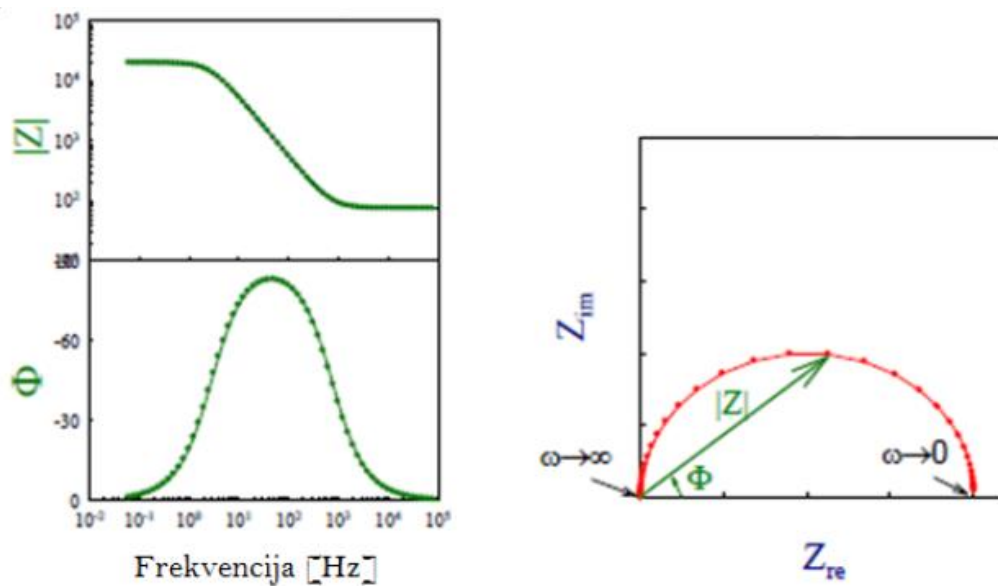
A komponente u fazi i izvan faze definiraju jednačine:

$$Z_r(f) = |Z| \cos(\phi(f))$$

$$Z_i(f) = |Z| \sin(\phi(f))$$

Dobiveni se podaci mogu grafički prikazati (slika 7) na više načina, a ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza [20]. Ako se realna komponenta impedancije prikaže na x-osi, a imaginarna komponenta impedancije na y-osi dobivamo **Nyquistov dijagram**. Dobiveni dijagrami odgovaraju određenim električnim ekvivalentnim krugovima i u idealnom slučaju čine ih pravci i polukrugovi. Veliki nedostatak Nyquistovih dijagrama je nedostatak podatka o frekvenciji za pojedinu točku.

U tu se svrhu koristi **Bodeov prikaz** koji ima određene prednosti. Prikazuje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije ($|Z|$) i *faznog kuta* o logaritmu frekvencije ($\log f$). Budući da se frekvencija prikazuje na jednoj osi, lako se uočava ovisnost impedancije o frekvenciji. Nadalje, obje su osi prikazane u logaritamskom mjerilu pa je obuhvaćen veliki raspon impedancija i frekvencija.



Slika 7. Općeniti prikaz Bodeovog (lijevo) i Nyquistovog (desno) dijagrama [20]

Za interpretaciju kompleksnih impedancijskih sustava koriste se ekvivalentni krugovi čiji izgled ovisi o velikom nizu čimbenika (npr. vrsti elektrode, sastavu elektrolita, temperaturi, pH vrijednosti itd.) [11, 20, 21].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

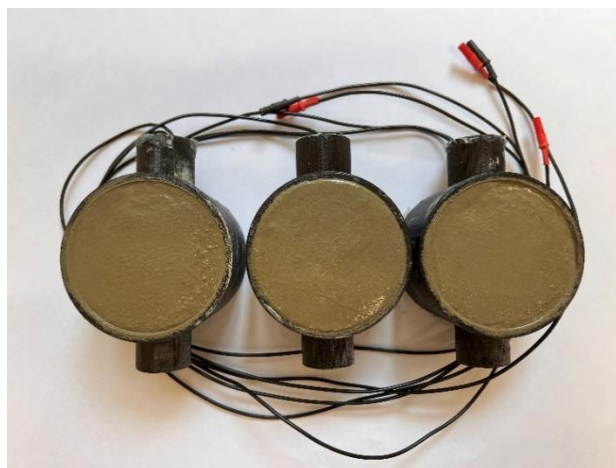
3.1. Priprema uzoraka

U 3D isprintana senzorska kućišta (slika 8) kroz bočne šupljine umetnuta je armatura. Pripremljena je dvokomponentna epoksi smola koja je nalivena u šupljine kako bi se osiguralo da je armatura učvršćena.



Slika 8. Priprema uzorka: senzorsko kućište (lijevo), armatura (desno)

Smjesa nastala miješanjem 1400 g morta i 190 mL vode raspodijeljena je u 3 prethodno pripremljena senzora te se sušila tijekom 28 dana uz povremeno prskanje vodom (slika 9).



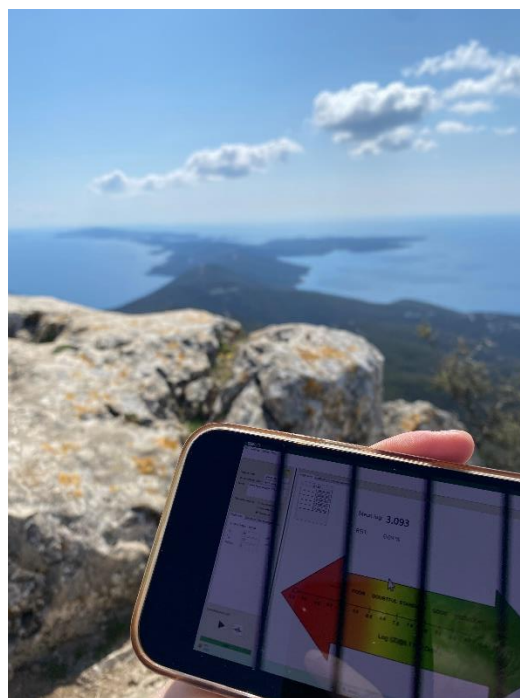
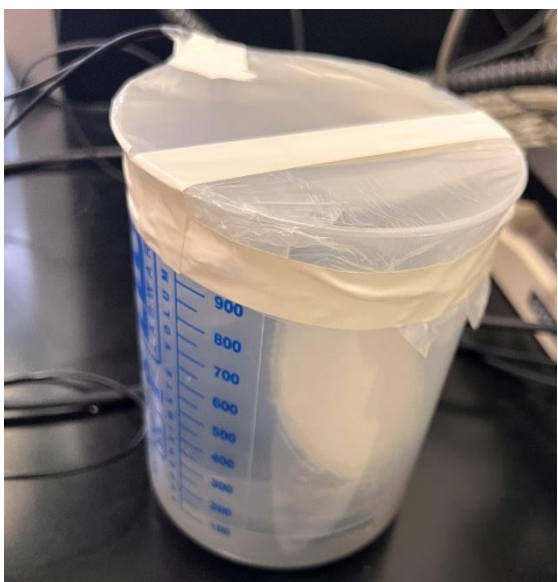
Slika 9. Uzorci tijekom sušenja

Nakon 28 dana sušenja, na dva su uzorka kistom nanoseni organski površinski tretmani. Na prvi je uzorak nanosen dvostruki sloj SILRES® BS 170, nerazrijeđenog hidrofobnog temeljnog premaza za impregnaciju betona i armiranog betona. Na drugi je uzorak nanosen dvostruki sloj MCI®-2018 premaza, vodoodbojnog sredstva od 100% silana koje sadrži migrirajuće inhibitore korozije. Treći uzorak nije premazan te je služio za usporedbu.

3.2. Elektrokemijska mjerenja

Za svaki je uzorak proveden monitoring u trajanju od 14 dana tako da je prvih 7 dana uzorak bio izložen 100 %-tnoj vlazi (postavljen je iznad vode u posudi zatvorenoj parafilmom), a sljedećih se 7 dana sušio pri sobnoj temperaturi.

Nakon inicijalnog mjerenja, prvi dan u 100 %-tnoj vlazi mjerenja su provedena prvih 6 sati svakih sat vremena, nakon čega je mjerenje ponavljano svaki sljedeći dan jednom dnevno otprilike u isto vrijeme. Nakon vađenja iz 100 %-tne vlažnosti, mjerenja tijekom sušenja ponovljena su na isti način (prvi dan sušenja prvih 6 sati svakih sat vremena, a ostale dane jednom dnevno otprilike u isto vrijeme). Tijekom zadnje faze eksperimentalnog ispitivanja, na uzorcima su probušene rupe te su uronjeni u vodenu otopinu 3,5 %-tnog NaCl-a. Mjerenja su provedena nakon 2, 3 i 4 dana.



Slika 10. Uzorak izložen 100 %-tnoj vlazi (lijevo), provedba mjerenja na daljinu (desno)

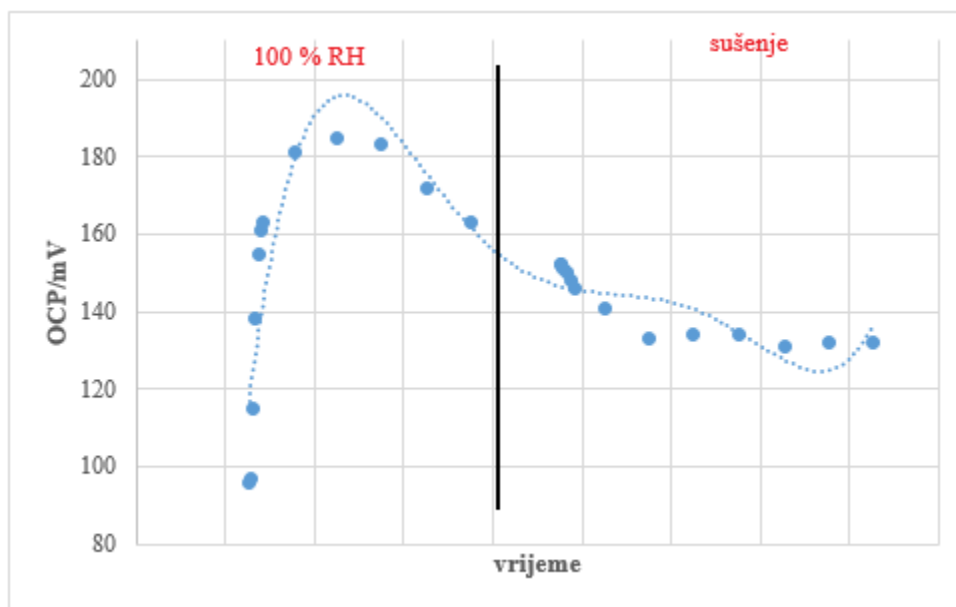
Mjerenje korozijskog potencijala i elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedeno je ReCorr QCQ uređajem čije su elektrode spojene na uzorak tako da je radna elektroda spojena na armaturu, a protu/referentna elektroda na referentnu/protu elektrodu unutar senzora. Mjerenje je praćeno u ReCorr QCQ softveru. Velika prednost navedenog uređaja je mogućnost provođenja mjerenja daljinski s bilo koje lokacije na kojoj je dostupan internet (Slika 10). Korozijski potencijal očitavao se netom prije EIS mjerenja. Amplituda izmjeničnog naponskog signala bila je 10 mV, a frekvencija u rasponu od 0.10 Hz do 100 kHz.

4. REZULTATI I RASPRAVA

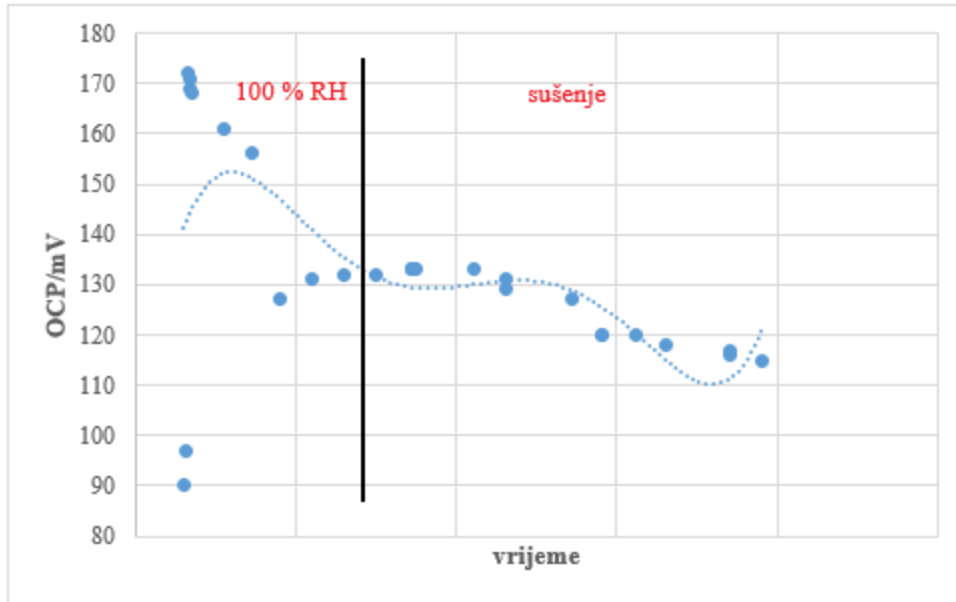
4.1. Korozijski potencijal

Tendenciju metala prema koroziji moguće je procijeniti iz rezultata mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga (eng. *OCP-open circuit potential*) ili korozijskog potencijala, to jest njegove promjene u vremenu [22]. Pozitivne vrijednosti potencijala pokazatelj su stabilnosti elektrode, a negativne vrijednosti ukazuju na nestabilnost, to jest otapanje (koroziju). Ako se vrijednosti mijenjaju od negativnijih prema pozitivnijima, takav trend ukazuje na to da dolazi do spontane pasivacije [21]. Ipak, da bi se donijeli pouzdani zaključci o korozijskoj aktivnosti armiranobetonskih konstrukcija i njihovom uporabnom vijeku, potrebno je uzeti u obzir i brojne druge parametre poput debljine zaštitnog sloja, poroznosti betona, temperature i količine kisika na armaturi.

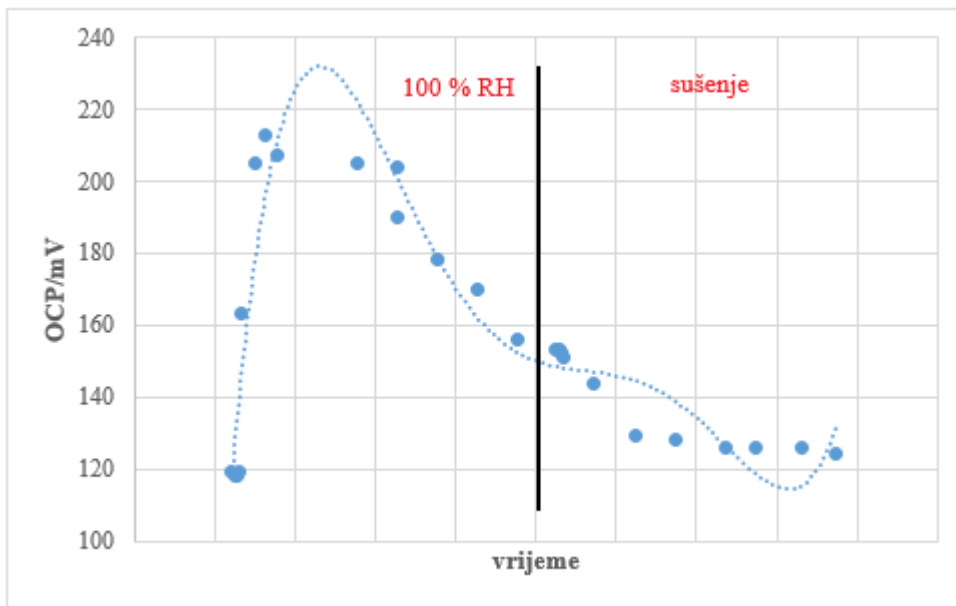
Slike 11, 12 i 13 prikazuju grafove vremenske promjene korozijskog potencijala za sva tri ispitivana uzorka.



Slika 11. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu za uzorak bez premaza



Slika 12. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu uzorak s premazom (100 % silan)



Slika 13. Promjena potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenu za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)

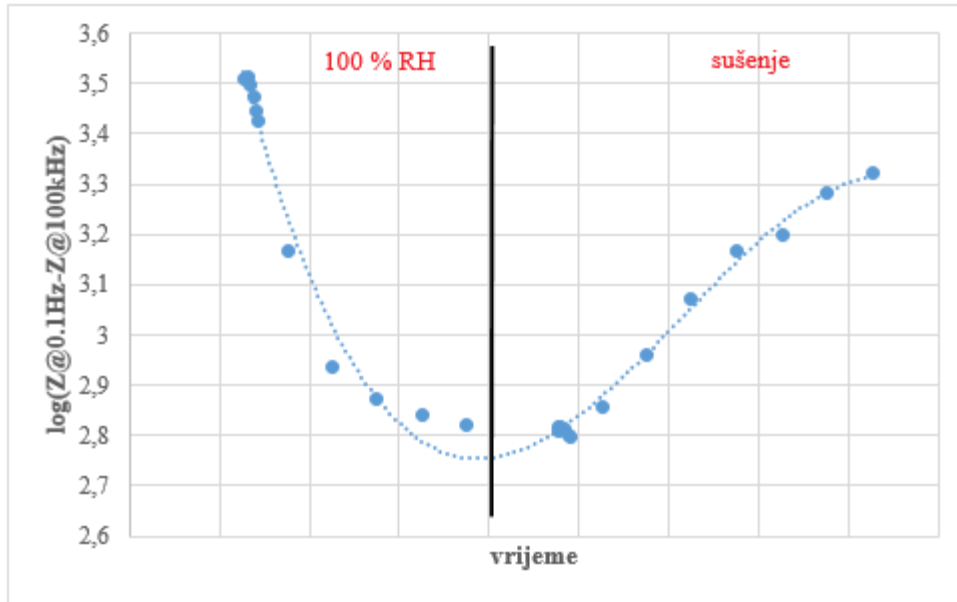
Pri inicijalnom mjerenju uzoraka, najveću vrijednost korozijskog potencijala ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor), a slijedi ga uzorak bez premaza. U vremenskom periodu

izlaganja uzoraka 100 %-tnoj vlazi, uzorak s premazom (100 % silan) ima najbrži skok korozijskog potencijala u prvih 6 sati izlaganja, što je moguće objasniti mehanizmom djelovanja silanskih premaza opisanim u poglavlju 2.2.1. Ostalih 6 dana u 100 %-tnoj vlazi, vrijednost korozijskih potencijala svih triju uzoraka postupno opada, a takav se trend nastavlja i tijekom sušenja. Krajnje mjerenje (nakon 7 dana sušenja) pokazuje da najveću vrijednost korozijskog potencijala ima uzorak bez premaza, a najmanju uzorak s premazom (100 % silan). Za sva je tri uzorka krajnja vrijednost korozijskog potencijala viša od početne vrijednosti, to jest inicijalnog mjerenja. Vrijednosti svih mjerenja su pozitivne što ukazuje na stabilnost uzoraka. Treba međutim naglasiti da se radi o vrlo malim razlikama u krajnjim potencijalima uzoraka koje nisu značajne u korozijskom smislu.

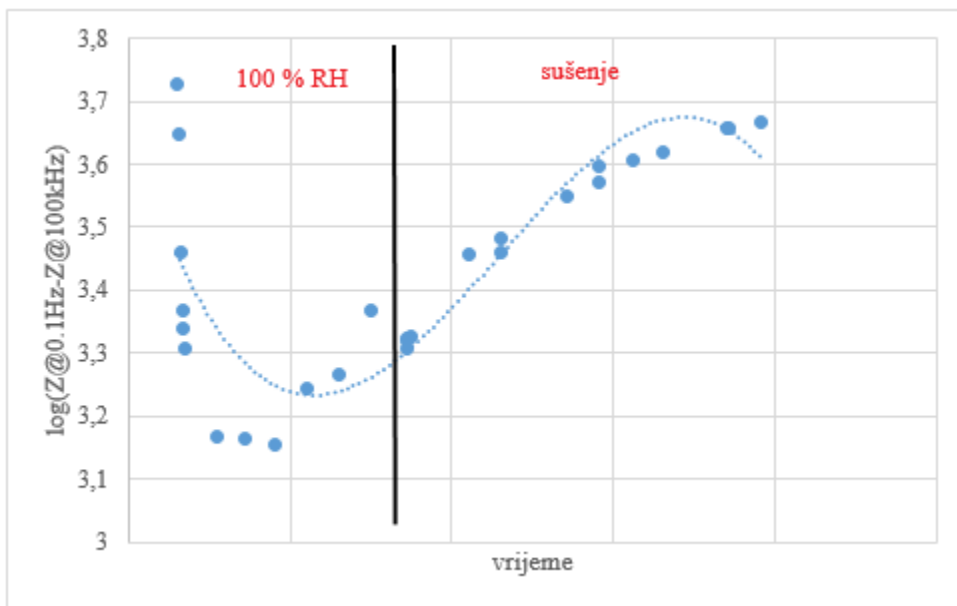
4.2. Impedancija granice faza armatura/beton

S obzirom na to da je kod betona otpor elektrolita značajan i utječe na rezultat mjerenja, da bi se ispravno komentirala impedancija granice faza armatura/beton uzorka, potrebno je od ukupne impedancije oduzeti otpor elektrolita. Promjena impedancije granice faza armatura/beton u vremenu prikazana je na slikama 14, 15 i 16.

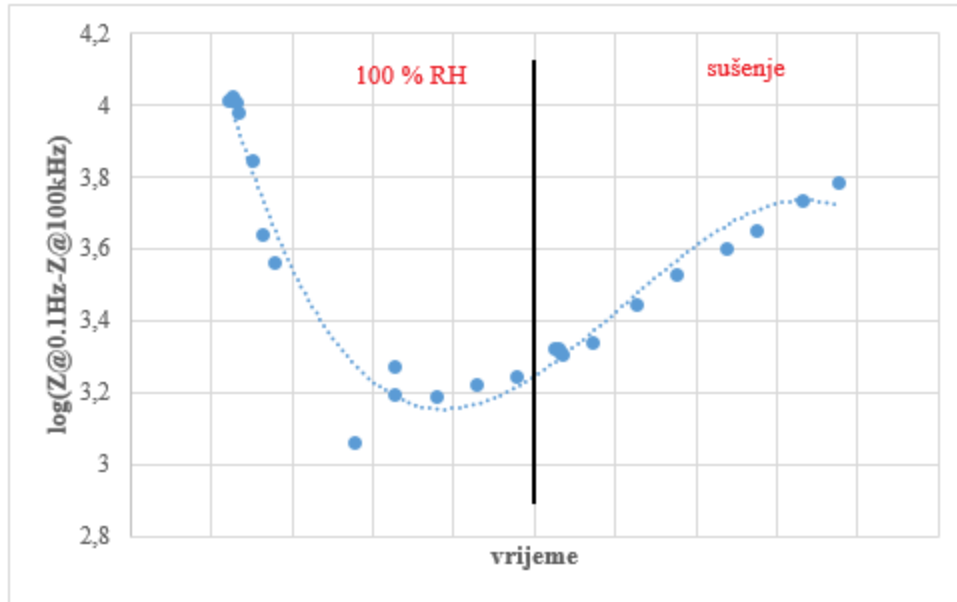
Impedancija uzorka bez premaza pri inicijalnom mjerenju niža je nego kod uzoraka s premazima. Pri izlaganju vlazi kod sva tri uzorka javlja se najprije trend opadanja impedancije koji je najizraženiji za uzorak bez premaza čija impedancija tijekom vlaženja postiže i najnižu vrijednost. Vrijednosti zatim počinju rasti tijekom perioda sušenja. Vrijednost impedancije za uzorak s premazom (100 % silan) najbrže se vraća prema početnoj vrijednosti. Najveću početnu ali i krajnju vrijednost impedancije ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor). Za isti je uzorak krajnja vrijednost impedancije i dalje viša od inicijalnih mjerenja ostalih dvaju uzoraka.



Slika 14. Promjena impedancije armature u vremenu za uzorak bez premaza



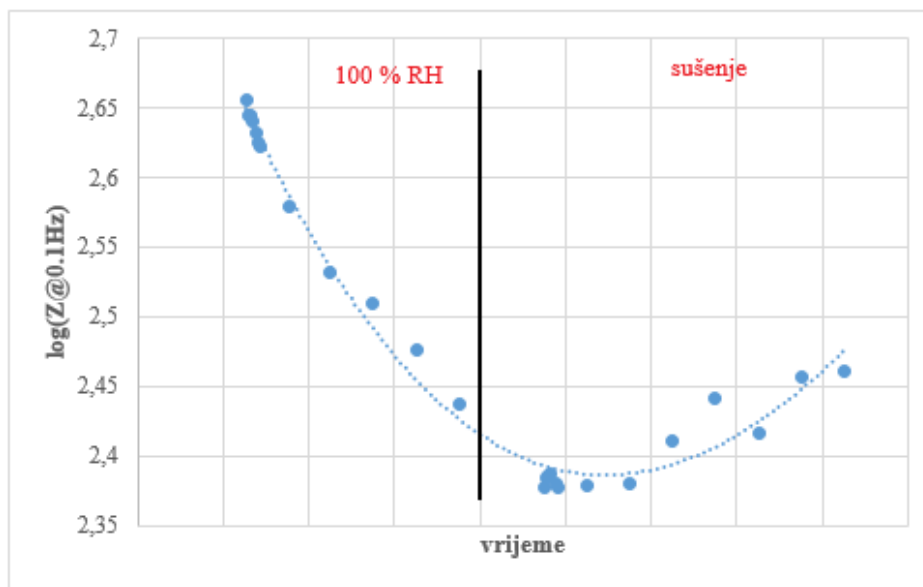
Slika 15. Promjena impedancije armature u vremenu za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)



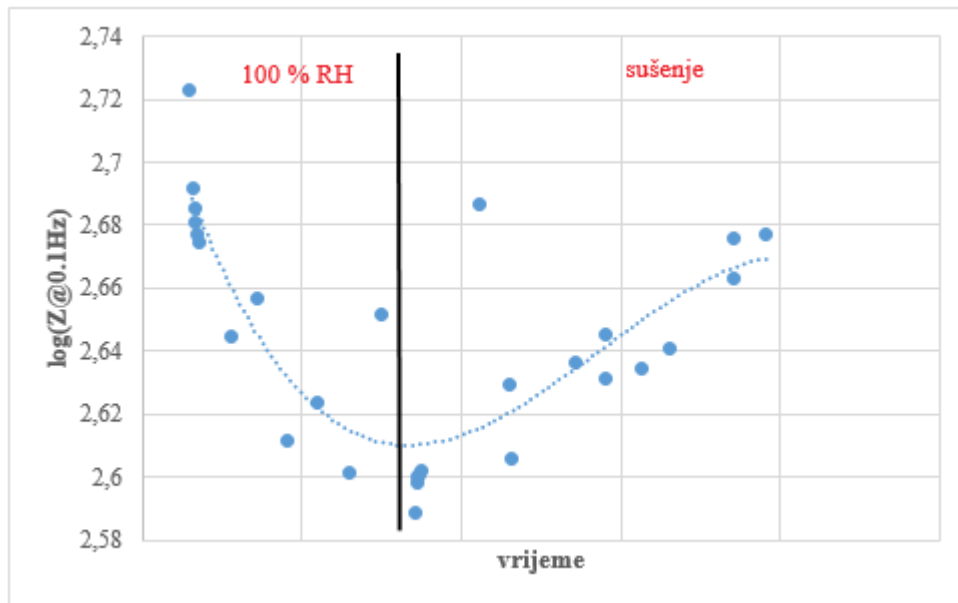
Slika 16. Promjena impedancije armature u vremenu za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)

4.3. Ukupna impedancija uzoraka

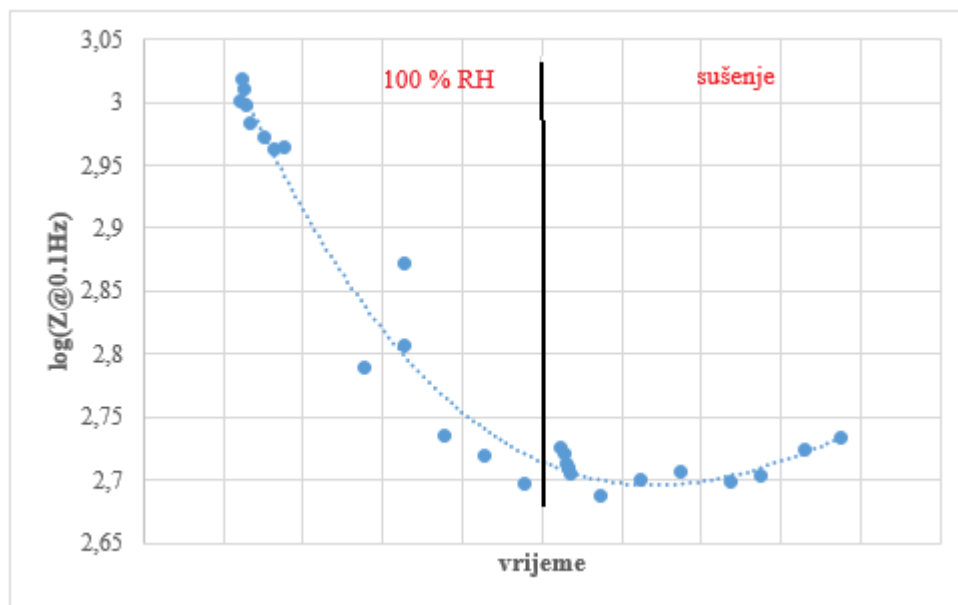
Promjena ukupne impedancije uzoraka u vremenu prikazana je slikama 17, 18 i 19.



Slika 17. Promjena ukupne impedancije s vremenom za uzorak bez premaza



Slika 18. Promjena ukupne impedancije s vremenom za uzorak s premazom (100 % silan)



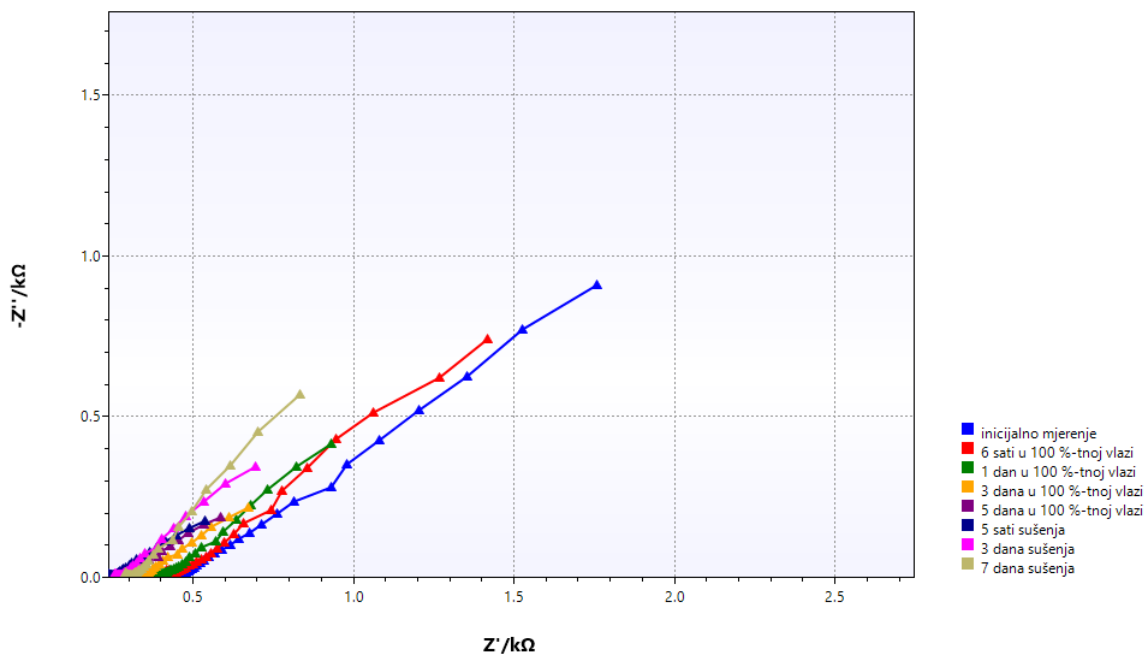
Slika 19. Promjena ukupne impedancije s vremenom za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)

Najveću početnu i krajnju impedanciju ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor), a slijedi ga uzorak s premazom (100 % silan). Kod uzorka s premazom (100 % silan) uočava se

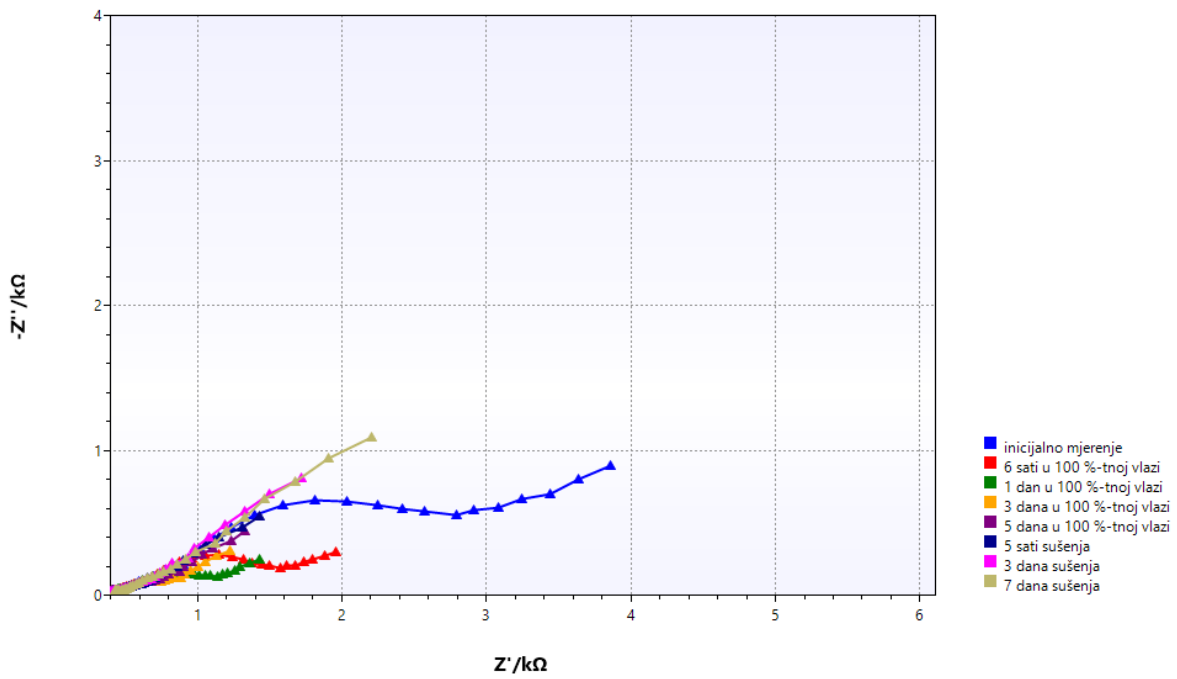
fluktuacija vrijednosti impedancije. Moguće je da do takvog ponašanja dolazi ponovno zbog mehanizma djelovanja silana (poglavlje 2.2.1.) koji ne dopušta ulazak vode u pore, ali propušta izlaz vodene pare [12] pa zbog navedene izmjene utječu na rasipanje vrijednosti impedancije. Tijekom sušenja postupno se smanjuje sadržaj vlage i impedancija raste u sva tri uzorka, najviše kod uzorka s premazom (100 % silan + inhibitor). Isti uzorak ima veću krajnju impedanciju od inicijalnih vrijednosti ostalih dvaju uzoraka.

4.4. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

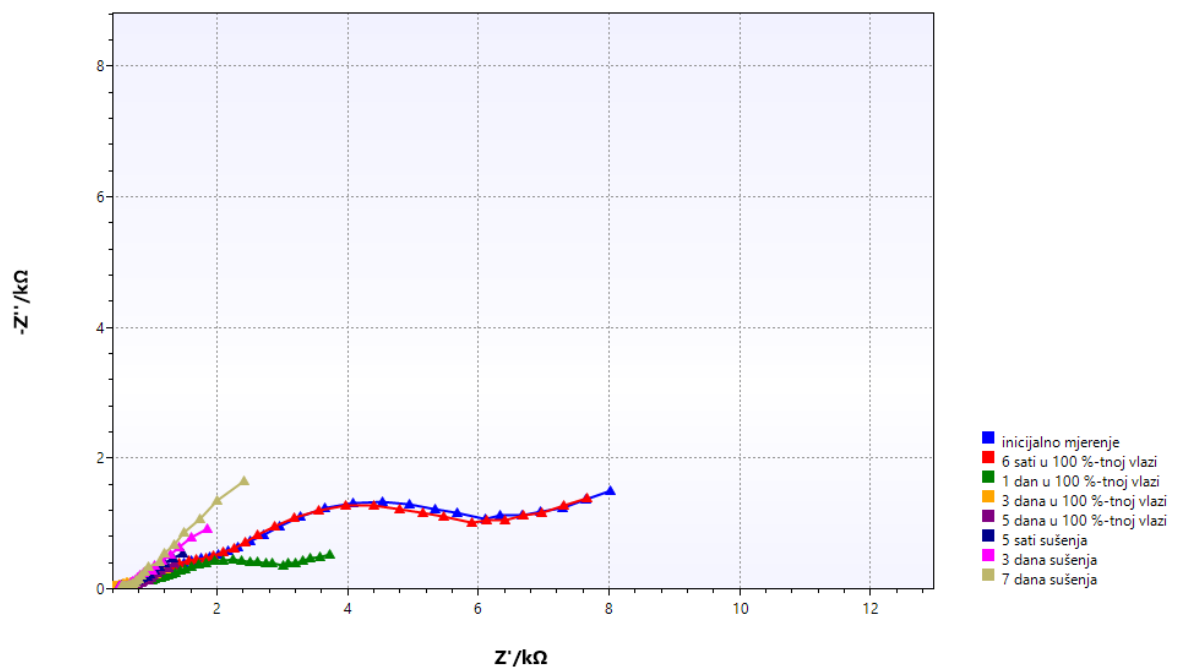
Rezultati su prikazani Nyquistovim i Bodeovim prikazima impedancijskih spektara na slikama 20-26. Nyquistov prikaz predočava ovisnost imaginarne komponente (Z'') prema realnoj komponenti (Z'). Bodeov prikaz predočava ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $|Z|$ i faznog kuta φ , o logaritmu frekvencije f . Pri višim frekvencijama impedancija je gotovo potpuno uvjetovana omskim otporom, a pri niskim frekvencijama, osim o omskom, ovisi i o polarizacijskom otporu.



Slika 20. Nyquistov prikaz impedancije za uzorak bez premaza



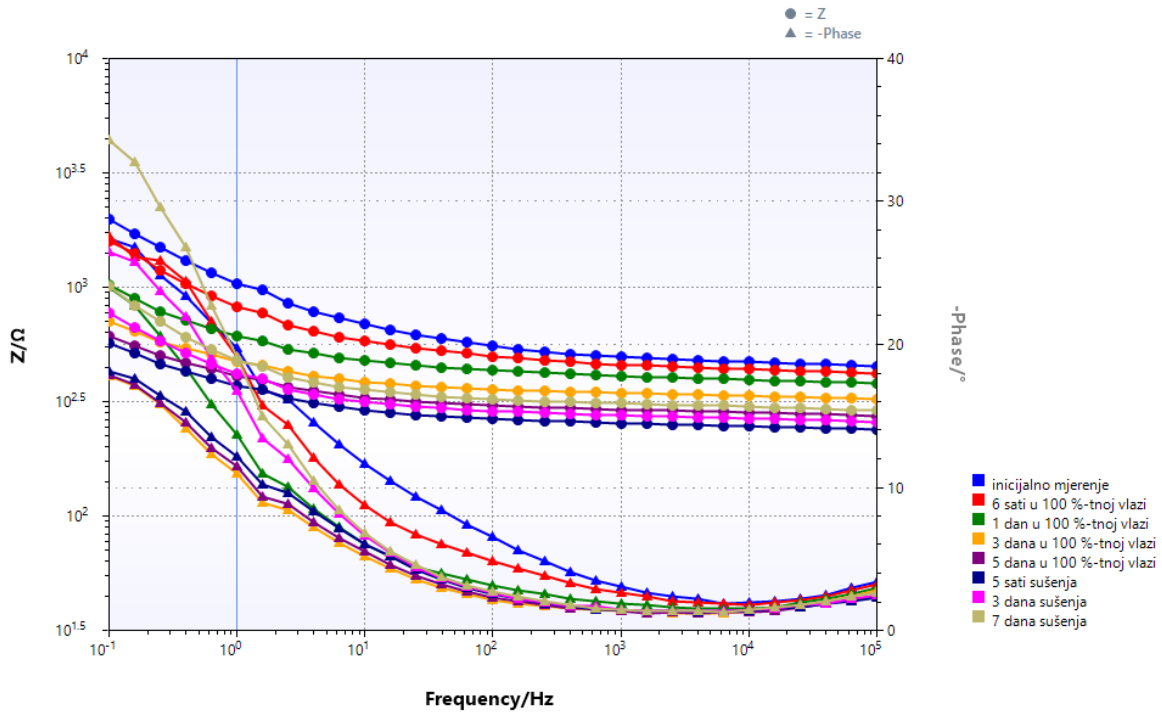
Slika 21. Nyquistov prikaz impedancije za uzorak s premazom (100 % silan)



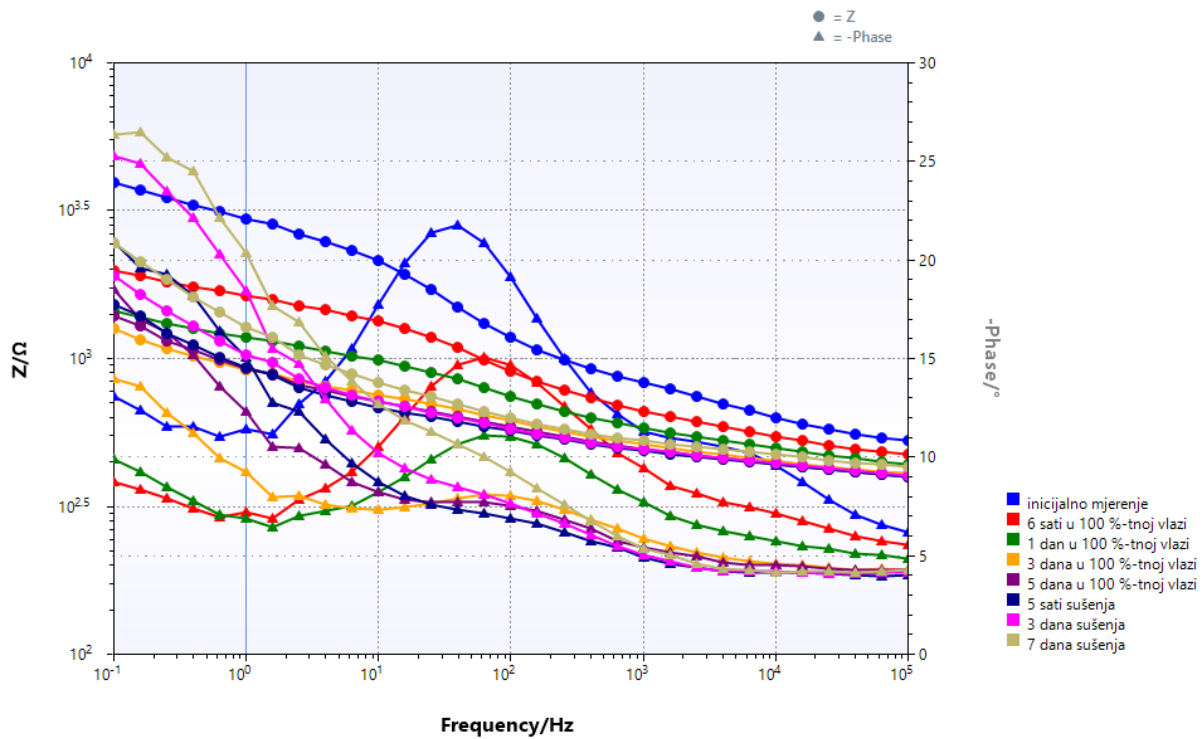
Slika 22. Nyquistov prikaz impedancije za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)

Uzorak bez premaza najvišu impedanciju pokazuje pri inicijalnom mjerenju, a ona se zatim, tijekom izlaganja 100 %-tnoj vlazi, postupno smanjuje da bi opet počela rasti tijekom sušenja uzorka. Kod uzorka s premazom (100 % silan) trend je nešto drugačiji. Ovom uzorku impedancija naglo pada pri izlaganju 100 %-tnoj vlazi, ali i prije počne rasti (3. dan u 100 %-tnoj vlazi). Kod uzorka s premazom (100 % silan + inhibitor) impedancija je gotovo jednaka pri inicijalnom mjerenju i mjerenju provedenom nakon 6 sati izloženosti 100 %-tnoj vlazi što možemo pripisati učinkovitosti djelovanja inhibitora. Preostalo vrijeme u 100 %-tnoj vlazi i tijekom sušenja uzorak ima isti trend kao uzorak bez premaza.

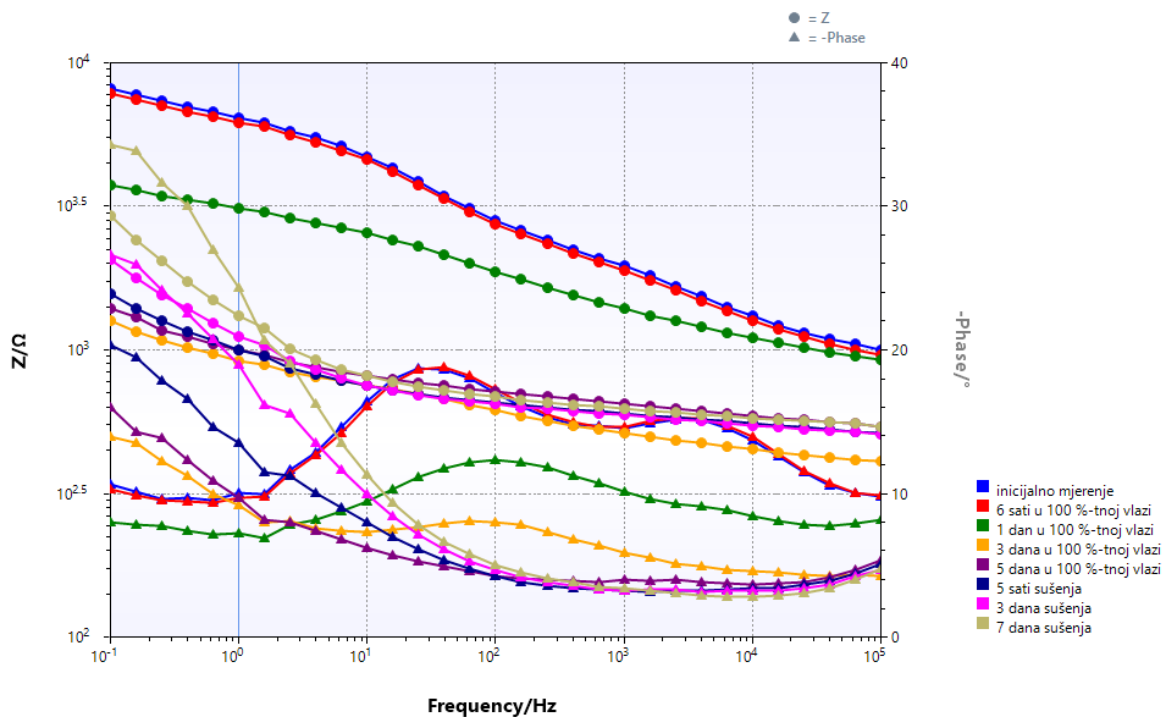
Usporedimo li impedancije sva tri uzorka (slike 20, 21 i 22), najveću vrijednost ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor), slijedi uzorak s premazom (100 % silan), a najmanju impedanciju ima uzorak bez premaza. Općeniti izgled krivulja za uzorke s premazima razlikuje se od izgleda krivulje uzorka bez premaza. Polukrugovi uočljivi na spektrima uzoraka s premazima ukazuju na postojanje dviju vremenskih konstanti. Jedan se polukrug formira u visokofrekvencijskom području i tiče se otpora betonskog sloja, a drugi u niskofrekvencijskom području i tiče se otpora koroziji granice faza armatura/beton. Međutim, karakterizacija pasivne armature često je otežana jer je u tom stanju prijenos naboja duž armature, koji ukazuje na proces korozije, vrlo mali pa su kapacitivni polukrugovi prijenosa naboja slabo razvijeni. [23] Ipak, usporedimo li uočljive polukrugove na grafovima uzoraka s premazom, veći dijametar polukruga impedancijskog spektra ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor) što upućuje na manju brzinu korozije.



Slika 23. Bodeovi prikazi EIS spektara za uzorak bez premaza



Slika 24. Bodeovi prikazi EIS spektara za uzorak s premazom (100 % silan)



Slika 25. Bodeovi prikazi EIS spektara za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor)

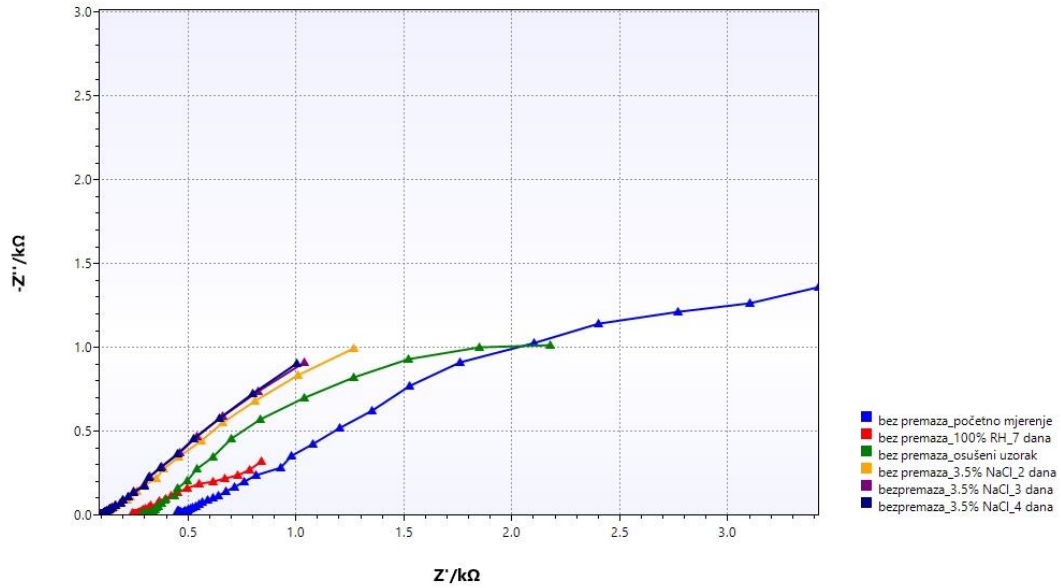
Rezultate istih EIS mjerenja u Bodeovom prikazu vidimo na slikama 23, 24 i 25.

Kao i u Nyquistovim prikazima, sva tri uzorka imaju vrlo sličan trend prvotnog opadanja vrijednosti impedancije nakon čega dolazi do porasta, ali niti jedan uzorak na kraju (nakon 7 dana sušenja) ne doseže početnu vrijednost (vrijednost inicijalnog mjerenja). Kod uzorka s premazom (100 % silan) najuočljiviji je nagli pad impedancije.

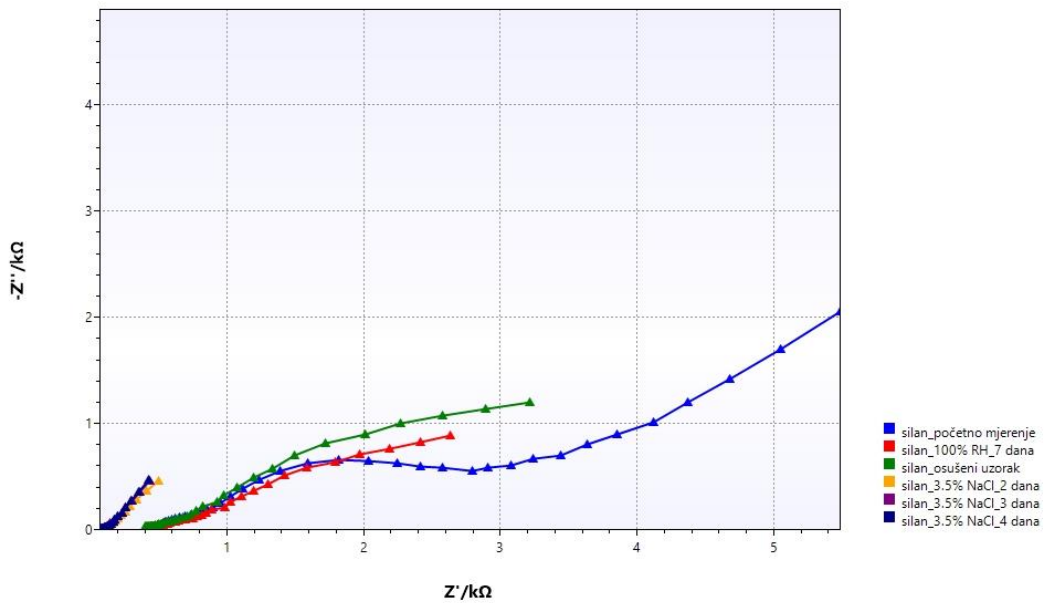
Trend ponašanja vrijednosti faznoga kuta također je generalno sličan za sva tri uzorka to jest vrijednost najprije opada pa naglo skoči i to na vrijednosti veće od vrijednosti inicijalnog vremena. Najveći fazni kut izmjeren je za uzorak s premazom (100 % silan). Ovisnost faznog kuta o frekvenciji za uzorke s premazom govori o postojanju dviju vremenskih konstanti. U uvjetima 100 %-tne vlage za oba uzorka s premazom fazni kut se smanjuje i pomiče prema višim frekvencijama što ukazuje da je dominantan utjecaj otpora elektrolita. Sušenjem fazni kut ponovno raste i pomiče se prema manjim frekvencijama pri kojima dominira otpor prijenosu naboja, to jest otpor na granici faze armatura/beton.

Nakon 14 dana monitoringa uzorka tijekom kojih su izloženi 100 %-tnoj vlazi a potom sušenju, uzorci su uronjeni u vodenu otopinu 3,5 %-tnog NaCl-a. EIS mjerenja provedena nakon

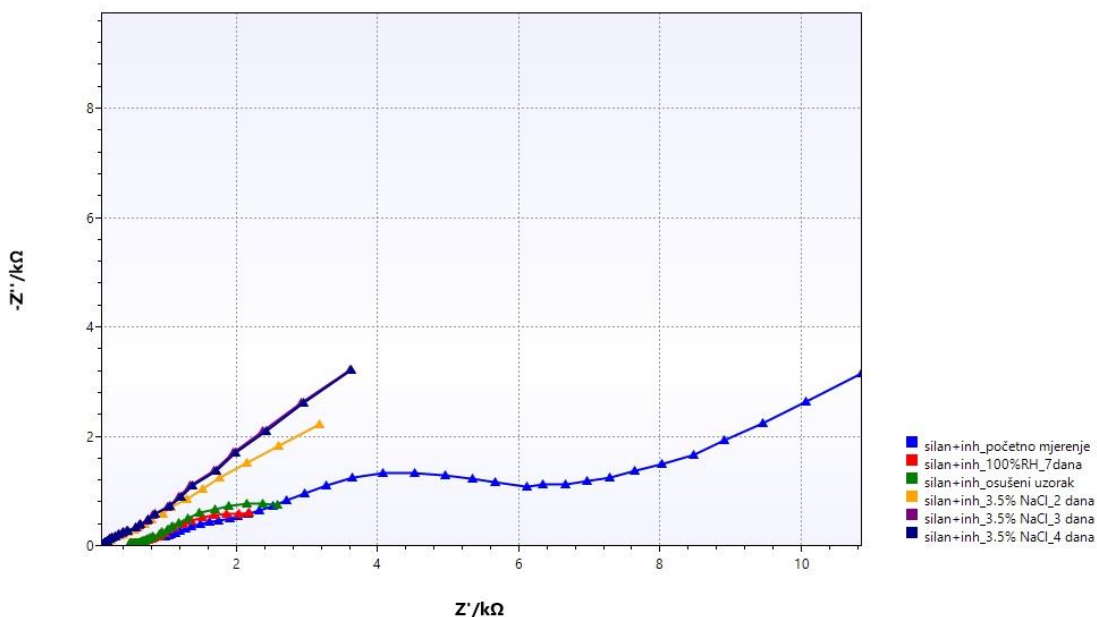
2, 3 i 4 dana (uz rezultate mjerenja tijekom monitoringa) prikazana su Nyquistovim i Bodeovim prikazima na slikama 26, 27 i 28.



Slika 26. Nyquistovi prikazi EIS spektara za uzorak bez premaza u ovisnosti o vremenu

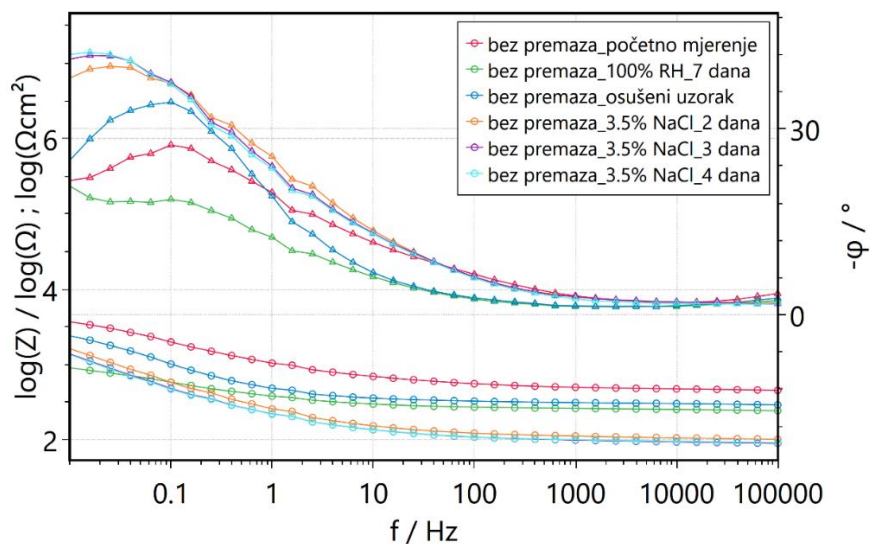


Slika 27. Nyquistovi prikazi EIS spektara za uzorak s premazom (100 % silan) u ovisnosti o vremenu

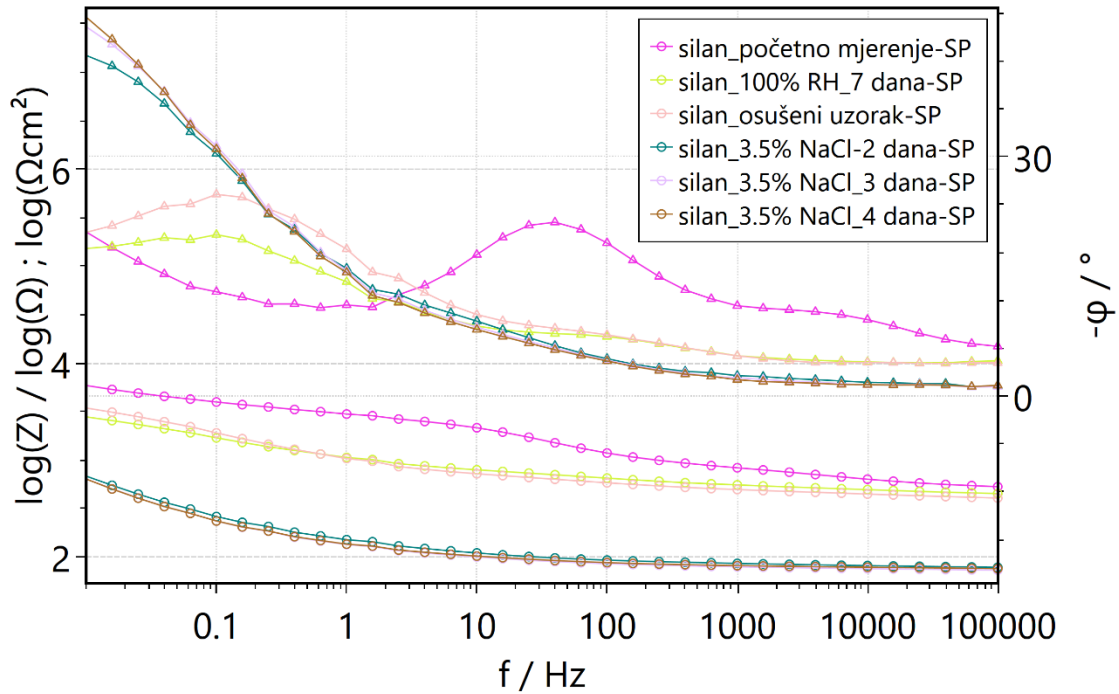


Slika 28. Nyquistovi prikazi EIS spektara za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor) u ovisnosti o vremenu

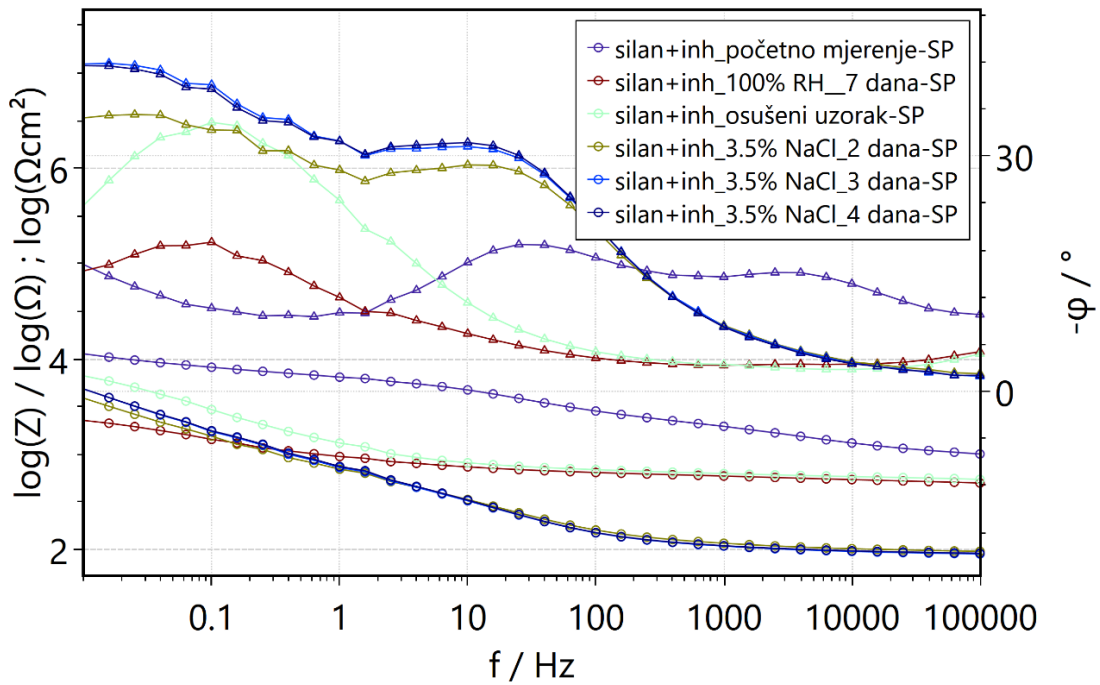
Tijekom izlaganja agresivnom djelovanju klorida Nyquistovi spektri (slike 26, 27 i 28) ukazuju da značajno veću impedanciju naspram druga dva uzorka pokazuje uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor). Najmanja impedancija izmjerena je za uzorak s premazom (100 % silan).



Slika 29. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka bez premaza tijekom izlaganja 3,5 % -tnoj otopini NaCl



Slika 30. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka s premazom (100 % silan) tijekom izlaganja 3,5 % -tnoj otopini NaCl

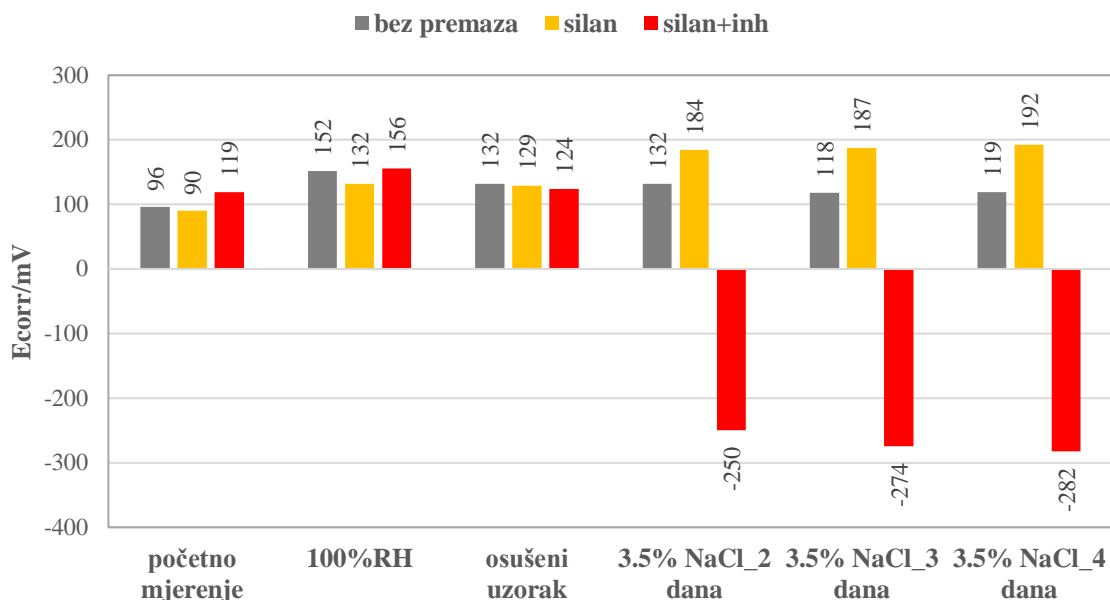


Slika 31. Bodeovi prikazi EIS spektara uzorka s premazom (100 % silan + inhibitor) tijekom izlaganja 3,5 % -tnoj otopini NaCl

Promotrimo li Bodeove spektre, možemo vidjeti da je impedancija sva tri uzorka pala tijekom izlaganja uzorka 3,5 %-tnoj otopinu NaCl. Najveću vrijednost ima uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor). Krivulje imaju nešto strmiji nagib u području nižih frekvencija, što je posebno uočljivo na grafu za treći uzorak.

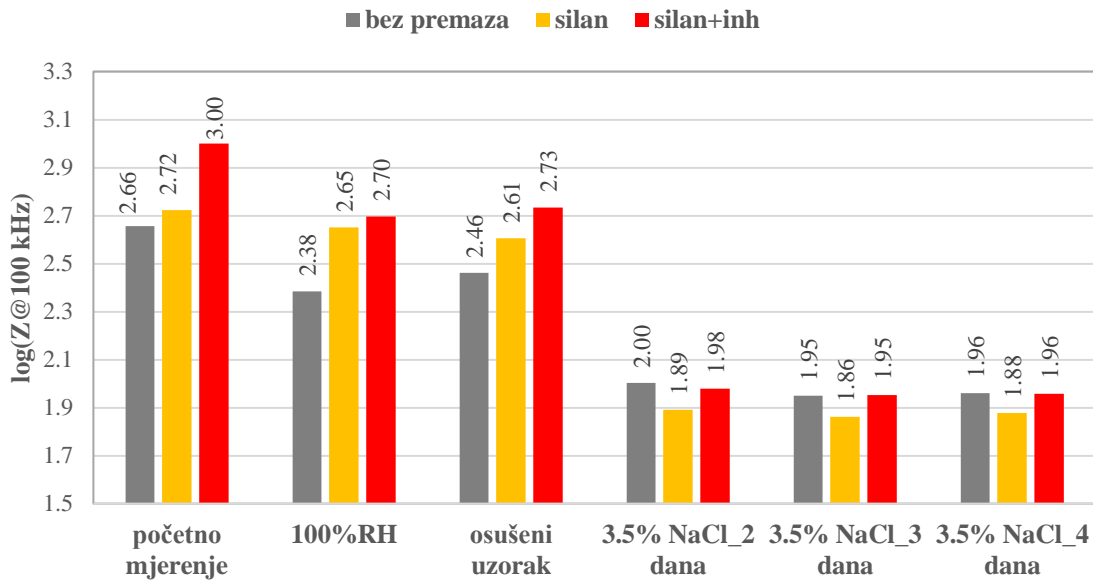
Za sva tri uzorka fazni je kut značajno veći i raste s vremenom izlaganja. Najveću vrijednost ima uzorak s premazom (100 % silan).

4.5. Usporedba svih rezultata



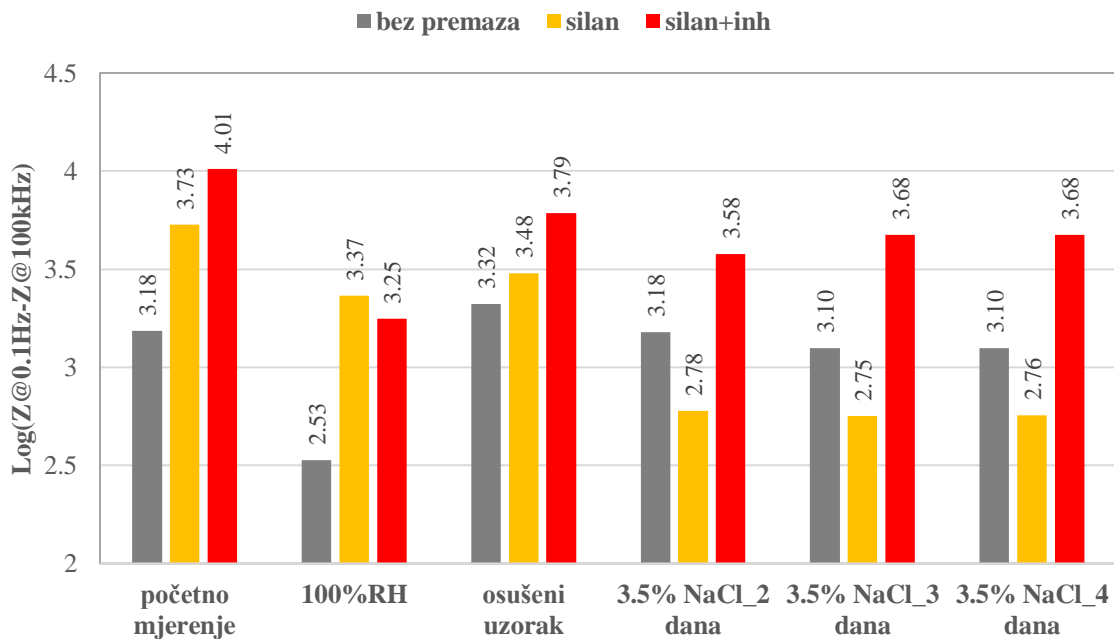
Slika 32. Usporedba rezultata mjerenja korozivnog potencijala

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga (slika 32) pokazuju da oba premaza korištena na uzorcima imaju pozitivne vrijednosti korozivnog potencijala tijekom izlaganja 100 %-tnoj vlazi te imaju vrlo malu tendenciju korodirati. U slanim uvjetima najveća vrijednost korozivnog potencijala očitana je za uzorak s premazom (100 % silan) te on ima najmanju tendenciju da korodira. Korozivni potencijal značajno je negativniji za uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor).



Slika 33. Usporedba vrijednosti otpora elektrolita

Otpor elektrolita ovisi o udjelu vlage u betonu, strukturi pora i sastavu porne vode i značajan je za proces korozije. Oba premaza doprinijela su povećanju otpora elektrolita (slika 33). U uvjetima 100 %-tne vlage nešto viša vrijednost izmjerena je uzorku s premazom (100 % silan + inhibitor), dok su u slanim uvjetima podjednaki.



Slika 34. Usporedba impedancije granice faza armatura/beton u sensorima.

Najveća impedancija za sve je uzorke (slika 34) izmjerena prilikom inicijalnog mjerenja. Iako obje vrste premaza pokazuju dobra zaštitna svojstva, u uvjetima 100 %-tne vlažnosti najveći otpor koroziji pruža uzorak s premazom (100 % silan), dok u slanom okolišu najbolju zaštitu pruža uzorak s premazom (100 % silan + inhibitor).

5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu ispitivani novi senzori za praćenje impedancije armaturnih šipki u betonu. Pripremljena su tri različita uzorka. Jedan je uzorak tretiran premazom (100 % silan), drugi premazom (100 % silan + inhibitor), a treći nije premazan već je služio kao kontrola.

Uzorci su najprije 7 dana bili izloženi 100 %-tnoj vlazi, zatim su se 7 dana sušili, a naposljetku su izloženi agresivnom kloridnom okolišu. Tijekom svih izlaganja proveden je monitoring elektrokemijskim metodama mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopskijom. Monitoring uzoraka proveden je s ciljem utvrđivanja djelotvornosti površinskih tretmana.

Iz rezultata mjerenja ovisnosti potencijala otvorenog kruga uzoraka u vremenu može se zaključiti da premaz (100 % silan) povećava korozijski potencijal u slanim uvjetima, to jest smanjuje tendenciju prema koroziji. Suprotno tome, premaz (100 % silan + inhibitor) čini korozijski potencijal vrlo negativnim (< -250). Usprkos negativnom potencijalu u sustavu (100 % silan + inhibitor) zamijećen je najveći otpor granice faza armatura/beton, što ukazuje na to da smanjenje potencijala može imati veze s mehanizmom djelovanja inhibitora.

Povećanja vrijednosti otpora armature ($Z@0.1\text{Hz}$ - $Z@100\text{kHz}$) i otpora elektrolita ($Z@100\text{kHz}$) pokazuju da bolju zaštitu od korozije imaju uzorci s premazima naspram uzorka bez premaza.

Nyquistovi i Bodeovi prikazi rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije jasno pokazuju povećanja impedancijskih vrijednosti i vrijednosti faznoga kuta uzoraka s premazima.

Na temelju ovog istraživanja, usporedbom svih rezultata, može se zaključiti da su obje vrste premaza vrlo djelotvorni površinski tretmani. Premaz SILRES® BS 170 (100 % silan) posebno je djelotvoran u vlažnim, a premaz MCI®-2018 (100 % silan + inhibitor) u kloridnim uvjetima.

6. LITERATURA

- [1] HRN EN ISO 8044, Korozija metala i legura – Rječnik, Hrvatski normativni dokument (2020)
- [2] Francisković, J., Zaštita armature od korozije u armiranobetonskim konstrukcijama, Građevinar, **56.12** (2004) str. 743-748.
- [3] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=7337> (pristup 8.7.2023.)
- [4] URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/armiranobetonske_konstrukcije.pdf (pristup 8.7.2023.)
- [5] URL: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=11190> (pristup 12.7.2023.)
- [6] URL: <https://www.gradnja.me/clanak/518/Kako-karakteristike-agregata-uti%C4%8Du-na-kvalitet-betona> (pristup 12.7.2023.)
- [7] Vrbos, N., Dodaci za cementne materijale, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Nastavni materijali (2022)
- [8] Druta, C., Concrete microstructure characterization and performance, Compressive Strength of Concrete, IntechOpen, London, 2020., str. 29.
- [9] Yilmaz, S., Ozmen, H. B., High performance concrete technology and applications, Books on Demand (2016)
- [10] Patel, R. A., Perko, J., Jacques, D., Multi-scale modeling strategies to improve durability models for service life predictions of concrete structures (2017)
- [11] Š., Ivana, Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad (2017)
- [12] Moradillo, M. K., Sudbrik, B., Ley, M. T., Determining the effective service life of silane treatments in concrete bridge decks, Construction and Building Materials, **116** (2016) str. 121-127.
- [13] Youping, L., Modeling the time-to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures, Virginia Tech., PhD Thesis (1996)

- [14] Hunkeler, F., Corrosion in reinforced concrete: processes and mechanisms, Corrosion in reinforced concrete structures, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England (2005) str. 1-45.
- [15] K., Dumančić, Beton u morskom okruženju, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Završni rad (2020)
- [16] Masadeh, S., Performance of Galvanized Steel Reinforcement in Concrete in Sea and Dead Sea Water, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, **3.05** (2015) str. 46.
- [17] Böhni, H., Corrosion in reinforced concrete structures, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2005., str. 1-7, 9- 14, 190, 191, 195, 196, 205, 206.
- [18] Rak, M., Krolo, J., Herceg, Lj., Čalogović, V., Šimunić, Ž., Monitoring posebnih građevinskih konstrukcija, Građevinar, **62.10** (2010) str. 897-904.
- [19] Holyoake, K., ARMATEC Environmental Ltd, Jiangnan Yuan, Materials Performance Technologies Ltd, Electrochemical impedance spectroscopy measurements of barrier coatings
- [20] Švelić, P., Razvoj prevlake za privremenu zaštitu od korozije čeličnih površina u uvjetima visoke korozivnosti okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad (2017)
- [21] Rak, A., Utjecaj modifikacije površine na korozivnu otpornost kositra, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Završni rad (2019)
- [22] Serdar, M., Stipanović Oslaković, I., Bjegović, D., Primjena nehrđajućih čelika kao armature u betonu, Građevinar, **62.03** (2010) str. 219-227.
- [23] Ribeiro, D.V., Abrantes, J. C. C., Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach, Construction and Building Materials, **111** (2016) str. 98-104.
- [24] Yeau, K. Y., Kim, E. K., An experimental study on corrosion resistance of concrete with ground granulate blast-furnace slag, Cement and Concrete Research, **35.7** (2005) str. 1391-1399.