

# Razvoj elektrokemijske impedancijske metode za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu

---

Šoić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:079655>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-24**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Šoić

RAZVOJ ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE METODE ZA  
OCJENU DJELOTVORNOSTI INHIBITORA KOROZIJE  
ARMATURE U BETONU

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Martinez

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Martinez  
Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković  
Doc. dr. sc. Marijana Serdar

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,*

*Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju*

*Ovom prilikom bih se zahvalila prvenstveno mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez na prenesenom znanju, stručnim savjetima i prilikama koje mi je pružila tokom školovanja, te cijelom Zavodu za elektrokemiju fakulteta koji su nesebično dijelili svoje znanje i pomoć tijekom izrade rada.*

*Veliko hvala gospodinu Borisu Mikšiću i tvrtki Cortec Corporation na ustupljenim materijalima, povjerenju, poznanstvima i podršci koju je pružila, te prilici za stažiranje u struci u njihovom američkom postrojenju.*

*Hvala doc. dr. sc. Marijani Serdar i Građevinskom fakultetu koji su svojim savjetima i pomoći pridonijeli izradi ovog rada.*

*Na kraju, hvala mojoj obitelji, prijateljima i Luki na podršci i motivaciji u svakom trenutku.*

## Sažetak

Cilj ovog rada bio je razviti novu metodu za ocjenjivanje efikasnosti inhibitora korozije koji se dodaju u smjesu betona prilikom miješanja i djeluju na površinu integriranog metala. Pripremani uzorci koriste puno manje materijala od konvencionalnih metoda, pregledniji su, te omogućuju kasniji detaljni pregled metala i utjecaj betona i inhibitora na njegovu površinu.

Ispitivana su tri komercijalna inhibitora dokazane učinkovitosti u odnosu na kontrolu, odnosno beton bez dodataka i kontrolu sa dodatkom klorida. Korišteni su Q paneli od ugljičnog čelika i stakleni cilindri koji su tvorili radnu ćeliju. Unutar cilindra su ulijevane različite kompozicije betona sa i bez inhibitora, te nakon sušenja zasićeni kalcij hidroksid s dodatkom klorida koji je služio kao elektrolit. Pripremano je po tri uzorka istog sastava kako bi se isti mogli usporediti, te ukloniti pogrešku prouzrokovanu lošijom pripremom. Mjerenja su izvršena koristeći elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju, očitavanjem korozijskog potencijala, te provedbom mjerenja kontaktnog kuta i slobodne energije površine.

Rezultati rada pokazuju najbolju inhibiciju korozije u sustavu s inhibitorom C (djelotvornost 87,4%), nešto lošije rezultate pokazuje sustav s inhibitorom B (djelotvornost 63,2%), dok najlošije rezultate, vrlo slične kontroli s dodatkom klorida ima sustav s dodatkom inhibitora A (djelotvornost -15,2%).

Dobiveni rezultati dokazuju efikasnost korištenih inhibitora i njihove razlike, te potvrđuju djelotvornost razvijene metode.

**Ključne riječi:** *korozija, armatura, beton, EIS, inhibitor, kloridi, djelotvornost*

## Summary

The purpose of this paper was to develop a new method for evaluating the efficiency of corrosion inhibitors that are added to the concrete mix during mixing and act on the surface of the integrated metal. Prepared samples utilize much less material than conventional methods, they are easy to observe, and afterwards they allow a more detailed overview of the metal and the impact of the concrete and inhibitors on its surface.

Three commercial inhibitors with proven efficiency were tested, along with control without any additives and control with the addition of chlorides. Carbon steel Q panels and glass cylinders were used for the working cell. Different concrete compositions with and without inhibitors were molded inside the cylinders. When setting was finished, saturated calcium hydroxide with the addition of chlorides was poured inside cylinders, which served as an electrolyte. Three samples of the same composition were prepared to compare and eliminate the mistake caused by poor preparation. The measurements were performed using electrochemical impedance spectroscopy, corrosion potential reading, and contact angle and free surface energy measurements.

The results show the best inhibition of the corrosion in system with inhibitor C (87,4% efficiency), the system with inhibitor B showed slightly worse results (63,2% efficiency), while the least effective, and very similar to the control with the addition of the chlorides, was a system with the addition of inhibitor A (-15,2% efficiency).

The obtained results demonstrate the efficiency of the used inhibitors and differences between them and confirm the effectiveness of the developed method.

**Key words:** *corrosion, reinforcement, concrete, EIS, inhibitors, chlorides, efficiency*

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| 1. Uvod .....  | 1  |
| 2. Opći dio .....  | 3  |
| 2.1. Značaj, sastav i struktura betona .....                                 | 3  |
| 2.1.1. Sastav betona .....   | 3  |
| 2.1.2. Struktura betona .....  | 4  |
| 2.2. Inhibitori .....  | 5  |
| 2.2.1. Migrirajući inhibitori korozije .....                                 | 6  |
| 2.3. Korozija armature u betonu .....  | 6  |
| 2.3.1. Mehanizam korozije u betonu .....                                     | 8  |
| 2.3.2. Prijenos tvari u betonu .....   | 10 |
| 2.3.3. Utjecaj klorida .....   | 12 |
| 2.4. Elektrokemijske metode .....  | 14 |
| 2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....                    | 15 |
| 3. Eksperimentalni dio .....   | 17 |
| 3.1. Priprema uzoraka .....  | 17 |
| 3.2. Elektrokemijska mjerenja .....  | 19 |
| 3.3. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije .....           | 20 |
| 4. Rezultati i rasprava .....  | 22 |
| 4.1. Rezultati očitanih korozijskih potencijala .....                        | 22 |
| 4.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije .....            | 23 |
| 4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije ..... | 34 |
| 4.4. Slike uzoraka nakon mjerenja .....                                      | 35 |
| 5. Zaključak .....   | 40 |
| 6. Literatura .....  | 41 |

# 1. Uvod

Korozija čelične armature najčešći je uzrok prijevremenog propadanja i skraćivanja uporabnog vijeka armirano-betonskih konstrukcija. U normalnim uvjetima izlaganja beton daje čeliku odličnu korozijsku zaštitu. [1] Međutim, korozija čelika se javlja ukoliko kvaliteta betona nije zadovoljavajuća, ako konstrukcija nije ispravno oblikovana za okruženje koje sadrži agresivne tvari, te ukoliko je okruženje drugačije od predviđenog ili se promijenilo tijekom vremena. [2]

Uvjeti u kojima dolazi do korozije čelika u armirano-betonskim konstrukcijama dobro su poznati. [3] Ipak, mnoge postojeće betonske konstrukcije pokazuju značajnu koroziju, često kada su relativno nove, što dovodi do potrebe za skupim popravcima. U većini slučajeva ili konstrukcije nisu bile dovoljno izdržljive ili je odgovarajuće održavanje bilo zanemareno. Unatoč prednostima armiranog betona, korozija armature predstavlja značajan problem trajnosti betonskih konstrukcija. [1]

Čelične šipke ugrađene u beton zaštićene su od korozije pasivnim, tankim oksidnim slojem koji se formira i održava na njihovoj površini zahvaljujući visoko alkalnom okruženju betona (pH ~ 13) [1,4,5], te smanjuje koroziju na zanemarive vrijednosti. Sve dok je taj sloj neoštećen, do korozije neće doći. Dva procesa koja mogu narušiti zaštitni sloj su karbonizacija betona i prodor klorida. [3]

Korozija čeličnih šipki oštećuje strukturu armiranog betona na tri načina - smanjenjem područja presjeka čelične šipke, gubitkom veze između čelika i betona, te nastankom korozijskih produkata koji imaju volumen za četiri do šest puta veći od samog čelika prilikom čega nastaje naprezanje u betonu koje kada premaši vlačnu čvrstoću betona uzrokuje pucanje i eventualno propadanje konstrukcije [1,2,5,6].

Do 1950-ih glavni uzrok korozije bila je karbonizacija betona. [3] Od tada je korozija uzrokovana kloridima postala mnogo važnija za konstrukcije izložene okolišima koji sadržavaju kloride (soli za odmrzavanje, morska klima, agregati kontaminirani solju).

Od kasnijih 1960-ih godina, Sjedinjene Američke Države za odmrzavanje leda na cestama koriste povećane količine soli klorida. [6] Sukladno tome, više od 40 posto ukupnih mostova na autocesti u SAD-u su strukturno oštećeni ili funkcionalno zastarjeli. Cijena popravaka i zamjene tih mostova procijenjena je na 70 milijardi američkih dolara. Otprilike 20 posto ukupne cijene otpada na oštećenja armiranobetonskih mostova uzrokovanih korozijom.



Ispitivanja korozije u armirano betonskim konstrukcijama *in situ* dugo traju. Zbog toga je za projektiranje trajnih konstrukcijskih elemenata, te za odabir prikladnih materijala i zaštitnih sustava korisno upotrijebiti ubrzane procese korozije. Takvi ubrzani procesi služe za dobivanje kvalitativnih podataka o ponašanju armiranog betona pod djelovanjem agresivnog okoliša u relativno kratkom razdoblju od nekoliko mjeseci do tri godine. Ti podaci mogu biti posebno korisni kada je uporabni vijek elementa ili čitavog sustava ugrožen agresivnim okolišem. Korištenjem tih podataka može se uvelike poboljšati razumijevanje i stanje sustava, te na taj način biti u mogućnosti spriječiti ili usporiti štetu nastalu korozijom.

U ovom radu ispitivana je efikasnost tri vrste inhibitora pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije koristeći novi model simulacije korozije armature u betonu. Cilj rada je bio potvrditi i usporediti utjecaj inhibitora u betonu, te razviti novu metodu koja će svojom jednostavnošću pomoći razumijevanju korozije armature iz više aspekata.

## 2. Opći dio

### 2.1. Značaj, sastav i struktura betona

Beton nije ni jak, ni čvrst kao čelik, no postoje barem tri primarna razloga zašto nosi titulu najšire korištenog konstrukcijskog materijala. [7] Najprije, beton posjeduje izvrsnu otpornost prema vodi. Suprotno od drveta i ugljičnog čelika, sposobnost betona da odoli utjecaju vode bez ozbiljnog oštećenja čini ga idealnim materijalom za građevinske konstrukcije za upravljanje, pohranu i transport vode. Strukturni elementi izloženi vlazi kao što su temelji, podovi, podloge, grede, stupovi, krovovi, vanjski zidovi i cijevi često su armiranobetonski. Armirani beton je beton koji obično sadrži šipke od ugljičnog čelika, dizajnirane pod pretpostavkom da ta dva materijala djeluju zajedno u odupiranju vlačnim i tlačnim silama. Otpornost betona prema agresivnim vodama je razlog zašto se koristi i u ekstremnim industrijskim i prirodnim okruženjima. Drugi razlog je lakoća kojom strukture mogu biti oblikovane u različite oblike i veličine. To je moguće zbog plastične konzistencije svježeg betona koji omogućava prilagodbu materijala u kalup. Treći razlog za popularnost betona kod inženjera leži u tome što je beton obično najjeftiniji i najpristupačniji materijal za rad.

#### 2.1.1. Sastav betona

Prema normi HRN EN 206:2016 beton je definiran kao materijal formiran miješanjem cementa, grubog i finog agregata i vode, sa ili bez dodataka, koji razvija svoja svojstva hidratacijom. [8] On je mnogokomponentni, polidisperzni, umjetni građevni materijal čije su komponente međusobno vezane cementnim kamenom koji nastaje hidratacijom i očvršćavanjem cementa kao veziva. [9]

Agregat je granulirani materijal kao što je pijesak, šljunak, zdrobljeni kamen ili ostaci rušenja, koji se koristi sa cementom za proizvodnju betona ili morta. Mort je mješavina pijeska, cementa i vode, isto kao beton, ali bez grubog agregata. [7] Izraz grubi agregat se odnosi na veličine čestica od 4,75 mm naviše, dok su fini agregati čestice veličine od 75  $\mu$  do 4,75 mm. [9]

Cement je fini, praškasti, suhi materijal koji sam po sebi nije vezivo već razvija vezujuća svojstva kao rezultat hidratacije. Cement se naziva hidraulički kada su produkti hidratacije stabilni u vodenom okruženju. Najčešće korišteni hidraulički cement za izradu betona je portland cement koji se većinom sastoji od reaktivnog kalcij silikata čiji su hidrati, nastali

prilikom hidratacije, primarno odgovorni za prijanjajuća svojstva i stabilnost u vodenom okruženju.

Dodaci betonu su definirani kao materijali koji se osim osnovnih, dodaju u smjesu betona neposredno prije ili za vrijeme miješanja. Upotreba dodataka u betonu je raširena zbog mnogih pogodnosti koje pružaju. Jedna od njih je da mogu izmijeniti karakteristike slijeganja i očvršćivanja cementne paste utječući na stupanj hidratacije cementa. Vodo-reducirajući dodaci mogu plastificirati svježi beton smanjujući površinsku napetost vode, a mineralni dodaci koji sadrže reaktivni silicij dioksid mogu smanjiti pucanje betona uslijed topline. Inhibitori korozije koji se dodaju prilikom miješanja se također klasificiraju kao dodaci betonu.

### **2.1.2. Struktura betona**

Beton je vrlo heterogene i kompleksne strukture, koja sadrži heterogenu distribuciju različitih vrsta i količina čvrste faze, pora i mikro pukotina. [6] Također, struktura betona podložna je promjeni zbog utjecaja prolaznosti vremena, vlažnosti okoline i temperature. U hidratiziranoj cementnoj pasti može biti zadržana velika količina vode, što ovisi o relativnoj vlažnosti zraka, poroznosti i raspodjeli veličina pora unutar paste. Prisutnost i transport korozivnih reaktanata (vode, kisika i raznih iona), korozivskih produkata i prolaz struje iona potrebnih za reakciju korozije obično su ograničeni na fazu cementne paste, porne vode, te ovise o strukturi i distribuciji pora.

Sastav porne otopine je odlučujući faktor u utvrđivanju hoće li ugrađeni čelik ostati pasiviran ili će aktivno korodirati. Istraživanja na temu utjecaja brojnih faktora na sastav porne otopine [10,11,12] pokazali su da prisustvo natrij i kalij oksida u cementu, kao i kalcij hidroksida nastalog u reakciji hidratacije komponenti cementa, može dati pornoj otopini običnog portland cementa pH vrijednost oko 13, dok je pH izmiješanog cementa nešto niži. Područje visokih pH vrijednosti tipičnog cementa nalazi se u domeni pH u kojoj su netopljivi oksidi željeza, koji čine pasivni sloj na površini armature, u termodinamički stabilnom stanju.

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 ugljik dioksida koji su dva najčešća uzroka korozije armature u betonu.

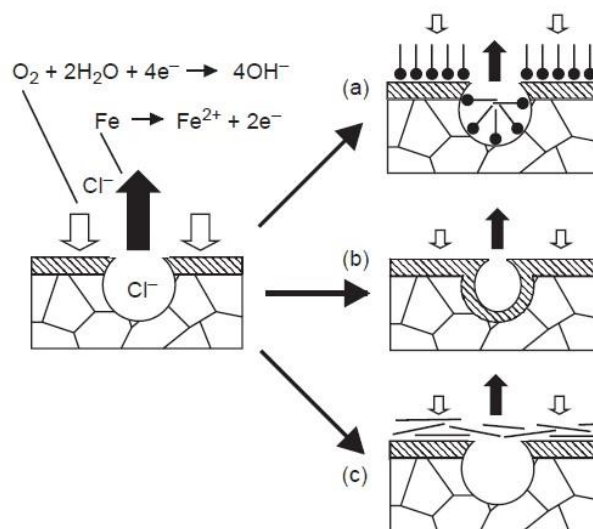
## 2.2. Inhibitori

Inhibitori korozije se godinama uspješno koriste u čeličnim cjevovodima, spremnicima i premazima. [13] Njihova upotreba kao dodataka betonu je, međutim, nedavna i ograničena. Postoji oklijevanje pri korištenju inhibitora u betonu jer se ne mogu mijenjati ako se utvrdi da su neučinkoviti, zamijeniti ako se potroše ili ukloniti ako se ustanovi da imaju štetne učinke.

Idealni inhibitor korozije definiran je kao: "Kemijski spoj koji dodan u odgovarajućoj količini smjesi betona, može spriječiti koroziju ugrađenog čelika i nema nikakav nepovoljan učinak na svojstva betona.". Kada se govori o koroziji armature uzrokovanj kloridima, kao što je pokazano na slici 1., faktori na koje bi mogao utjecati inhibitor su:

- Stupanj do kojeg su kloridi kemijski vezani ili fizički zarobljeni u betonu
- Koncentracija klorida koju čelik može tolerirati bez narušavanja pasivnog filma
- Brzina prodora kisika za održavanje katodne polureakcije
- Električni otpor betona
- Kemijski sastav elektrolita

Inhibitore korozije možemo podijeliti u tri skupine. To su adsorpcijski, pasivacijski i inhibitori koji formiraju prevlaku. Njihov način djelovanja shematski je prikazan na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz inhibicije jamičaste korozije: (a) smanjenje brzine korozije pomoću adsorpcijskog inhibitora; (b) repasivacija jamice djelovanjem pasivacijskog inhibitora; (c) smanjenje brzine korozije pomoću inhibitora koji formira prevlaku. [7]

Troškovi oštećenih konstrukcija mogli bi se smanjiti korištenjem predikcijskih modela za predviđanje budućih popravaka i mogućih oštećenja, te odabirom najdjelotvornijih sustava za smanjenje korozije koristeći razne vrste inhibitora. [6]

Među svim zaštitnim tehnikama, inhibitori predstavljaju poželjan pristup korozijskoj zaštiti iz razloga što utječu na sam korozijski proces. [3] Za razliku od tehnika koje su usmjerene na sprječavanje prodiranja agresivnih agensa u beton, inhibitori mogu ponuditi zaštitu od korozije kada su agresivne tvari već prisutne ili čak kada je korozijski proces već započeo. Kao posljedica toga, inhibitori ne nude samo različite strategije zaštite od korozije, već i mogućnosti primjene kao ekonomičnu strategiju popravka. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje utječu na korozijski proces smanjujući brzinu korozije. Na njihovu primjenu i ograničenja utječu njihova kemijska priroda i njihova interakcija s betonom. Iako dodatak inhibitora vodi za miješanje nudi mnoge prednosti kao što je homogena distribucija kroz beton, također je važno da inhibitor ne utječe na svojstva betona.

### **2.2.1. Migrirajući inhibitori korozije**

Migrirajući inhibitori korozije (Migrating Corrosion Inhibitor<sup>TM</sup>) su tehnologija patentirana od strane Cortec<sup>®</sup> Corporation-a. [14] MCI<sup>®</sup> su bazirani na amino tehnologiji (aminoalkoholi i aminokarboksilati), te se klasificiraju kao miješani inhibitori što znači da utječu na katodnu i anodnu površinu korozijske ćelije. Unutar betona kreću se pomoću kapilarnih sila i migriraju kroz strukturu pora betona.

Kada dođu u kontakt sa čelikom, privlače se ionskim silama i formiraju zaštitni molekularni sloj koji sprječava korozijske elemente da dalje reagiraju sa armaturom, dok istovremeno smanjuju postojeću brzinu korozije čime uvelike produžuju životni vijek konstrukcija. MCI<sup>®</sup> rade neovisno od klorida, te štite i nakon početka korozije. Ne utječu na svojstva betona kada se koriste u preporučenim dozama.

### **2.3. Korozija armature u betonu**

Armatura u novim betonskim konstrukcijama je u potpunosti zaštićena; pH porne vode je visok i samo je mala količina klorida u betonu ukoliko nisu korišteni materijali kontaminirani kloridima. [3] Potrebno je određeno vrijeme prije nego uvjeti u betonu postanu pogodni za nastanak korozije. Nažalost, fizička barijera pokrovnog betona nije savršena zbog porozne strukture betona i postojećih mikro pukotina koje dopuštaju prodor agresivnih tvari koji zatim uzrokuju propadanje pasivnog sloja na armaturi. [6]

Za određenu kvalitetu betona, brzina korozije nakon njezine inicijacije ovisi uglavnom o sljedećim čimbenicima:

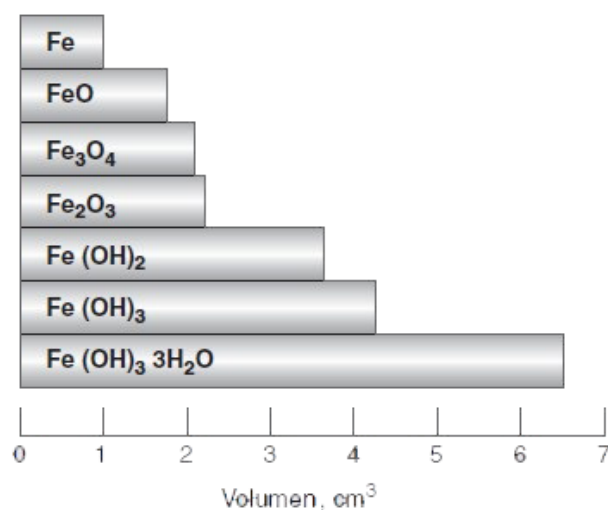
- Sadržaju vlage i otporu betona
- Temperaturi
- pH porne vode

Sam udio klorida ima mali utjecaj na proces korozije. [3]

Porozni materijal kao što je beton može apsorbirati vodu iz zraka ili ju ponovno izlučiti isparavanjem. [3] Određujući čimbenici za te procese su struktura pora (promjer pora i njihova raspodjela), sastav porne vode i relativna vlažnost zraka. Neki od najvažnijih parametara koji utječu na strukturu pora i sastava porne vode su vrsta i sastav cementa, kemijskih aditiva i dodataka minerala kao što su pepeo i amorfni polimorf silicij dioksida, omjer vode i cementa, uvjeti stvrdnjavanja i starost konstrukcije.

Udio vlage u betonu, zajedno sa strukturom pora i sastavom porne vode, određuju otpor betona, što je važno za proces korozije.

Zaštitni pasivni film suzbija otapanje željeza na zanemarivo niske vrijednosti, a dalje je taj oksid netopljiv i vrlo stabilan. [15] Međutim, korozija čelika, čak i u dobro konstruiranom betonu, može biti aktivna kada se kloridi konstantno nakupljaju na površini čelika. Jednom inicirana korozija, brzo se širi. Naknadna korozija čelika proizvodi hrđu koja ima volumen veći za 3-8 puta nego početni materijal.



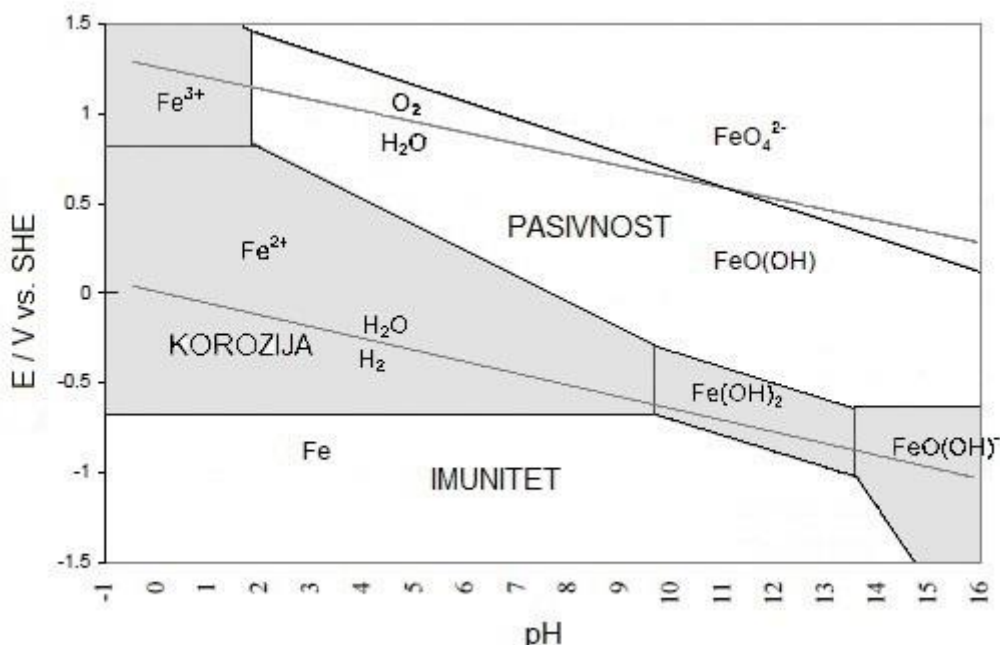
Slika 2. Prikaz odnosa volumena željeza i njegovih oksida [7]

Pasivni film može biti lokalno oštećen i do lokalizirane korozije dolazi kada pH i/ili koncentracija klorida na granici faza čelik – beton dosegnu kritične vrijednosti za koroziju. pH porne vode pada tijekom karbonizacije betona zbog neutralizacije  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u porama betona u kontaktu sa kiselim plinovima ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , itd.), koji difundiraju na granici faza čelik – beton iz zraka [5], dok se koncentracija klorida povećava ili smanjuje ovisno o lokaciji konstrukcije (blizina mora, bočate vode, itd.).

Korozija armature može poprimiti različite oblike, od opće korozije do jamičaste korozije. [3] Opća korozija, uglavnom u slučaju karbonizacije betona, dovodi do ranog pucanja i raslojavanja betona, često s relativno malim smanjenjem poprečnog presjeka armature, dok lokalizirana korozija zbog utjecaja klorida dovodi do nastajanja nasumično raspoređenih jamica uzduž čelične šipke. Nastale jamice mogu biti male, ali duboke prije nego dođe do njihovog uočavanja i propadanja betona.

### 2.3.1. Mehanizam korozije u betonu

Bazirano na termodinamičkim reakcijama između željeza i vode, Pourbaix je razvio dijagram koji prikazuje termodinamički stabilne faze kao funkciju elektrodnog potencijala i pH vrijednosti. [6] Na slici x je prikazan Pourbaix-ov dijagram za željezo.



Slika 3. Pourbaix-ov dijagram za sustav  $\text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [6]

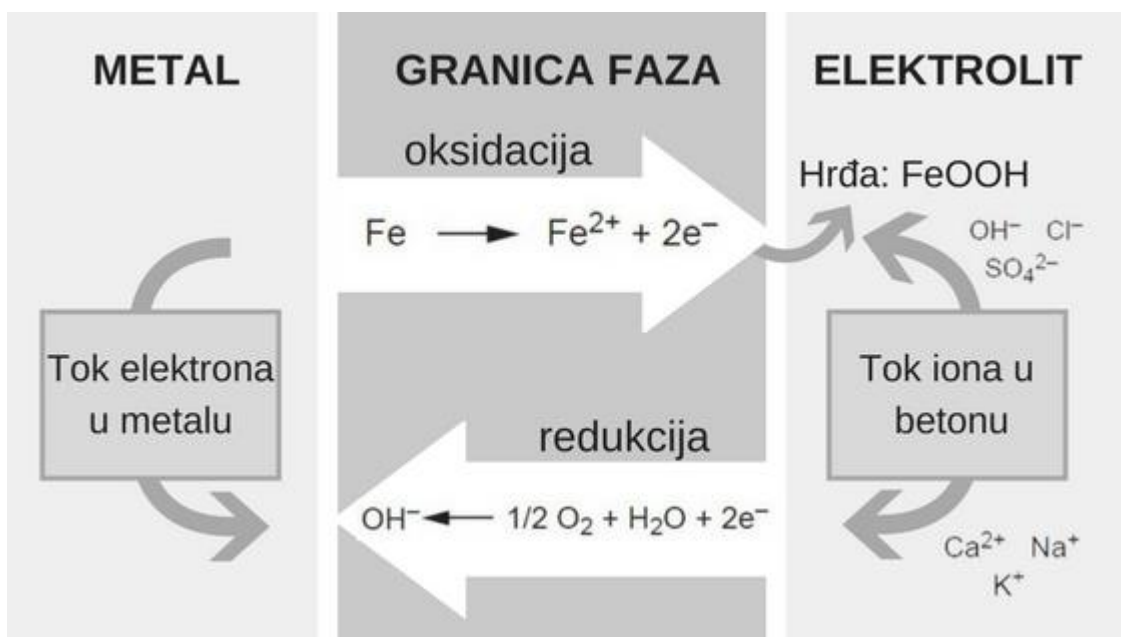
Na Pourbaix-ovom dijagramu nalazimo tri područja: koroziju, pasivnost i imunitet. Topljivi produkt korozijske reakcije, formira se u kiselim uvjetima i uskom rasponu alkalnih uvjeta, te

su to područja korozije. Između te dvije regije, na površini metala se formira netopljivi sloj i to se područje označava kao pasivno. Zona imuniteta pokazuje da je metal termodinamički stabilan i da do korozije neće doći.

Korozija čelika u betonu je elektrokemijski proces. Elektrokemijski potencijal za formiranje korozijskih mjesta može nastati na dva načina:

1. Kada su dva različita metala ugrađena u beton, kao što su na primjer čelične šipke i aluminijske cijevi ili kada postoje značajna odstupanja u površinskim svojstvima čelika.
2. Kada u blizini armature postoji razlika u koncentraciji otopljenih iona kao što su alkalni i kloridni ioni.

Kao rezultat, jedan od dva metala, ili poneki dijelovi površine u slučaju jedne vrste metala, postaju anoda, a drugi katoda. [7] Osnovne kemijske reakcije koje se odvijaju na anodnim i katodnim mjestima su shematski prikazane na slici 4.:



Slika 4. Korozija u betonu kao elektrokemijski proces [3]

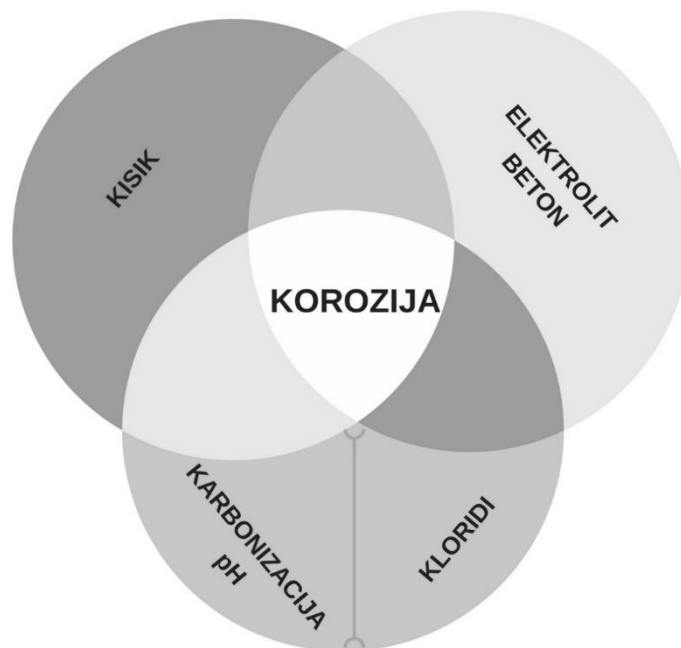
Kao što je spomenuto, prelazak metala u hrđu popraćen je povećanjem volumena. [3] Također, anodna reakcija oksidacije koja uključuje ionizaciju čelika i predstavlja otapanje metala, neće napredovati, osim ako prijenos elektrona na katodu nije praćen njihovom potrošnjom. Što se tiče katodne reakcije, neophodno je prisustvo i zraka i vode na površini katode. Tok iona i/ili elektrona se može uzeti u obzir kao mjera brzine korozije.



Postoje četiri uvjeta koja moraju biti ispunjena kako bi započeo korozijski proces. Uvjeti su prikazani u tablici 1. i shematski na slici 5.

Tablica 1. Uvjeti korozije čelika u betonu

| Uvjeti korozije čelika u betonu                            | Uvjet je ispunjen ako:  |
|--|---|
| 1. Moguća je anodna reakcija                               | Pasivni sloj na čeliku se oštećuje i dolazi do depasivacije željeza.                      |
| 2. Moguća je katodna reakcija                              | Kisik kao pokretačka sila svakog korozijskog procesa dostupan je na površini čelika.      |
| 3. Moguć je prijenos iona između anodne i katodne reakcije | Okoliš, odnosno elektrolit, koji povezuje anodno i katodno područje je dobre provodnosti. |
| 4. Moguć je protok elektrona                               | Postoji metalna veza između anodnog i katodnog područja.                                  |

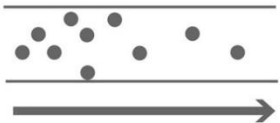




Slika 5. Shematski prikaz uvjeta korozije čelika u betonu

### 2.3.2. Prijenos tvari u betonu

Prijenos plinova ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), vode i iona ( $Cl^-$ ) u betonu moguć je isključivo u pukotinama, prostoru oko šljunka i porama. [3] Transport je uzrokovan kapilarnim silama,

promjenama tlakova (plina, vode) ili koncentracija (iona), apsolutnom razlikom tlakova (plinova, vode) i migracijom.

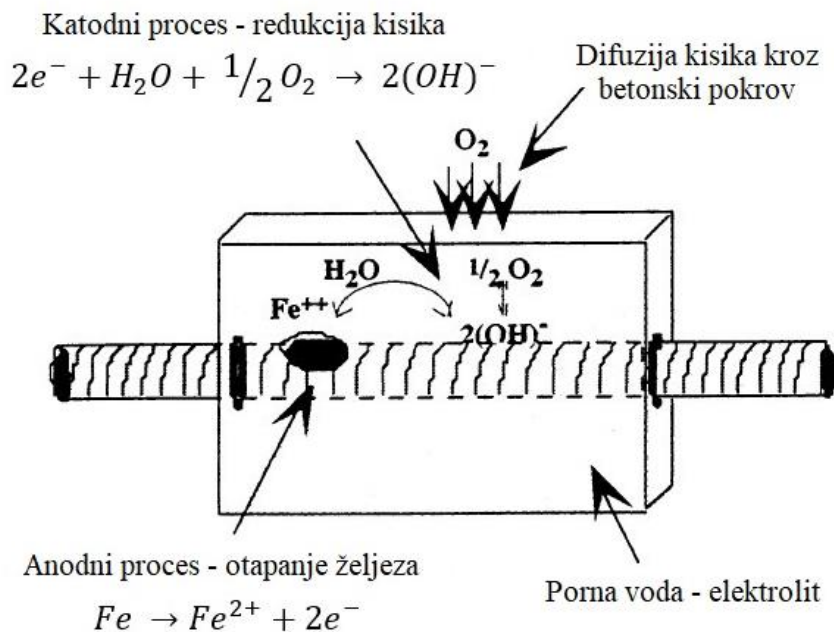
| Način transporta                   | Pokretačka sila  | Pore                          |
|------------------------------------|--|-------------------------------|
| Difuzija (plinovi i ioni)          |  <p data-bbox="619 629 970 696">Koncentracijski gradijent <math>dc</math><br/>Razlika parcijalnih tlakova <math>dp</math></p> | Ispunjene zrakom<br>ili vodom |
| Kapilarna difuzija<br>(tekućine)   |  <p data-bbox="671 880 919 947">Napetost površine <math>s</math><br/>kontaktni kut <math>\varphi</math></p>                   | Ispunjene zrakom              |
| Prodiranje<br>(plinovi i tekućine) |  <p data-bbox="619 1153 970 1187">Razlika apsolutnih tlakova <math>dp</math></p>  | Ispunjene zrakom<br>ili vodom |

Slika 6. Prikaz transportnih procesa unutar betona [3]

U većini praktičnih uvjeta kloridi putuju kroz beton pomoću kapilarne difuzije i difuzije. U betonu potpuno zasićenom vodom, difuzija je jedini proces koji se odvija. Kretanje vode i iona (klorida) kroz beton uglavnom je određeno razlikom između vlažnosti vanjske strane (strane izložene vanjskim uvjetima) i unutarnje strane. Kapilarna difuzija je glavni mehanizam za apsorpciju vode i klorida u vanjskom dijelu betona. Dublje u betonu, dominantni transportni mehanizam postaje difuzija. Ovisno o razlici sadržaja vlage između vanjske i unutarnje zone betona, transport klorida u unutrašnjost je favoriziran ili otežan. Za konstrukcije od armiranog betona izložene vodi s kloridima, kretanje vode i klorida je prema vanjskoj zoni gdje voda može ispariti. U zoni isparavanja, kloridi ostaju u betonu i stoga se najviše razine klorida obično nalaze iznad razine vode.

### 2.3.3. Utjecaj klorida

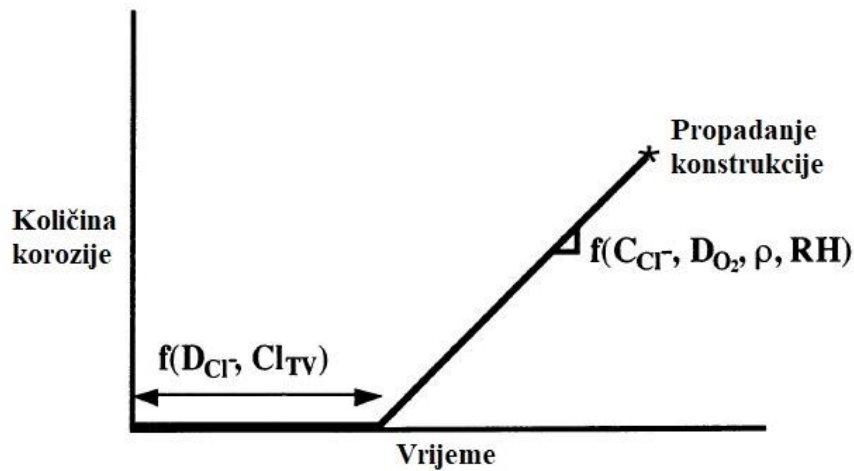
Pod napadom klorida, pasivni film je poremećen ili uništen, a čelik spontano korodira. [6] Povećanje volumena čelika hrđanjem uzrokuje unutarnja naprezanja u betonu i kada ona prijeđu vlačnu čvrstoću betona, dolazi do oštećenja betona pucanjem, raslojavanjem i ljuštenjem. Pored gubitka pokrovnog betona, armirana konstrukcija može biti izložena konstrukcijskom oštećenju uslijed gubitka veze između čelika i betona i time nestajanja poprečnog presjeka čelične šipke.



Slika 7. Shematski prikaz korozije armature u betonu uzrokovane kloridima [13]

Vijek trajanja armiranobetonske strukture opisao je Tuutti [16] i sastoji se od dvije faze, shematski prikazane na slici 8. [13] Prva faza odgovara vremenu  $t_0$  u kojem kloridi (ili druge štetne tvari) prodiru kroz beton u dovoljnoj količini da probiju pasivni sloj. Ovo razdoblje će ovisiti o brzini difuzije klorida,  $D_{Cl^-}$ , stupnju vezanja klorida (time i koncentraciji klorida koji su ostali u otopini),  $C_{Cl(sol)}$  i graničnoj vrijednosti klorida,  $Cl_{TV}$ , te na sve to može utjecati inhibitor. Druga faza pokriva razdoblje aktivne korozije od  $t_0$  do vremena u kojem korozijski produkti uzrokuju pucanje i/ili raslojavanje betona i/ili je čelična šipka izgubila svoju nosivost. Duljina tog razdoblja,  $t_1$ , određena je brzinom korozije i sposobnošću betona da izdrži unutarnja naprezanja uzrokovana korozijskim produktima. Brzina korozije je funkcija brzine prodora kisika,  $D_{O_2}$ , električnog otpora betona,  $\rho$  i okolišnih uvjeta, tj. relativne vlažnosti,  $RH$  i temperature,  $T$ . Čimbenici koji utječu na propadanje betona uključuju njegovu svojstvenu čvrstoću i stupanj pucanja uslijed plastičnog skupljanja, ponovljenog zamrzavanja

i odmrzavanja, kao i njegovu poroznost, stupanj zasićenosti i pH porne otopine koja određuje topljivost i distribuciju korozivskih produkata.



Slika 8. Prikaz brzine korozije armature kao funkcije vijeka trajanja konstrukcije [13]

Nadalje, važno je razmotriti utjecaj klorida na sami beton. Dodatak klorida u betonsku mješavinu obično povećava veličinu pora zbog svojstva klorida da ubrzava stvrdnjavanje mješavine betona. S druge strane, moguće je da kloridi koji su prodrli u beton iz okoliša, mogu smanjiti poroznost taloženjem kloroaluminata u hrapavijim porama. Kloridi imaju tendenciju da budu higroskopni i mogu u betonu uzrokovati povećanu apsorpciju vode. Međutim, relativna vlažnost iznad jako koncentriranih otopina soli je obično niža nego iznad razrijeđenih otopina, stoga relativna vlažnost u parnoj fazi u nezasićenom betonu koji sadrži kloride može biti niža od odgovarajuće relativne vlažnosti u betonu sa sličnom zasićenosti vodom, ali bez prisutnih klorida. Konačno, povećana koncentracija iona u pornoj otopini zbog klorida, povećat će provodnost i s time smanjiti električni otpor betona. Iz tog razloga, nije dovoljno uzeti u obzir samo utjecaj inhibitora na svojstva betona, treba razmotriti i učinak klorida na svojstva betona koji sadrži inhibitor. Štoviše, poroznost i relativna vlažnost će također utjecati na vrijednost električnog otpora.

Sumarno, inhibitori korozije armature u betonu mogu funkcionirati na način da:

- Povećavaju otpor pasivnog sloja na čeliku prodoru klorida (povećavaju  $Cl_{TV}$ , time povećavajući  $t_0$ )
- Stvaraju zaštitni sloj na čeliku (povećavaju  $Cl_{TV}$ , time povećavajući  $t_0$ )
- Blokiraju prodor klorida (smanjuju  $D_{Cl^-}$ , time povećavajući  $t_0$ )
- Povećavaju stupanj vezanja klorida u betonu (smanjuju  $C_{Cl(sol)}$ , time povećavajući  $t_0$ )

- Istjeruju kisik otopljen u pornoj otopini (povećava  $t_1$ )
- Blokiraju ulazak kisika (smanjuje  $D_{O_2}$ , time povećavajući  $t_1$ )

U prisustvu kloridnih iona, pasivni film na površini metala propada iako je pH vrijednost iznad 11,5. [7] Pri omjeru kloridnih iona naspram hidroksidnih većem od 0,6, čelik više nije zaštićen od korozije zbog njegove propustljivosti i/ili nestabilnosti pri tim uvjetima. Za tipičnu smjesu betona koja se inače koristi u praksi, granična vrijednost klorida za inicijaciju korozije je između 0,6 i 0,9 kg Cl<sup>-</sup> po kubičnom metru betona. Kada je korozija inicirana i pasivni sloj uništen, električni otpor i dostupnost kisika kontroliraju brzinu korozije. Značajna korozija ne uočava se sve dok je otpor betona iznad 500 Ωm. Najčešći izvori klorida u betonu su dodaci, agregati kontaminirani solju i prodor otopljenih soli za odmrzavanje ili mora.

Iz razloga što je kretanje električne struje u betonu elektrokemijski proces, povećanje ionske aktivnosti uzrokuje smanjenje otpora betona. Stoga, visok omjer voda – cement, visok stupanj zasićenja betona i visoka koncentracija otopljenih soli u pornoj otopini vodi k nižem otporu betona. Tablica 2. pokazuje preporuku CEB (Comite Euro-International du Beton) za izglednu brzinu korozije.

Tablica 2. Preporuka CEB za procjenu brzine korozije na temelju otpora betona [7]

| Otpor betona / Ωm | Vjerojatna brzina korozije |
|-------------------|----------------------------|
| >200              | Neznatna                   |
| 100-200           | Niska                      |
| 50-100            | Visoka                     |
| <50               | Vrlo visoka                |

## 2.4. Elektrokemijske metode

Proces korozije armature betona može se pratiti koristeći više elektrokemijskih metoda. [4] Praćenje potencijala otvorenog kruga (OCP) najčešći je postupak rutinske inspekcije konstrukcija od armiranog betona. Očitavanja potencijala, međutim, nisu prikladna kao kriterij zbog mnogih faktora koji ih određuju, što uključuje polarizaciju uzrokovanu ograničenom difuzijom kisika, poroznost betona i prisustvo visoko otpornih slojeva. Mjerenje istosmjernog polarizacijskog otpora sa kompenzacijom pada napona primjenjuje se od 1970. godine i daje informacije o brzini korozije. Posljednjih godina umjesto istosmjerne, koristi se

impedancijska metoda s izmjeničnom strujom za karakteriziranje korozivskih procesa betonske armature. Među mnogim prednostima elektrokemijske impedancijske spektroskopije su upotreba vrlo malih signala koji minimalno ometaju svojstva elektrode koja se mjeri, te mogućnost određivanja brzine korozije u medijima s malom vodljivosti, pri čemu upotrebom tehnika izvedenih istosmjernom strujom dolazi do brojnih pogrešaka. Međutim, interpretacija impedancijskih spektara ponekad je teška, posebice u prisustvu lokalizirane korozije. Predloženi su mnogi pristupi za poboljšavanje primjenjivosti tehnika izmjeničnom strujom u proučavanju lokalizirane korozije.

Korozivski potencijal metala u specifičnom elektrolitu ima karakteristične vrijednosti prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Korozivski potencijali ugljičnog čelika u betonu [3]

| <b>Elektroda/metal</b>                  | <b>Korozivski potencijal, mV<sub>CSE</sub></b> |    |       |
|---|--|----|-------|
| Zasićena otopina Ca(OH) <sub>2</sub>    |  |    | -1,1  |
| Vodom zasićeni beton bez O <sub>2</sub> |  |    | ≥-1,1 |
| Vlažni beton sa kloridima               |  |    | ≥-0,6 |
| Vlažni beton bez klorida                | +0,1   | Do | -0,1  |
| Važni, karbonizirani beton              | +0,1   | Do | -0,3  |
| Suhi, karbonizirani beton               | +0,2   | Do | 0     |
| Suhi beton                              | +0,2   | Do | 0     |

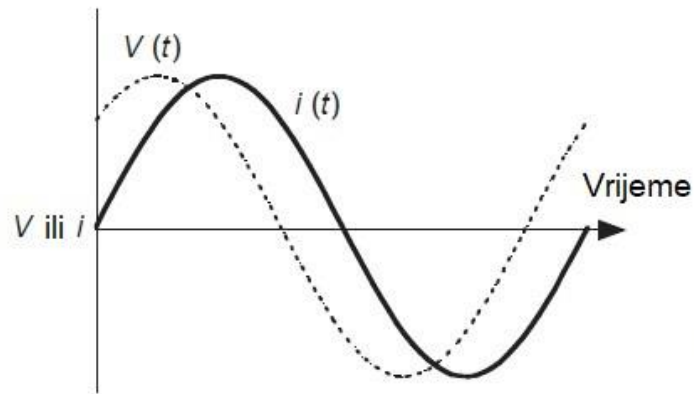
Korozivski potencijal armature smanjuje se s povećanjem koncentracije klorida ili padom pH na površini čelika. [3] Padajući korozivski potencijal znak je korozije. Općenito, što je niži potencijal, veća je brzina korozije.

### **2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ili AC impedancija je informativna metoda jer osim otpora mjeri i fizikalne procese u betonu i na granici faza čelik / beton. [7] Impedancijska mjerenja koriste kao pobudu izmjenične signale male amplitude u širokom području frekvencija. Mnogi procesi koji se odvijaju na površinama mogu apsorbirati električnu energiju koja potječe od vremenskog pomaka i faznog kuta između pobude i odziva. U EIS mjerenjima sinusni ili kosinusni val izmjenične struje sa veličinom  $I_0$  i frekvencijom  $f$  se obično koristi kao ulaz. Izlaz se bilježi kao naponski odziv s veličinom  $V(f)$

i faznim kutom  $\phi(f)$  u odnosu na struju. Omjer između napona  $V(f)$  i struje  $I(t)$  naziva se impedancija  $Z(f)$ , koja je kompleksna veličina sastavljena od realne komponente – u fazi ( $Z_r$ ) i imaginarnе komponente – izvan faze ( $Z_i$ ).

$$Z(f) = Z_r(f) + i Z_i(f)$$



Slika 9. Naponski odziv  $V$  sinusoidnoj strujnoj pobudi  $i$ . [7]

Apsolutna vrijednost impedancije je definirana:

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

Iz toga, komponente u fazi i izvan faze se mogu izraziti:

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

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

Za modeliranje impedancije kompleksnih sustava koriste se ekvivalentni krugovi. Čisti otpor i čisti kapacitet predstavljaju dva tipa impedancije prijenosu naboja. Energija se raspršuje pomoću elektrona ili iona koji prolaze kroz otporni element tvoreći impedanciju koja ne ovisi o frekvenciji i ima samo realnu komponentu. Element kapaciteta predstavlja proces skladištenja energije ili razdvajanja naboja pod električnim poljem. Taj proces stvara izmjeničnu struju pod izmjeničnim električnim poljem, a impedancija se smanjuje sa povećanjem frekvencije. Istovremeno, razdvajanje naboja zahtijeva operativno vrijeme koje uzrokuje fazni pomak u odzivu u odnosu na primijenjeno električno polje. Kombinacija otpornih i kapacitivnih elemenata u električnom krugu može proizvesti kompleksnu impedanciju ovisnu o frekvenciji.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Priprema uzoraka

Uzorci su pripremani korištenjem Q panela od ugljičnog čelika veličine 0,02x2x3,5" koji su služili kao radna elektroda i predstavljali armaturu unutar betona. Stakleni cilindri fiksirani su na površinu čelika pomoću Poly Max® Original Express, univerzalnog vodootpornog ljepila za sve vrste površina, te se koriste kao kalupi za pripremljeni mort.

Mort je pripravljan prema normi EN 196 T3 – postupak 2 upotrebom Portland cementa, agregata veličine do 4 mm i vodovodne vode. Pripravljena su tri uzorka od svakog sastava, te jedan dodatni uzorak morta koji služi za ispitivanje kontaktnog kuta i energije površine.

Uzorci morta pripravljeni su u omjeru voda/cement 0,5. Veći omjer voda/cement koristi se za pripremu visoko poroznog morta kako bi se osiguralo da korozija započne u vremenu u kojem se provodi eksperiment, a još važnije, kako bi se odredilo da li korištena zaštitna sredstva zaista štite u onim dijelovima strukture u kojima je nehotice prisutan tako veliki omjer vode/cementa. Mort se koristi umjesto betona jer površina ispitivanog čelika nije dovoljna za omogućavanje korištenja grubljeg agregata. [17]



Slika 10. Miješanje morta za pripremu uzoraka



Tablica 4. Sastav uzoraka

| <b>uzorak</b>      | <b>voda</b> | <b>pijesak</b> | <b>cement</b> | <b>1% klorida</b> | <b>inhibitor</b> |
|--------------------|-------------|----------------|---------------|-------------------|------------------|
| <b>C</b>           | +           | +              | +             | -                 | -                |
| <b>C+NaCl</b>      | +           | +              | +             | +                 | -                |
| <b>Inhibitor A</b> | +           | +              | +             | +                 | +                |
| <b>Inhibitor B</b> | +           | +              | +             | +                 | +                |
| <b>Inhibitor C</b> | +           | +              | +             | +                 | +                |

Količina unesenih klorida se računa prema masi cementa.

Korišteni inhibitori su organski inhibitori korozije na bazi vode za zaštitu armature u betonskim konstrukcijama. Jednom ugrađeni u beton, migriraju prema armaturi gdje na površini metala formiraju monomolekularni sloj koji inhibira reakciju korozije i na anodnim i na katodnim komponentama elektrokemijske ćelije. Ovi inhibitori sadrže kombinaciju aminoalkoholnih soli karboksilnih kiselina koje stvaraju zaštitni sloj. Ekološki su prihvatljivi i sigurni za korištenje. Zbog svojih svojstava, inhibitor C može uzrokovati produljenje vremena stvrdnjavanja betona, dok inhibitori A i B ne utječu na vrijeme stvrdnjavanje, te se često koriste kod reparaturnog morta.

Nakon pripreme, kondicioniranje ćelija je trajalo 7 dana. Po isteku istih zabrtvljeni su rubovi između morta i stakla kako bi se izbjegle greške zbog prodora elektrolita između dva materijala. Uzorci su odstajali dodatnih 7 dana, nakon čega je u svaku ćeliju dodano 100 mL zasićenog kalcij hidroksida sa dodatkom 1% NaCl. Uzorci su pokriveni prozirnom folijom kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita u vremenu između mjerenja.



Slika 11. Priprema i dodatak elektrolita u uzorke

Prvo elektrokemijsko mjerenje provedeno je 8 dana nakon dodatka elektrolita, a ostala u pravilnim vremenskim razmacima.

### 3.2. Elektrokemijska mjerenja

Mjerenja korozijskog potencijala i elektrokemijske impedancijske spektroskopije provodila su se pomoću troelektrodnog sustava koji je obuhvaćao prethodno pripremljenu radnu elektrodu, mrežicu od ugljičnog čelika kao protuelektrodu, te *SCHOTT B3510+* kalomel referentnu elektrodu koristeći uređaj *PalmSens 3* sa softverom *PSTrace*.

Korozijski potencijal se očitavao neposredno prije EIS mjerenja. Amplituda kod impedancijske spektroskopije je bila 0.5 V, dok se frekvencija kretala od 10mHz do 50kHz.

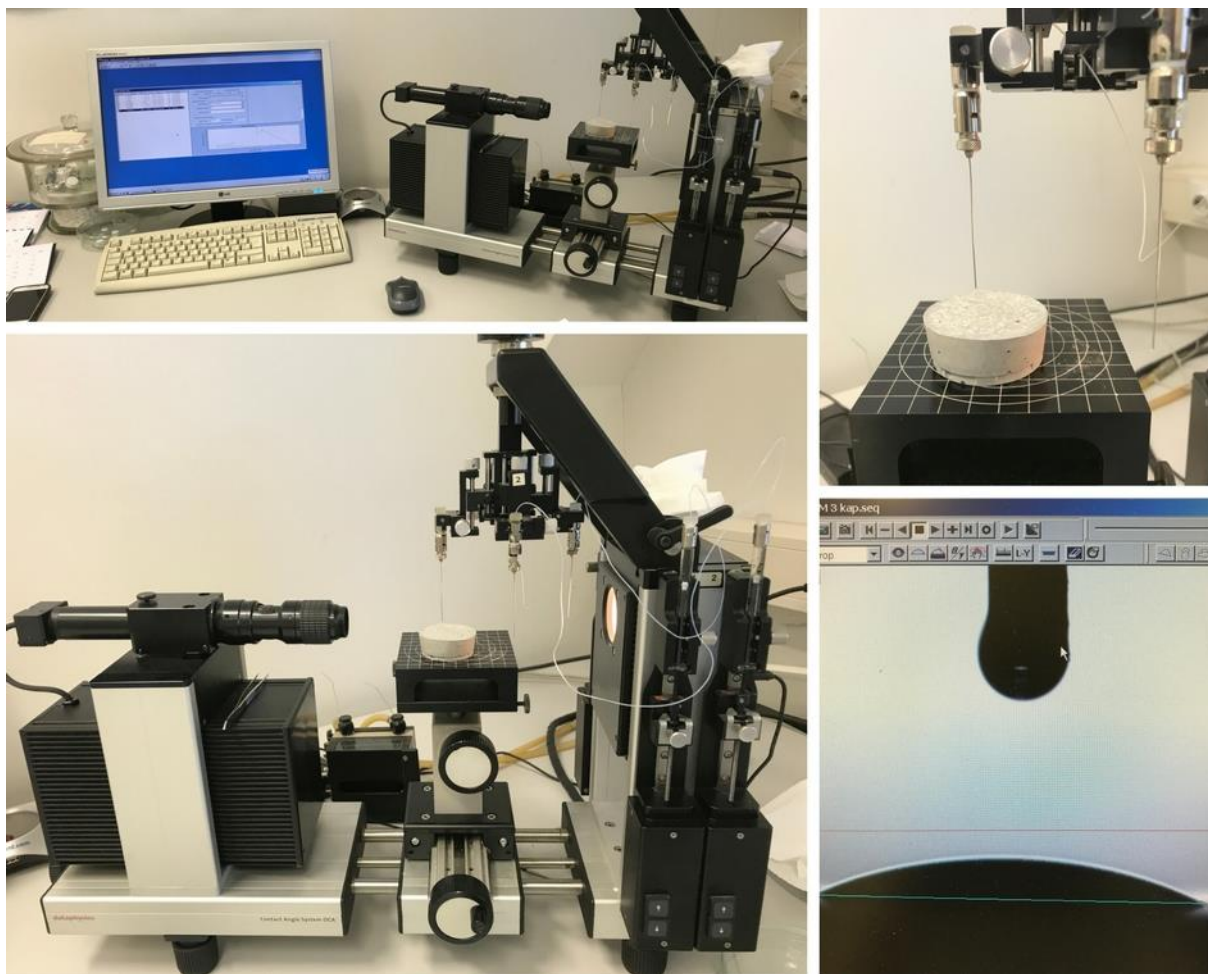


Slika 12. Provedba elektrokemijskih mjerenja

### 3.3. Mjerenje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Površinske karakteristike uzoraka betona bez i s aditivima određene su mjerenjem kontaktnog kuta s kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije na goniometru *DataPhysics OCA 20 Contact Angle System, GmbH*, slika 13. Mjerenja su provedena na pločicama betona s dvije polarne kapljevine vodom (redistirana voda,  $\kappa = 1,33 \mu\text{S/cm}$ ) i formamidom (p.a. 99,5 %, Fluka) i nepolarnom kapljevina diiodometanom (p.a. 99 %, Sigma-Aldrich) pri temperaturi  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ . Volumen kapljice iznosio je  $1 \mu\text{l}$ . Srednja vrijednost kontaktnog kuta s pojedinom kapljevina dobivena je na osnovi 3 mjerenja.

Vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodne površinske energije primjenom modela geometrijske sredine, Owens-Wendt&Kaelble.



Slika 13. Mjerenja kontaktnog kuta na goniometru *DataPhysics OCA 20*



## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Rezultati očitanih korozijskih potencijala

Tablica u nastavku sadrži pregled svih korozijskih potencijala ispitivanih uzoraka.

Tablica 5. Rezultati očitanih korozijskih potencijala

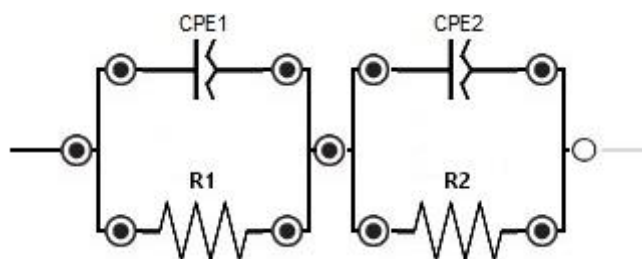
| E/mV         | 11.4 | 24.4 | 28.4. | 3.5. | 8.5. | 18.5. | 24.5. | 29.5. | 20.6. |
|--------------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| C1           | -245 | -240 | -243  | -234 | -224 | -219  | -214  | -205  | -195  |
| C2           | -421 | -262 | -257  | -243 | -247 | -310  | -380  | -396  | -501  |
| C3           | -300 | -337 | -354  | -362 | -396 | -491  | -428  | -430  | -471  |
| C+NaCl1      | -550 | -562 | -360  | -572 | -562 | -557  | -545  | -557  | -529  |
| C+NaCl2      | -434 | -543 | -530  | -509 | -492 | -533  | -545  | -567  | -564  |
| C+NaCl3      | -471 | -297 | -315  | -385 | -474 | -535  | -540  | -532  | -536  |
| Inhibitor A1 | -407 | -441 | -454  | -477 | -500 | -500  | -540  | -533  | -547  |
| Inhibitor A2 | -523 | -502 | -517  | -584 | -555 | -544  | -530  | -562  | -499  |
| Inhibitor A3 | -564 | -526 | -512  | -521 | -540 | -576  | -574  | -572  | -589  |
| Inhibitor B1 | -526 | -518 | -525  | -503 | -494 | -524  | -503  | -540  | -435  |
| Inhibitor B2 | -509 | -358 | -364  | -361 | -395 | -423  | -460  | -440  | -486  |
| Inhibitor B3 | -511 | -531 | -567  | -551 | -535 | -557  | -499  | -480  | -539  |
| Inhibitor C1 | -545 | -505 | -530  | -561 | -537 | -500  | -565  | -513  | -500  |
| Inhibitor C2 | -393 | -338 | -340  | -344 | -384 | -401  | -392  | -395  | -495  |
| Inhibitor C3 | -533 | -420 | -418  | -415 | -415 | -441  | -415  | -437  | -570  |

Iz prikazanih rezultata se vidi kako se mijenjao potencijal kroz vrijeme za različite uzorke, te se u pojedinim slučajevima mogu uočiti nedosljednosti. Razlike u potencijalima istih uzoraka mogu se pripisati različitom slijeganju, razlici u veličini pora unutar betona, te količini kisika zarobljenog u betonu. Proučavanjem korozijskih potencijala i dobivenih impedancijskih krivulja izdvojeni su uzorci koji najbolje predstavljaju pojedine sustave. Vidi se kako je korozijski potencijal najniži u sustavu kontrole, odnosno betona bez dodataka, te s vremenom raste. Dodatkom klorida u kontrolu, korozijski potencijal se znatno snizio, ali se s vremenom ne mijenja značajno. Potencijal u sustavu koji sadrži inhibitor A također ima prilično negativan potencijal, sličan kontroli sa kloridima, koji varira s vremenom i na kraju mjerenja pokazuje pozitivnije rezultate. Inhibitor B se ponaša slično kao inhibitor A, ali su vidljiva

izvjesna povišenja potencijala. Inhibitor C od početka ima puno pozitivnije korozijske potencijale i ponaša se najbliže kontroli bez klorida.

## 4.2. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Svi impedancijski spektri dobiveni u mortovima interpretirani su pomoću ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 14, za koji se smatra da je prihvatljiv za armirane betone i armirane mortove. [18] Predloženi ekvivalentni električni krug za koroziju sastoji se od dva paralelna kruga konstantnog faznog elementa (CPE) i otpornika. Prvi paralelni krug se može pripisati dielektričnim svojstvima betona [18], dok drugi paralelni krug opisuje granicu faza.



Slika 14. Električni ekvivalentni krug korišten za impedancijska mjerenja

U tablici 6. prikazane su vrijednosti mjerenih sustava kroz vrijeme dobivene impedancijskom spektroskopijom.

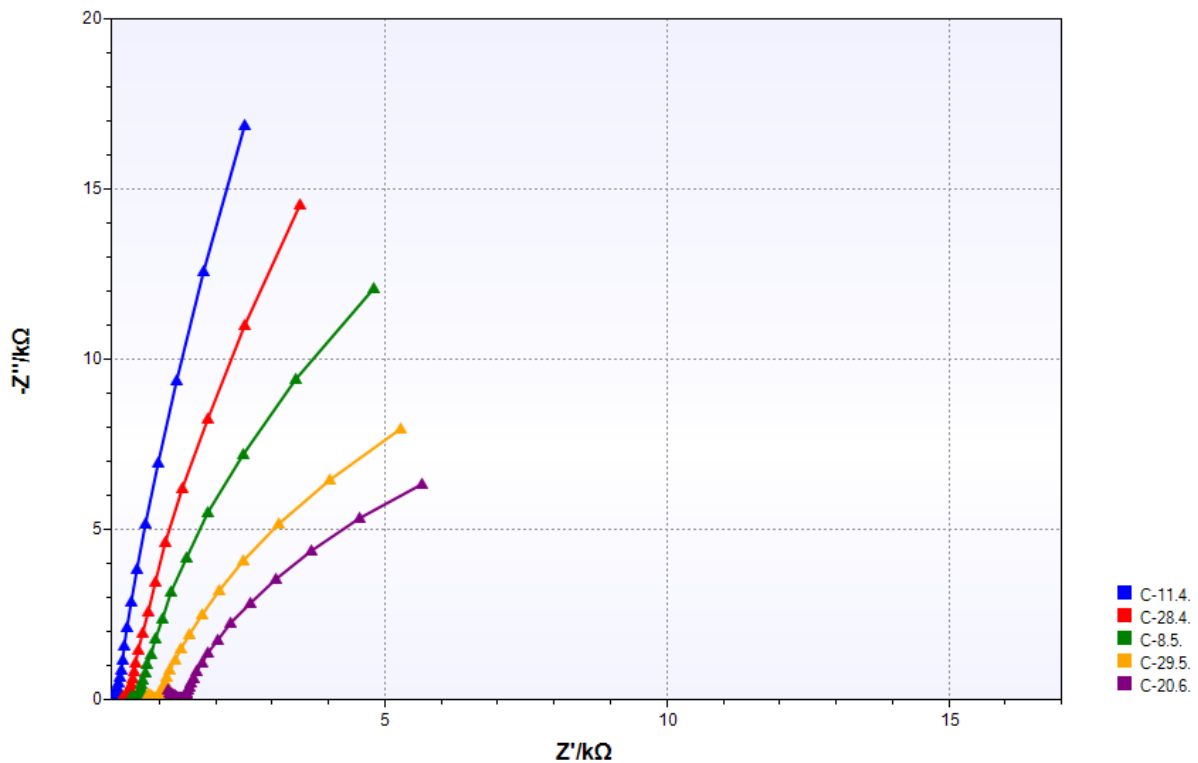
Tablica 6. Vrijednosti dobivene impedancijskom spektroskopije za ispitivane uzorke po datumima

|   | <b>11.4.</b> | <b>28.4.</b> | <b>8.5.</b> | <b>29.5.</b> | <b>20.6.</b> |                    |
|---|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------------|
| <b>CPE1-Q/<math>\mu\text{S s}^{-n}</math></b> | 0,150        | 7,643        | 5,206       | 0,228        | 3,578        | <b>C</b>           |
|   | 0,064        | 0,372        | 0,359       | 0,239        | 0,152        | <b>C+NaCl</b>      |
|   | 1,233        | 3,076        | 0,480       | 0,278        | 0,190        | <b>Inhibitor A</b> |
|   | 1,693        | 1,196        | 0,225       | 0,258        | 0,422        | <b>Inhibitor B</b> |
|   | 1,846        | 2,244        | 0,565       | 0,555        | 0,306        | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>CPE1-n</b>                                 | 0,741        | 0,364        | 0,362       | 0,593        | 0,324        | <b>C</b>           |
|   | 0,806        | 0,611        | 0,586       | 0,620        | 0,624        | <b>C+NaCl</b>      |
|   | 0,560        | 0,426        | 0,556       | 0,581        | 0,595        | <b>Inhibitor A</b> |
|   | 0,502        | 0,487        | 0,617       | 0,575        | 0,516        | <b>Inhibitor B</b> |
|   | 0,490        | 0,426        | 0,529       | 0,508        | 0,542        | <b>Inhibitor C</b> |

|                                 |        |        |        |        |         |                    |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|--------------------|
| <b>C/mF</b>                     | 3,6814 | 0,3171 | 0,1945 | 0,6959 | 0,0592  | <b>C</b>           |
|                                 | 4,0799 | 1,3256 | 0,8667 | 1,3238 | 0,8871  | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 1,7565 | 0,4126 | 0,7035 | 0,7176 | 0,6626  | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 0,6551 | 0,4612 | 0,9286 | 0,6040 | 0,4696  | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 0,5525 | 0,2491 | 0,5183 | 0,4206 | 0,4951  | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>R1/Ω</b>                     | 165,0  | 406,2  | 590,6  | 948,9  | 1428,0  | <b>C</b>           |
|                                 | 168,6  | 383,9  | 550,0  | 870,7  | 1291,0  | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 193,4  | 434,6  | 588,7  | 927,1  | 1291,0  | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 214,6  | 480,3  | 640,8  | 1070,0 | 1682,0  | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 222,9  | 517,7  | 686,3  | 1081,0 | 1627,0  | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>CPE2-Q/μS s<sup>-n</sup></b> | 755,0  | 828,6  | 889,0  | 1025,0 | 1099,0  | <b>C</b>           |
|                                 | 1409,0 | 1557,0 | 1526,0 | 1628,0 | 1584,0  | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 1176,0 | 1167,0 | 1386,0 | 1570,0 | 1650,0  | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 1111   | 1116   | 1047   | 1119   | 977,2   | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 1020,0 | 929,3  | 969,4  | 1015,0 | 1209,0  | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>CPE2-n</b>                   | 0,901  | 0,898  | 0,889  | 0,841  | 0,831   | <b>C</b>           |
|                                 | 0,767  | 0,717  | 0,704  | 0,636  | 0,574   | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 0,804  | 0,798  | 0,753  | 0,722  | 0,562   | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 0,839  | 0,823  | 0,828  | 0,800  | 0,815   | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 0,875  | 0,885  | 0,869  | 0,847  | 0,769   | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>C/mF</b>                     | ∞      | 1,6453 | 1,5308 | 2,0327 | 2,1138  | <b>C</b>           |
|                                 | 3,3531 | 4,4636 | 4,1792 | 4,7492 | 8,3091  | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 2,3295 | 2,2796 | 2,5041 | 2,8589 | 29,0553 | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 2,0657 | 2,2643 | 2,1076 | 2,2817 | 2,0537  | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 1,9355 | 1,7256 | 1,7828 | 1,9429 | 2,8059  | <b>Inhibitor C</b> |
| <b>R2/Ω</b>                     | ∞      | 506200 | 87380  | 36480  | 22690   | <b>C</b>           |
|                                 | 12320  | 9259   | 7196   | 3988   | 5890    | <b>C+NaCl</b>      |
|                                 | 14040  | 12070  | 4379   | 3021   | 24040   | <b>Inhibitor A</b> |
|                                 | 22800  | 24050  | 27720  | 15450  | 26980   | <b>Inhibitor B</b> |
|                                 | 86860  | 126000 | 58730  | 35860  | 13640   | <b>Inhibitor C</b> |

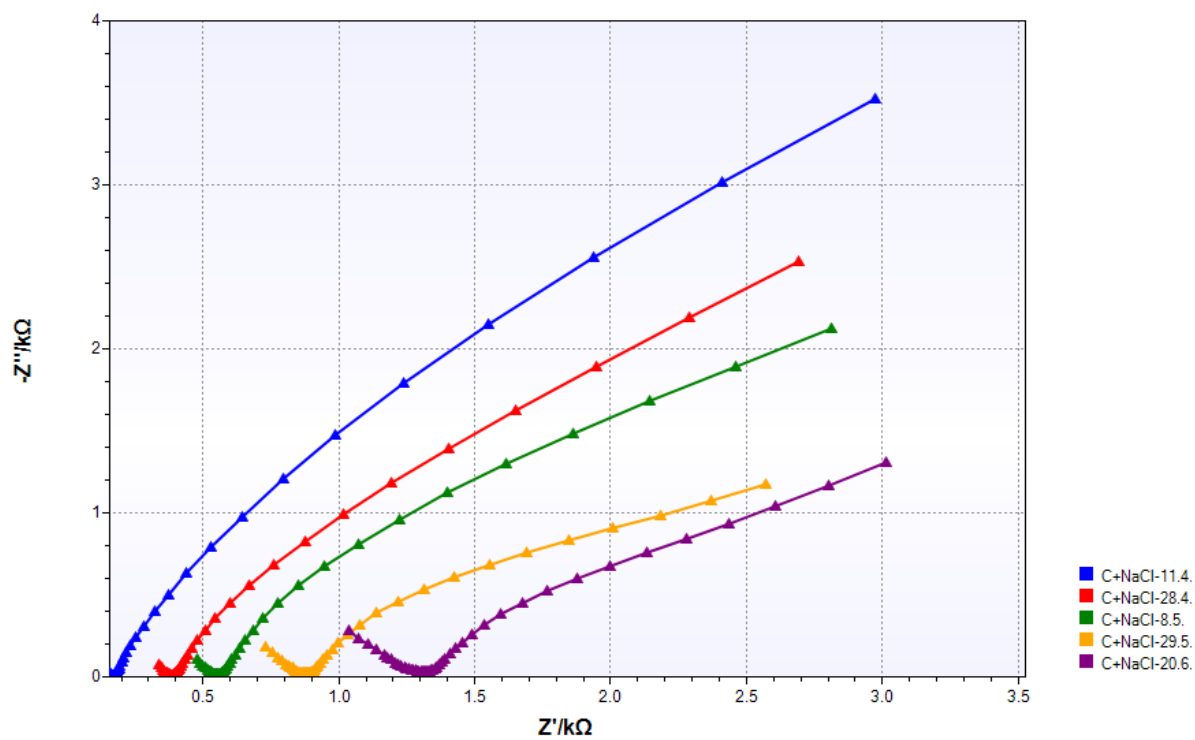
Iz vrijednosti dobivenih EIS mjerenjima može se vidjeti rast otpora unutar betonskog pokrova kod svih uzoraka. Krajnji mjereni otpori su viši u slučajevima sustava sa inhibitorom B i C. Kod uzoraka kontrole sa i bez dodataka, može se uočiti da na početku mjerenja pokazuju kapacitivno ponašanje koje kasnije prelazi u difuziju, dok sustavi sa inhibitorom pokazuju difuzijsko ponašanje od početka. Na granici faze se nalazi isključivo kapacitivno ponašanje. U slučaju kontrole bez dodataka, prva mjerena vrijednost daje beskonačan otpor na granici faza jer krug završava kapacitetom koji ne propušta istosmjernu struju.

Slike 15.-19. prikazuju Niquistove dijagrame pojedinog ispitivanog sustava u vremenu.

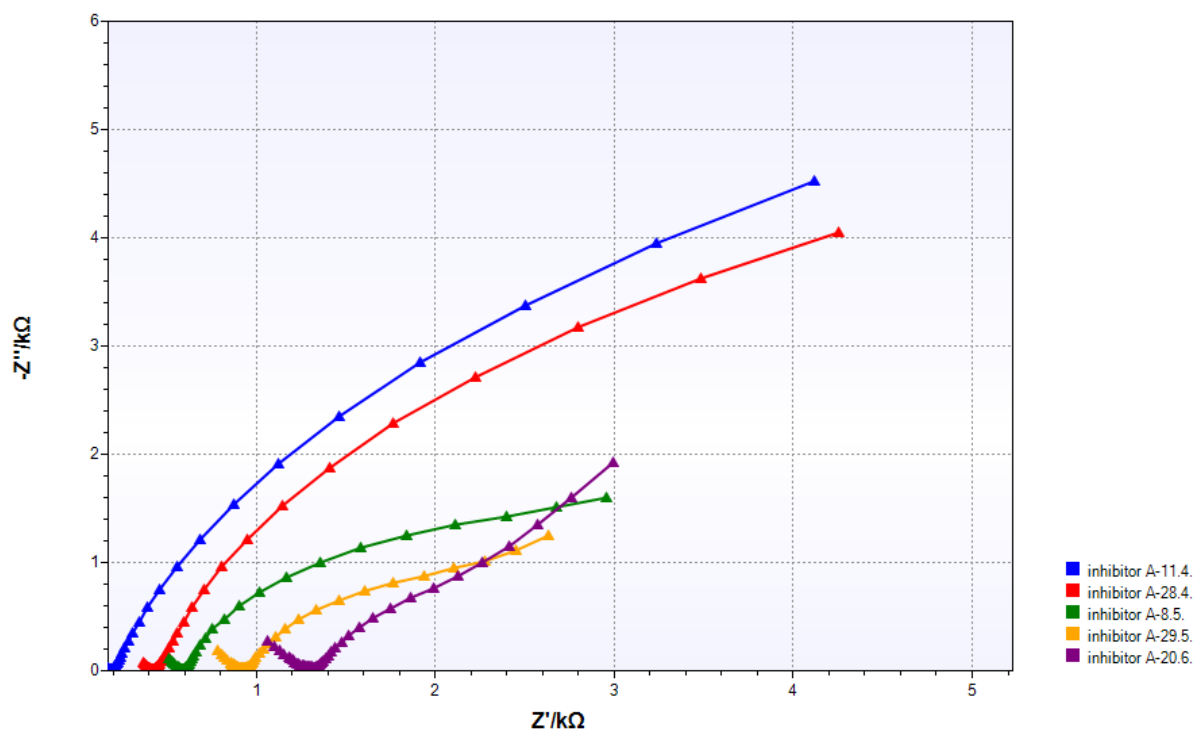


Slika 15. Niquistov prikaz impedancije kroz vrijeme za uzorak kontrole bez dodataka

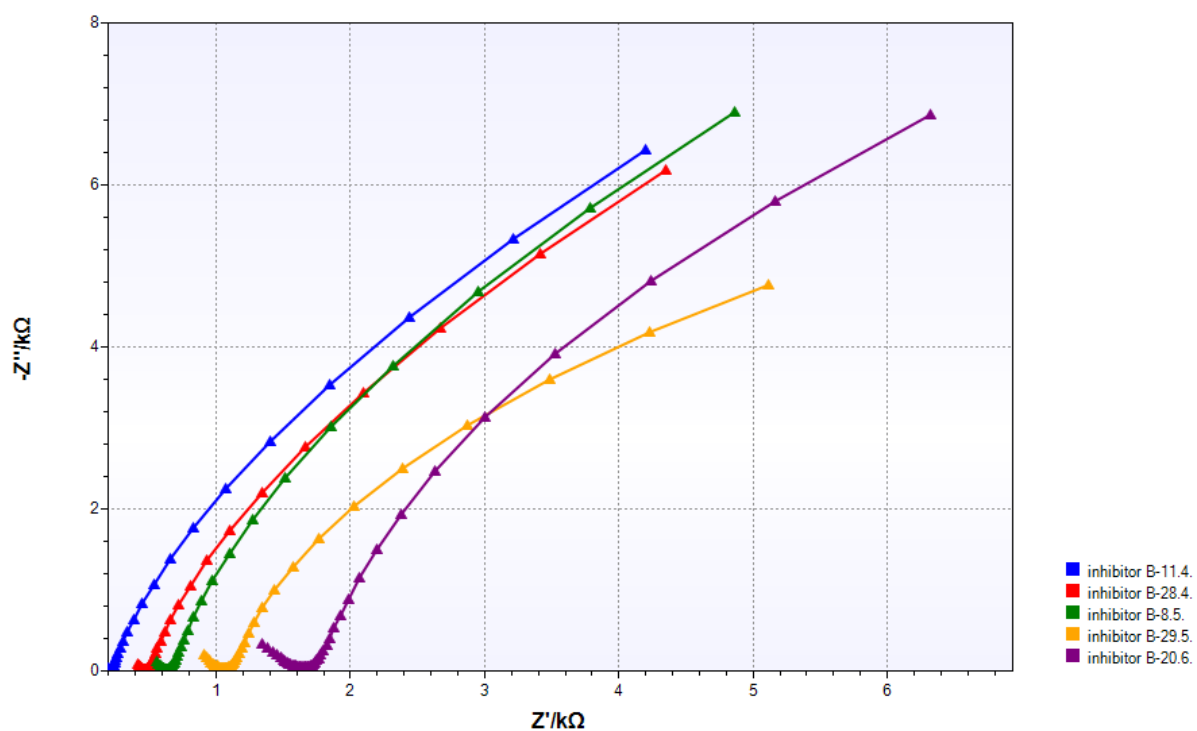




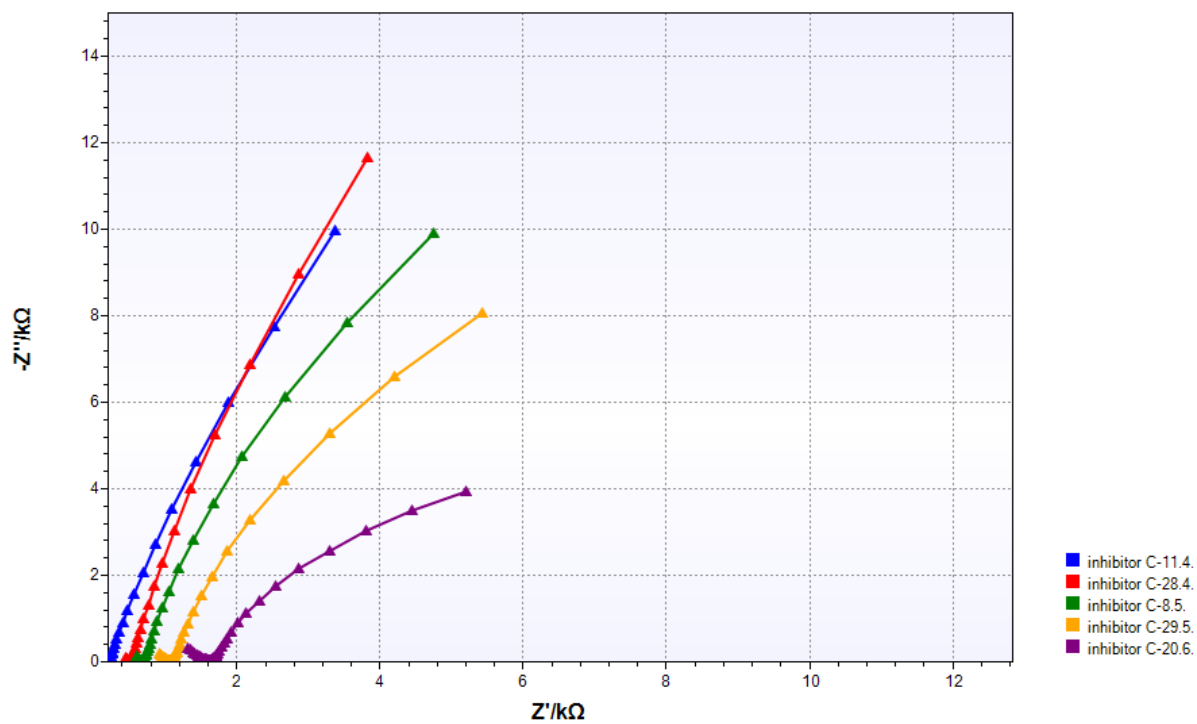
Slika 16. Niquistov prikaz impedancije kroz vrijeme za uzorak kontrole sa dodatkom klorida



Slika 17. Niquistov prikaz impedancije kroz vrijeme za uzorak sa inhibitorom A.



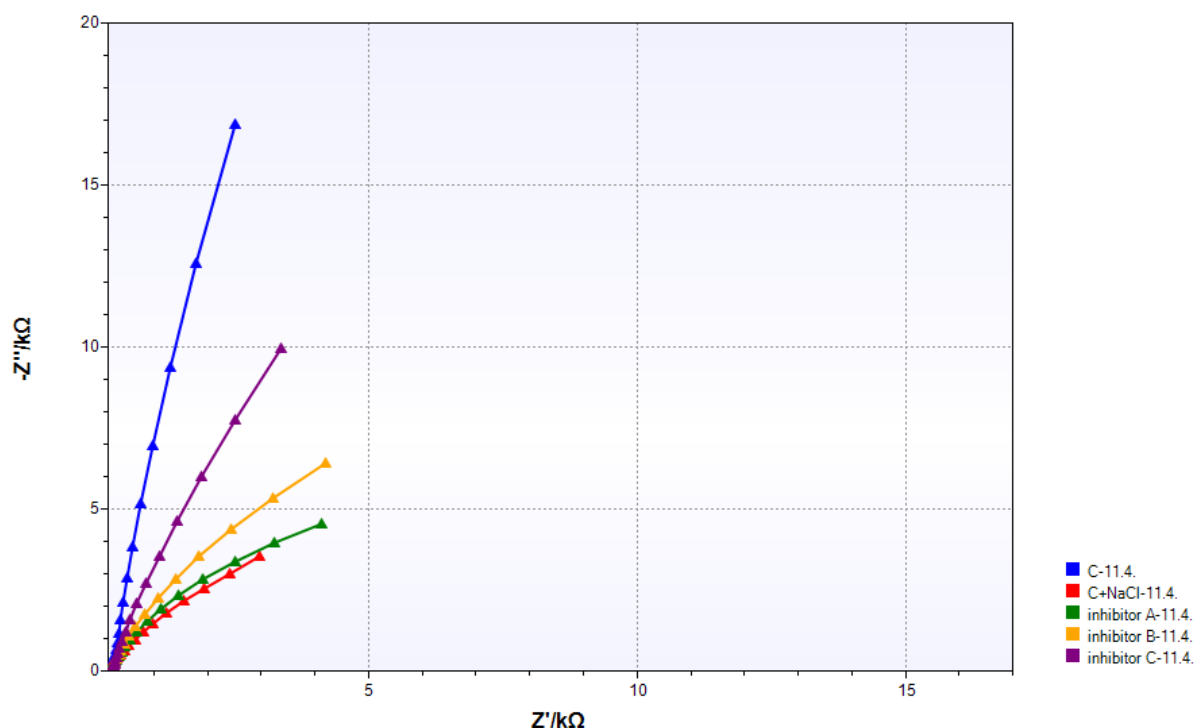
Slika 18. Nyquistov prikaz impedancije kroz vrijeme za uzorak sa inhibitorom B.



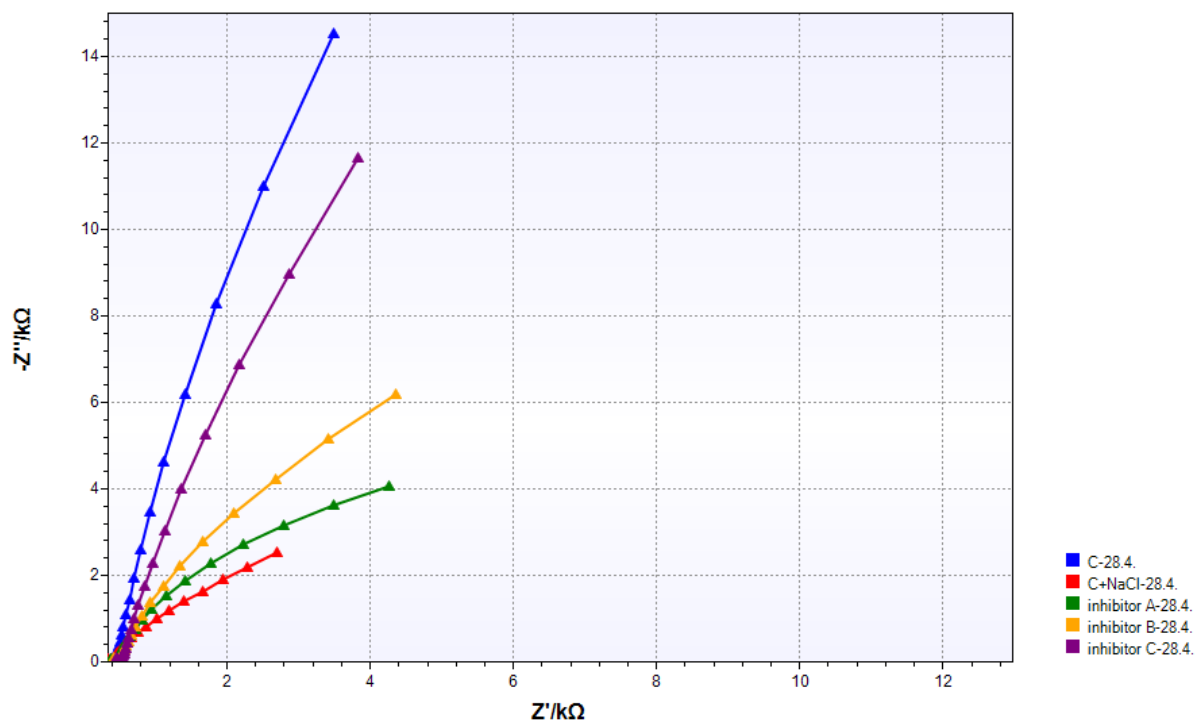
Slika 19. Nyquistov prikaz impedancije kroz vrijeme za uzorak sa inhibitorom C.

Iz impedancijskih spektara na slikama 15.-19. vidljive su visoke vrijednosti imaginarne komponente impedancije kod uzoraka kontrole bez dodataka i uzorka s inhibitorom C u odnosu na ostale ispitivane sustave. Izvjesno sniženje vrijednosti ima uzorak s inhibitorom B, dok najmanje vrijednosti imaju uzorci s inhibitorom A i kontrolom s dodatkom klorida. Slični su pokazatelji i kod realne komponente impedancije gdje uzorci s inhibitorima B i C nadmašuju, tj. prate vrijednosti kontrole bez klorida. Vrijednosti uzorka s inhibitorom A su najniže, odnosno, najbližnije kontroli s dodatkom klorida. Najveći pomaci faznog kuta mogu se uočiti kod uzorka kontrole s kloridima, dok su kod kontrole bez dodataka vrlo mali. Uzorci s inhibitorima akumuliraju utjecaj klorida, te smanjuju fazni kut na vrijednosti bliže kontroli. Sve uzorke prati sniženje impedancije, a najkonstantnije vrijednosti ima uzorak s inhibitorom B.

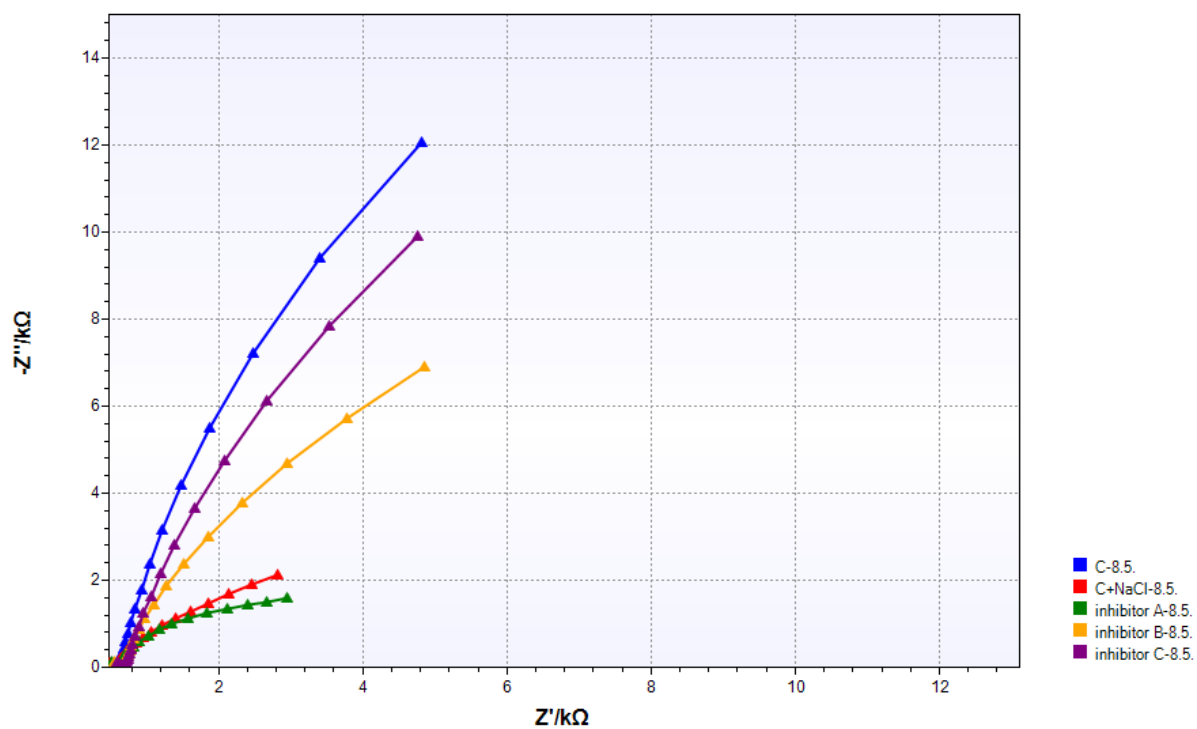
Slike 20.-24. prikazuju Niqustove grafove ponašanje različitih sustava u istom vremenu mjerenja.



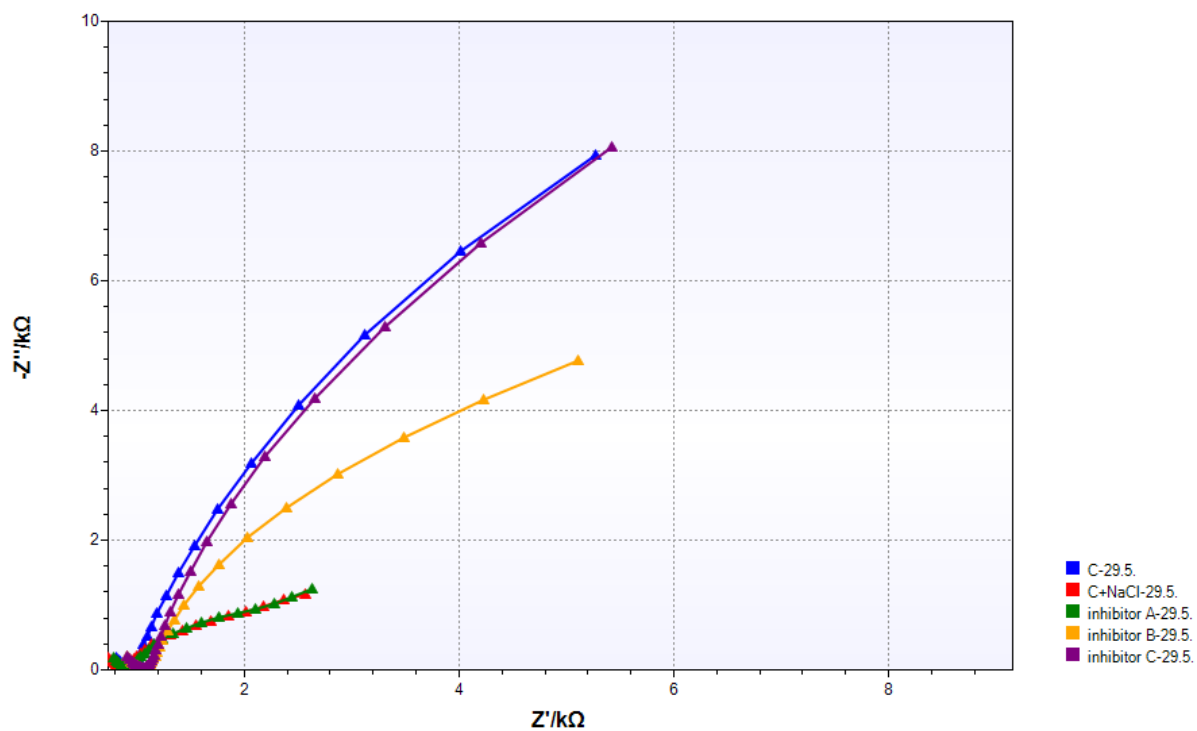
Slika 20. Niqustov prikaz impedancije uzoraka na datum 11.04.2017.



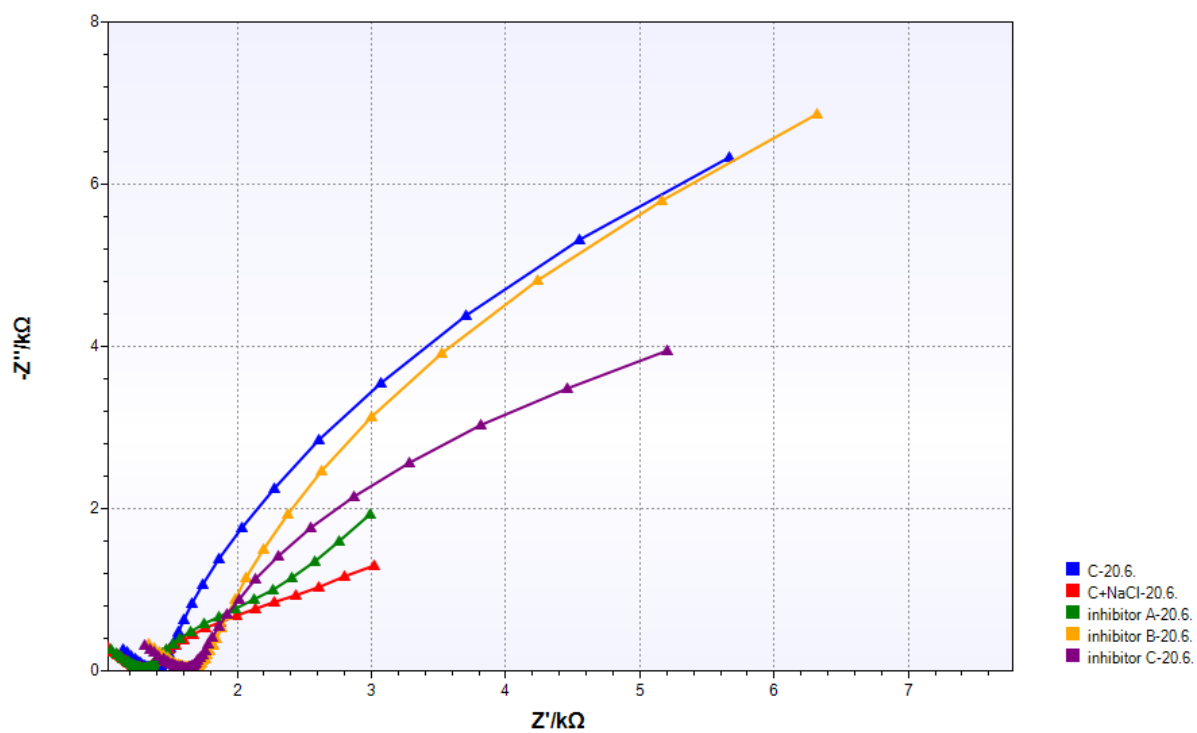
Slika 21. Niquistov prikaz impedancije uzoraka na datum 28.04.2017.



Slika 22. Niquistov prikaz impedancije uzoraka na datum 08.05.2017.

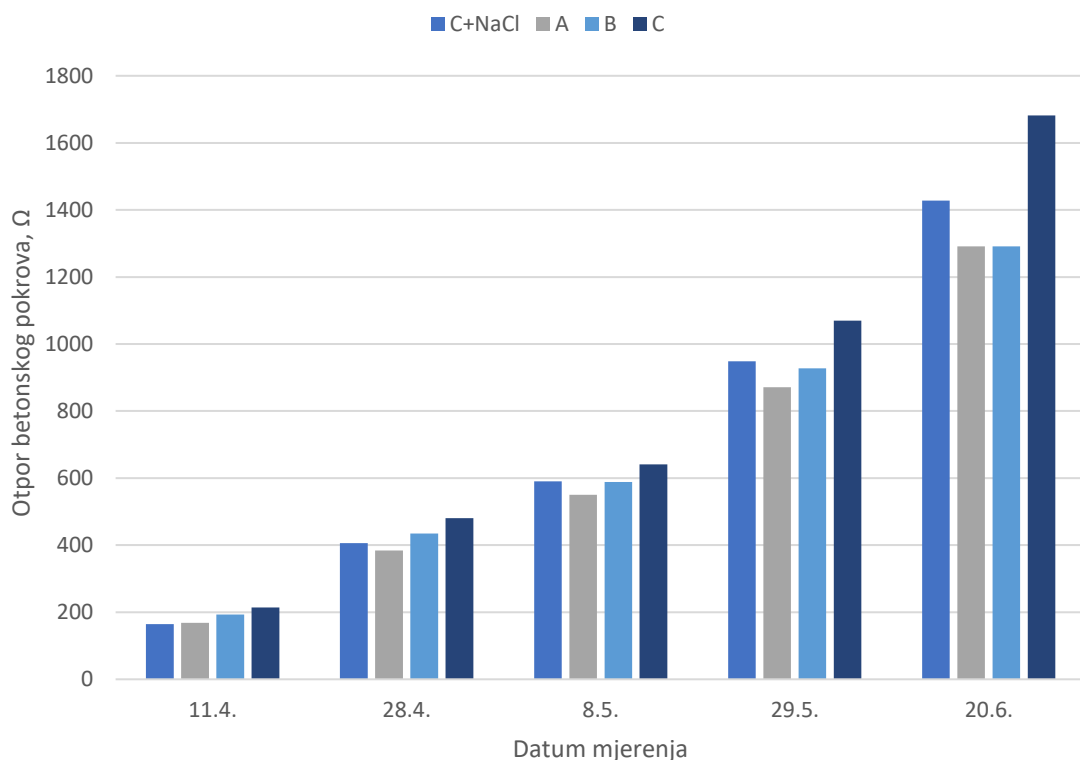


Slika 23. Niquistov prikaz impedancije uzoraka na datum 29.05.2017.



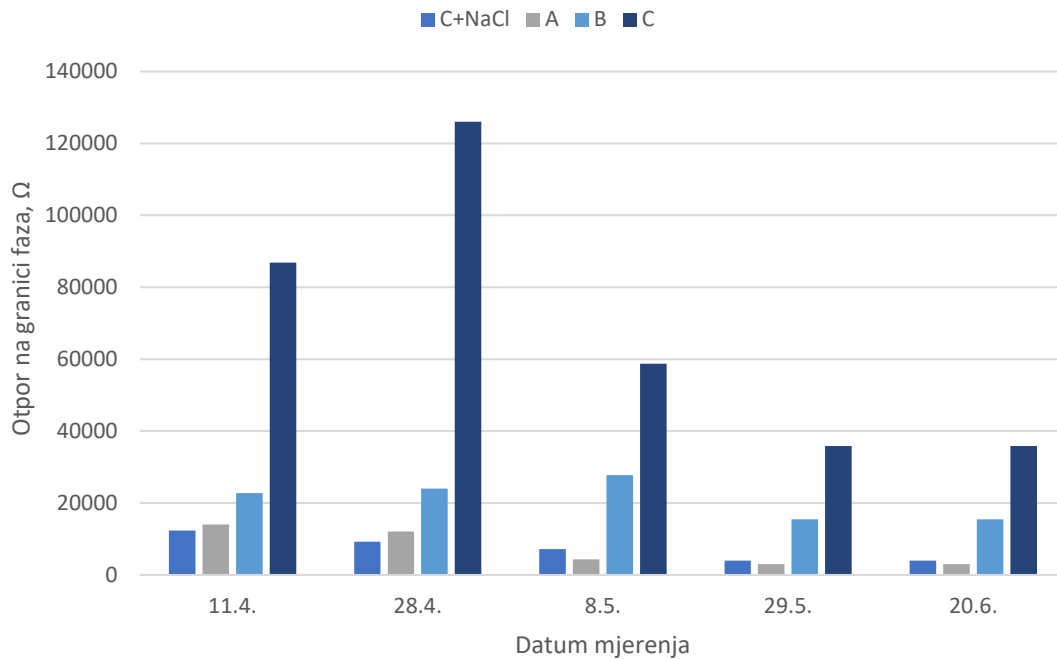
Slika 24. Niquistov prikaz impedancije uzoraka na datum 20.06.2017.

Iz impedancijskih spektara prikazanih na slikama 20.-24. vidljivo je da najviše vrijednosti impedancije ima kontrola bez dodataka, a najniže kontrola s dodatkom klorida. Uzorak s inhibitorom C tijekom cijelog ispitivanja održava visoke vrijednosti impedancije koje pokazuju izvjestan pad kod zadnjeg mjerenja. Uzorak s inhibitorom B ima nešto niže vrijednosti impedancije od inhibitora C, no i dalje mnogo više od kontrole s kloridima. Zadnje mjerenje pokazuje porast vrijednosti impedancije kod uzorka s inhibitorom B što znači da mu je potrebno određeno vrijeme za reakciju unutar betona. Inhibitor A pokazuje određene pozitivne pomake u odnosu na kontrolu s kloridima, no zanemarivo kada se uspoređuju s ostalim inhibitorima.



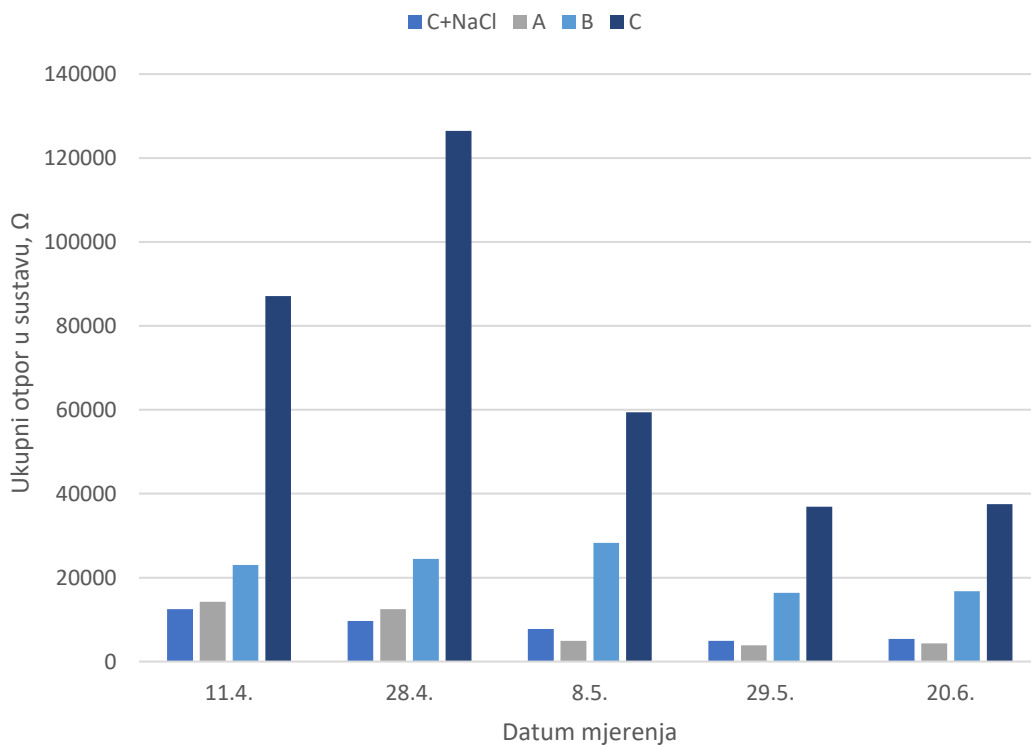
Slika 25. Grafički prikaz promjene otpora betonskog pokrova u vremenu za ispitivane uzorke

Prikazani histogram pokazuje promjenu otpora betonskog pokrova, te taj otpor raste tokom mjerenja. Vrijednosti otpora uzoraka su približne, no zadnje mjerenje pokazuje povišenje otpora za uzorak s inhibitorom C.



Slika 26. Grafički prikaz promjene otpora na granici faza u vremenu za ispitivane uzorke

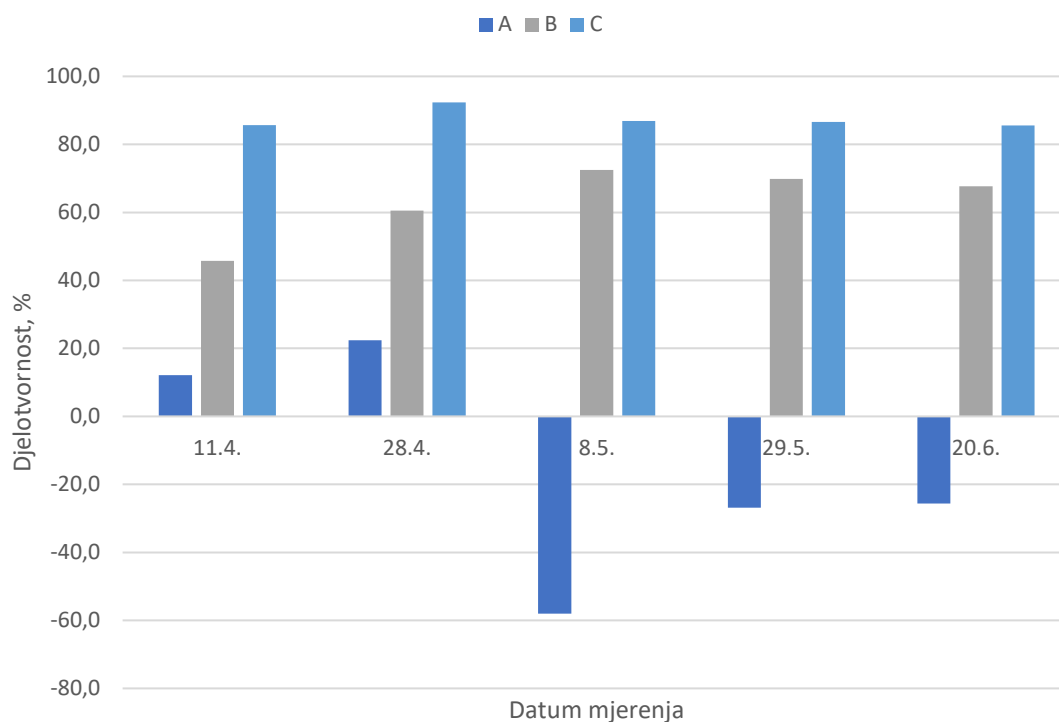
Histogram s otporom na granici faza prikazuje izrazito visok otpor sustava s inhibitorom C koji s vremenom pada, no i dalje ostaje viši od ostalih sustava. Grafički prikaz ukupnih vrijednosti otpora prikazan je na slici 27. gdje se ističe otpor sustava s inhibitorom C.



Slika 27. Grafički prikaz promjene ukupnog otpora u vremenu za ispitivane uzorke

Tablica 7. Prikaz djelotvornosti korištenih inhibitora u vremenu

| Djelotvornost inhibitora, % | 11.4. | 28.4. | 8.5.  | 29.5. | 20.6. | Srednja vrijednost |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| <b>A</b>                    | 12,1  | 22,4  | -58,0 | -26,9 | -25,6 | -15,2              |
| <b>B</b>                    | 45,7  | 60,5  | 72,5  | 69,9  | 67,6  | 63,2               |
| <b>C</b>                    | 85,7  | 92,4  | 86,9  | 86,6  | 85,6  | 87,4               |



Slika 28. Grafički prikaz djelotvornosti uzoraka s inhibitorom u vremenu

Iz histograma koji sadrži izračunate djelotvornosti sustava s inhibitorom vidljivo je da je sustav s inhibitorom C najdjelotvorniji, te da vrijednost značajno ne odstupa. Djelotvornost sustava s inhibitorom B raste u vremenu, ali je niži od sustava s inhibitorom C. Inhibitor A pokazuje najnižu djelotvornost.



### 4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Tablica 8. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivenih mjerenjem s vodom, formamidom, i dijodometanom na uzorcima betona bez i s aditivima

| Uzorak      | Kontaktни kut $\theta^\circ$ |          |             |
|-------------|------------------------------|----------|-------------|
|             | Voda                         | Formamid | Dijodometan |
| C           | 0,0                          | 13,7     | 19,4        |
| C+NaCl      | 14,6                         | 18,7     | 26,4        |
| Inhibitor A | 8,6                          | 14,6     | 12,0        |
| Inhibitor B | 14,6                         | 29,5     | 25,3        |
| Inhibitor C | 20,5                         | 21,3     | 29,8        |

Tablica 9. Vrijednosti slobodne površinske energije uzoraka betona bez i s aditivima

| Uzorak      | <i>Owens Wendt</i>                                    |            |          |
|-------------|---|------------|----------|
|             | <i>Slobodna energija površine (mJ/ m<sup>2</sup>)</i> |            |          |
|             | $\gamma^d$  | $\gamma^p$ | $\gamma$ |
| C           | 39,70   | 32,86      | 72,56    |
| C+NaCl      | 38,01   | 32,21      | 70,22    |
| Inhibitor A | 41,09   | 31,30      | 72,38    |
| Inhibitor B | 36,75   | 32,14      | 68,89    |
| Inhibitor C | 37,20   | 31,12      | 68,32    |

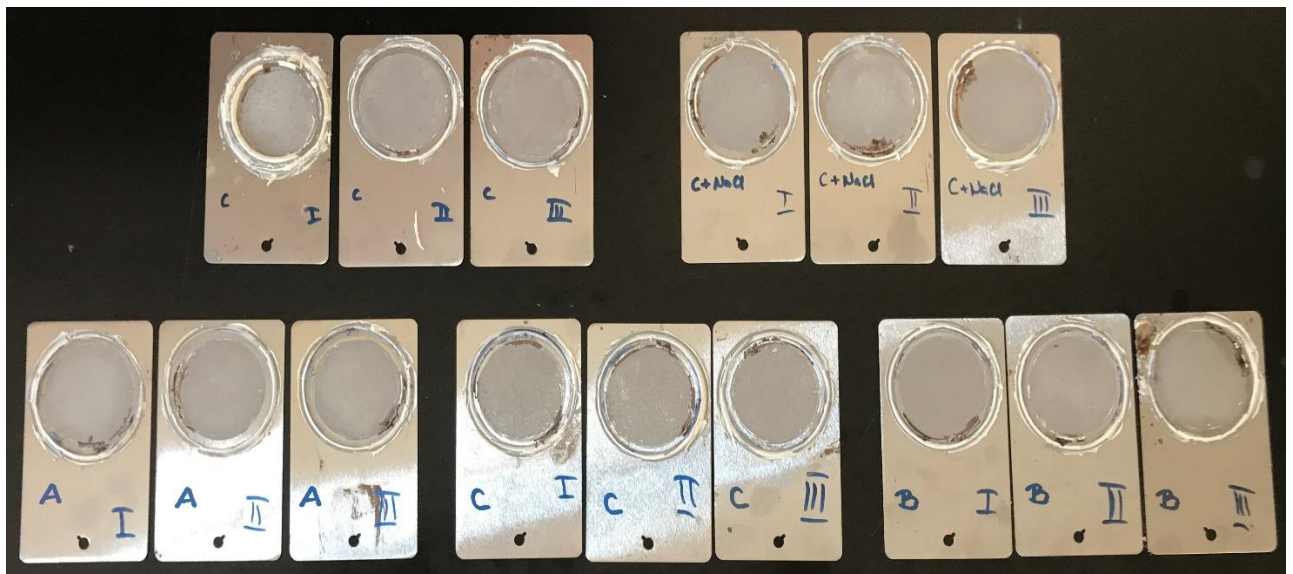
Iz vrijednosti kontaktnog kuta s vodom na uzorku betona bez dodatka vidljivo je da se voda u potpunosti razlijeva po površini, odnosno kontaktni kut iznosi  $0^\circ$ , tablica 8., što ukazuje na visoku hidrofilnost površine. Dodatkom natrijevog klorida i inhibitora u odnosu na beton bez dodatka raste vrijednost kontaktnog kuta s vodom što ukazuje na izvjesno sniženje hidrofilnosti. Najznačajniji porast vrijednosti kontaktnog kuta s vodom ( $20,5^\circ$ ) i dijodometanom ( $29,8^\circ$ ), u odnosu na kontrolu, dobiven je za uzorak s inhibitorom C što upućuje na najmanju hidrofilnost površine ovog betona.

Visoka vrijednost ukupne površinske energije kontrole (betona bez dodataka) ( $72,56 \text{ mJ/m}^2$ ) ukazuje na visoku aktivnost površine. Visoka vrijednost disperzijske i polarne komponente ukazuje na značajan doprinos djelovanja disperzijskih i polarnih sila.

Dodatkom natrijevog klorida u sastav betona uočava se izvjesno sniženje ukupne površinske energije što je posljedica sniženja disperzijske komponente. Dodatkom inhibitora A nema značajne promjene ukupne površinske energije kao ni njenih komponenti dok se na uzorcima koji sadrže inhibitore B i C uočava izvjesno sniženje disperzijske komponente slobodne površinske energije što rezultira sniženjem ukupne površinske energije.

#### 4.4. Slike uzoraka nakon mjerenja

Po završetku elektrokemijskih mjerenja, metalni paneli su odvojeni od staklenih cilindara i morta, te su uspoređivani i fotografirani.



Slika 29. Uzorci neposredno nakon završetka mjerenja



C



C+NaCl



Inhibitor A





Inhibitor B



Inhibitor C

Slika 30. Uzorci neposredno nakon završetka mjerenja



C





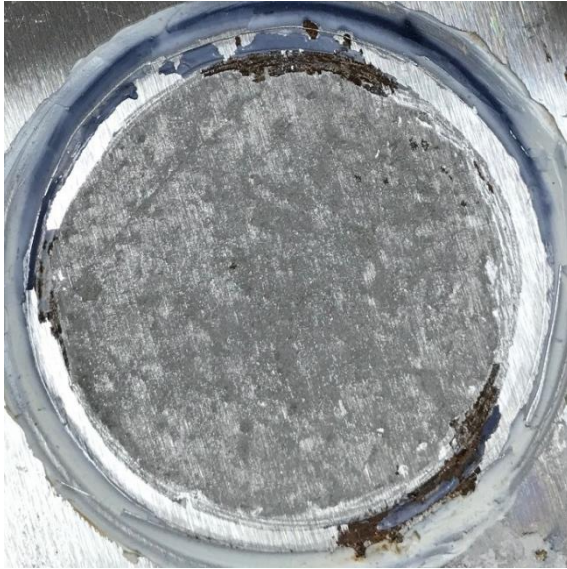
C+NaCl



Inhibitor A



Inhibitor B



Inhibitor C

Slika 31. Uzorci mjesec dana nakon završetka mjerenja



Inhibitor A

Inhibitor B

Inhibitor C

Slika 32. Uzorci dva mjeseca nakon završetka mjerenja

Iz navedenih slika vidljivo je kako se ponaša površina metala nakon završetka mjerenja. Neposredno nakon završetka, površine čelika relativno su neoštećene. Nakon mjesec dana uočava se izražena koroziju na uzorku kontrole s dodatkom klorida, te nešto manja na uzorku kontrole bez dodataka. Međutim, uzorak s inhibitorom A također pokazuje znakove korozije, dok su ostala dva uzorka ostala zaštićena. Ovdje se može vidjeti razlika u jednolikosti sloja na površini metala, gdje je on homogeniji i deblji kod uzoraka sa inhibitorima B i C, dok je najlošiji kod uzoraka kontrole. Uzorci inhibitora nakon dva mjeseca od mjerenja potvrđuju rezultate impedancijskih mjerenja.

## 5. Zaključak

U ovome radu razvijena je metoda za ispitivanje djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu koristeći razne materijale koji se ne koriste u konvencionalnim metodama. Upotreba Q panela kao armature i staklenih cilindara, omogućila je da se završetkom mjerenja može pobliže proučiti sama površina metala. Upotrebom komercijalnih inhibitora sa poznatim učinkom, uspoređena je i evaluirana korištena metoda.

Na temelju istraživanja može se zaključiti da je inhibitor C najdjelotvorniji u inhibiciji korozije (srednja vrijednost djelotvornosti 87,4%), te se njegova vrijednost ne mijenja značajno. Inhibitor B također ima visoku srednju vrijednost djelotvornosti od 63,2%, s time da mu djelotvornost raste s vremenom što znači da mu je potrebno određeno vrijeme da dođe do površine metala i zaštiti ju. Najlošije rezultate dao je inhibitor A koji pokazuje djelotvornost na početku mjerenja, no kasnije ona drastično pada (srednja vrijednost djelotvornosti -15,2%)

Rezultati nam ujedno potvrđuju da je korištena metoda primjenjiva i istinita kod ocjenjivanja djelotvornosti inhibitora.



## 6. Literatura

- [1] Yoon-Seok C., Jung-Gu K., Kwang-Myong L., *Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete*, Corrosion Science **48** (2006.) 1733–1745.
- [2] Ukrainczyk N. *Predviđanje korozije armature u betonu pri maritimnim uvjetima pomoću živčevne mreže*, diplomski rad, Zagreb, FKIT, 2004.
- [3] Böhni H., *Corrosion in reinforced concrete structures*, Cambridge, 2005., 1-7, 9-14, 190, 191, 195, 196, 205, 206.
- [4] Montemor M.F., Simões A.M.P., Salta M.M., *Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS*, Cement & Concrete Composites **22** (2000.) 175 – 185.
- [5] Pandiarjan M., Prabhakar P., Rajendran S., *Corrosion resistance of mild steel in simulated concrete pore solution*, Chem Sci Trans., 2013., **2(2)**, 605-613.
- [6] Youping L., *Modeling the Time-to-Corrosion Cracking of the Cover Concrete in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures*, 1996. Blacksburg, Virginia, 1, 7, 12.
- [7] Kumar Mehta P., *Concrete - Microstructure, Properties and Materials*, 3rd edition, SAD, 2006., 3, 4, 6-9, 11,12,14,177, 179, 414, 415, 418, 423, 424.
- [8] <http://hrn4you.hzn.hr/> pristup 25.08.2017.
- [9] Stupnišek-Lisac E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Zagreb, 2007., 41.
- [10] Byfors, K., Hansson C. M., Tritthart J. *Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding*, Cem. Concr. Res., (1986.) vol. 16, pp. 760-770.
- [11] Page, C. L., Vennesland Ø. *Pore solution composition and chloride capacity of silica-fume cement pastes*, Materiaux Construct., (1983.) vol 16, pp 19-25.



- [12] Hansson, M. C., Markussen J. B., Frølund T. *The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts*, Cement and Concrete Research, (1985.) vol. 15, pp. 65-73.
- [13] Hansson C.M., Mammoliti L., Hope B.B., *Corrosion inhibitors in concrete – Part I: The principles*, Cement and Concrete Research, Vol. **28**, No. 12, pp. 1775–1781, 1998.
- [14] <https://www.cortecvci.com/Publications/Brochures/MCIBrochure/MCI.pdf>  
[pristup 19.09.2017.](#)
- [15] Ann K.Y., Jung H.S., Kim H.S., Kim S.S., Moon H.Y., *Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete*, Cement and Concrete Research 36 (2006.) 530 – 535.
- [16] K. Tuutti, *Corrosion of Steel in Concrete*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm (1982.).
- [17] Trépanier S.M, Hope B.B., Hansson C.M., *Corrosion inhibitors in concrete Part III. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar*, Cement and Concrete Research 31 (2001.) 713-718.
- [18] Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., *A study on corrosion inhibitors for concrete application*, Cement and Concrete Research 30 (2000.) 635-642.

## Životopis

Ivana Šoić [REDACTED] Završila je Osnovnu školu Stenjevec, a zatim iz ljubavi prema životinjama upisuje Srednju veterinarsku školu koju završava sa izvrsnim uspjehom. Upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer Primjenjena kemija, te 2015. godine postaje prvostupnica primjenjene kemije pod mentorstvom prof.dr.sc. Sanje Martinez s radom po imenu *Razvoj funkcionalnog vodorazrjedivog premaza za zaštitu od korozije primjenom novih vrsta disperzanata i emulzija voska*. Po završetku prediplomskog, upisuje diplomski studij Primjenjene kemije, modul Kemija okoliša. Na skupu mladih kemičara, SMLKI 2016. izlaže rad pod naslovom *Razvoj metode za ocjenu djelotvornosti korozijskog inhibitora za primjenu u naftovodu* izrađen u suradnji sa tvrtkom Cortec Corporation. Ljetni staž odraduje pod pokroviteljstvom gospodina Borisa Mikšića i tvrtke Cortec Corporation, te u suradnji s njima nastavlja izradu diplomskog rada.