

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Milost, E., 2016. Vpliv cementnih dodatkov na korozijske procese jekla v zelenih betonih. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentorica Bokan-Bosiljkov, V.): 83 str.

Datum arhiviranja: 23-09-2016

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Milost, E., 2016. Vpliv cementnih dodatkov na korozijske procese jekla v zelenih betonih. M.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Bokan-Bosiljkov, V.): 83 pp.

Archiving Date: 23-09-2016

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo

Jamova 2, p.p. 3422
1115 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si



**MAGISTRSKI ŠTUDIJ
GRADBENIŠTVA
KONSTRUKCIJSKA SMER**

Kandidat:

EGON MILOST, univ. dipl. inž. grad.

**VPLIV CEMENTNIH DODATKOV NA KOROZIJSKE
PROCESE JEKLA V ZELENIH BETONIH**

Magistrsko delo štev.: 280

**EFFECT OF CEMENTITIOUS ADDITIVES ON
CORROSION PROCESSES OF STEEL IN GREEN
CONCRETES**

Master of Science Thesis No.: 280

Mentorica:

prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov

Predsednik komisije:

prof. dr. Goran Turk

Člani komisije:

prof. dr. Zvonko Jagličić
izr. prof. dr. Andraž Legat
dr. Tadeja Kosec, znan. sod.

Ljubljana, 20. september 2016

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

IZJAVE

Spodaj podpisani študent **Egon Milost**, vpisna številka **26108482**, avtor pisnega zaključnega dela z naslovom: »**Vpliv cementnih dodatkov na korozijske procese jekla v zelenih betonih**«.

IZJAVLJAM

1. Obkrožite eno od variant a) ali b)
 - a) da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;
 - b) da je pisno zaključno delo študija rezultat lastnega dela več kandidatov in izpolnjuje pogoje, ki jih Statut UL določa za skupna zaključna dela študija ter je v zahtevanem deležu rezultat mojega samostojnega dela;
2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;
3. da sem pridobil/-a vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označil/-a;
4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnal/-a v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobil/-a soglasje etične komisije;
5. soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podrobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podrobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;
6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;
7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija.

V: Ljubljani

Datum: 12. 9. 2016

Podpis študenta:

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 624.01:691.54(043)
Avtor: Egon Milost
Mentor: prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov
Naslov: Vpliv cementnih dodatkov na korozijske procese jekla v zelenih betonih
Tip dokumenta: magistrsko delo
Obseg in oprema: 83 str., 20 pregl., 42 sl., 6 en.
Ključne besede: cementni dodatki, korozija jekla, nadomestni cementni materiali, zeleni beton, malta, elektrokemijske tehnike, elektrokemijska impedančna spektroskopija

Izvleček

V magistrskem delu je obravnavano področje uporabe cementnih dodatkov v zelenih betonih in njihov vpliv na lastnosti strjene cementne matrice in na korozijo vgrajenega jekla. Cementi s tako modificirano sestavo dosegajo večji ekonomski učinek zaradi boljšega izkoristka surovin in energije, potrebne za njegovo izdelavo. V okviru preiskav smo v laboratoriju posušili in mehansko obdelali osnovne materiale za pripravo cementov, ki smo jih nato sestavili v želenem razmerju in zmleli v šest različnih cementov. Cementom smo določili specifično površino, gostoto, kemično sestavo in vsebnost kloridov ter iz njih pripravili maltne vzorce za preiskave. Po končani osemindvajsetdnevni negi smo na vzorcih določili upogibne in tlačne trdnosti ter statični modul elastičnosti. V nadaljevanju smo vzorce izpostavljali pospešeni koroziji s kloridi in na njih opravljali elektrokemijske meritve po treh različnih metodah za spremljanje in detektiranje sprememb v korozijskem stanju jekla v betonu. S potenciostatsko metodo smo pri povečanem potencialu spremljali gostote tokov po spremenjeni standardni metodi. Z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo pa smo v 22 tedenskem obdobju spremljali korozijsko aktivnost pri vzorcih potopljenih v raztopino kloridnih ionov oz. pri vzorcih, ki smo jih ciklično močili in sušili. Določili smo tudi kapilarno vpojnost in poroznost vzorcev z živosrebrno porozimetrijo. Vse vzorce smo po končanih preiskavah porušili in opravili vizualni pregled površine armature. Ciklično močenim in sušenim vzorcem preiskovanim z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo smo po koncu izpostavljanja določili še vsebnost kislinotopnih in vodotopnih kloridov v krovnem sloju malte. Na koncu smo na osnovi vizualnih pregledov in rezultatov elektrokemijskih meritev ocenili primernost in ovrednotili zanesljivost uporabljenih metod za spremljanje in detektiranje sprememb v korozijskem stanju jekla v betonu.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 624.01:691.54(043)
Author: Egon Milost, univ. dipl. inž. grad.
Supervisor: prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov
Title: Effect of cementitious additives on corrosion processes of steel in green concretes
Document type: M. Sc. Thesis
Scope and tools: 83 p., 20 tab., 42 fig., 6 eq.
Keywords: cementitious additives, SCM, corrosion of steel, green concrete, mortar, electrochemical techniques, electrochemical impedance spectroscopy

Abstract

In this thesis the field of supplementary cementitious materials (SCM) for so-called green concretes, and their influence on the properties of the hardened cement matrix and the corrosion of embedded steel, is discussed. Cements with such a modified composition achieve a greater economic effect due to better utilization of the raw materials and energy needed for their manufacture. During the performed investigations, the basic materials for the production of cement were first dried and mechanically treated. They were then mixed together in the selected proportions and ground into six different cements. After the specific surface area, density, chemical composition, and chlorides content in the cements had been determined, mortar samples for testing were prepared. After a curing period of twenty-eight days the flexural strength, compressive strength, and static modulus of elasticity of the test specimens were determined. They were then exposed to accelerated chloride induced corrosion, and electrochemical measurements were performed by means of three different methods for monitoring and detecting changes in the state of corrosion of steel in concrete. With potentiostatic method the corrosion current densities at increased potential were followed according to adopted standard method. With electrochemical impedance spectroscopy the corrosion activity in 22-week period on samples immersed into chloride solution and on samples that were cyclically exposed to wet and dry conditions was measured. The resistance to capillary absorption and the porosity of the samples were determined. After completion of the investigations, the samples were longitudinally split into two pieces, and a visual inspection of the reinforcement surface was carried out. The acid-soluble and water-soluble chloride contents were determined for the specimens investigated according to the third method. Finally, the suitability and reliability of the methods used for monitoring and detecting changes in the state of corrosion of steel in concrete, based on visual inspection and the results of electrochemical measurements, were assessed.

ZAHVALA

Za pomoč in podporo pri nastajanju magistrskega dela se iskreno zahvaljujem mentorici prof. dr. Violeti Bokan-Bosiljkov. Zares iskrena in lepa hvala tudi dr. Tadeji Kosec za izkazano zaupanje ob vključitvi v raziskovalno delo Laboratorija za kovine, korozijo in protikorozijsko zaščito na ZAG Ljubljana. Njena pomoč in nasveti pri prvih korakih na področju elektrokemijskih metod in raziskav korozije jekla ter pri nastajanju in zaključevanju tega dela so bili neprecenljivi.

Hvala vsem sodelavcem in sodelavkam iz Laboratorija za kovine, korozijo in protikorozijsko zaščito, Laboratorija za cemente, malte in keramiko ter Laboratorija za betone, kamen in reciklirane materiale na ZAG Ljubljana za vso nesebično pomoč pri preiskavah, nasvete ter ustrežljivost.

Iskrena zahvala tudi doc. dr. Mihi Čekadi, ki mi je omogočil delo na raziskovalni opremi IJS in »ostrejši« pogled v mikroskopski svet korozije.

Še posebej in iz vsega srca pa gre zahvala mojim najbližjim, Tanji in Karolini za vse potrpežljivo in razumevajoče odrekanje skupnim družinskim trenutkom v času nastajanja dela. Upam in želim si, da bomo lahko ta čas čim prej nadoknadili.

KAZALO VSEBINE

STRAN ZA POPRAVKE	I
IZJAVE	II
BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	III
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	IV
ZAHVALA	V
KAZALO VSEBINE	VI
KAZALO PREGLEDNIC	IX
KAZALO SLIK	X
LIST OF TABLES	XII
LIST OF FIGURES	XIII
KRATICE IN OZNAKE	XV
1 UVOD	1
1.1 Predstavitev problema	1
1.2 Namen in hipoteze magistrskega dela	2
1.3 Zasnova dela	2
2 PREGLED LITERATURE	4
3 TEORETIČNI DEL	7
3.1 Cementi in cementna pasta	7
3.1.1 Portlandski cement in hidrationske reakcije	7
3.1.2 Poroznost in proces transporta	9
3.1.2.1 Vodocementno (v/c) razmerje	9
3.1.2.2 Poroznost, prepustnost in pronicanje skozi hidratizirano cementno pasto	11
3.1.3 Mešani cementi	12
3.1.3.1 Pucolanski materiali	12
3.1.3.1.1 Naravni pucolani	13
3.1.3.1.2 Elektrofilitrski pepel	13
3.1.3.1.3 Mikrosilika	14
3.1.3.2 Mleta granulirana plavžna žindra	14
3.1.3.3 Mleti apnenec	14
3.1.3.4 Lastnosti mešanih cementov	15
3.2 Splošno o koroziji	16
3.3 Korozija jekla v betonu	19
3.3.1 Inicijacija in propagacija korozije	19
3.3.1.1 Faza inicijacije korozije	20
3.3.1.2 Faza propagacije korozije	20
3.3.2 Hitrost korozije	21

3.3.3	Karbonatizacija	22
3.3.4	Kontaminacija s kloridi	23
4	EKSPERIMENTALNI DEL	26
4.1	Priprava vzorcev	26
4.1.1	Malte	26
4.1.1.1	Cementi	26
4.1.1.1.1	Sestava cementov	26
4.1.1.1.2	Mletje cementov	27
4.1.1.1.3	Analiza cementov	27
4.1.1.2	Sestava malte in mešanje	28
4.1.1.3	Konsistenca sveže malte (SIST EN 1015-3:2001)	29
4.1.2	Jeklo v vzorcih (delovna elektroda)	30
4.1.3	Dimenzije in opis	30
4.1.3.1	Vzorci za spremljanje in merjenje vplivnih faktorjev korozije	30
4.1.3.2	Valjasti vzorci z armaturo	30
4.1.3.3	Prizmice z armaturo	31
4.1.3.4	Referenčni vzorci	32
4.1.4	Nega vzorcev	32
4.2	Raztopine	32
4.2.1	Raztopina za izpostavljanje valjastih vzorcev z armaturo	32
4.2.2	Raztopina za izpostavljanje prizmic z armaturo	32
4.3	Spremljanje in merjenje vplivnih faktorjev in korozijskih procesov	33
4.3.1	Določanje fizikalnih lastnosti strjene malte	33
4.3.1.1	Upogibna in tlačna trdnost	33
4.3.1.2	Statični modul elastičnosti	33
4.3.1.3	Vpijanje vode s kapilarnim srkom	33
4.3.1.4	Živosrebrna porozimetrija	33
4.3.2	Določanje vsebnosti kloridov	34
4.3.3	Elektrokemijske merilne tehnike za spremljanje in merjenje korozijskih procesov	35
4.3.3.1	Potenciostatska elektrokemijska meritev po SIST EN 480-14:2007 (adaptirana)	35
4.3.3.2	Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)	37
4.3.4	Pregled korodiranosti površine	39
4.4	Uporabljene metode za določitev odpornosti proti nastanku korozije s pomočjo elektrokemijskih tehnik	40
4.4.1	Metoda I	40
4.4.2	Metoda II	41
4.4.3	Metoda III	41
5	REZULTATI LABORATORIJSKIH PREISKAV IN DISKUSIJA	43
5.1	Fizikalne lastnosti strjene malte	43
5.1.1	Upogibna in tlačna trdnost	43

5.1.1.1	Rezultati preiskav	43
5.1.1.2	Diskusija	44
5.1.2	Statični modul elastičnosti	44
5.1.2.1	Rezultati preiskav	44
5.1.2.2	Diskusija	45
5.1.3	Vpijanje vode s kapilarnim srkom	46
5.1.3.1	Rezultati preiskav	46
5.1.3.2	Diskusija	47
5.1.4	Živosrebrna porozimetrija	48
5.1.4.1	Rezultati preiskav z diskusijo	48
5.2	Vsebnost kloridov	51
5.3	Določitev odpornosti proti nastanku korozije s pomočjo elektrokemijskih tehnik	52
5.3.1	Metoda I	52
5.3.1.1	Rezultati za vzorec CEM I	53
5.3.1.2	Rezultati za vzorec CEM-test	53
5.3.1.3	Rezultati za vzorec CEM II/B-M (P-S)	54
5.3.1.4	Rezultati za vzorec CEM III/A	54
5.3.1.5	Rezultati za vzorec CEM IV/A (W-P)	55
5.3.1.6	Rezultati za vzorec CEM V/A (S-V-P)	56
5.3.1.7	Diskusija	56
5.3.2	Metoda II	56
5.3.2.1	Rezultati meritev	57
5.3.2.2	Rezultati vizualnega pregleda	60
5.3.2.3	Diskusija	61
5.3.3	Metoda III	61
5.3.3.1	Rezultati meritev	62
5.3.3.2	Rezultati vizualnega pregleda	66
5.3.3.3	Diskusija	70
6	ZAKLJUČKI	72
7	SUMMARY	75
VIRI	79

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Glavne komponente portlandskega cementa in tipična vsebnost v odstotkih mase [4].	7
Preglednica 2: Potreben čas nege, da dosežemo stopnjo hidratacije, ki zagotavlja desegmentacijo mikropor v portlandski cementni pasti [4].	12
Preglednica 3: Sestava uporabljenih cementov v masnih odstotkih.	26
Preglednica 4: Čas mletja in specifična masa ter površina cementov določeni po SIST EN 196-6:2010 [35].	27
Preglednica 5: Kemična sestava cementov.	28
Preglednica 6: Vsebnosti kislinotopnih in vodotopnih kloridov v cementih.	28
Preglednica 7: Konsistenca svežih malt določena z razlezom.	29
Preglednica 8: Rezultati kemijske analize ogljičnega jekla za armaturo - delovne elektrode in dopustne vrednosti za talino po SIST EN 10277-2:2008 [39].	30
Preglednica 9: Upogibne in tlačne trdnosti malt.	43
Preglednica 10: Statični moduli elastičnosti malt.	45
Preglednica 11: Koeficient kapilarnega srka za malte po 24 urah.	47
Preglednica 12: Poroznosti prizmic $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, določene z živosrebrno porozimetrijo.	48
Preglednica 13: Poroznosti prizmic $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$, določene z živosrebrno porozimetrijo.	49
Preglednica 14: Vsebnosti kloridov v maltah po izpostavljanju pospešeni koroziji po metodi III.	51
Preglednica 15: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo I.	52
Preglednica 16: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo II.	57
Preglednica 17: : Vrednosti absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi II.	59
Preglednica 18: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo III.	62
Preglednica 19: Vrednosti polarizacijskih upornosti R_p za različne vrste cementov, določene iz absolutnih impedanc izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi III.	65
Preglednica 20: Vrednosti hitrosti korozije v_{corr} za različne vrste cementov, izračunane iz vrednosti j_{corr} za metodo III.	66

KAZALO SLIK

Slika 3.1: Feldman-Sereda model C-S-H gela [4].	8
Slika 3.2: Razpon dimenzij delcev in por v hidratizirani cementni pasti [5].	9
Slika 3.3: Shematski prikaz prostorninskih deležev v cementni pasti pred in med hidratacijo [4].	10
Slika 3.4: Vpliv v/c razmerja (a) in nege (b) na porazdelitev velikosti por v hidratiziranih cementnih pastah [5].	11
Slika 3.5: Vpliv kapilarne poroznosti na trdnost in prepustnost cementne paste (a). Kapilarna poroznost izvira iz kombinaciji v/c razmerja in stopnje hidratacije (b) [5].	12
Slika 3.6: Mikrostruktura hidratacije portlandskega cementa (a) in cementov z dodatkom elektrofiltrskega pepela (b) in granulirane plavžne žindre (c) [4].	16
Slika 3.7: Shematski prikaz intervalov hitrosti korozije jekla v različnih betonih in pogojih izpostavljenosti [4].	22
Slika 3.8: Shematski prikaz hitrosti karbonatizacije betona v odvisnosti od relativne vlažnosti okolice pri uravnoteženih pogojih [4].	23
Slika 3.9: Jamičasta korozija armature v betonu zaradi kontaminacije s kloridi.	23
Slika 4.1: Grafična primerjava konsistence malt določene z razlezom.	29
Slika 4.2: Valjasti vzorec $\Phi=46$ mm, $h=130$ mm z armaturo.	30
Slika 4.3: Prizmica $30 \times 30 \times 100$ mm ³ z armaturo in oblepljene s pleksi steklom.	31
Slika 4.4: Vzorci izpostavljeni pospešeni koroziji z vodno raztopino NaCl (levo - potopljen v 0,1 M raztopini; desno – s prazno posodico iz pleksi stekla).	33
Slika 4.5: Razcepljena prizmica za določanje vsebnosti kloridov (krovna plast zgoraj) in oprema za drobljenje.	35
Slika 4.6: Shema korozijske celice – potenciostatska metoda.	36
Slika 4.7: Primer diagrama gostote korozijskega toka za korozijsko aktiven vzorec.	36
Slika 4.8: Osnovno nadomestno vezje za enostaven korozijski sistem.	37
Slika 4.9: Impedančni spekter enostavnega korozijskega sistema predstavljen kot a) Nyquistov in b) Bodejev diagram.	38
Slika 4.10: Metoda I - korozijska celica in merilni set.	40
Slika 4.11: Metoda II - korozijska celica in merilni set.	41
Slika 4.12: Metoda III - korozijska celica in merilni set.	41
Slika 5.1: Grafična primerjava upogibnih in tlačnih trdnosti malt.	43
Slika 5.2: Grafična primerjava statičnih modulov elastičnosti.	45
Slika 5.3: Grafična primerjava kapilarnih vpojnosti malt.	46
Slika 5.4: Grafična primerjava koeficientov kapilarnega srka malt po 24 urah.	47

Slika 5.5: Porazdelitve velikosti por (glede na vtisnjen volumen) v maltah, določene z živosrebrno porozimetrijo.	49
Slika 5.6: Porazdelitve velikosti por (delež por) v maltah, določene z živosrebrno porozimetrijo.	50
Slika 5.7: Grafična primerjava vsebnosti kloridov v maltah.	52
Slika 5.8: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM I.	53
Slika 5.9: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM-test.	53
Slika 5.10: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM II/B-M (P-S).	54
Slika 5.11: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM III/A.	55
Slika 5.12: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM IV/A (W-P).	55
Slika 5.13: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM V/A (S-V- P).	56
Slika 5.14: Impedančni odzivi jekla v malti CEM I v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov ob začetku izpostavljanja, ter po 2., 5., 9., 15. in 22. tednu izpostavljenosti po metodi II.	57
Slika 5.15: Graf absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi II.	58
Slika 5.16: Slika armature po izpostavljanju po metodi II - zgornji (izolirani), izpostavljeni in spodnji (izolirani) del.	60
Slika 5.17: Impedančni odzivi jekla v malti CEM I v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov ob začetku izpostavljanja, ter po 2., 5., 9., 15. in 22. tednu izpostavljenosti po metodi III.	63
Slika 5.18: Graf absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi III.	64
Slika 5.19: Slika armature po izpostavljanju po metodi III – označena manj prepoznavna mesta korozije.	67
Slika 5.20: Korozijsko prizadeta področja izpostavljenega dela armature posneta s stereomikroskopom (razen CEM IV – posneto z metalografskim mikroskopom).	69
Slika 5.21: Napačna vgradnja preje iz ogljikovih vlaken.	69

LIST OF TABLES

Table 1: Main components of portland cement and typical percentages by mass [4].	7
Table 2: Curing times necessary to achieve a degree of hydration capable of segmenting the macro pores in a portland cement paste [4].	12
Table 3: Composition of used cements in percentage by mass.	26
Table 4: Grinding time, density and specific surface area of the cements according to SIST EN 196-6:2010 [35].	27
Table 5: Chemical composition of cements.	28
Table 6: Acid soluble and water soluble chloride contents in cements.	28
Table 7: Determination of fresh mortar consistency by flow table.	29
Table 8: Results of chemical analysis of carbon steel for reinforcement – working electrode and limit values for melt according to SIST EN 10277-2:2008 [39].	30
Table 9: Flexural and compressive strengths for the mortars.	43
Table 10: Static modulus of elasticity for the mortars.	45
Table 11: Water absorption coefficient for the mortars after 24 hours.	47
Table 12: Porosity of specimens $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ determined by MIP.	48
Table 13: Porosity of specimens $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$ determined by MIP.	49
Table 14: Chloride content in the mortars after the accelerated corrosion exposure according to method III.	51
Table 15: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method I.	52
Table 16: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method II.	57
Table 17: Total impedance values for the different types of cements, measured at lowest frequency for method II.	59
Table 18: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method III.	62
Table 19: Polarisation resistivity values R_p for the different types of cements, determined from the total impedances measured at lowest frequency for method III.	65
Table 20: Corrosion velocity values v_{corr} for the different types of cements, calculated from the j_{corr} values for method III.	66

LIST OF FIGURES

Figure 3.1: Feldman-Sereda model for C-S-H [4].	8
Figure 3.2: Dimensional range of solids and pores in hydrated cement paste [5].	9
Figure 3.3: Schematic representation of the volumetric proportions in cement paste before and during hydration [4].	10
Figure 3.4: Influence of the water/cement ratio (a) and curing (b) on the distribution of pore size in hydrated cement paste [5].	11
Figure 3.5: Influence of capillary porosity on strength and permeability of cement paste (a). Capillary porosity derives from a combination of water/cement ratio and degree of hydration (b) [5].	12
Figure 3.6: Microstructure of hydration of Portland cement (a), and cements with addition of fly ash (b) and blast furnace slag (c) [4].	16
Figure 3.7: Schematic representation of steel corrosion rate in different concretes and exposure conditions [4].	22
Figure 3.8: Schematic representation of the rate of carbonation of concrete as a function of the relative humidity of the environment, under equilibrium conditions [4].	23
Figure 3.9: Pitting corrosion of reinforcement in concrete due to chloride contamination.	23
Figure 4.1: Graphical comparison of fresh mortars consistency determined by flow table.	29
Figure 4.2: Cylindrical specimen $\Phi=46$ mm, $h=130$ mm with reinforcement.	30
Figure 4.3: Specimen $30 \times 30 \times 100$ mm ³ with reinforcement and glued around with plexiglass.	31
Figure 4.4: Specimens exposed to accelerated corrosion with NaCl water solution (left - immersed in 0,1 M solution; right – with empty plexiglass vessel).	33
Figure 4.5: Split specimen for chloride content determination (surface layer above) and crushing equipment.	35
Figure 4.6: Scheme of the corrosion cell – potentiostatic method.	36
Figure 4.7: Example of current density diagram for corrosion active sample.	36
Figure 4.8: Basic equivalent circuit for simple corrosion system.	37
Figure 4.9: Impedance spectra for simple corrosion system presented as a) Nyquist plot and b) Bode plot.	38
Figure 4.10: Method I – corrosion cell and measuring setup.	40
Figure 4.11: Method II – corrosion cell and measuring setup.	41
Figure 4.12: Method III – corrosion cell and measuring setup.	41
Figure 5.1: Graphical comparison of flexural and compressive strengths for the mortars.	43
Figure 5.2: Graphical comparison of static modulus of elasticity for the mortars.	45
Figure 5.3: Graphical comparison of resistance of capillary absorption for the mortars.	46
Figure 5.4: Graphical comparison of water absorption coefficient for the mortars after 24 hours.	47
Figure 5.5: Pore size distributions (intruded volume) in the mortars, determined by MIP.	49
Figure 5.6: Pore size distributions (pore share) in the mortars determined by MIP.	50

Figure 5.7: Graphical comparison of the chloride contents in the mortars.	52
Figure 5.8: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM I.	53
Figure 5.9: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM-test.	53
Figure 5.10: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM II/B-M (P-S).	54
Figure 5.11: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM III/A.	55
Figure 5.12: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM IV/A (W-P).	55
Figure 5.13: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM V/A (S-V-P).	56
Figure 5.14: Impedance response of the steel in mortar CEM I as Nyquist and Bode plot at the beginning of the exposure and after 2 nd , 5 th , 9 th , 15 th and 22 nd week of exposure for method II.	57
Figure 5.15: Total impedance chart for different types of cement, measured at lowest frequency for method II.	58
Figure 5.16: Pictures of the reinforcements after the exposure for method II – upper (insulated), exposed and lower (insulated) part.	60
Figure 5.17: Impedance response of the steel in mortar CEM I as Nyquist and Bode plot at the beginning of the exposure and after 2 nd , 5 th , 9 th , 15 th and 22 nd week of exposure for method III.	63
Figure 5.18: Total impedance chart for different types of cement, measured at lowest frequency for method III.	64
Figure 5.19: Picture of the reinforcements after the exposure for method III – with less identifiable spots of corrosion marked.	67
Figure 5.20: Corrosion affected areas of the exposed parts of reinforcement under stereomicroscope (except CEM IV – under metallographic microscope).	69
Figure 5.21: Incorrect carbon fibre yarn embedment.	69

KRATICE IN OZNAKE

Nomenklatura v kemiji cementa

Formule kemijskih spojin v cementu pogosto zapišemo v obliki oksidov. Tako zapišemo trikalcijev silikat (alit, Ca_3SiO_5) kot $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Če želimo poenostaviti takšne zapise, potem za posamezne okside uveljavimo naslednje oznake:



Z uporabo takšnih oznak lahko na primer alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) zapišemo z C_3S . Takšne zapise uporabljamo tudi za hidrationske produkte cementa kot je npr. etringit ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), ki ga poenostavljeno zapišemo kot $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$.

Oznake in kratice

C-S-H	Kalcijevi silikati hidrati v hidratizirani cementni pasti
HCP	Hidratizirana cementna pasta
EFP	Elektrofiltrski pepel
IJS	Institut Jožef Stefan
MIP	Živosrebna porozimetrija (angl. Mercury Intrusion Porosimetry)

1 UVOD

1.1 Predstavitev problema

Cement je ena izmed treh osnovnih sestavin betona, ki je drugi najbolj uporabljan material na našem planetu, takoj za vodo. Proizvodnja cementa je energetsko potraten proces, pri katerem večino porabljene energije, t.j. 4–5 GJ/t, predstavlja toplotna, ki jo v proces vnašamo z gorivi. Glavna izhoda iz termičnega dela procesa sta klinker kot surovina za proizvodnjo cementa in CO₂ kot stranski produkt, ki po podatkih IPCCⁱ in IEAⁱⁱ predstavlja kar 5–7 % v celotni svetovni emisiji [1]. Zaradi slednjega dejstva in vse večje osveščenosti ljudi glede varovanja okolja v zadnjih letih se klinker v cementu skoraj praviloma in v vse večjem deležu zamenjuje z nadomestnimi cementnimi materiali (SCM)ⁱⁱⁱ. Ti so lahko naravnega izvora kot na primer naravni pucolani, ali pa predstavljajo stranski produkt industrijskih procesov kot na primer filtrski pepeli, plavžne žindre in mikrosilika.

Nadomeščanje klinkerja v cementih s SCM, ali dodajanje SCM v betonske mešanice ima pomemben vpliv na proces hidratacije veziva in posledično na lastnosti strjene cementne matrice, ki določajo njeno obstojnost. Izkušnje iz zadnjih nekaj deset let dokazujejo, da armiranobetonski objekti niso imuni na vplive iz okolja [2], temveč so podvrženi različnim procesom propadanja, med katerimi je korozija armature v betonu najpogostejši vzrok za skrajšano življenjsko dobo in nujne sanacijske posege [3]. V nekaterih razvitih državah sredstva namenjena za obnovo infrastrukture že presegajo tista, namenjena za gradnjo [4].

Glavna vzroka za korozijo armature v betonu sta karbonatizacija in prodor agresivnih ionov [2], na katera močno vplivajo tudi posamezni parametri okolja, kot so vlaga, temperatura in omočenost. SCM imajo bistven vpliv na fizikalne in kemijske lastnosti cementne matrice, zato se narava in intenziteta korozijskih procesov z uporabo različnih vrst cementov zelo spreminjata [4], [5]. Natančno in zanesljivo poznavanje vplivov posameznih SCM na hidratacijo ter posledično lastnosti cementne matrice in mehanizmov transporta ter vezanja snovi v njej je zelo pomembno, saj lahko le ob upoštevanju vrste tehničnih in tehnoloških kriterijev projektiramo betone, ki bodo zagotavljali predvideno življenjsko dobo objekta. Prav obnašanje betonov s SCM na dolgi rok je velika neznanka, saj je izjemno težko simulirati in predvideti vse ključne vplive okolja v obdobju uporabe objekta, od katerih je odvisna narava in intenziteta korozijskih procesov. Pri preiskavah vplivov novih cementov na korozijo armature lahko naletimo tudi na težave pri izbiri primerne metode za spremljanje in ovrednotenje korozijskih procesov, saj se lahko pri degradaciji pojavijo drugačne oblike in intenzitete

ⁱ IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)

ⁱⁱ IEA (International Energy Agency)

ⁱⁱⁱ Nadomestni cementni materiali (ang. Supplementary Cementitious Materials – SCM)

procesov od pričakovanih, te pa zahtevajo tudi uporabo drugačnih metod merjenja. Ker so načrtovane življenjske dobe novih kompleksnih betonskih objektov lahko tudi več sto let [6], sta ocena trajnosti betonov s SCM in njihov vpliv na korozijo izjemno pomembna in zahtevna.

1.2 Namen in hipoteze magistrskega dela

Osnovni namen magistrske naloge je na osnovi rezultatov ovrednotiti zanesljivost in omejitve metod za spremljanje in zaznavanje sprememb korozijskega stanja jekla v betonu ter podrobneje raziskati vpliv cementnih dodatkov, to je SCM na korozijo jekla v betonu.

Glavna hipoteza je, da SCM preko lastnosti betona različno vplivajo na korozijo jekla v betonu v odvisnosti od velikosti in razporeditve por ter sposobnosti vezanja prostih kloridov. Nagnjenost jekla h koroziji je posredno odvisna od vrste cementa oz. dodatka, v/c razmerja, nege in starosti betona pred prvo izpostavitvijo, korozijskega medija in pogojev okolja.

Druga hipoteza je, da lahko z izbiro primerne elektrokemijske metode in načina izpostavljanja uspešno zaznamo korozijske procese jekla v betonu in različne vplive SCM na te procese.

1.3 Zasnova dela

Magistrsko delo je sestavljeno iz šestih glavnih sklopov: uvoda, pregleda literature, teoretičnega dela, eksperimentalnega dela, prikaza rezultatov laboratorijskih preiskav in diskusije ter zaključka.

V uvodu na kratko predstavim razloge za uporabo SCM in problem njihovega vpliva na korozijo jekla v betonu ter predstavimo namen dela s hipotezami. V pregledu literature predstavim dosedanja splošna dognanja na področju vpliva SCM na lastnosti betonov ter se poglobim v dosedanje znanstvene raziskave na področju spremljanja vpliva teh materialov na korozijo jekla. Teoretični del magistrskega dela predstavlja vplive posameznih SCM na hidratacijo in lastnosti betona ter razlaga teoretične osnove korozije v širšem pomenu besede. V eksperimentalnem delu opišem uporabljene materiale za pripravo vzorcev in teoretične osnove uporabljenih tehnik za spremljanje in merjenje korozijske aktivnosti jekla ter vplivnih faktorjev. Nazadnje opišem še obliko in način priprave posameznih vzorcev, režim njihovega izpostavljanja ter tehniko spremljanja in merjenja korozijske aktivnosti pri posameznih metodah.

Osrednji in hkrati najobsežnejši del magistrskega dela predstavlja poglavje s podrobno predstavitvijo rezultatov laboratorijskih preiskav, vplivnih faktorjev, merjenja in spremljanja korozije z elektrokemijskimi metodami, kot tudi analize z metalografskim in stereo mikroskopom po opravljenih meritvah. Poglavje zajema tudi diskusijo, kjer poskušam razložiti dobljene rezultate ter ovrednotiti ustreznost posamezne metode in načina izpostavljanja za spremljanje korozije.

V zaključkih strnem najpomembnejše ugotovitve, do katerih sem prišel na osnovi opravljenih preiskav.

2 PREGLED LITERATURE

Zagotavljanje boljše in trajnejše zaščite armature je, poleg vse večje izpostavljenosti okoljskega vidika, eden glavnih generatorjev znanstvenega dela in vse večjega obsega raziskav na področju uporabe alternativnih oz. iskanja novih komponent za okolju prijaznejše betone, med katerimi so še posebej pomembni SCM. Kljub dejstvu, da se v zadnjem času pojavlja vse večje število raziskav in študij vplivov SCM na korozijo jekla v betonu, pa lahko ugotovimo, da prihaja tudi do nasprotnojuočih si izsledkov oz. ugotovitev [7] [8]. Kontradiktornosti so posledica dejstva, da so se za iste pojme uporabljale različne definicije, da so se raziskave delale pri nerealnih pogojih ter da se je za ugotavljanje lastnosti uporabljalo različne in v nekaterih primerih tudi neustrezne merilne sestave oziroma metode, itd. Poleg tega se lahko na določenem področju oziroma državi uporabljajo SCM, ki so za to področje specifični ter se lahko bistveno razlikujejo po kemijski sestavi in deležu posameznih faz, od tistih, značilnih za neko drugo področje oziroma državo [9].

Z vidika trajnosti betonov nekateri SCM sicer ne zagotavljajo vedno izboljšanja lastnosti, vendar je večina med njimi koristnih. Pri določanju vpliva SCM na trajnost armature v betonu, pa je ta povezana s propadanjem pasivnega sloja na njej, do katerega prihaja predvsem zaradi dveh procesov: karbonatizacije in prodora kloridov [2]. V splošnem velja, da karbonatizacija napreduje hitreje v betonih iz mešanih cementov kot pa v tistih iz čistega portlandskega cementa (CEM I), kar je verjetno posledica nižje vsebnosti portlandita [4]. Za kloride velja, da je njihova penetracija počasnejša v primeru uporabe mešanih cementov kot pa CEM I, kar je posledica finejše mreže por [4] in večje vsebnosti AFmⁱ faze, ki lahko adsorbira oziroma veže kloride [9].

Pucolanske materiale delimo na naravne, kot sta npr. pucolan in tuf, in umetne, kot sta npr. mikrosilika in elektrofiltrski pepel. Pucolanski materiali v cementu reagirajo z apnom, ki nastane ob njegovi hidrataciji, in vodo. Zato vsebuje strjena cementna pasta manj apna in več C-S-H gela v primerjavi s tisto iz CEM I. Tudi sama kemijska sestava gela se precej razlikuje in lahko se pojavijo hidratacijski produkti, ki vežejo kloride [10], [11], [12]. Opazni so tudi bolj fini hidratacijski produkti, ki še dodatno zapolnijo sistem por in je zato matrica manj prepustna [4], kar se lahko kaže v manjši poroznosti [11], manjši prepustnosti za pline (še posebej kisik) [10], zmanjšani vodoprepustnosti [1], [13] in večji odpornosti proti prodoru kloridov [1], [11], [13]. Vse omenjene spremembe se običajno vidno odražajo tudi v rezultatih elektrokemijskih meritev korozijskih procesov in pomenijo večjo odpornost proti nastanku korozije [9], [10], [11], [12], [13]. Na lastnosti cementne matrice imata velik vpliv tudi delež zamenjanega klinkerja in čas nege [1], [14]. Za hitrost karbonatizacije pa sama zgoštev cementne matrice in zmanjšanje prepustnosti nima tako velikega vpliva, kot ga ima vsebnost

ⁱ(Al₂O₃-Fe₂O₃-mono-substituirane faze) družina hidratiziranih kalcijevih aluminatnih faz - splošna formula je [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆]⁻X⁺·xH₂O, kjer X predstavlja izmenljiv medplastni ion.

portlandita. Slednji se v primeru pucolanskih dodatkov veže v C-S-H gel, zato so hitrosti karbonatizacije bistveno večje kot pri čistem portlandskem cementu [9]. Tudi hitrost hidratacije je pri uporabi pucolanskih dodatkov manjša, zato so običajno tlačne trdnosti v prvih tednih nižje kot pri čistem portlandskem cementu, čeprav jih lahko v primeru procentualno nizke zamenjave klinkerja in ob dobri negi tudi presežejo [1], [11], [14], [15]. Izjema so betoni z dodatkom mikrosilike, ki imajo večje hitrosti oblikovanja produktov hidratacije [16] oziroma višje tlačne trdnosti [11] kot tisti iz čistega portlandskega cementa. Rezultati preiskav poroznosti in odpornosti proti nastanku korozije v prisotnosti kloridov za te betone pa so si nasprotujoči. Khazadi in sod. [16] so pri betonih s približno 1,5 % dodatkom mikrosilike zaznali prisotnost velikih por v cementni matrici, ki so najbrž poglavitni vzrok za slabše rezultate korozijske odpornosti v primerjavi z matricami iz čistega portlandskega cementa. Diab in sod. [17] poročajo, da imajo betoni z 10 in 15 % dodatkom mikrosilike boljšo korozijsko odpornost, betoni s 25 % dodatkom pa slabšo. Corral in sod. [11] ugotavljajo, da imajo betoni z 10 % mikrosilike 4-krat višjo električno upornost, zakasniijo začetek korozije vgrajene armature in zmanjšajo njeno hitrost v primerjavi z betoni iz čistega portlandskega cementa.

Za granulirano plavžno žlindro velja, da ima že sama po sebi latentne hidravlične lastnosti in bi se zato lahko uporabljala kot hidravlično vezivo, težava je le v hitrosti hidratacije, ki je prepočasna za praktično uporabo, zato se uporablja v kombinaciji s portlandskim cementom. Slednji ustvari alkalno okolje in tako pospeši hidratacijske procese žindre, ki pa so v splošnem še vedno počasnejši od hidratacije portlandskega cementa [4]. Za doseganje visokih začetnih trdnosti mora biti vsebnost mlete granulirane plavžne žindre relativno majhna (35–50 %), po drugi strani pa so za povečanje finosti strukture por in povišanja gostote cementne paste potrebne vsebnosti višje od 65 % [4]. Podobno kot elektrofiltrski pepel lahko tudi dodatek žindre modificira sestavo C-S-H gela v hidratizirani cementni pasti (HCP) [18], v kateri so poleg glavnih faz (C-S-H in CH) prisotne še sulfoaluminatne faze: AFt^i , AFm in ob večji vsebnosti MgO, tudi hidrotalcitu (angl. hydrotalcite) podobne faze [19], [20]. Te lahko vežejo proste kloride in tako ovirajo njihov prodor [21], [12], kar zmanjša tudi nevarnost iniciacije korozije armature oziroma lokalno porušitev pasivnega sloja, o čemer poroča večina člankov [9], [21], [10], [12]. Vpliv hidrotalcita v betonih z visokim deležem granulirane plavžne žindre je natančneje preučeval Kayali s sod. [22] in ugotovil, da ta lahko veže proste kloride in je zato njihov delež v porni vodi manjši, kar povečuje odpornost proti nastanku korozije. Prav nasprotno pa velja, za karbonatizacijo, kjer z naraščanjem deleža granulirane plavžne žindre v cementu, korozijska odpornost pada. To je posledica nižje vsebnosti portlandita v HCP, ki ima za posledico hitrejše napredovanje karbonatizacije. Andrade in Bujak [9] ugotavljata, da je globina fronte karbonatizacije v vzorcih malte iz cementov s 70 % vsebnostjo granulirane plavžne žindre po enoletni izpostavljenosti

ⁱ(Al_2O_3 - Fe_2O_3 -tri-substituirane faze) hidratizirane aluminatne faze, ob običajnih pogojih zelo podobne sestave kot idealna struktura etringita.

atmosferskim vplivom (Madrid) približno 2 krat večja, pri enoletni izpostavljenosti pogojem v laboratoriju pa kar 10 krat večja kot pri vzorcih malte brez žlindre. Podobno ekstremne razlike sta izmerili tudi pri opazovanju hitrosti napredovanja korozije z metodo linearne polarizacije. Zanimiva je še ugotovitev, da se je poroznost vzorca malte z žlindro med 14-dnevnim procesom pospešene karbonatizacije v komori s 100 % CO₂ povečala za skoraj 10 %, kar naj ne bi bila samo posledica karbonatizacije portlandita, ampak tudi nastanka karbonatov iz C-S-H gela.

Poleg dodatkov s pucolanskimi ali hidravličnimi lastnostmi je apnenec najpogostejša sestavina sodobnih cementov, ki ima številne pozitivne učinke. V betonu igra vlogo polnila, kar omogoča boljše pakiranje delcev v strjeni cementni pasti in posledično gostejšo in manj prepustno hidratizirano matriko. Zamenjava manjšega deleža čistega portlandskega cementa (10-15 %) z apnenčevo moko nima bistvenega vpliva na tlačne trdnosti betona, saj apnenčeva moka pospešuje hidratacijo alita [4] oz. je pospešitev hidratacije posledica dodatnih finih delcev v sistemu, ki služijo kot dodatna nukleacijska zrna [23]. Relativno malo pa je podatkov o tem, kako apnenec vpliva na sestavo hidratiziranega cementa, ki je neposredno povezana z obstojnostjo, oziroma lahko najdemo mnogo nasprotujočih izsledkov raziskav o vplivu apnenca na potek hidratacije cementa. Vuk in Ipavec [23] sta prišla do zaključka, da se pri hidrataciji cementa apnenec vključuje v reakcije nastanka karboaluminatnih faz oz. monokarboaluminata, ki v strukturo lahko vežejo tudi kloridne ione in na ta način bistveno vplivajo na korozijo armature v betonu zaradi vdora kloridov. Batic in sod. [24] pa ugotavljajo, da z dodajanjem večjih količin apnenčeve moke cementnim maltam izpostavljenim kloridom, upade njihova sposobnost zaščite vgrajene armature in se spremenijo lastnosti pasivne plasti na njej.

3 TEORETIČNI DEL

3.1 Cementi in cementna pasta

Zaščita, ki jo beton nudi armaturi, ali bolj splošno, odpornost betona proti različnim oblikam propadanja, je odvisna predvsem od njegove mikrostrukture in sestave. Beton je kompozitni material, sestavljen iz agregata in HCP, t.j. reakcijskega produkta med cementom in zamesno vodo.

3.1.1 Portlandski cement in hidratacijske reakcije

Cemente sestavljajo fini mineralni delci, ki se ob mešanju z vodo spremenijo v cementno pasto, ki veže in se strjuje zaradi hidratacijskih reakcij. Osnova za večino splošno uporabljenih cementov je čisti Portlandski cement ali CEM I. Ta se pridobiva z mletjem cementnega klinkerja, ki nastane kot rezultat žganja surovinske moke, t.j. primerne mešanice mletega laporja in apnenca ter nekaterih dodatkov v manjših količinah. Pred mletjem se klinkerju dodaja še sadra, ki služi kot regulator vezanja aluminatov. Glavni sestavini klinkerja sta trikalcijev in dikalcijev silikat oz. alit in belit. (C_3S in C_2S). Preglednica 1 prikazuje obseg zastopanosti posameznih sestavin v portlandskih cementih. Druge sestavine, kot so na primer natrijevi in kalijeve oksidi, so prisotni v manjših, vendar zelo spremenljivih količinah [4].

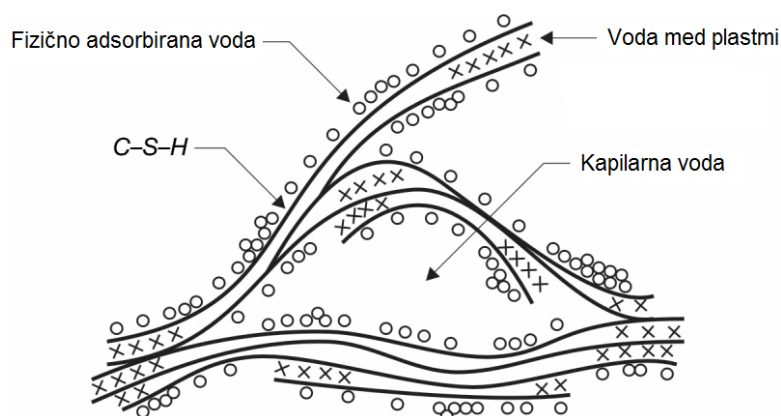
Preglednica 1: Glavne komponente portlandskega cementa in tipična vsebnost v odstotkih mase [4].

Table 1: Main components of portland cement and typical percentages by mass [4].

Spojina - sestavina cementa	Kemijska formula	Oznaka	Masni delež
Trikalcijev silikat	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	45–60 %
Dikalcijev silikat	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	5–30 %
Trikalcijev aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	6–15 %
Tetrakalcijev aluminoforit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	6–8 %
Sadra	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CS	3–5 %

Ob prisotnosti vode oblikujejo sestavine portlandskega cementa koloidne hidratizirane produkte z zelo nizko topnostjo. Prvi reagirajo aluminati in so zato v glavni meri odgovorni za vezanje cementne paste. S hidratacijo C_3S in C_4AF ob prisotnosti sadre nastajajo pretežno hidratizirani kalcijevi sulfoaluminati. Strjevanje cementne paste, t.j. razvoj trdnosti, ki sledi vezanju, je obvladovan s hidratacijo silikatov. Pri hidrataciji C_3S in C_2S nastajajo kalcijevi silikat hidrati, ki tvorijo gel, imenovan tudi C-S-H gel. Sestavljen je iz ekstremno majhnih delcev z ravninsko strukturo, ki so nagnjeni k združevanju v formacije velikosti nekaj mikrometrov z značilnimi medprostori med plastmi zelo majhnih dimenzij ($< 2 \mu m$) in veliko površino ($100\text{--}700 \text{ m}^2/\text{g}$) [4]. Slika 3.1 prikazuje predlagani model takšne strukture.

Zaradi velike površine lahko C-S-H gel znatno prispeva k trdnosti HCP. Njegova kemijska sestava ni točno definirana glede na dejstvo, da je lahko razmerje med oksidi zelo različno, kar je pogojeno s stopnjo hidratacije, v/c razmerjem in temperaturo (npr. C/S razmerje je lahko od 1,5 do 2,0). Kakorkoli že, po končani popolni hidrataciji je njegova najverjetnejša oblika $C_3S_2H_3$, ki se običajno uporablja v stohiometriji [4]. C-S-H predstavlja približno 50–60 % prostornine popolnoma shidratizirane cementne paste.

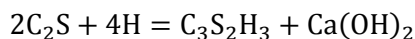
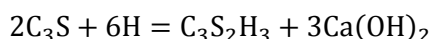


Slika 3.1: Feldman-Sereda model C-S-H gela [4].

Figure 3.1: Feldman-Sereda model for C-S-H [4].

S hidratacijo kalcijevih silikatov pa nastajajo tudi heksagonalni kristali kalcijevega hidroksida ($Ca(OH)_2$) – portlandita, ki so reda velikosti nekaj mikrometrov. Ti zavzemajo 20 do 25 % prostornine trdne snovi in ne prispevajo k trdnosti HCP, vendar pa so tako kot NaOH in KOH zelo pomembni z vidika zaščite armature, saj ustvarjajo alkalni pH porne vode do vrednosti 13,5 [4].

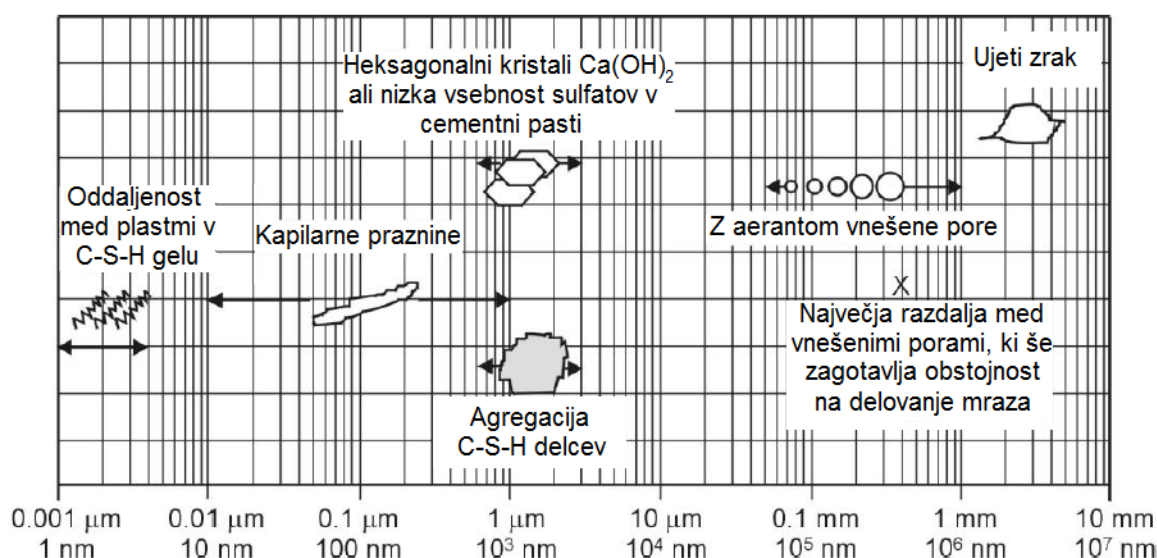
Hidratacijske reakcije trikalcijevih in dikalcijevih silikatov lahko opišemo s sledečima zapisoma:



Kot lahko razberemo so produkti hidratacije enaki, vendar so razmerja drugačna. Razmerje med C-S-H in portlanditom preide od vrednosti 61/39 pri hidrataciji C_3S , na 82/18 pri hidrataciji C_2S , količina vode potrebne za hidratacijo pa iz 23 % na 21%. V principu bi moral biti prispevek C_2S h končni trdnosti HCP višji, saj nastane pri njegovi hidrataciji več C-S-H gela, vendar pa je hitrost njegove hidratacije precej nižja v primerjavi s C_3S in je zato trdnost cementne paste po 28 dnevni mokri negi v glavnem posledica hidratacije C_3S . Zato velja, da večja kot je količina C_3S v portlandskem cementu, višja je hitrost hidratacije in prirastek trdnosti njegove cementne paste. Z večanjem finosti cementnih delcev lahko narašča tudi hitrost hidratacije. Ker pa so reakcije, ki pripeljejo do hidratacije cementa, eksotermne, z naraščanjem hitrosti hidratacije narašča tudi hitrost sproščanja toplote.

3.1.2 Poroznost in proces transporta

HCP vsebuje medsebojno povezane pore različnih dimenzij (Slika 3.2). Klasifikacija poroznosti betona je precej zapletena zadeva, zato bomo pore za potrebe nadaljnjega dela v grobem razdelili na zračne mehurčke, kapilarne pore in gelske pore. Razdalje med sloji znotraj C-S-H gela (gelske pore) so reda velikosti od nekaj desetink nanometra do več nanometrov. Te pore v bistvu ne vplivajo na trajnost betona in njegovo zaščito armature, ker so premajhne, da bi omogočale transport agresivnih snovi. Kapilarne pore so povezane pore znotraj strjene cementne paste, ki jih niso zapolnili trdni hidratacijski produkti. So dimenzij od 10 do 50 nanometrov, če je cementna pasta dobro hidratizirana in z nizkim v/c razmerjem. Lahko pa dosežejo 3–5 μm , če je beton izdelan z visokim v/c razmerjem ali ni dobro hidratiziran. Večje pore, dimenzij do nekaj milimetrov, so posledica zraka, ki se je ujel med mešanjem in se ni odstranil z vibriranjem svežega betona. Zračni mehurčki – okrogle pore velikosti približno 0,05–0,2 milimetra so lahko vneseni v cementno pasto tudi namerno z dodatki za aeriranje, da bi se dosegla odpornost betona proti zmrzovanju in tajanju. Ker tako kapilarne pore kot tudi ujeti zračni mehurčki določajo odpornost betona proti penetraciji agresivnih snovi, so pomembni za njegovo trajnost in zaščito armature [4]. Glavne dejavnike, ki vplivajo na kapilarno poroznost, to so v/c razmerje, nega in vrsta veziva, bomo na kratko analizirali v sledečih podpoglavjih, količino ujetega zraka v betonu pa lahko zmanjšamo z zagotavljanjem primerne vgradljivosti svežega betona in ustreznim goščevanjem le-tega.



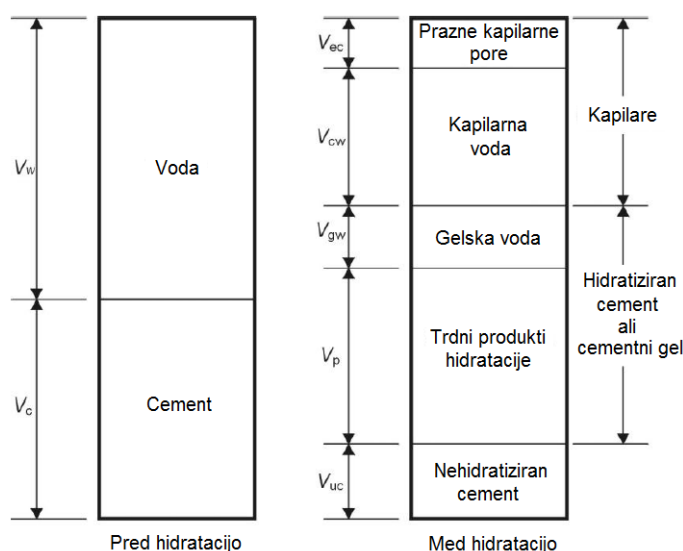
Slika 3.2: Razpon dimenzij delcev in por v hidratizirani cementni pasti [5].

Figure 3.2: Dimensional range of solids and pores in hydrated cement paste [5].

3.1.2.1 Vodocementno (v/c) razmerje

Vodocementno razmerje, t.j. razmerje med maso zamesne vode in maso cementa, in nega imata glavni vpliv na kapilarno poroznost, ki jo lahko opišemo z obravnavanjem sprememb tekom časa. Slika 3.3

[4] prikazuje prostorninske deleže v cementni pasti pred in med hidratacijo. Prostornina mešanice se med hidratacijo cementne paste praktično ne spremeni, tako da je začetna prostornina, ki je vsota prostornin zamesne vode (V_w) in cementa (V_c), enaka celotni prostornini strjujočih se produktov med hidratacijo. Slednjega predstavlja vsota prostornin cementa, ki še ni reagiral (V_{uc}), hidratiziranega cementa ($V_p + V_{gw}$) in kapilarnih por napolnjenih z vodo (V_{cw}) ali zrakom (V_{ec}). Privzamemo lahko, da je v grobem prostornina produktov hidratacije dvakrat večja od prostornine cementa, saj ti produkti med hidratacijo zapolnijo prostor, ki ga je predhodno zasedal cement, ki je sedaj hidratiziral, in del okoliškega prostora, ki ga je zavzemala voda [4]. Torej, če se cementna pasta ohranja vlažna (neguje), se hidratacija nadaljuje in prostornina por se manjša ter doseže najnižjo vrednost, ko je hidratacija cementa končana. Slika 3.4 [5] prikazuje primer vpliva v/c razmerja in nege na porazdelitev velikosti por, ki je bila določena z živosrebrno porozimetrijo. Če v/c razmerje pada ali čas nege narašča, se poroznost zmanjša, v glavnem zaradi zmanjšanja števila por večjih dimenzij, ki so se zapolnile ali so se povezale samo s C-S-H gelskimi porami.



Slika 3.3: Shematski prikaz prostorninskih deležev v cementni pasti pred in med hidratacijo [4].

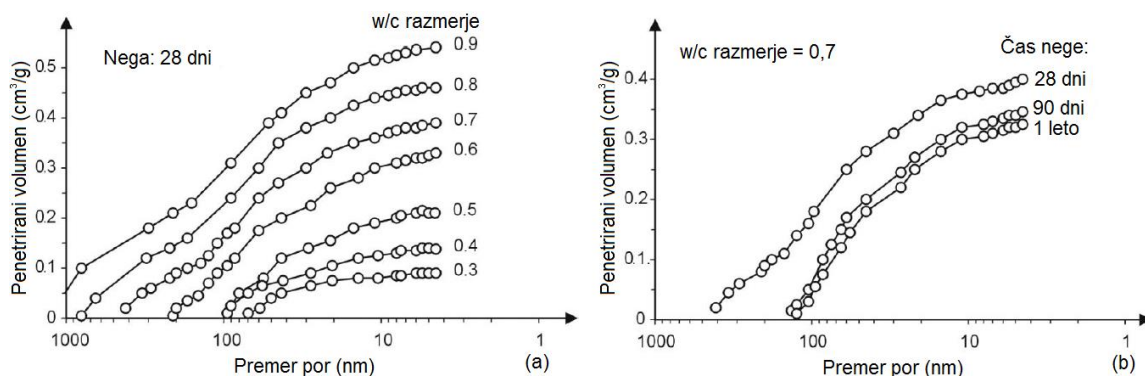
Figure 3.3: Schematic representation of the volumetric proportions in cement paste before and during hydration [4].

Za zaključek lahko rečemo, da se prostornina kapilarnih por ($V_{cp} = V_{cw} + V_{ec}$) v cementni pasti viša s količino vode uporabljene za pripravo paste oz. z naraščanjem vodocementnega razmerja (v/c) in pada s stopnjo hidratacije (h), t.j. deležem hidratiziranega cementa. Njun vpliv na prostornino kapilarnih por (V_{cp} v litrih na kg cementa) lahko opišemo s formulo, ki jo predlaga Powers [25]:

$$V_{cp} = (v/c - 0,36h)$$

Tudi s stališča betona ostajata v/c razmerje in stopnja hidratacije glavna dejavnika, ki določata kapilarno poroznost, pri čemer je treba poudariti, da je beton bolj kompleksen material zaradi

vsebnosti agregata in prisotnosti stičnega območja. Stično območje je plast (običajno debeline več desetink mikrometra) hidratizirane cementne paste v stiku z agregatom. Ta je še posebej v primeru grobih zrn značilno heterogena in ima višjo poroznost v primerjavi s HCP v notranjosti matrice [4].



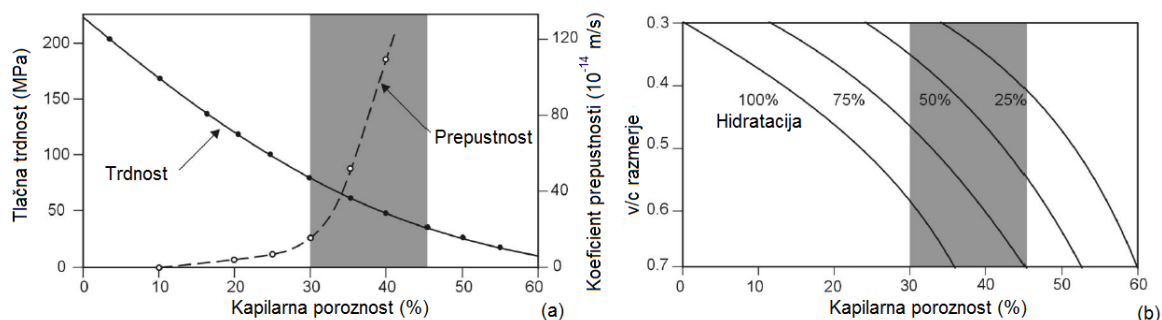
Slika 3.4: Vpliv v/c razmerja (a) in nege (b) na porazdelitev velikosti por v hidratiziranih cementnih pastah [5].

Figure 3.4: Influence of the water/cement ratio (a) and curing (b) on the distribution of pore size in hydrated cement paste [5].

3.1.2.2 Poroznost, prepustnost in pronicanje skozi hidratizirano cementno pasto

Pri določanju odpornosti HCP proti propadanju in njene vloge pri zaščiti vgrajene armature ni pomembna samo celotna kapilarna poroznost (t.j. odstotek prostornine, ki jo zasedajo kapilare), ampak tudi velikost in medsebojna povezanost kapilarnih por. Slika 3.5 [5] prikazuje odvisnost transportnih lastnosti HCP (izraženo s koeficientom prepustnosti) in tlačne trdnosti oz. v/c razmerja in stopnje hidratacije glede na kapilarno poroznost. Kot lahko razberemo, zmanjšanje kapilarne poroznosti pomeni višjo tlačno trdnost in nižjo prepustnost HCP. Ločiti je treba med porami večjih dimenzij (npr. > 50 nm) oz. makroporami in porami manjših dimenzij oziroma mikroporami. Zmanjšanje poroznosti, tako v smislu makropor kot tudi mikropor, ima bistven vpliv na povečanje mehanske trdnosti [4].

Po drugi strani pa vpliv poroznosti na transportne procese ne moremo kar enostavno razložiti s prostornino por, ampak moramo upoštevati tudi vpliv medsebojne povezanosti oziroma stopnjo neprekinjenosti sistema por. Medsebojno povezan sistem por se pri visokih poroznostih razprostira od zunanje površine do notranje prostornine HCP. Poroznost je velika in lahko pride zelo hitro do transportnih procesov, kot je npr. kapilarni srk vode (kontaminirane s kloridi). S padanjem poroznosti se povezanost znotraj kapilarnega sistema por zmanjšuje, zato so transportni procesi v glavnem odvisni od majhnih, kapilarnih por, kar ima za posledico, da lahko voda in kloridi prodrejo v cementno pasto le do majhnih globin. Ta vpliv strukture (geometrije) na transportne lastnosti lahko opišemo s teorijo pronicanja [4], ki pravi, da pod vrednostjo p_c , t.j. pragom pronicanja, kapilarni sistem por ni medsebojno povezan (prisotni so samo omejeni skupki), nad vrednostjo p_c pa je sistem kapilarnih por neprekinjen (neskončen raster). Teorija pronicanja se je uporabljala za načrtovanje numeričnih eksperimentov in se nanaša na transportne procese v cementni pasti in maltah [4].



Slika 3.5: Vpliv kapilarne poroznosti na trdnost in prepustnost cementne paste (a). Kapilarna poroznost izvira iz kombinaciji v/c razmerja in stopnje hidratacije (b) [5].

Figure 3.5: Influence of capillary porosity on strength and permeability of cement paste (a). Capillary porosity derives from a combination of water/cement ratio and degree of hydration (b) [5].

Strmo naraščanje prepustnosti HCP za vodo nad približno 25 % kapilarno poroznostjo (kar ustreza v/c razmerju 0,45 pri 75 % stopnji hidratacije, Slika 3.5) je osnova za določitev mejnih vrednosti določenih lastnosti za visokokvalitetne betone, ki jih najdemo v pravilnikih iz prakse. Preglednica 2 [4] prikazuje najmanjši potreben čas nege za določeno v/c razmerje in stopnjo hidratacije v smislu desegmentacije mikropor v HCP, ki ga je predlagal Powers v petdesetih letih prejšnjega stoletja.

Preglednica 2: Potreben čas nege, da dosežemo stopnjo hidratacije, ki zagotavlja desegmentacijo mikropor v portlandski cementni pasti [4].

Table 2: Curing times necessary to achieve a degree of hydration capable of segmenting the macro pores in a portland cement paste [4].

v/c razmerje	Stopnja hidratacije	Potreben čas nege
0,40	50 %	3 dni
0,45	60 %	7 dni
0,50	70 %	14 dni
0,60	92 %	6 mesecev
0,70	100 %	1 leto
> 0,70	100 %	nemogoče doseči

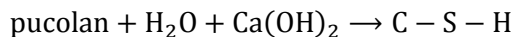
3.1.3 Mešani cementi

Poraba portlandskega cementnega klinkerja stalno pada, saj se ta zamenjuje z nadomestnimi cementnimi materiali (SCM). Na ta način se, s skupnim mletjem ali mešanjem čistega portlandskega cementa in določenih mineralnih snovi, pridobijo nove vrste cementov. Med njimi so v povezavi s trajnostjo armiranega betona še posebej pomembni tisti z dodatkom pucolanskih materialov ali plavžne žindre.

3.1.3.1 Pucolanski materiali

Pucolanski materiali so lahko naravni, kot je vulkanski pepel, ali umetni, kot sta elektrofiltrski pepel in mikrosilika. Pretežno so steklasti silikatni materiali, ki lahko vsebujejo aluminatne snovi vendar imajo

nizko vsebnost apna (kalcijevega hidroksida). Sami po sebi nimajo vezivnih lastnosti, jih pa pridobijo ob prisotnosti apna in tvorijo podobne hidrationske produkte kot cementni klinker. Reakcija med pucolanskim materialom, apnom in vodo je poznana kot pucolanska reakcija:



V cementih, ki vsebujejo pucolanske dodatke, se apno, potrebno za reakcijo s pucolanom, sprošča ob hidrationski portlandskega cementa. Strjena cementna pasta, ki pri tem nastane, ima nižjo vsebnost apna in višjo vsebnost C-S-H glede na cementno pasto, nastalo iz čistega portlandskega cementa. Količina pucolanskih dodatkov portlandskemu cementu v splošnem obsega 20–40 % celotne vsebnosti cementa – prilagajati se mora količini apna, sproščenega pri hidrationski klinkerskih mineralov, belita in alita. Morebiten presežek pucolanskega dodatka ne bo reagiral in se bo zato obnašal kot inertno polnilo [4].

3.1.3.1.1 Naravni pucolani

Naravni pucolan je sedimentni material, običajno piroklastičnega izvora, ki izhaja iz sedimentov vulkanskih izbruhov, ki so tvorili nekoherentne depozite ali pa kompaktne depozite, ki so se sčasoma kemijsko preoblikovali. Pucolanski materiali so lahko tudi drugačnega izvora, kot npr. diatomejska zemlja, ki je sestavljena iz silikatnih skeletov mikroorganizmov. Pucolanska aktivnost teh materialov je odvisna od njihove silikatne komponente v steklastem stanju in finosti delcev. Obstajajo tudi pucolani, ki se pridobivajo s kalcinacijo naravnih snovi.

3.1.3.1.2 Elektrofiltrski pepel

Elektrofiltrski (EFP) oz. filtrski pepel je stranski produkt izgorevanja premogovega prahu v termoelektarnah. Sestavljajo ga zelo fini delci kroglaste oblike, ki se ločujejo od izpušnih plinov z elektrostatičnimi ali mehanskimi vrečastimi filtri. So velikosti 1–100 μm in imajo specifično površino 300–600 m^2/kg . Njegova sestava je odvisna od vrste premoga, ki se uporablja za kurjavo. Uradna klasifikacija po SIST EN 197-1:2011 [26] loči dve vrsti elektrofiltrskega pepela. Ena je silikatno-aluminatni (silicijski) EFP, ki vsebuje nizke vrednosti kalcijevega oksida. Ta pepel nastaja pri kurjenju antracita ter črnega premoga. Druga vrsta pa je po kemični sestavi silikatno-apnena (kalcijski EFP), ki vsebuje višje vrednosti kalcija. Ta pepel nastaja pri kurjenju lignita.

Vpliv kalcijskega EFP na trdnosti je v primerjavi s silicijskim EFP, ki ne prispeva veliko k začetnim trdnostim (v prvih dveh tednih), viden že po tednu dni. Kadar je kalcijski EFP uporabljen v večjih količinah, lahko zavira čas vezanja mešanic. V splošnem velja, da delci EFP, manjši od 10 μm , prispevajo k trdnostim betona vse do 28 dni, delci med 10–45 μm prispevajo k poznim trdnostim, delci večji kot 45 μm pa težje hidratizirajo [5].

3.1.3.1.3 Mikrosilika

Mikrosilika je odpadni produkt v proizvodnji zlitin iz silicija in ferosilicija. Sestavljajo jo ekstremno fini prašni delci amorfnega silicija. Povprečni premer delcev je približno 100-krat manjši od delcev portlandskega cementa, njihova specifična površina pa je enormnih 13000–30000 m²/kg v primerjavi z običajnim portlandskim cementom, kjer ta znaša 300–400 m²/kg. Mikrosilika izkazuje povišano pucolansko aktivnost in je hkrati zelo učinkovito polnilo. Zaradi tega lahko z dodajanjem mikrosilike dosežemo zelo nizke poroznosti cementne paste, kar poveča njeno trdnost in zmanjša prepustnost [4]. Običajno se jo dodaja v 5–10 % deležu in v kombinaciji z uporabo superplastifikatorjev, da bi se ohranila zadostna obdelavnost svežega betona.

3.1.3.2 Mleta granulirana plavžna žindra

Proizvodnja surovega železa generira tudi velike količine tekoče žindre kot stranskega produkta. Ta je, čeprav z drugačnimi razmerji, sestavljena podobno kot portlandski cement - iz kalcijevih, silicijevih in aluminijevih oksidov. Hidravlične lastnosti pridobi s procesom zelo hitrega ohlajanja pri katerem se preoblikuje v porozna zrna amorfnе strukture. Ko se slednja posušijo in zmeljejo v prah primerljive finosti s cementom, dobimo t.i. mleto granulirano plavžno žindro.

V nasprotju s pucolanskimi materiali, ki hidratizirajo samo ob prisotnosti apna, ima žindra hidravlične lastnosti in bi se zato lahko uporabljala kot hidravlično vezivo, vendar pa je hitrost njene hidratacije prepočasna za praktično uporabo. Nasprotno pa se pri mešanju s portlandskim cementom kažejo zelo dobri rezultati strjevanja, ki so posledica hidratacije portlandskega cementa. Ta ustvarja alkalno okolje, ki aktivira reakcijo žindre. Kljub temu, da je reakcija žindre aktivirana s hidratacijo cementa, pa je njena hitrost še vedno manjša kot je hitrost hidratacije portlandskega cementa. Zato mora biti v primeru, da želimo dosegati visoke zgodnje tlačne trdnosti, vsebnost žindre relativno nizka (35–50 %). Kakorkoli že, produkti hidratacije žindre zapolnjujejo strukturo por v cementni pasti in da bi se doseglo optimalno zgostitev cementne paste, mora biti vsebnost žindre višja od 65 %. Mleta granulirana plavžna žindra ima podobno mineralogijo in primerljivo reaktivnost pri približno enaki granulometriji kot kalcijski EFP [5].

3.1.3.3 Mleti apnenec

Poleg materialov s pucolanskimi in hidravličnimi lastnostmi se lahko kot dodatek cementu uporablja tudi mleti apnenec. V preteklosti se je dolgo časa obravnaval kot inertna komponenta v smislu hidratacijskih produktov, ki deluje zgolj kot polnilo, kar omogoča boljše pakiranje delcev v strjeni cementni pasti, zato je hidratizirana matrika gostejša in manj prepustna. Njegov drugi fizikalen vpliv pa je pospešitev hidratacije zaradi dodatnih finih delcev v sistemu, ki služijo kot dodatna nukleacijska zrna.

Danes je znano, da je apnenec tudi aktivna komponenta, vendar pa je podatkov o tem, kako apnenec vpliva na sestavo hidratiziranega cementa, ki je neposredno povezana z obstojnostjo, še vedno zelo malo. Znano je, da se vključuje v reakcije nastanka karboaluminatnih faz, ki jih sistematično lahko razdelimo v dve družini strukturno podobnih spojin, na t.i. AFt in AFm faze [23].

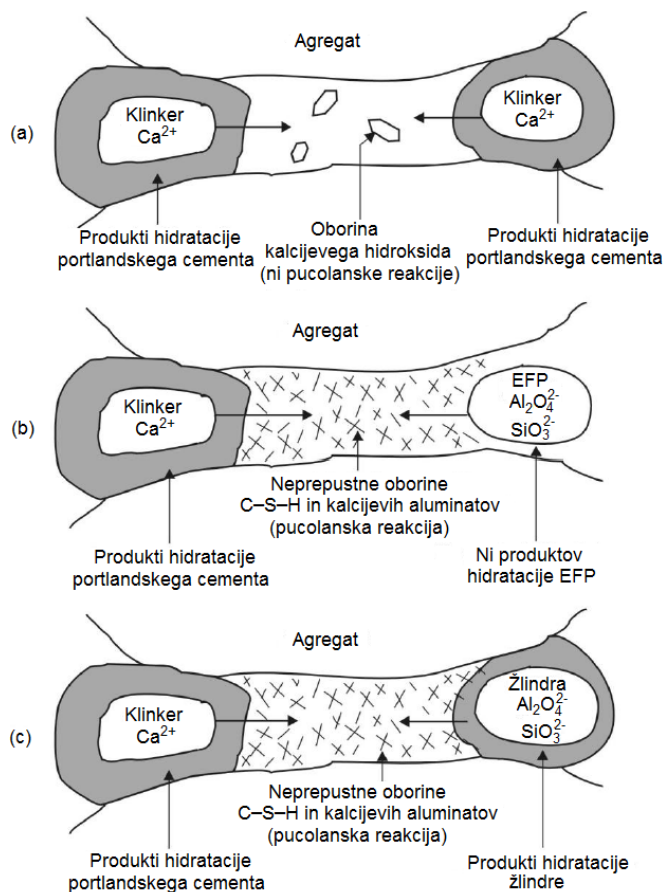
Za AFt faze so značilne stolpičaste strukture, ki so sestavljene iz kolon ter kanalov. Kanali vsebujejo molekule vode in sulfatne anione, ki kompenzirajo naboj pozitivno nabitih kolonskih plasti. Sestava AFt faz v betonu je ob običajnih pogojih zelo podobna idealni strukturi etringita, za katerega je značilna morfologija paličastih struktur, po kateri je prepoznaven na mikroskopskih slikah [23]. K družini AFt spojin običajno štejemo tudi taumasit, ki je poznan predvsem v povezavi s sulfatno korozijo betonov.

AFm je okrajšava za družino hidratiziranih kalcijevih aluminatnih faz v cementni pasti, katerih splošna formula je $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot xH_2O$, kjer X predstavlja izmenljiv medplastni ion. So značilne plastovite strukture, s pozitivno nabitimi glavnimi plastmi in medplastnimi prostori, ki omogočajo vrivanje anionov [23]. Na ta način se vzpostavi električna nevtralnost strukture. Vsebnost molekul vode in medplastna sestava sta zelo variabilni. Med plasti se lahko vgradijo številni anioni, kot npr. pri običajnem cementu zelo pomembni OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ki povzročajo nastanek hidroksi-AFm faze (C_4AH_x), monosulfoaluminata (monosulfata), kalcijevega hemikarboaluminata ter kalcijevega monokarboaluminata. Znano je, da se lahko v strukturo vgradijo tudi kloridni ioni, kar je še posebej pomembno z vidika hitrosti prodora teh ionov v cementno matrico in njihove prisotnosti v prosti obliki [23]. Za vse AFm faze je tipična morfologija šesterokotnih lamel, ki se nalagajo v plasti.

V zgodnji fazi hidratacije nastane kalcijev hemikarboaluminat, kot predstavnik AFt faze, ki začne s časom postopoma prehajati v kalcijev monokarboaluminat, ki je predstavnik AFm faze. V končnem stabilnem stanju je v cementnem kamnu kot edina AFm faza prisoten kalcijev monokarboaluminat. Njegova absolutna vsebnost je pri zamenjavi 20 % portlandskega cementa z mletim apnencem okoli 7 % [23], kar kaže na to, da gre za eno izmed pomembnejših kristaliničnih faz. Prisotnost apnenca povzroči tudi stabilizacijo etringita, ki posledično ne prehaja v monosulfat. Potencialno je takšna matrica manj dovzetna za sulfatno korozijo.

3.1.3.4 Lastnosti mešanih cementov

Cementna pasta, ki jo dobimo iz mešanih cementov se občutno razlikuje od tiste iz čistega portlandskega cementa. Pri hidrataciji pucolanskih materialov ali mlete granulirane plavžne žindre se porablja apno in zato je njegova vsebnost nižja kot pri cementni pasti, ki nastane iz čistega portlandskega cementa.



Slika 3.6: Mikrostruktura hidratacije portlandskega cementa (a) in cementov z dodatkom elektrofiltrskega pepela (b) in granulirane plavžne žindre (c) [4].

Figure 3.6: Microstructure of hydration of Portland cement (a), and cements with addition of fly ash (b) and blast furnace slag (c) [4].

Slika 3.6 prikazuje mikrostrukturo strjenih cementnih past iz čistega portlandskega cementa in mešanih cementov. Iz nje je razvidno, da dodajanje filtrskega pepela ali plavžne žindre povzroči oblikovanje zelo finih produktov hidratacije, ki zapolnjujejo strukturo por. Na ta način lahko dosežemo povišanje odpornosti proti penetraciji agresivnih snovi, vendar pa mora biti čas mokre nege betona, zaradi počasnejših reakcij pepela in žindre v primerjavi s hidratacijo klinkerskih mineralov, dovolj dolg.

3.2 Splošno o koroziji

Izraz korozija izhaja iz latinske besede »corrodere«, kar lahko prevedemo kot preglodati oziroma razjedati. Ker se s korozijo ukvarjajo najrazličnejša področja znanosti in tehnike, obstaja tudi veliko različnih definicij. Med množico izpostavimo dve, ki sta najbližji nadaljnemu delu:

- gradbeniška: Korozija povzroča poškodbe tako, da uničuje material ali znižuje njegove funkcionalne lastnosti in ga na ta način dela neprimerne za predvideno uporabo. Korozijska

škoda je degradacija materiala ali njegovih funkcionalnih lastnosti zaradi kemijskih reakcij z okoljem [27].

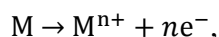
- elektrokemijska: Korozija je prehajanje materiala v termodinamsko bolj stabilno stanje.

Že iz definicij je razvidno, da korozija ni omejena samo na kovine. Prizadene lahko praktično vse materiale: kovine, polimere in keramike in je rezultat kemijske in/ali fizikalne interakcije med materialom in njegovo okolico. Močna asociacija korozije in kovin je zagotovo v veliki meri posledica dejstva, da so kovine izredno široko uporabne, saj imajo številne lastnosti, ki so boljše v primerjavi z ostalimi materiali. Odlikujejo jih duktilnost, visoka natezna trdnost, temperaturna odpornost, visoka električna in toplotna prevodnost ter relativno enostavno spajanje in obdelava, zato so številni kritični elementi v industriji, gradbeništvu in tehniki narejeni prav iz kovin. S pravilno izbiro kombinacij materialov, ustrezno površinsko obdelavo in drugo kemično zaščito pa lahko pogosto hitrost napredovanja korozije vzdržujemo na ravni, ki ne ogroža uporabnosti kovinskih elementov. Kljub temu je ekonomska škoda zaradi korozije v svetu ogromna in se ocenjuje na svetovno povprečje okoli 4 % bruto družbenega proizvoda [28]. Poleg gospodarske škode pa so nenadzorovani korozijski procesi še posebej nevarni v smislu varnosti določenega objekta ali naprave.

Kovine in njihove zlitine v kontaktu z atmosfero ali vodo niso termodinamsko stabilne in tako spontano korodirajo oziroma preidejo v termodinamsko bolj stabilno stanje, pri čemer se kovina lahko raztaplja (aktivna korozija) ali pa pri tem nastajajo različni oksidi. Pri jeklu nastajajo železovi oksidi, hidrati oz. oksihidrati, ki jih poznamo pod splošnim imenom rja. Pri nerjavnem jeklu npr. pa nastaja zelo tanka nanometrski plast pasivnega filma, ki ga sestavljajo kromovi, železovi ter nikljevi oksidi [29].

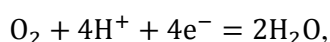
Vsaka površina kovine, ki je izpostavljena vlagi in kisiku v zraku ali drugemu korozivnemu mediju (slana raztopina, beton) korodira. Površina kovine je sestavljena iz anodnih in katodnih mest.

S stališča oksidacijskega stanja je korozija ireverzibilna redoks reakcija na mejni površini med elektrodo-kovino in elektrolitom. Redoks reakcije so sestavljene iz dveh parcialnih reakcij, iz oksidacije, ki poteka na anodi in redukcije, ki poteka na katodi. Za oksidacijo oz. anodno reakcijo kovine M lahko splošno zapišemo [30]:

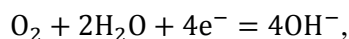


kjer predstavlja M poljubno kovino, n pa njeno valenčno število. Katodne reakcije pri koroziji kovin so odvisne od narave medija oziroma elektrolita, ki jo obdaja:

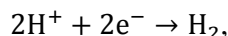
- redukcija kisika v kislem mediju:



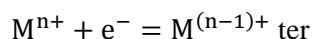
- redukcija kisika v bazičnem mediju:



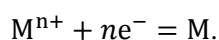
- tvorba vodika (najpogosteje v kislem mediju):



- redukcija kovinskega iona:



- izločanje kovine:



Ker prihaja pri korozijskih reakcijah do sproščanja in pretoka elektronov po električnem prevodniku, lahko določamo korozijsko aktivnost z meritvijo jakosti električnega toka zaradi teh reakcij. Običajno govorimo o gostoti korozijskega toka j_{kor} , ki ga s korozijsko hitrostjo povezuje Faradeyeva enačba, kar bo podrobneje prikazano v poglavju 3.3.2.

Na korozijsko obnašanje kovin vplivajo številni dejavniki, kot so kemijska sestava in mikrostruktura kovine, kemijska sestava okolice, fizikalni parametri (temperatura, konvekcija, obsevanost, itd...) ali mehanske obremenitve vključno z natezno napetostjo, udarci in trenjem, zato je le-to za nekatere kovine včasih zelo nepredvidljivo. Korozijska odpornost določene kovine torej ni samo imanentna lastnost kovine, ampak lastnost celotnega sistema. Npr. železo lahko v določenem okolju zelo hitro korodira, medtem ko je v nekem drugem okolju stabilno. Določeni tipi korozijskih poškodb, s katerimi se srečamo v praksi, predstavljajo tipičen pojav in predstavljajo namig glede njihovega možnega izvora in mehanizma. Najpogostejše oblike korozije so [30]:

- Enakomerna korozija je izguba materiala, ki je praktično enakomerna po celotni površini izpostavljeni korozivnemu okolju. Tak primer običajno predstavljajo kovine v stiku z močnimi kislinami.
- Galvanska (tudi bimetalna ali kontaktna) korozija nastane pri tvorbi galvanskega člana med dvema kovinama z različnima elektrokemijskima potencialoma, pri čemer je pospešena korozija manj žlahtne kovine.
- Jamičasta korozija se navadno pojavlja na pasiviziranih kovinah ob prisotnosti določenih anionov (najpogosteje kloridov), ko potencial preseže kritično vrednost. Pri tem se izoblikujejo izrazite jamice s premerom reda velikosti nekaj desetink mikrometra.

- Špranjska korozija je posledica različne dostopnosti kisika na dveh različni področjih pasivizirane kovine, kar vodi do nastanka elektrokemijske celice. Pogosto se pojavi znotraj razpok in špranj, od koder izhaja tudi ime.
- Medkristalna korozija je selektivni napad na mejah kristalnih zrn. Pogosto je povezana s termičnimi obdelavami, ki pripeljejo do želenega izločanja faz v omenjeno področje. Ker pa je električni potencial izločkov različen od potenciala osnove, pride do nastanka galvanske celice.
- Selektivna korozija je značilna za zlitine, kjer selektivno odtaplja manj žlahtno komponento in tako tvori porozno strukturo (npr. rancinkanje na medenini).
- Erozijska korozija je rezultat elektrokemijske reakcije v kombinaciji z izgubo materiala z mehansko obrabo zaradi vpliva delcev ali tekočine. Kot primera tovrstne korozije lahko omenimo kavitacijo in tribokorozijo.
- Napetostna korozija ali napetostno korozijsko pokanje je rezultat korozijske aktivnosti in mehanskih napetosti. Predvsem vzdolž kristalnih zrn se pojavlja krhki lom, ki povzroči nastanek in širjenje razpok pri napetostih, ki so bistveno nižje od natezne trdnosti kovine.

3.3 Korozija jekla v betonu

Pri hidrataciji cementa nastaja visokoalkalna porna raztopina (pH med 13 in 13,8), v kateri so v največjih koncentracijah praviloma prisotni natrijevi in kalijeve kationi, kot posledica raztapljanja natrijevega in kalijevega hidroksida. V takšnem okolju so termodinamsko stabilne spojine železa železovi oksidi in oksihidroksidi, zato se na površini običajnega armaturnega jekla vgrajenega v alkalni beton spontano izoblikuje zaščitni oksidni sloj ali pasivni sloj. Ta je debel le nekaj nanometrov in je bolj ali manj sestavljen iz hidratiziranih železovih oksidov s spremenljivim razmerjem med Fe^{2+} in Fe^{3+} kationi [4]. Delovanje zaščitnega sloja ni občutljivo na mehanske poškodbe na površini jekla, lahko pa se poruši zaradi karbonatizacije betona ali prisotnosti kloridnih ionov, kar pripelje do depasivacije jekla in začetka oz. iniciacije korozije.

3.3.1 Inicijacija in propagacija korozije

Življenjsko dobo armiranobetonskih konstrukcij lahko razdelimo na dve ločeni fazi. Prva faza je faza iniciacije korozije, v kateri je armatura v pasivnem sloju, vendar so pojavi, ki lahko pripeljejo do depasivacije, kot sta karbonatizacija ali vdor kloridnih ionov v zaščitni sloj, že prisotni. Ta faza se konča z začetkom korozije. Druga faza je faza propagacije korozije, ki se začne ob depasivaciji jekla in se konča, ko je doseženo mejno stanje, po katerem posledic nadaljnje korozije ni več mogoče tolerirati.

3.3.1.1 Faza iniciacije korozije

Med fazo iniciacije prodirajo agresivne snovi (kloridi, CO_2), ki lahko depasivirajo jeklo, preko površine v notranjost betona:

- Karbonatizacija: začne se na površini betona in se postopoma pomika proti notranjosti, alkalnost betona je lahko nevtralizirana s CO_2 iz atmosfere, tako da pade pH porne vode v betonu na vrednost okoli 9, kjer pa pasivni sloj na površini jekla ni več stabilen (podrobneje razloženo v poglavju 3.3.3).
- Kloridni ioni lahko prodirajo iz okolice v beton in dosežejo armaturo. Če doseže njihova koncentracija na površini jekla kritično raven, lahko pride do lokalnega uničenja zaščitnega sloja (podrobneje razloženo v poglavju 3.3.4).

Trajanje faze iniciacije je odvisno od debeline krovnega sloja betona in hitrosti penetracije agresivnih snovi kot tudi od koncentracije, potrebne za depasivizacijo jekla. Hitrost vdora agresivnih snovi je odvisna od kvalitete krovnega sloja betona (poroznost, prepustnost) in od mikroklimatskih pogojev (močenje, sušenje) na površini betona.

Na trajanje iniciacije lahko vpliva tudi katerakoli oblika polarizacije armature: na primer šibka katodna polarizacija zmanjša verjetnost nastanka jamičaste korozije in podaljša čas iniciacije, medtem ko ima lahko anodna polarizacija, zaradi npr. električne povezave z armaturo z višjim potencialom ali zunanjimi električnimi polji, nasprotni učinek. V konstrukcijah, na katere vplivajo električna polja, lahko enosmerni blodeči tok iz betona preide na določenih površinah v armaturo (t.j. preide iz betona v jeklo) in se nato ponovno vrne v beton na neki oddaljeni lokaciji.

3.3.1.2 Faza propagacije korozije

Razgradnja pasivnega sloja je potreben predpogoj za začetek korozije. Ko je ta sloj enkrat uničen, lahko pride do korozije samo ob prisotnosti vode in kisika na površini armature. Hitrost korozije, ki se znatno spreminja v odvisnosti od vlage in temperature, določa čas, ki je potreben, da pride do kateregakoli izmed številnih nezaželenih dogodkov v življenjski dobi konstrukcije, kot so znatno zmanjšanje prečnega prereza armature, pokanje krovnega sloja, luščenje in delaminacija krovnega sloja in, sčasoma, tudi porušitev.

Karbonatizacija betona vodi v popolno odstranitev zaščitnega sloja, medtem ko povzročajo kloridi običajno le lokalno razgradnjo, razen ko so prisotni v zelo velikih količinah. Zato je:

- korozija, ki jo povzroča karbonatizacija, prisotna na celotni površini jekla v stiku s karbonatiziranim betonom (enakomerna korozija),

- korozija, ki jo povzročajo kloridi, lokalizirana (jamičasta korozija), s prodirajočim učinkom na omejenem področju. V primeru, ko so kloridi prisotni v zelo velikih količinah, pride do uničenja pasivnega sloja na širših območjih armature in je takrat korozijski napad splošen.

V primeru, ko imamo opravka z depasivizacijo zaradi karbonatizacije ali kloridov samo na delu armature, obstaja tudi verjetnost nastanka korozijske makrocelice med korodiranimi palicami in tistimi, ki so še vedno v pasivnem stanju (obstajati mora tudi električna povezava med njimi). To lahko še stopnjuje intenzivnost napada na armaturo, ki že korodira.

Pri zelo specifičnih okoljskih, metalurških in elektrokemijskih pogojih ter mehanski obremenitvi, pride na jeklih visokih trdnosti do pojava vodikove krhkosti, ki lahko vodi v krhko porušitev materiala.

3.3.2 Hitrost korozije

Hitrost korozije je običajno izražena kot hitrost penetracije oziroma odtapljanja kovine s površine in se meri v $\mu\text{m}/\text{leto}$. Pogosto, še posebej pri laboratorijskih preiskavah, pa je izražena v elektrokemijskih enotah mA/m^2 ali $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, v katerih navajamo gostoto korozijskega toka j_{kor} . Oba načina izražanja hitrosti korozije medsebojno povezuje Faradeyeva enačba:

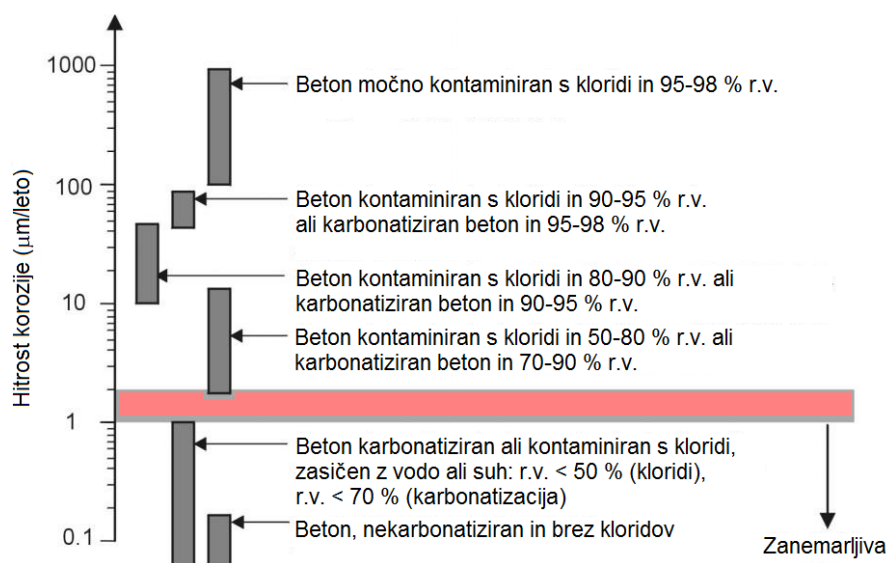
$$v_{kor} = j_{kor} \frac{M}{z \cdot \mathcal{F} \cdot \rho}, \quad (1)$$

kjer je M molska masa kovine, z njeno valenčno število, ρ njena gostota in \mathcal{F} Faradeyeva konstanta, ki znaša:

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot e_0 = 96485 \text{ C/mol}. \quad (2)$$

V zadnji enačbi predstavlja \mathcal{N}_A Avogadrovo število ($\mathcal{N}_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e_0 pa osnovni električni naboj ($e_0 = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

V primeru jekla ustreza $1 \text{ mA}/\text{m}^2$ ali $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ izgubi mase enaki približno $9 \text{ g}/\text{m}^2$ na leto in hitrosti penetracije približno $1,17 \mu\text{m}/\text{leto}$. V splošnih številkah lahko označimo hitrost korozije za zanemarljivo, če je manjša od $2 \mu\text{m}/\text{leto}$, nizko, če je med 2 in $5 \mu\text{m}/\text{leto}$, zmerno, če je med 5 in $10 \mu\text{m}/\text{leto}$, srednjo, če je med 10 in $50 \mu\text{m}/\text{leto}$, visoko, če je med 50 in $100 \mu\text{m}/\text{leto}$ in zelo visoko, če so vrednosti nad $100 \mu\text{m}/\text{leto}$ [4].



Slika 3.7: Shematski prikaz intervalov hitrosti korozije jekla v različnih betonih in pogojih izpostavljenosti [4].

Figure 3.7: Schematic representation of steel corrosion rate in different concretes and exposure conditions [4].

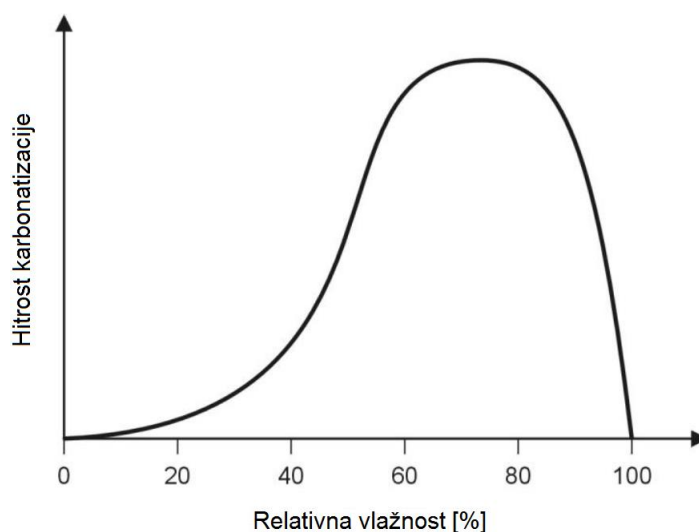
Slika 3.7 prikazuje tipične intervale hitrosti korozije v karbonatiziranem ali s kloridi kontaminiranem betonu kot funkcije relativne vlažnosti okolja.

3.3.3 Karbonatizacija

Karbonatizacija je eden od degradacijskih procesov, pri katerem CO_2 iz atmosfere v prisotnosti vlage reagira z alkalnimi produkti hidratacije. CO_2 primarno reagira s portlanditom, pri čemer nastane kalcijev karbonat. Pri reakciji pride do ekspanzije materiala, kar zmanjša poroznost HCP. Ob prebitku CO_2 pa lahko karbonatizira tudi C-S-H gel, kar povzroči nastanek še dodatne količine kalcijevega karbonata. Ta reakcija pa povzroči krčenje in posledično povečanje poroznosti HCP [4], [31]. Prehajanje alkalnih faz v kalcijev karbonat zniža pH-vrednost cementne paste in posledično porne raztopine v njej ter na ta način poveča nevarnost za korozijo armature saj pride do degradacije pasivnega oksidnega filma na njeni površini. Zaradi nevarnosti za korozijo armature je pomembno vedeti, kakšna je globina in tudi hitrost karbonatizacije.

Karbonatizacija se začne na zunanji površini in prodira v globino betona. Hitrost karbonatizacije pada s časom, saj mora CO_2 prodirati skozi pore pravkar karbonatizirane zunanje površine. Pri konstantni vlagi se globina karbonatizacije povečuje s kvadratnim koren timer (sorazmerna s kvadratnim koren timer starosti cementnega kompozita), kjer karbonatizacija zajema medsebojni vpliv CO_2 in sistema por. V tem primeru je globina karbonatizacije (D) izražena v milimetrih: $D = K \cdot \sqrt{t}$, kjer je K koeficient karbonatizacije v $\text{mm/leto}^{0,5}$ in t čas izpostavljenosti v letih. Vrednosti K so po navadi 3 ali 4 $\text{mm/leto}^{0,5}$ za betone z nizko trdnostjo [32]. Na hitrost karbonatizacije vplivajo različni okoljski dejavniki, kot so vlažnost (Slika 3.8), temperatura, koncentracija CO_2 in dejavniki v povezavi z betonom (pretežno alkalnost in prepustnost). Na Sliki 3.8 je prikaza odvisnost hitrosti karbonatizacije

od relativne vlažnosti. Hitrost karbonatizacije je najvišja pri relativni vlažnosti 55–80 %.

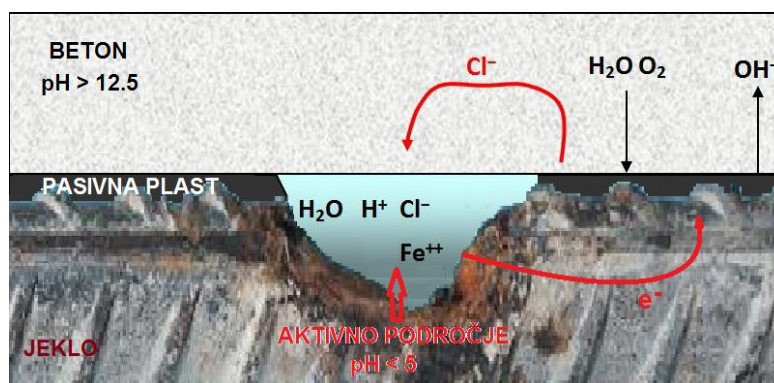


Slika 3.8: Shematski prikaz hitrosti karbonatizacije betona v odvisnosti od relativne vlažnosti okolice pri uravnoveženih pogojih [4].

Figure 3.8: Schematic representation of the rate of carbonation of concrete as a function of the relative humidity of the environment, under equilibrium conditions [4].

3.3.4 Kontaminacija s kloridi

Do korozije armature v nekarbonatiziranem betonu pride, ko koncentracija kloridov v betonu v stiku s površino armature doseže mejno vrednost. Ta vrednost je odvisna od več parametrov, vendar pa ima elektrokemijski potencial armature, ki je v povezavi s količino kisika, ki lahko doseže površino jekla, največji vpliv. Tako so že relativno nizke količine kloridov dovolj za iniciacijo korozije v konstrukcijah izpostavljenih atmosferskim vplivom, kjer lahko kisik zlahka dostopa do armature, pri konstrukcijah potopljenih v morski vodi, pri katerih je beton zasičen z vodo in je dostop kisika preprečen, pa so te koncentracije bistveno višje.



Slika 3.9: Jamičasta korozija armature v betonu zaradi kontaminacije s kloridi.

Figure 3.9: Pitting corrosion of reinforcement in concrete due to chloride contamination.

Kloridi povzročajo lokalne porušitve pasivne plasti oksidov na armaturi v alkalnem betonu, tako da prihaja do lokalizirane korozijske agresije. Področja, ki niso več zaščitena s pasivno plastjo, delujejo kot anode (aktivna področja) medtem ko poteka na še vedno pasivni okolici katodna reakcija redukcije kisika. Morfologija agresije je tipična za jamičasto korozijo (Slika 3.9). Ko se proces enkrat začne, se vzpostavi izredno agresivno področje znotraj jamice, saj tokovno strujanje iz anodnih področij v okoliška katodna področja povečuje tako koncentracijo kloridov v jamici (kloridni ioni so negativno nabiti zato potujejo proti anodnim področjem), kot tudi znižuje alkalnost v njej (s hidrolizo korozijskih produktov se povečuje kislost v jamici). Nasprotno pa strujanje povečuje pasivno plast na katodnih področjih, saj izloča kloridne ione iz tega področja in tako povečuje alkalnost. Za reakcije v aktivnem področju pa je pomembno še eno dejstvo, in sicer, da se kloridni ioni po zaključenih reakcijah regenerirajo (prvotno se sicer vežejo z železom v FeCl_2 , vendar se ta zelo hitro spremeni v hidroksid pri čemer se sprostijo kloridni ioni – avtokatalitični mehanizem) in so zopet prosti za nadaljnjo reakcijo. To samo še poveča negativni vpliv kloridov, saj se v reakciji kloridi ne porabljajo, in tako lahko hitrost penetracije korozije doseže vrednosti tudi do 1 mm/leto [4].

Iz praktičnega vidika lahko kot čas začetka korozije privzamemo čas, ko se na armaturi v betonu, ki vsebuje precej vlage in kisika, ohranja povprečna hitrost korozije višja od $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [4]. Mejna vrednost koncentracije kloridov za določeno konstrukcijo je lahko določena kot vsebnost kloridov, pri kateri pride do izpolnitve omenjenega pogoja glede hitrosti korozije. Čas začetka korozije pri kloridih, ki izhajajo iz okolice, je odvisen od hitrosti penetracije kloridnih ionov skozi zaščitni sloj betona. Za njegovo oceno je bistveno poznavanje tako mejne vrednosti koncentracije kloridov kot tudi kinetike penetracije kloridov v beton. Parametri, ki na to vplivajo, so povezani tako z betonom (npr. vrsta cementa, v/c razmerje, vsebnost vlage, itd.) kot tudi z okolico (npr. koncentracija kloridov, temperatura, itd.).

Mejne vrednosti koncentracije kloridov, pri katerih se začne jamičasta korozija, so odvisne od številnih dejavnikov. Kot glavni med njimi so bili identificirani pH betona oz. koncentracija hidroksilnih ionov v porni raztopini, elektrokemijski potencial jekla in prisotnost praznin oz. por na stiku jeklo/beton [4]. Koncentracija hidroksilnih ionov v porni raztopini je v glavnem odvisna od vrste cementa in dodatkov. Elektrokemijski potencial jekla je v prvi vrsti povezan s pH-jem porne raztopine ter z razpoložljivo količino kisika na površini jekla in zato z vsebnostjo vlage v betonu. Pore oz. praznine, ki so običajno prisotne v realnih konstrukcijah zaradi nepopolnega zgoščevanja, pa lahko oslabijo sloj produktov hidratacije cementa, ki so se naložili na stik beton/jeklo in tako lahko omogočijo lokalno zakisljevanje, ki je potrebno za razvoj korozijskih jamic.

Vsebnost kloridov oziroma mejno vrednost koncentracije kloridov v betonu se v literaturi običajno navaja kot masno razmerje kloridov in cementa. Izrazimo ga lahko na dva načina, kot nanašajoče se na koncentracijo kloridov v porni raztopini (tj. prostih kloridov) ali na vsebnost vseh kloridov v betonu,

tj. vključujoč količino kloridov vezanih na komponente cementne paste. V splošnem velja prepričanje, da lahko luknjičasto korozijo spodbujajo samo kloridi raztopljeni v porni raztopini, medtem ko kemijsko vezani kloridi (npr. adsorbirani na C–S–H gel ali vezani na C_3A) tega ne morejo. Obstajajo pa tudi študije, ki navajajo, da se lahko tudi velik delež vezanih kloridov sprosti takoj, ko pade vrednost pH-ja pod 12, kar se lahko zgodi lokalno v prazninah oz. porah na stiku jeklo/beton [33]. V različni literaturi so objavljene zelo različne mejne vrednosti, kar je med drugim posledica različnih metod merjenja. Kljub pomembnosti določitve kritične meje koncentracije kloridov in številnim raziskavam, povezanim s tem, se rezultati različnih avtorjev med seboj precej razlikujejo. Objavljene mejne vrednosti kloridov se gibljejo okoli reda velikosti 1 % glede na maso cementa [34], [7].

4 EKSPERIMENTALNI DEL

4.1 Priprava vzorcev

4.1.1 Malte

4.1.1.1 Cementi

Osnovne sestavine za pripravo cementov: klinker, sadro, žlindra, naravni pucolan – tuf in elektrofiltrski pepel (kalcijski in silicijski) so nam dostavili iz proizvodnje cementarne Trbovlje. Klinker, žlindra in tuf so bili v grobem, nezdobljenem oz. nepomletem stanju.

4.1.1.1.1 Sestava cementov

Za potrebe preiskav smo izbrali 6 različnih sestav cementov, od tega 5 sestav, ki zajemajo vse glavne vrste cementov po SIST EN 197-1:2011 [26] ter dodatno testno sestavo CEM-test. Posamezne vrste, ki so bile izbrane tudi glede na komercialno dostopnost na slovenskem trgu, so: CEM I (referenčni cement), CEM II/B-M (P-S), CEM III/A, CEM IV/A (W-P) in CEM V/A (S-V-P). Sestavi CEM-test smo dodali večjo količino sadre, ki naj bi zaradi sulfatne korozije povzročila prostorninsko nestabilnost preskušancev iz tega cementa. Na ta način smo želeli povzročiti nastanek razpok in relativno zgodnjo korozijo armature glede na ostale cemente, kar bi že bil prvi pokazatelj primernosti posamezne metode za ugotavljanje korozijske obstojnosti.

Preglednica 3: Sestava uporabljenih cementov v masnih odstotkih.

Table 3: Composition of used cements in percentage by mass.

Osnovna sestavina	Oznaka	Vrsta cementa					
		CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Klinker [m. %]	K	100	72	76	50	72	55
Žlindra [m. %]	S			12	50		25
EF pepel (silicijski) [m. %]	V						15
EF pepel (kalcijski) [m. %]	W		14			20	
Naravni pucolan (tuf) [m. %]	P			12		8	5
Sadra (dodatno) [m. %]	/		14				

Preglednica 3 prikazuje natančno sestavo vseh cementov v masnih odstotkih. Vsi cementi vsebujejo tudi 3 % sadre, ki služi kot regulator vezanja.

4.1.1.1.2 Mletje cementov

Vse osnovne materiale za pripravo cementov, razen klinkerja, smo najprej posušili v laboratorijskih sušilnikih pri temperaturi 105°C do konstantne mase. Suhe osnovne materiale grobih frakcij smo zdrobili z laboratorijskim čeljustnim drobilcem do najmanjše granulacije, t.j. do frakcije z maksimalnim zrnom približno 3 mm. Sledilo je doziranje osnovnih materialov za posamezno vrsto cementa in mletje v laboratorijskem krogljčnem mlinu, kapacitete cca. 15 kg. Čas mletja je bil določen tako, da je posamezen cement dosegel podobno finost mletja oz. specifično površino delcev, kot jo imajo na slovenskem trgu komercialno dostopni cementi enake vrste (Preglednica 4).

Preglednica 4: Čas mletja in specifična masa ter površina cementov določeni po SIST EN 196-6:2010 [35].

Table 4: Grinding time, density and specific surface area of the cements according to SIST EN 196-6:2010 [35].

Vrsta cementa	Čas mletja [min.]	Spec. masa [g/cm^3]	Spec. površina [cm^2/g]
CEM I	380	3,13	3870
CEM-test	235	2,92	4090
CEM II/B-M (P-S)	265	3,04	4920
CEM III/A	405	3,02	3593
CEM IV/A (W-P)	270	2,93	4950
CEM V/A (S-V-P)	440	2,94	5510

4.1.1.1.3 Analiza cementov

Po končanem mletju smo po standardu SIST EN 196-2:2013 [36], točka 5 z rentgensko fluorescenčno spektrometrijo (XRF) na aparatu ARL PERFORM, proizvajalca THERMO SCIENTIFIC, določili kemično sestavo cementov (Preglednica 5).

Preverili smo ustreznost kemične sestave cementov in vsebnosti kloridov. Pri kemični sestavi velja poudariti, da je bila pri CEM II ugotovljena presežena dovoljena vrednost sulfatov glede na SIST EN 197-1:2011 [26], vendar smo se odločili, da ga predvsem zaradi študija ustrezne elektrokemijske metode in načina izpostavljanja za uspešno zaznavanje korozijskih procesov jekla ohranimo v preiskavah. Vzrok za povišano vsebnost sulfatov je verjetno neželena kontaminacija s sadro. Kako je do tega prišlo, nam ni uspelo ugotoviti.

Preglednica 5: Kemična sestava cementov.

Table 5: Chemical composition of cements.

Parameter	Vrsta cementa					
	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)*	CEM III/A	CEM IV (W-P)	CEM V (S-V-P)
Žaroizguba [%]	2,56	5,29	4,70	2,00	2,76	3,35
SiO ₂ [%]	23,03	20,67	23,89	27,99	28,64	29,98
Al ₂ O ₃ [%]	4,86	5,72	5,82	8,32	7,81	9,95
Fe ₂ O ₃ [%]	1,91	2,65	1,71	1,52	3,57	2,93
CaO [%]	60,80	52,34	53,15	47,73	49,81	44,20
MgO [%]	3,11	2,83	3,56	7,49	3,06	5,17
SO ₃ [%]	1,63	8,50	4,86	1,56	1,91	1,61
Na ₂ O [%]	0,26	0,27	0,43	0,25	0,53	0,50
K ₂ O [%]	0,87	0,96	1,05	1,39	1,20	1,39
TiO ₂ [%]	0,25	0,28	0,28	0,41	0,36	0,44
MnO [%]	0,02	0,05	0,14	0,72	0,06	0,37
SKUPAJ [%]	99,3	99,6	99,6	99,4	99,7	99,9

* Presežena vrednost sulfatov glede na zahteve standarda SIST EN 197-1:2011 [26]

Vsebnosti kislinotopnih (skupnih) in vodotopnih (prostih) kloridov smo določali zaradi nepoznane zgodovine nastanka osnovnih materialov in možnosti kontaminacije. Postopek določitve vsebnosti kislinotopnih kloridov je bil opravljen po standardu SIST EN 196-2:2013 [36], pri določanju vodotopnih pa je bila razlika le ta, da se je vzorec namakal 24 ur v vodi, namesto v razredčeni kislini.

Preglednica 6: Vsebnosti kislinotopnih in vodotopnih kloridov v cementih.

Table 6: Acid soluble and water soluble chloride contents in cements.

Vrsta cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Cl-vodotopni [%]	0,007	0,004	0,001	0,004	0,003	0,001
Cl-kislinotopni [%]	0,011	0,015	0,013	0,009	0,012	0,013

4.1.1.2 Sestava malte in mešanje

Za pripravo malt se je uporabljal standardni postopek po SIST EN 196-1:2005 [37] ter ustrezni osnovni materiali, t.j. vsi v poglavju 4.1.1.1.1 navedeni cementi, standardni agregat za malte (kremenov pesek granulacije 0–2 mm, vsebnost SiO₂ najmanj 98 %, proizvajalca Beckum, Nemčija) ter pitna voda iz omrežja.

Vsi vzorci so bili pripravljene iz mešanic malte z enakimi razmerji:

- masno razmerje pesek : cement = 3 : 1,
- masno razmerje voda : cement = 1 : 2.

Zaradi velikega števila vzorcev sta bili za vsako vrsto malte potrebni dve mešanji v električnem mešalniku za pripravo večje količine malte. Priprava posamezne šarže je potekala tako, da se je v posodi najprej 60 s suho mešalo 8100 g peska in 2700 g cementa, nakar se je ob neprekinjenem mešanju v 30 s dodalo 1350 g vode, temu pa je sledilo še 180 s mešanja za popolno homogenizacijo sestavin.

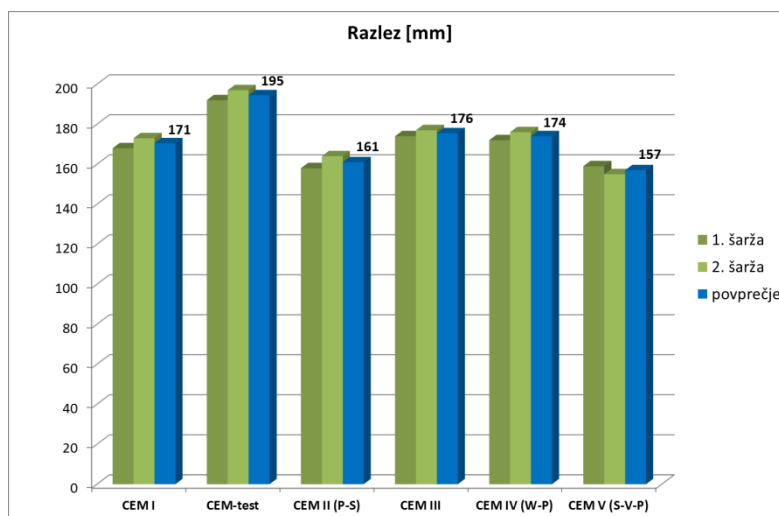
4.1.1.3 Konsistenca sveže malte (SIST EN 1015-3:2001)

Takoj po končanem mešanju posamezne šarže se je določila konsistenca sveže malte z razlezom na stresalni mizici, v skladu s SIST EN 1015-3:2001 [38]. Izmerili smo vrednosti razlezov za posamezni šarži iste malte ter izračunali povprečje. Rezultati preiskave konsistence in izračunano povprečje so podani v Preglednici 7 in grafično prikazani na Sliki 4.1.

Preglednica 7: Konsistenca svežih malt določena z razlezom.

Table 7: Determination of fresh mortar consistency by flow table.

Vrsta uporabljenega cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
1. šarža [mm]	168	192	158	174	172	159
2. šarža [mm]	173	197	164	177	176	155
Povprečje [mm]	171	195	161	176	174	157



Slika 4.1: Grafična primerjava konsistence malt določene z razlezom.

Figure 4.1: Graphical comparison of fresh mortars consistency determined by flow table.

4.1.2 Jeklo v vzorcih (delovna elektroda)

V vzorce za spremljanje in merjenje korozije z elektrokemijskimi metodami smo vgradili delovne elektrode izdelane iz svetlo vlečene žice premera 6 mm iz ogljičnega jekla kvalitete S235JR +C (1.0122). Vse delovne elektrode so bile izdelane iz iste šarže jekla. Določili smo kemijsko sestavo na optičnem emisijskem spektrometru SpectroMAXx (SPECTRO Analytical Instruments, Nemčija) in je prikazana spodaj (Preglednica 8).

Preglednica 8: Rezultati kemijske analize ogljičnega jekla za armaturo - delovne elektrode in dopustne vrednosti za talino po SIST EN 10277-2:2008 [39].

Table 8: Results of chemical analysis of carbon steel for reinforcement – working electrode and limit values for melt according to SIST EN 10277-2:2008 [39].

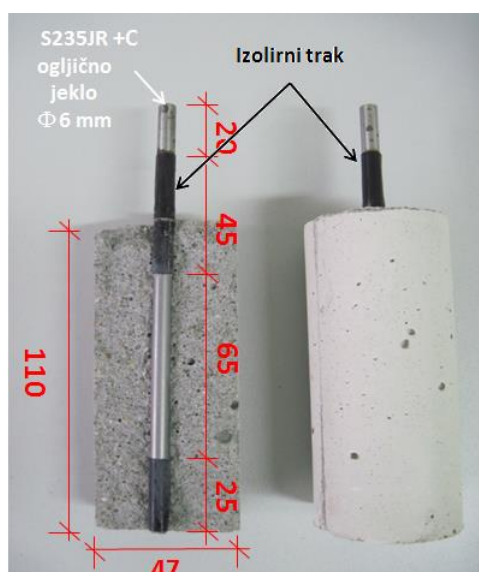
Element [m. %]	C	Mn	P	S	N	Cu
Rezultati analize	0,093	0,569	0,020	0,008	0,0016	0,059
Zahteve (za talino) SIST EN 10277-2	≤ 0,17	≤ 1,40	≤ 0,040	≤ 0,040	≤ 0,0120	≤ 0,55

4.1.3 Dimenzije in opis

4.1.3.1 Vzorci za spremljanje in merjenje vplivnih faktorjev korozije

Za vsako vrsto cementa smo izdelali po 13 maltnih prizmic dimenzij $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ v skladu s SIST EN 196-1. Po 3 prizmice smo uporabili za preiskave upogibne in tlačne trdnosti, modula elastičnosti, kapilarnega vpijanja vode in odprte poroznosti ter 1 za živosrebrno porozimetrijo.

4.1.3.2 Valjasti vzorci z armaturo



Slika 4.2: Valjasti vzorec $\Phi=46 \text{ mm}$, $h=130 \text{ mm}$ z armaturo.

Figure 4.2: Cylindrical specimen $\Phi=46 \text{ mm}$, $h=130 \text{ mm}$ with reinforcement.

Za meritve s potenciostatsko metodo in elektrokemijsko impedančno spektroskopijo pri stalni izpostavljenosti kloridom so bili izdelani vzorci valjaste oblike po standardu SIST EN 480-14:2007 [40]. Premer osnovne ploskve znaša 46 mm in višina 110 mm. Za delovno elektrodo smo uporabili mestoma izolirano jekleno žico S235JR +C (1.0122), ki se je vgradila v vzorec med deset sekund trajajočim vibriranjem na vibracijski mizi tako, da sta vzdolžni osi žice in vzorca sovpadali (Slika 4.2). Še pred nanosom izolacije na žico se je z njene površine s finim brusnim papirjem granulacije 500 očistilo manjše korozijske produkte, ki so nastali zaradi izpostave atmosferi in se nato površino razmastilo z acetonom. Velikost neposredno izpostavljene površine tako pripravljene in vgrajene žice znaša $12,25\text{ cm}^2$.

4.1.3.3 Prizmice z armaturo

Za meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije pri cikličnem izpostavljanju kloridom smo iz posameznih malt izdelali prizmice dimenzij $30\times 30\times 100\text{ mm}^3$. Za delovno elektrodo smo uporabili jekleno žico S235JR +C (1.0122). Še pred vgradnjo se je s finim brusnim papirjem granulacije 500 s površine žice očistilo manjše korozijske produkte, ki so nastali zaradi izpostave atmosferi in se nato površino razmastilo z acetonom. Kalup za izdelavo prizmic je bil izdelan tako, da se je žica in preja iz ogljikovih vlaken vstavila v luknjice na stranicah. Te so zagotavljale, da je bila pravokotna oddaljenost osi armature od zgornje, izpostavljene ploskve in bližnje stranske ploskve enaka in znaša 10 mm, krovni sloj pa je pri tako vgrajeni armaturi debel 7 mm. Vgradnja malte je potekala na vibracijski mizi ob 60 sekund trajajočem vibriranju. Števno in referenčno elektrodo je predstavljala preja iz ogljikovih vlaken, vgrajena horizontalno, vzporedno z žico na medosni razdalji približno 11,5 mm (Slika 4.3). Po 28 dneh nege smo vzorce s štirih strani oblepili s pleksi steklom, ki je segalo 10 mm višje od zgornje ploskve vzorca (Slika 4.4, desno). Tako je nad zgornjo ploskvijo vzorca nastala posodica, v katero smo lahko nalivali raztopino NaCl med cikličnim izpostavljanjem pospešeni koroziji.



Slika 4.3: Prizmica $30\times 30\times 100\text{ mm}^3$ z armaturo in oblepljene s pleksi steklom.

Figure 4.3: Specimen $30\times 30\times 100\text{ mm}^3$ with reinforcement and glued around with plexiglass.

4.1.3.4 Referenčni vzorci

Poleg vzorcev za spremljanje in merjenje vplivnih faktorjev korozije in vzorcev z vgrajeno armaturo smo vzporedno izdelali tudi referenčne maltne prizme, dimenzij $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$. Izdelali smo jih enako kot prizme z armaturo enakih dimenzij, le da vanje nismo vgradili armature in preje iz ogljikovih vlaken. Referenčne prizme smo uporabili za določanje poroznosti z živosrebrno porozimetrijo.

4.1.4 Nega vzorcev

Takoj po vgradnji malte v kalupe so se ti shranili v laboratorijsko komoro, pri temperaturi $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ in relativni vlažnosti $> 90 \%$, razen lesenih kalupov s prizmicami $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$, ki so se pokrili s PVC folijo in pustili na laboratorijskih pogojih, pri temperaturi $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ in relativni vlažnosti $20 \pm 5 \%$. Po približno 24 urah so se vsi vzorci, razen valjev z armaturo, razkalupili. Vsi vzorci so se odpeljali v klimatsko komoro za nego betonskih vzorcev, kjer so se negovali pri temperaturi $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ in relativni vlažnosti $> 95 \%$. Prizme $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ za preiskave fizikalnih lastnosti malte so tu ostale do preiskav. Vzorci za elektrokemijska preskušanja korozije pa so se pri starosti 28 dni dali v preiskave ali se hranili pri sobnih pogojih do preiskav. Pri starosti 28 dni so se razkalupili tudi valji.

4.2 Rastopine

4.2.1 Rastopina za izpostavljanje valjastih vzorcev z armaturo

Za izpostavljanje standardnih valjastih vzorcev pospešeni koroziji smo pripravili 0.1 M vodno rastopino NaCl. Valjaste vzorce smo postavili navpično v pol litrske steklene čaše in nalili rastopino vse do približno 5 mm pod zgornjim robom valja. Za preprečitev izhlapevanja smo vzorce pokrili z raztegljivo folijo (Slika 4.4, levo).

4.2.2 Rastopina za izpostavljanje prizmic z armaturo

Pri prizmicah z armaturo smo za močenje med izpostavo pripravili 3,5 % vodno rastopino NaCl. Tako pripravljeno rastopino smo nalili 3 do 4 mm visoko v posodico nad zgornjo ploskvijo vzorca. (Slika 4.4, desno). Za preprečitev izhlapevanja smo vzorce med močenjem pokrili še s pokrovčki iz pleksi stekla. Ciklično močenje in sušenje je bilo sestavljeno iz 2 dni močenja in 5 dni sušenja. Elektrokemijske meritve smo opravljali 3. dan cikla, takoj po končanem močenju.



Slika 4.4: Vzorci izpostavljeni pospešeni koroziji z vodno raztopino NaCl (levo - potopljen v 0,1 M raztopini; desno – s prazno posodico iz pleksi stekla).

Figure 4.4: Specimens exposed to accelerated corrosion with NaCl water solution (left - immersed in 0,1 M solution; right – with empty plexiglass vessel).

4.3 Spremljanje in merjenje vplivnih faktorjev in korozijskih procesov

4.3.1 Določanje fizikalnih lastnosti strjene malte

4.3.1.1 Upogibna in tlačna trdnost

Upogibne in tlačne trdnosti smo določali na maltnih prizmicah $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ skladno s standardom SIST EN 196-1:2005 [37]. Uporabili smo avtomatsko kombinirano stiskalnico TONINORM proizvajalca Tonitechnik.

4.3.1.2 Statični modul elastičnosti

Preiskave statičnega modula elastičnosti smo opravili na maltnih prizmicah $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ po navodilih standarda SIST EN 13412:2006 [41]. Uporabili smo avtomatsko kombinirano stiskalnico TONINORM proizvajalca Tonitechnik.

4.3.1.3 Vpijanje vode s kapilarnim srkom

Vpijanje vode s kapilarnim srkom smo določali na prizmicah $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ skladno s standardom SIST EN 13057:2002 [42]. Vzorce smo sušili 7 dni na $40 \pm 2 \text{ °C}$ oziroma dokler odstopanje mase po dveh meritvah v časovnem razmiku 2 ur ni bilo manjše od 0,2 %.

4.3.1.4 Živosrebrna porozimetrija

Živosrebrna porozimetrija (angl. Mercury Intrusion Porosimetry, MIP) je uveljavljena metoda za določanje poroznosti materiala, ki daje hitre rezultate in je enostavna za uporabo. S to metodo lahko

določimo razpon velikosti por v poroznem materialu od 0,0055 do 360 μm . Poleg porazdelitve velikosti por nam metoda daje tudi informacije o celotni prostornini odprtih por.

Iz kumulativne krivulje poroznosti lahko pridobimo tri pomembne strukturne parametre: celotno oz. celokupno poroznost, kritično točko velikosti oz. premera por ter mejni premer por. Celotna poroznost, dobljena iz kumulativne krivulje poroznosti, predstavlja točko najvišjega dovedenega tlaka in najmanjšo ekvivalentno velikost pore, torej je točka maksimalnega vtisnjene volumna živega srebra. Ta parameter je pomemben, ker je lahko v povezavi z mehanskimi lastnostmi materiala. Kritična točka velikosti oz. premera por ustreza bolj strmemu delu kumulativne krivulje poroznosti in predstavlja srednjo vrednost premera por, ki so v medsebojni povezavi. Ta parameter kontrolira prepustnost materiala. Mejni premer pore pa je točka na kumulativni krivulji poroznosti, kjer je največji premer pore, pri katerem je zaznana sprememba v volumnu vtisnjene živega srebra. Predstavlja stopnjo povezanosti in je eden izmed parametrov, ki kontrolira transportne lastnosti v materialu. Na kumulativni krivulji poroznosti je določen s točko presečišča dveh tangent. Dobljeni rezultati živosrebrne porozimetrije se uporabljajo za relativno primerjavo med posameznimi vzorci. Zaradi metode vtiskovanja živega srebra je potrebno upoštevati, da je celokupna poroznost dejansko učinkovita, saj le ta predstavlja delež odprtih por glede na volumen materiala. Slabost te metode je, da ne moremo določiti, kakšna je velikost zaprtih por ali por, ki so večje od 360 μm .

Meritve poroznosti smo opravili na inštrumentu Autopore IV 9500 (preizvajalec Micromeritics). Uporabili smo penetrometer prostornine 0,392 ml (premer kapilare 1.473, maksimalni tlak 4.45 psi = 30.68 kPa) za trdno snov (izbira po ustrezni lestvici Autopore IV 9500 Micromeritics). Cilindrični vzorci odvzeti iz prizmic z jedrnim vrtnjem so bili premera 9 mm z maso 2–3,5 g. Pri tem smo upoštevali, da mora biti premer jedra vsaj trikratnik velikosti maksimalnega zrna agregata v cementnem kompozitu oz. malti [43].

Privzeti so bili naslednji parametri preiskave: kontaktni kot med živim srebrom in steno pore 130°, površinska napetost živega srebra 0,485 N/m in gostota živega srebra 13,5335 g/cm³.

4.3.2 Določanje vsebnosti kloridov

Vsebnosti kislinotopnih (skupnih) kloridov v vzorcih malte 30×30×100 mm³ po končanem izpostavljanju pospešeni koroziji smo določali po standardu SIST EN 14629:2007 [44] (metoda B), s potenciometrično titracijo na Titratorju DL 53, proizvajalca Mettler Toledo. Postopek določanja vodotopnih (prostih) kloridov se je razlikoval samo v načinu raztapljanja kloridov, kjer se je namesto razredčene kisline uporabljala samo voda.

Globinske profile vsebnosti kloridov v malti navadno določamo iz vzorcev prahu, ki ga pridobimo s suhim vrtnjem na različnih globinah, intervale globin zajetja vzorcev pa določimo glede na debelino

krovne plasti. Ker smo v našem primeru preiskovali relativno majhne vzorce malte s tanko krovno plastjo (7 mm), smo se odločili samo za en interval, t.j. celotno debelino krovne plasti do osi armature (0–10 mm). Prizmice z armaturo smo po izpostavljanju pospešeni koroziji razcepili v stiskalnici na krovno in spodnjo plast (Slika 4.5, levo). Nato smo krovni plasti odstranili vse robove (cca. 5 mm), ker so bile te površine zatesnjene s tesnilnim kitom in niso bile reprezentativne. Preostali del krovne plasti smo v možnarju in terilnici strli v prah (Slika 4.5, desno) granulacije manjše od 0,125 mm ter določili vsebnost kloridov.



Slika 4.5: Razcepljena prizmica za določanje vsebnosti kloridov (krovna plast zgoraj) in oprema za drobljenje.
Figure 4.5: Split specimen for chloride content determination (surface layer above) and crushing equipment.

4.3.3 Elektrokemijske merilne tehnike za spremljanje in merjenje korozijskih procesov

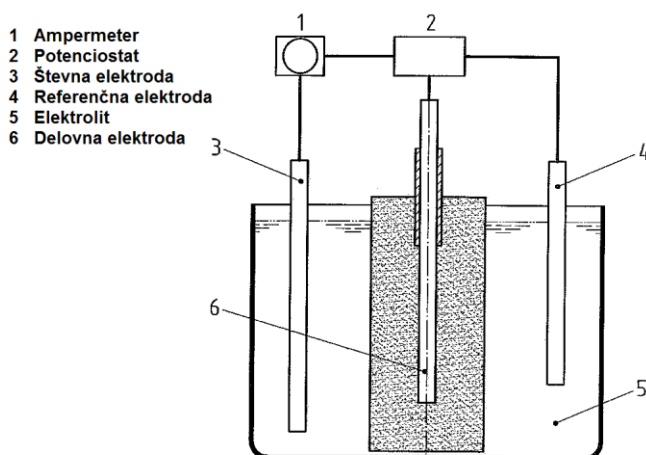
Korozija materialov v agresivnem okolju je elektrokemijski proces, zato ga lahko spremljamo z različnimi elektrokemijskimi metodami. V splošnem se metode za spremljanje korozije delijo na metode, ki za vzbujanje signala uporabljajo izmenični tok, AC (*angl. Alternating Current*) in na metode s polariziranim enosmernim tokom, DC (*angl. Direct Current*). Pri naših preiskavah smo uporabili obe vrsti metod: potenciostatsko metodo kot metodo s polariziranim enosmernim tokom in elektrokemijsko impedančno spektroskopijo (EIS) kot metodo, ki za vzbujanje signala uporablja izmenični tok z majhno amplitudo vzbujevalnega signala, od 5 do 20 mV.

4.3.3.1 Potenciostatska elektrokemijska meritev po SIST EN 480-14:2007 (adaptirana)

Za potenciostatske elektrokemijske meritve smo uporabili delno prilagojeno standardno metodo iz SIST EN 480-14:2007 [40]. Slika 4.6 prikazuje shemo vezanja korozijske celice.

Vzorci so se namesto v standardnem elektrolitu, tj. nasičeni raztopini $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ki je v smislu korozije manj agresivna, namakali 24 ur v 0,1 M NaCl. Nato se je med delovno in referenčno elektrodo s potenciostatom 24 ur vzdrževal predpisan potencial. V skladu s standardom se je v celotnem času

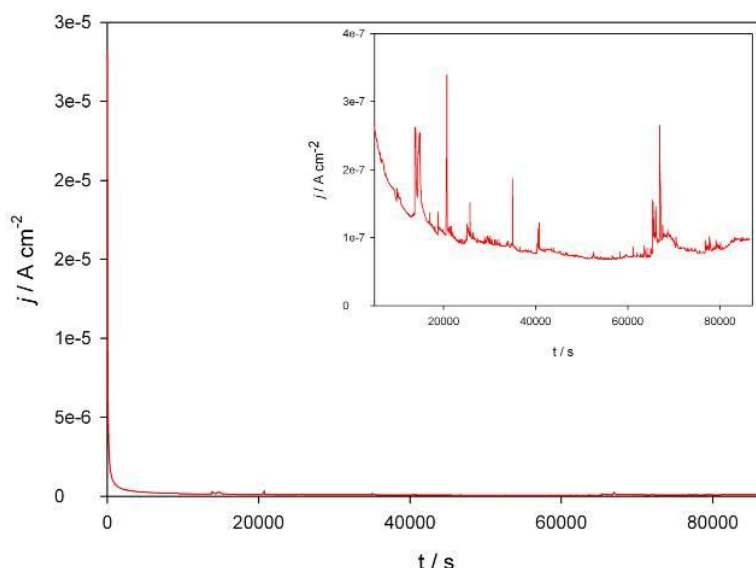
vzdrževanja potenciala meril tok med delovno in števno elektrodo. Pri tovrstni meritvi spremljamo tok v odvisnosti od časa. Večja intenzivnost in tokovne fluktuacije pomenijo večjo korozijsko aktivnost.



Slika 4.6: Shema korozijske celice – potenciostatska metoda.

Figure 4.6: Scheme of the corrosion cell – potentiostatic method.

Po 24 h meritvi je potrebno vzorec porušiti in preveriti prisotnost špranjske korozije ob robovih zaščitne prevleke delovne elektrode. Če je špranjska korozija prisotna, je potrebno preiskavo ponoviti, sicer se preveri še prisotnost korozije na površini delovne elektrode, ki je bila neposredno v stiku z malto. V primeru, ko se lahko sklepa, da je do te prišlo zaradi praznin, ki so posledica slabe zgostitve ali segregacije, se rezultate zavrže in preiskava ponovi.



Slika 4.7: Primer diagrama gostote korozijskega toka za korozijsko aktiven vzorec.

Figure 4.7: Example of current density diagram for corrosion active sample.

Če je meritev veljavna, je potrebno izračunati površino delovne elektrode, ki je bila v neposrednem stiku z malto. Odčitamo največji tok med 1 in 24 urami delovanja vsiljenega potenciala in izračunamo

največjo gostoto električnega toka v $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ s pomočjo izračunane površine delovne elektrode v neposrednem stiku z malto.

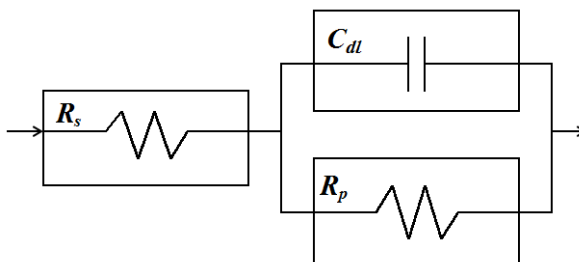
4.3.3.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS)

EIS je ena izmed klasičnih in najpomembnejših elektrokemijskih tehnik za karakterizacijo elektrokemijskih sistemov s pomočjo izmeničnega toka. Uporablja majhne periodične signale (običajno 10 do 50 mV sinusoidni napetostni signal), za motnjo na površini elektrode in meri impedančni odziv. Rezultat je tokovni signal z isto frekvenco kot napetost vzbujanja, med njima pa je fazni zamik. Z analizo signala lahko pridobimo podatke o mehanizmih in kinetiki korozije.

EIS se od drugih elektrokemijskih metod razlikuje predvsem po tem, da [45]:

- uporablja majhne amplitudne signale (od 5 do 10 mV), s čimer ne spremeni lastnosti sistema, ki ga merimo,
- pridobiva podatke o elektrodni kapacitivnosti in kinetiki prenosa in prehoda nabojev, s čimer lahko proučujemo naravo mehanizma,
- metoda ni osnovana na linearnem spremljanju potenciala, zato se meritve lahko izvajajo tudi v slabše prevodnih raztopinah.

EIS omogoča uporabo električnega modela za opis določene elektrokemijske reakcije, katere impedančni odziv lahko opišemo z modelom nadomestnega vezja, s katerim lahko tudi potrdimo mehanizem določene reakcije. Pri pravilno izbranem modelu lahko povežemo fizikalne in kemijske lastnosti korozijskega procesa s pridobljenimi vrednostmi elementov nadomestnega vezja. Model je sestavljen iz osnovnih elementov, kot so upori, kondenzatorji in tuljave. Namen analize je uporabiti prave in primerne elemente, sestavljene v nadomestno shemo, da lahko izračunano krivuljo čim bolj prilagodimo dobljenim rezultatom. Model mora izražati dejanske procese in mehanizme, ki potekajo na elektrodi.



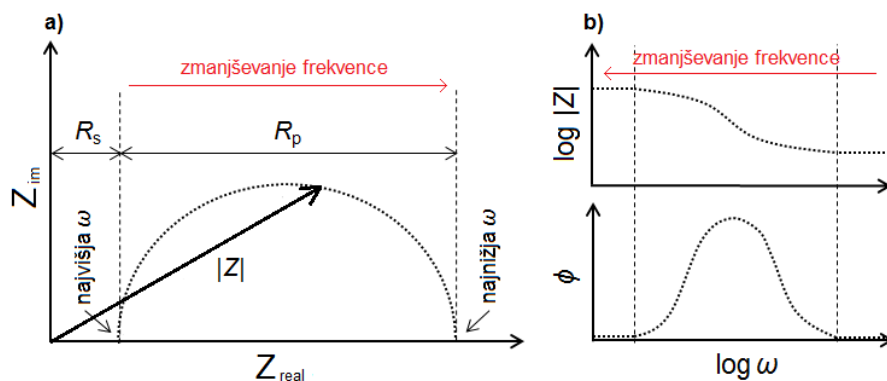
Slika 4.8: Osnovno nadomestno vezje za enostaven korozijski sistem.

Figure 4.8: Basic equivalent circuit for simple corrosion system.

Enostaven korozijski sistem je mogoče predstaviti z osnovnim nadomestnim vezjem (Slika 4.8), kjer R_p predstavlja polarizacijsko upornost, C_{dl} kapacitivnost dvojnega sloja (med površino kovine in zaščitnim slojem) in R_s upornost korozijske raztopine.

V študijah korozije se odzivi pridobljeni z EIS običajno grafično predstavljajo s t.i. Nyquistovim in Bodejevim diagramom. Nyquistov diagram prikazuje velikost imaginarne komponente impedance Z_{im} v odvisnosti od realne komponente impedance Z_{real} v logaritemskem merilu za vsako izmerjeno frekvenco. Slika 4.9 a) prikazuje Nyquistov diagram za osnovno nadomestno vezje, ki je polkrog s središčem v $Z_{real} = R_s + \frac{R_p}{2}$ in polmerom $\frac{R_p}{2}$. R_s je določena kot vrednost v presečišču realne osi s signalom pri najvišji frekvenci, t.j. na levi strani diagrama. R_p pa je določena kot razlika med vrednostjo v presečišču realne osi s signalom pri najnižji frekvenci, t.j. na desni strani diagrama, in vrednostjo R_s .

Bodejev diagram za enake podatke prikazuje Slika 4.9.b). Ta omogoča pregled absolutne vrednosti impedance $|Z|$ in faznega kota Φ v odvisnosti od frekvence vzbujanja ω . Ker tudi v tem primeru zavzemajo vrednosti podatkov širok razpon, sta obe skali prikazani v logaritemskem merilu. Bodejev diagram ima določene prednosti prikaza podatkov v primerjavi z Nyquistovim, saj lahko npr. opazujemo spreminjanje impedance in faznega kota neposredno v odvisnosti od frekvence vzbujanja.



Slika 4.9: Impedančni spekter enostavnega korozijskega sistema predstavljen kot a) Nyquistov in b) Bodejev diagram.

Figure 4.9: Impedance spectra for simple corrosion system presented as a) Nyquist plot and b) Bode plot.

Parametre korozijskega modela (v našem primeru Randlesovega modela) se običajno razbere iz podatkov s pomočjo kompleksne nelinearne metode najmanjših kvadratov. Glavni parameter je polarizacijska upornost R_p , ki določa korozijsko hitrost in omogoča izračun gostote korozijskega toka j_{corr} iz Stern-Gearyeve enačbe:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p A}, \quad (3)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}, \quad (4)$$

kjer se B izračuna iz naklonov anodnega b_a in katodnega b_c dela Taflove krivulje oziroma je ocenjen na vrednost 26 mV [46] za jeklo, R_p je polarizacijska upornost in A površina koroziji izpostavljenega dela kovine.

Hitrost korozije v_{corr} se lahko izračuna s pomočjo enačbe:

$$v_{corr} = \frac{Am \cdot j_{corr}}{nF\rho}, \quad (5)$$

kjer je Am relativna atomska masa (pribl. 55,85 za jeklo), n valenca (običajno 2 za jeklo), F Faradejeva konstanta ($9,65 \cdot 10^4$ As) in ρ gostota (pribl. $7,88 \text{ g/cm}^3$ za jeklo).

Bodejev diagram je zelo uporaben za hitro oceno celotne impedance $|Z_{tot}|$, tj. vrednosti absolutne impedance $|Z|$ izmerjene pri najmanjši frekvenci vzbujanja (glej enačbo 6 spodaj). Celotna impedanca predstavlja vsoto vseh izmerjenih impedanc (upornost sistema, raztopine, itd.) in kaže odpornost preiskanega materiala na korozijo; večja kot je njegova celotna impedanca, bolj odporen je material na korozijo.

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2(\omega_{min}) + Z_{im}^2(\omega_{min})}, \quad (6)$$

Večino korozijskih sistemov ni mogoče opisati s preprostim nadomestnim vezjem, zato se pri nadomestnih vezjih za bolj kompleksne korozijske sisteme uporablja še dodatne elemente, ki predstavljajo ločene korozijske procese. V veliko primerih je interpretacija rezultatov zahtevna zaradi procesov, ki se medsebojno prekrivajo [47], [48].

4.3.4 Pregled korodiranosti površine

Po končanih meritvah oziroma izpostavljanju pospešeni koroziji smo vzorce porušili, da smo lahko pregledali korodiranost vgrajene armature (delovne elektrode). Armaturo smo najprej pregledali s prostim očesom in slikali s fotoaparatom. Vzorce armature, ki smo jih preiskali po metodi I, smo nato pregledali in slikali z metalografskim mikroskopom. Armaturo preiskano po metodi III pa smo najprej za 24 ur potopili v 1:1 razredčeno raztopino klorovodikove kisline z dodatkom 3 g/l urotropina ($((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$), da so se z njene površine odtopili delci malte in morebitni korozijski produkti. Nato smo jo pregledali in slikali s stereo mikroskopom ZEISS »Smartzoom 5« na IJS.

4.4 Uporabljene metode za določitev odpornosti proti nastanku korozije s pomočjo elektrokemijskih tehnik

Za primerjanje odpornosti posameznih malt na korozijo smo uporabljali tri različne metode, pri čemer se pod pojmom metoda razume tako tip vzorca kot tudi način njegovega izpostavljanja pospešeni koroziji in tehniko spremljanja elektrokemijskih procesov.

4.4.1 Metoda I

Pri metodi I gre za modificirano standardno metodo po SIST EN 480-14:2007 [40]. Od nje se razlikuje po tem, da so se standardni valjasti vzorci (glej poglavje 4.1.3.2) negovali 28 dni in se nato hranili pri sobnih pogojih do preiskave ter da so se namesto v standardni elektrolit, t.j. nasičeno raztopino $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oz. apnico, ki je v smislu korozije manj agresivna, potopili v 0,1 M raztopino NaCl. Po 24 urah namakanja se je v čašah izdelala korozijska celica povezana z merilnim setom (Slika 4.10) ter se s pomočjo potenciostatske tehnike za spremljanje in merjenje korozijskih procesov (glej poglavje 4.3.3.1) opravila meritev. Med delovno in referenčno elektrodo se je 24 ur vzdrževal statičen potencial $+500 \pm 5 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ glede na standardno vodikovo elektrodo oz. ekvivalenten potencial za nasičeno kalomelovo elektrodo, tj. $+258,5 \pm 5 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. V skladu s standardom se je v celotnem času vzdrževanja potenciala meril tok med delovno in števno elektrodo.

Potenciostatatsko elektrokemijsko meritev smo izvajali z instrumentom Autolab (Multi Autolab/M101 - Multi channel Autolab Potentiostat/Galvanostat), ki je omogočal istočasno izvedbo meritev na vseh šestih vzorcih. Tok med delovno in števno elektrodo na posameznem vzorcu se je odčitaval vsakih 20 sekund.



Slika 4.10: Metoda I - korozijska celica in merilni set.

Figure 4.10: Method I – corrosion cell and measuring setup.

4.4.2 Metoda II

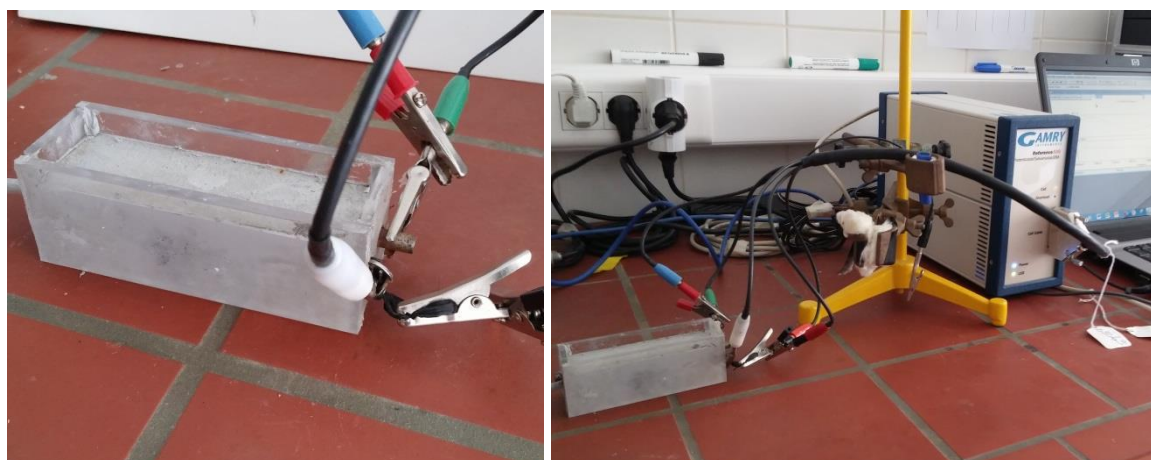


Slika 4.11: Metoda II - korozijska celica in merilni set.

Figure 4.11: Method II – corrosion cell and measuring setup.

Pri metodi II smo uporabljali standardne valjaste vzorce po SIST EN 480-14:2007 [40] (glej poglavje 4.1.3.2), ki smo jih negovali 28 dni in nato hranili pri sobnih pogojih do preiskave. Izpostavljanje se je začelo tako, da smo vzorce potopili v 0,1 molaro raztopino NaCl. Po 24 urah namakanja smo v čašah izdelali korozijsko celico povezano z merilnim setom (Slika 4.11) in na vzorcih opravili prvo meritev z EIS (glej poglavje 4.3.3.2) na instrumentu Gamry instruments (Potenciostat/Galvanostat/ZRA Reference 600, ZDA, 2006). Snemali smo odziv na frekvence med 65 kHz in 5 mHz, z ločljivostjo 7 merilnih točk na dekada, amplituda napetosti vzbujanja je bila ± 10 mV. Vse nadaljnje meritve smo izvajali pri enakih pogojih s tedensko periodo, pri čemer so bili vzorci stalno potopljeni v elektrolitu, ki se je zamenjal po vsaki meritvi.

4.4.3 Metoda III



Slika 4.12: Metoda III - korozijska celica in merilni set.

Figure 4.12: Method III – corrosion cell and measuring setup.

Pri metodi III smo izpostavljali maltne prizmice (glej poglavje 4.1.3.3), ki smo jih negovali 28 dni in smo jih nato hranili pri laboratorijskih pogojih do preiskave. Pred prvo meritvijo smo vzorce močili 24 ur, pri čemer smo na zgornjo površino nalili 3–4 mm 3,5 % raztopine NaCl. Nato smo z vzorca odstranili raztopino in vzpostavili korozijsko celico povezano z merilnim setom (Slika 4.12) ter opravili prvo meritev z EIS (glej poglavje 4.3.3.2) na instrumentu Gamry instruments (Potenciostat/Galvanostat/ZRA Reference 600, ZDA, 2006). Snemali smo odziv na frekvence med 100 kHz in 5 mHz, z ločljivostjo 10 merilnih točk na dekada, amplituda napetosti vzbujanja pa je bila ± 10 mV. Sledilo je 5 dni sušenja pri laboratorijskih pogojih. Vse nadaljnje meritve smo izvajali pri enakih pogojih in na enak način s tedensko periodo, pri čemer se je vzorec najprej 2 dni močil, sledila je meritev in nato 5 dni sušenja.

5 REZULTATI LABORATORIJSKIH PREISKAV IN DISKUSIJA

5.1 Fizikalne lastnosti strjene malte

5.1.1 Upogibna in tlačna trdnost

Na prizmicah dimenzij $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ smo po 28 dneh nege opravili meritve upogibnih in tlačnih trdnosti po SIST EN 196-1:2005 [37].

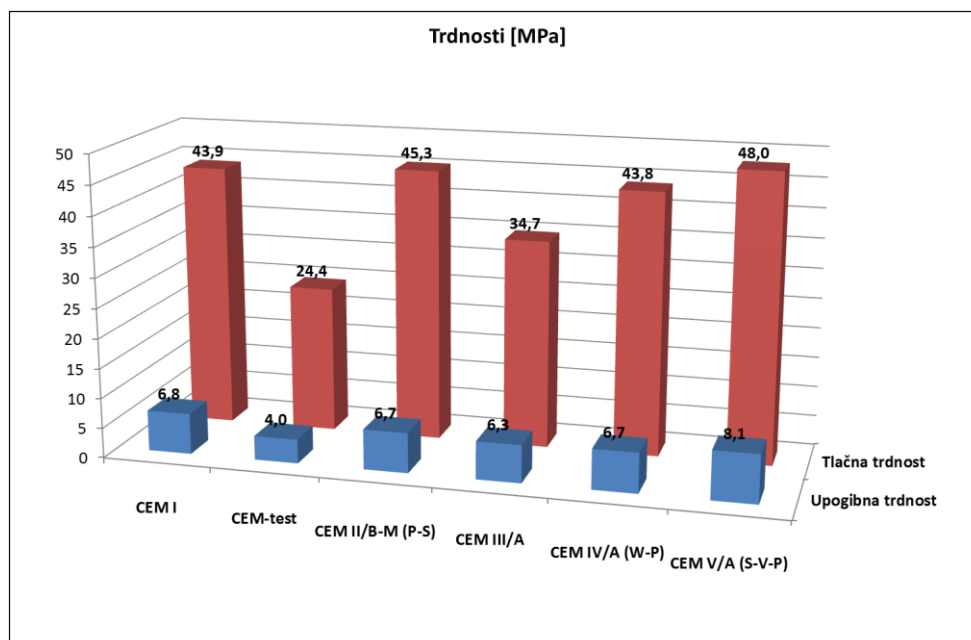
5.1.1.1 Rezultati preiskav

Rezultati upogibnih trdnosti so povprečne vrednosti 3 meritev, tlačnih trdnosti pa 6 meritev in so podani v Preglednici 9 in prikazani na Sliki 5.1.

Preglednica 9: Upogibne in tlačne trdnosti malt.

Table 9: Flexural and compressive strengths for the mortars.

Vrsta uporabljenega cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Upogibna trdnost [MPa]	6,8	4,0	6,7	6,3	6,7	8,1
Tlačna trdnost [MPa]	43,9	24,4	45,3	34,7	43,8	48,0



Slika 5.1: Grafična primerjava upogibnih in tlačnih trdnosti malt.

Figure 5.1: Graphical comparison of flexural and compressive strengths for the mortars.

Najvišjo tlačno trdnost po 28 dneh, 48,0 MPa, je dosegel cement z oznako CEM V. Sledijo mu CEM II s 45,3 MPa, CEM I s 43,9 MPa, CEM IV s 43,8 MPa in CEM III s 34,7 MPa. Najnižjo tlačno trdnost, 24,4 MPa, kar je samo 50,8 % trdnosti CEM V, je dosegla prizmica z oznako CEM-test.

Vrstni red cementov je glede velikosti upogibnih trdnosti enak kot pri tlačnih, le da sta CEM I in CEM II zamenjala mesti. Najvišjo trdnost po 28 dneh, 8,1 MPa ima cement z oznako CEM V. Sledijo mu CEM I s 6,8 MPa, CEM II in CEM IV s 6,7 MPa in CEM III s 6,3 MPa. Najnižjo upogibno trdnost, 4,0 MPa, kar je le 49,4 % trdnosti CEM V, je dosegla prizmica z oznako CEM-test.

5.1.1.2 Diskusija

Glede na pričakovanja na osnovi podatkov in rezultatov preiskav iz literature, presenečata nizka trdnost za CEM I in visoka za CEM V. Za CEM I bi teoretično pričakovali, glede na dejstvo, da gre za čisti portlandski cement z največjo vsebnostjo klinkerja, da bo dosegal najvišjo 28 dnevno tlačno trdnost med vsemi. Slednjo presenetljivo dosega CEM V s 55 % vsebnostjo klinkerja. Prvi razlog za odstopanja od pričakovanj gre najverjetneje iskati v razlikah v finosti mletja, saj ima CEM I specifično površino 3870 cm²/g in je druga najnižja takoj za CEM III, medtem ko ima CEM V s 5510 cm²/g najvišjo med vsemi. Drugi razlog za odstopanja pa je najverjetneje vsebnost por večjih od 0,05 μm (Preglednica 13), ki zelo vplivajo na tlačne trdnosti hidravličnih kompozitov [32]. Pri CEM I znaša ta vrednost 82 %, in je najvišja med vsemi, pri CEM V pa 43 % in je najnižja med vsemi. Najnižjo tlačno trdnost pri CEM-test lahko pripišemo več faktorjem. Poleg relativno nizke vsebnosti klinkerja (72 %) in finosti mletja (4090 cm²/g) ter relativno visoke vsebnosti por večjih od 0,05 μm (68 %) je treba upoštevati tudi dejstvo, da je v tej malti, na račun dodatne količine sadre, najnižja količina veziva (86 %). CEM II dosega, kljub rahlo preseženi vsebnosti sulfatov, primerljivo oz. celo nekoliko višjo tlačno trdnost kot referenčni CEM I. Vzroke za nizko trdnost malt s CEM III lahko iščemo v relativno visokem deležu žlindre (50 %), ki počasi pridobiva na trdnosti in je zato stopnja hidratacije po 28 dneh relativno nizka v primerjavi z ostalimi maltami. Poleg tega je žlindro, zaradi njene trdote, zelo težko mleti [32]. Sočasno mletje s klinkerjem daje cemente z grobo zrnastostjo žlindre in preveč finim klinkerjem, zato bi ju morali mleti ločeno. Pri tem cementu smo namreč po 405 minutah mletja dosegli specifično površino enako le 3593 cm²/g.

Pri razlagi vzrokov za ugotovljene razlike v upogibnih trdnostih med posameznimi cementi lahko potegnemo vzporednice s tistimi pri tlačnih trdnostih.

5.1.2 Statični modul elastičnosti

Po 28 dneh nege smo na prizmicah dimenzij 40×40×160 mm³ opravili preiskavo statičnega modula elastičnosti po standardu SIST EN 13412:2006 [41].

5.1.2.1 Rezultati preiskav

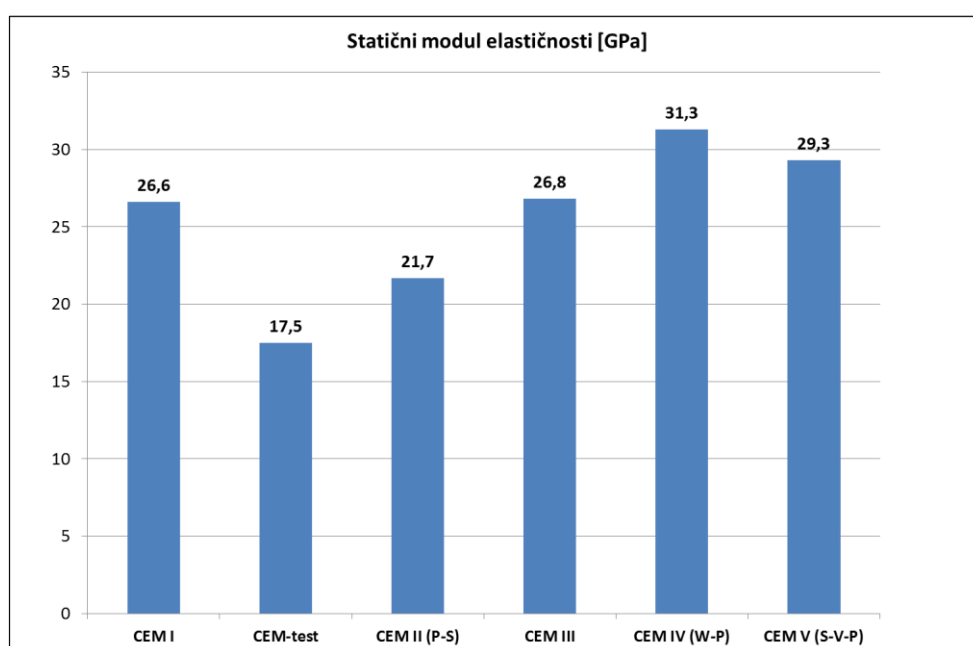
Rezultati preiskav statičnega modula elastičnosti, ki so povprečna vrednost 3 meritev, so podani v Preglednici 10 in prikazani na Sliki 5.2.

Preglednica 10: Statični moduli elastičnosti malt.

Table 10: Static modulus of elasticity for the mortars.

Vrsta uporabljenega cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Statični modul elastičnosti [GPa]	26,6	17,5	21,7	26,8	31,3	28,1

Najvišji statični modul elastičnosti, 31,3 GPa, je dosegel cement z oznako CEM IV. Sledijo mu CEM V z 28,1 GPa, CEM III z 26,8 MPa, CEM I s 26,6 GPa in CEM II z 21,7 GPa. Najnižji statični modul elastičnosti, 17,5 GPa, kar je samo 55,9 % vrednosti za CEM IV, je bil izmerjen pri vzorcu z oznako CEM-test.



Slika 5.2: Grafična primerjava statičnih modulov elastičnosti.

Figure 5.2: Graphical comparison of static modulus of elasticity for the mortars.

5.1.2.2 Diskusija

Iz primerjave grafičnih prikazov statičnega modula elastičnosti ter tlačnih in upogibnih trdnosti lahko vidimo, da gre pri obeh za zelo podoben trend, znatno odstopata le vzorec CEM II in CEM IV. Tudi vzroki za odstopanja rezultatov od referenčnega cementa CEM I so bolj ali manj isti kot pri tlačnih in upogibnih trdnostih, s tem, da so odstopanja pri CEM II posledica povišane vsebnosti sadre, ki je najverjetneje ostala nevezana in ima tudi v primeru, da je prešla v trdno obliko gipsa, zelo nizek modul elastičnosti. Predvidevamo, da je glavni razlog za povišan statični modul elastičnosti pri CEM IV odsotnost žindre, ki zelo upočasni pridobivanje trdnosti, v naših cementih pa je še pregrebo mleta in zato ne dosega želene aktivnosti. Pri CEM III je relativno višja vrednost elastičnega modula v primerjavi s tlačno trdnostjo najverjetneje posledica granulometrije žindre, ki sicer ni dovolj fina za

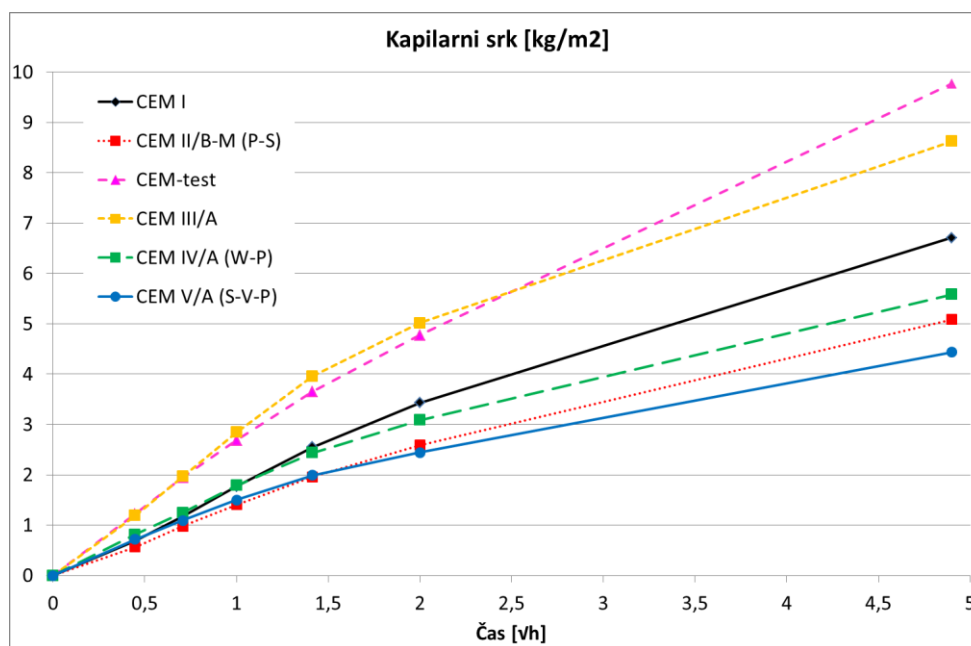
optimalno hidratacijsko aktivnost, imajo pa delci visoko trdoto in lahko delno prevzamejo še vlogo agregata. Iz literature izhaja, da uporaba mešanih cementov s približno enako finostjo mletja kot čisti portlandski cement ne vpliva na statični modul elastičnosti hidravličnih kompozitov [49], [50]. Če pri naših vzorcih izpostavimo večji odstopanju od referenčne vrednosti statičnega modula elastičnosti pri vzorcih CEM IV in CEM V, sta ti najverjetneje posledica razlik v finosti mletja.

5.1.3 Vpijanje vode s kapilarnim srkom

Na prizmicah dimenzij $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ smo približno po pol leta nege opravili meritve vpijanja vode s kapilarnim srkom po standardu SIST EN 13057:2002 [42].

5.1.3.1 Rezultati preiskav

Rezultati preiskave kapilarnega srka, ki so povprečne vrednosti meritev na 2 vzorcih, so prikazani na Sliki 5.3.



Slika 5.3: Grafična primerjava kapilarnih vpojnosti malt.

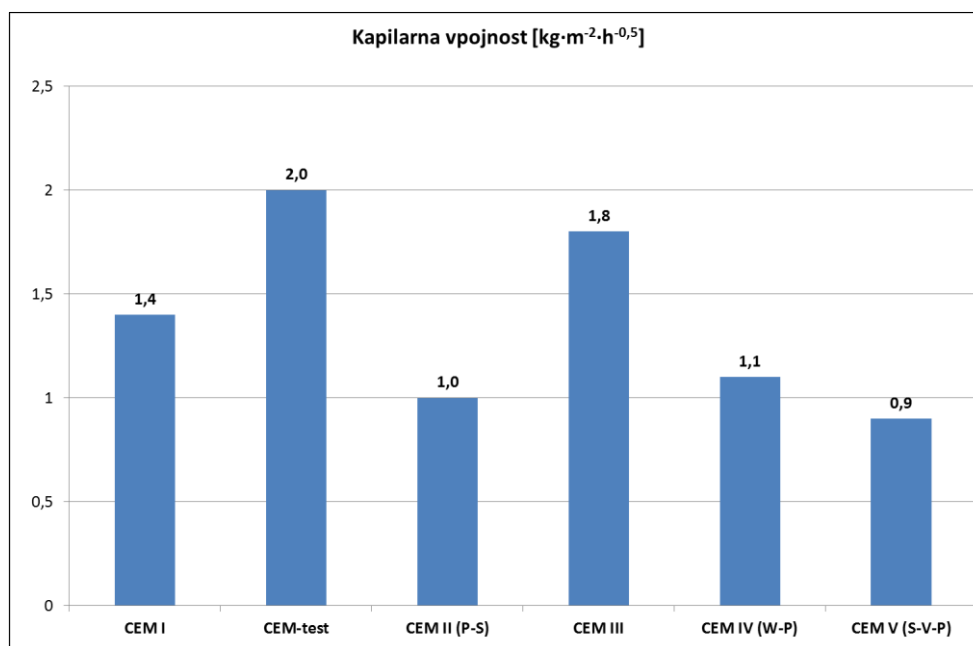
Figure 5.3: Graphical comparison of resistance of capillary absorption for the mortars.

Izračunane vrednosti koeficienta kapilarnega srka po 24 urah in starost vzorcev na dan začetka preiskave so podani v Preglednici 11. Iz prikaza koeficientov kapilarnega srka po 24 urah na Sliki 5.4. je razvidno, da ima najvišji koeficient kapilarnega srka po 24 urah, $2,0 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$ vzorec z oznako CEM-test. Sledijo mu CEM III z $1,8 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$ in CEM I z $1,4 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$. Pri CEM II, CEM IV in CEM V so si vrednosti kapilarnega srka po 24 urah zelo podobne med seboj in znašajo $1,0 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$, $1,1 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$ oziroma $0,9 \text{ kg/m}^2\text{h}^{0,5}$.

Preglednica 11: Koeficient kapilarnega srka za malte po 24 urah.

Table 11: Water absorption coefficient for the mortars after 24 hours.

Vrsta uporabljenega cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Starost vzorca ob začetku preiskave [dni]	140	128	132	120	111	125
Koeficient kapilarnega srka po 24 urah [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{0,5}$]	1,4	2,0	1,0	1,8	1,1	0,9



Slika 5.4: Grafična primerjava koeficientov kapilarnega srka malt po 24 urah.

Figure 5.4: Graphical comparison of water absorption coefficient for the mortars after 24 hours.

5.1.3.2 Diskusija

Rezultati preiskav so podobni podatkom iz literature, ki kažejo, da pucolani, kot je npr. EFP, s svojo majhno velikostjo delcev, visoko specifično površino in visoko vsebnostjo steklaste faze sodelujejo v pucolanski reakciji in na ta način zmanjšujejo premer velikosti por [32]. Relativno zelo visoka vrednost koeficienta kapilarnega srka po 24 urah pri malti z žlindrinim cementom je lahko posledica več dejavnikov. Prvi, ki ga navajajo Bertolini in sod. [4] je, da hidratacija žlindre zapolnjuje strukturo por v cementni pasti in dosega optimalno zgostitev cementne paste samo, če je njena vsebnost v cementu višja od 65 %. Drugi pa je lahko vpliv sušenja vzorca v pečici 7 dni pri 40 ± 2 °C, kar lahko povzroči nastanek mikrorazpok, ki povečujejo kapilarno vpojnost. Zelo visoka vpojnost vzorca CEM-test je lahko posledica presežka vsebnosti sadre v cementu, ki je zato v strjeni matrici nevezana in lahko povzroča razpoke zaradi nabrekanja, ki pa jih na vzorcu s prostim očesom nismo zaznali. Poleg tega je potrebno vzorce za preiskave kapilarne vpojnosti posušiti v pečici do konstantne mase. Pri tem lahko sadra izgubi dve tretjini kristalne vode in preide v polhidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), bolj znan kot mavec. Pri namakanju spodnjega dela vzorcev v vodi med preiskavo pa mavec ponovno veže vodo in

na ta način povzroča zelo veliko vpojnost. Zakaj se ta fenomen ne odraža pri CEM II, nismo uspeli razjasniti. Možno je, da na to vpliva precej drugačna struktura por (Preglednica 12).

5.1.4 Živosrebrna porozimetrija

Z živosrebrno porozimetrijo malt so bile izmerjene poroznosti, velikosti por (srednja vrednost ter povprečna vrednost premera por) ter površina por dveh različnih vrst vzorcev pri različnih starostih. Prva vrsta vzorcev so bile prizmice $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, stare približno 5 mesecev, ki so bile vse do preiskav negovane v klimatizacijski komori (glej poglavje 4.1.4), druga vrsta pa so bile prizmice $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$, ki so bile po 28 dneh nege shranjene pri laboratorijskih pogojih vse do preiskav.

5.1.4.1 Rezultati preiskav z diskusijo

Preglednica 12 in Preglednica 13 prikazujeta čase nege in deleže por glede na celoten volumen por, porazdelitve velikosti por pa prikazujeta Slika 5.5 in Slika 5.6.

Preglednica 12: Poroznosti prizmic $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, določene z živosrebrno porozimetrijo.

Table 12: Porosity of specimens $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ determined by MIP.

Oznaka vzorca	Starost [dni]	Poroznost [%]	Površina por [m^2/g]	Srednja vrednost premera por (Volumen) [μm]	Srednja vrednost premera por (Površina) [μm]	Povprečen premer por (4V/A) [μm]	Delež por glede na celoten volumen por [%]				
							< 0,004 μm	0,004–0,01 μm	0,01–0,05 μm	0,05–10 μm	> 10 μm
CEM I	152	11,9	18,5	0,0225	0,0054	0,0119	9,63	18,0	62,5	9,13	0,72
CEM-test	141	14,6	15,2	0,0338	0,0080	0,0179	3,81	10,2	57,1	28,3	0,74
CEM II/B-M (P-S)	145	15,5	16,0	0,0365	0,0077	0,0174	4,09	11,8	64,6	18,8	0,75
CEM III/A	134	13,6	21,8	0,0175	0,0066	0,0116	7,83	14,8	72,3	4,59	0,54
CEM IV/A (W-P)	125	13,4	21,3	0,0197	0,0064	0,0117	8,25	16,6	70,5	3,92	0,71
CEM V/A (S-V-P)	138	13,4	24,3	0,0148	0,0064	0,0103	8,39	17,4	71,1	2,58	0,57

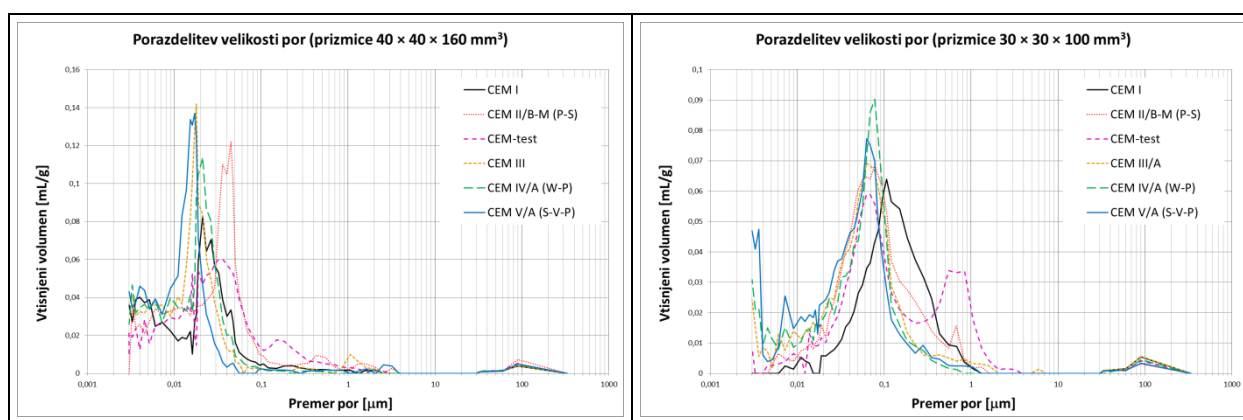
Pri prizmicah dimenzij $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ se z uvajanjem SCM celotna poroznost glede na referenčno malto povečuje (Preglednica 12), kar so pokazali tudi drugi avtorji [32]. Celotna poroznost referenčne malte je za približno 1,5–3,5 % nižja kot pri maltah s SCM. Te malte, razen malte z oznako CEM-test, vsebujejo večje število oz. volumen srednjih kapilarnih por, kar nazorno prikazuje Slika 5.5 - levo. Pri malti CEM-test pa je večja poroznost posledica prispevka večjih kapilar (Slika 5.5 - levo). Malte CEM III, CEM IV in CEM V imajo vrhove vtisnjenih volumnov pri premerih por, ki so zamaknjeni v levo glede na referenčno malto, kar pomeni, da je struktura por bolj fina kot pri referenčni malti. Pri maltah CEM-test in CEM II pa sta vrhova manj izrazita in zamaknjena v desno, kar pomeni, da je struktura por bolj groba in obsega večji razpon premerov (Slika 5.5 - levo).

Podobno lahko ugotovimo za prizmice dimenzij $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$. Tudi pri teh se z dodajanjem SCM celotna poroznost glede na referenčno malto poveča (Preglednica 13) in je za približno 1–2 % višja. Povečana poroznost malt z dodatkom SCM, razen malte z oznako CEM-test, je posledica večjega števila oz. volumna srednjih kapilarnih por, kar se nazorno vidi s Slike 5.5 - desno. Pri malti CEM-test pa je večja poroznost predvsem posledica prispevka večjih kapilar s platojem med 0,5 in 0,8 μm (Slika 5.5 - desno). Vse malte, razen CEM-test, imajo vrhove vtisnjenih volumnov pri premerih por, ki so levo glede na referenčno malto, kar pomeni, da je struktura por bolj fina kot pri referenčni malti. Pri malti CEM-test in CEM II sta prisotna dva, manj izrazita vrhova glede na ostale malte. Višji je zamaknjen levo glede na referenčno malto, nižji, s krajšim platojem pri CEM-test, pa desno (Slika 5.5 - desno).

Preglednica 13: Poroznosti prizmic $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$, določene z živosrebno porozimetrijo.

Table 13: Porosity of specimens $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$ determined by MIP.

Oznaka vzorca	Starost [dni]	Poroznost [%]	Površina por [m^2/g]	Srednja vrednost premera por (Volumen) [μm]	Srednja vrednost premera por (Površina) [μm]	Povprečen premer por (4V/A) [μm]	Delež por glede na celoten volumen por [%]				
							< 0,004 μm	0,004–0,01 μm	0,01–0,05 μm	0,05–10 μm	> 10 μm
CEM I	378	11,7	2,36	0,144	0,0572	0,0906	0,00	0,51	17,5	80,8	1,20
CEM-test	367	13,4	4,18	0,110	0,0275	0,0589	0,85	1,86	29,3	67,3	0,74
CEM II/B-M (P-S)	371	13,3	4,67	0,0831	0,0336	0,0528	0,00	1,67	35,4	62,4	0,57
CEM III/A	359	13,2	8,51	0,0671	0,0100	0,0287	3,95	4,57	38,3	52,4	0,81
CEM IV/A (W-P)	351	12,6	10,4	0,0664	0,0060	0,0225	6,48	5,89	34,0	53,1	0,56
CEM V/A (S-V-P)	365	13,2	13,7	0,0513	0,0048	0,0180	11,0	5,18	40,6	42,8	0,51



Slika 5.5: Porazdelitve velikosti por (glede na vtisnjen volumen) v maltah, določene z živosrebno porozimetrijo.
Figure 5.5: Pore size distributions (intruded volume) in the mortars, determined by MIP.

Iz primerjave grafov na Sliki 5.5 lahko vidimo, da je zaradi daljše nege pri večjih prizmicah celokupna poroznost sicer večja, vendar pa je razporeditev por znatno zamaknjena na levo stran, kar pomeni bolj fino strukturo por.



Slika 5.6: Porazdelitve velikosti por (delež por) v maltah, določene z živosrebrno porozimetrijo.

Figure 5.6: Pore size distributions (pore share) in the mortars determined by MIP.

Grafični prikaz porazdelitve velikosti por (premer por) v odvisnosti od vtisnjene volumna (intruzije živega srebra) na območju od 0,0055 do 360 µm je po segmentih podan na Sliki 5.6. Za boljše predstavitev porazdelitve velikosti por v odvisnosti od uporabljenega cementa so bile pore (glede na premer) razvrščene v naslednje velikostne razrede/razpone, opredeljene glede na literaturo [32]: gelske pore (2–5 nm), kapilarne pore (majhne kapilare med 0,004–0,010 µm, srednje kapilare med 0,010–0,050 µm ter velike kapilare med 0,050–10 µm) in zračne pore (nad 10 µm).

Iz Slike 5.6. je razvidno, da imajo vse prizmice 40×40×160 mm³, razen CEM-test in CEM II, večji delež srednjih kapilarnih por in manjši delež velikih kapilarnih por v primerjavi z referenčno malto CEM I. Pri vzorcu CEM II je vsebnost srednjih kapilarnih por sicer za približno 1,9 % višja kot pri

referenčni malte, vendar pa je intruzija v območju večjih kapilarnih por kar za 100 % večja na račun por velikosti med 0,004 in 0,05 μm .

Pri prizmicah 30×30×100 mm³ je opazen očitni trend višanja por manjših od 0,05 μm oz. zmanjševanja volumna večjih kapilarnih por pri uporabi SCM. Najmanj por večjih od 0,05 μm , 43,3 % vsebuje vzorec CEM V. Sledijo mu CEM III s 53,2 %, CEM IV s 53,7 %, CEM II s 63 %, CEM-test z 68 % in CEM I z 82 %.

V obeh primerih je sodelovanje SCM pri zmanjševanju velikosti por očitno in je posledica pucolanske reakcije, ki generira nastajanje dodatnega C-S-H gela in kalcijevih aluminatov. Ti zapolnjujejo strukturo por in na ta način zmanjšujejo njihovo velikost [32], [4].

5.2 Vsebnost kloridov

Vsebnost kloridov v maltah po pospešenemu izpostavljanju koroziji smo določali samo pri metodi III, ker je to edina metoda, pri kateri je prišlo do propagacije korozije. Rezultati preiskav vsebnosti kislinotopnih in vodotopnih kloridov so podani v Preglednici 14 in prikazani na Sliki 5.7.

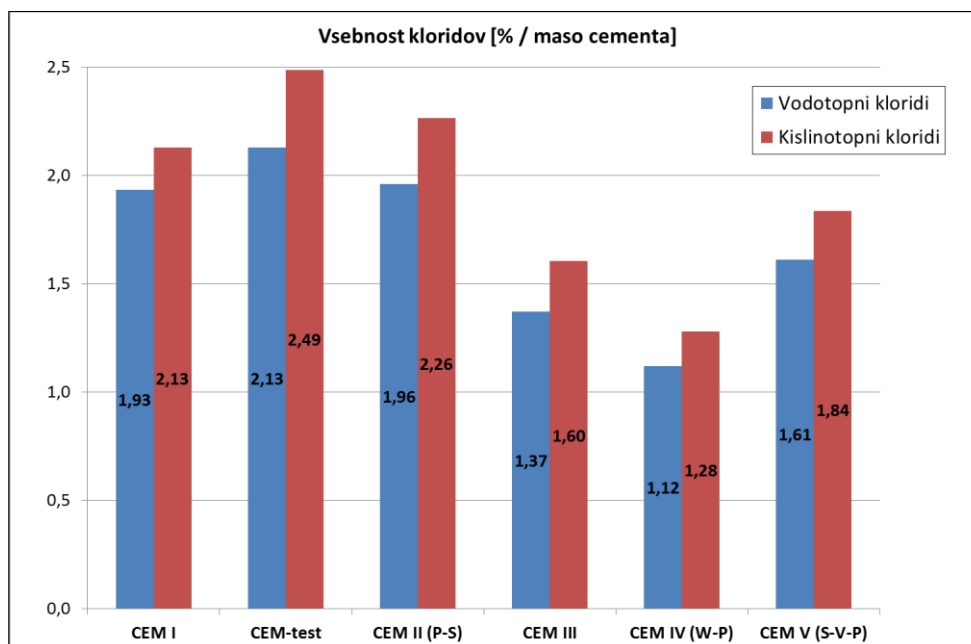
Preglednica 14: Vsebnosti kloridov v maltah po izpostavljanju pospešeni koroziji po metodi III.

Table 14: Chloride content in the mortars after the accelerated corrosion exposure according to method III.

Vrsta uporabljenega cementa	CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Cl-kislinotopni [%]	0,532	0,622	0,566	0,401	0,320	0,443
Cl-vodotopni [%]	0,483	0,532	0,490	0,343	0,280	0,403

V literaturi se navaja, da so za iniciacijo in hitrost korozije pomembni predvsem vodotopni kloridi [9], [51], zato se bomo v nadaljevanju posvečali predvsem tem, čeprav je v našem primeru trend pri obeh vrstah kloridov praktično enak.

Iz grafa na Sliki 5.7 lahko razberemo, da je bila pričakovano najvišja vsebnost kloridov v krovnem sloju malte CEM-test, kjer smo izmerili vsebnost vodotopnih kloridov 2,13 % glede na maso cementa. Če primerjamo vsebnost vodotopnih kloridov v referenčni malte, ki znaša 1,93 % mase cementa, z vsebnostjo kloridov v maltah s SCM, lahko vidimo, da imajo ti v splošnem ugoden vpliv. Vzrok tiči predvsem v zapolnjevanju por v cementni pasti s produkti pucolanske reakcije, ki zmanjšujejo njeno prepustnost. Ugotovljena vsebnost vodotopnih kloridov se je pri CEM III spustila na 1,37 %, pri CEM IV na 1,12 % in pri CEM V na 1,61 % mase cementa. Poseben primer je zaradi kontaminacije s sulfati CEM II, kjer je vsebnost zelo podobna referenčni in znaša 1,96 % mase cementa. Vsebnost sadre v maltah bi zato lahko povezovali s povečano prepustnostjo za kloride.



Slika 5.7: Grafična primerjava vsebnosti kloridov v maltah.

Figure 5.7: Graphical comparison of the chloride contents in the mortars.

5.3 Določitev odpornosti proti nastanku korozije s pomočjo elektrokemijskih tehnik

5.3.1 Metoda I

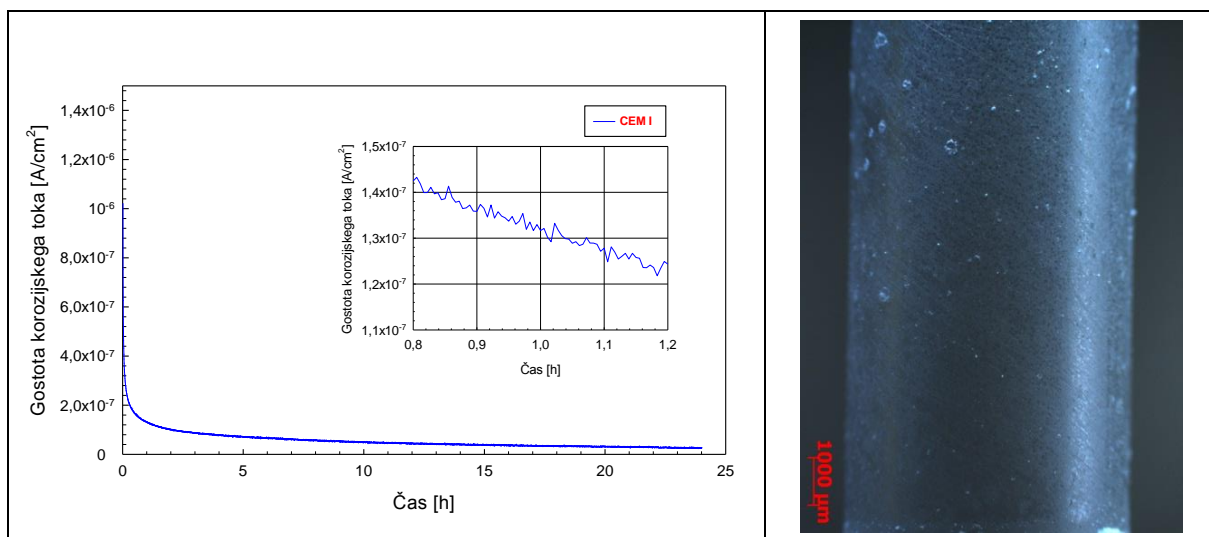
S pomočjo metode I (poglavje 4.4.1), ki predvideva uporabo potenciostatske elektrokemijske meritve, smo v vzorcih iz vseh šestih cementov preskušali občutljivost armaturnega jekla na korozijo. Preglednica 15 prikazuje starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature oz. elektrode iz njenega povprečnega premera in dolžine izpostavljenega dela, ki smo ju izmerili takoj po poružitvi vzorcev.

Preglednica 15: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo I.

Table 15: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method I.

Vrsta cementa		CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Starost vzorca ob začetku preiskave [dni]		75	63	67	55	46	60
Dimenzije izpostavljenega dela armature	Premer [mm]	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
	Dolžina [mm]	64,5	64,5	64,4	64,6	64,4	64,5
	Površina [cm ²]	12,06	12,06	12,04	12,08	12,04	12,06

5.3.1.1 Rezultati za vzorec CEM I

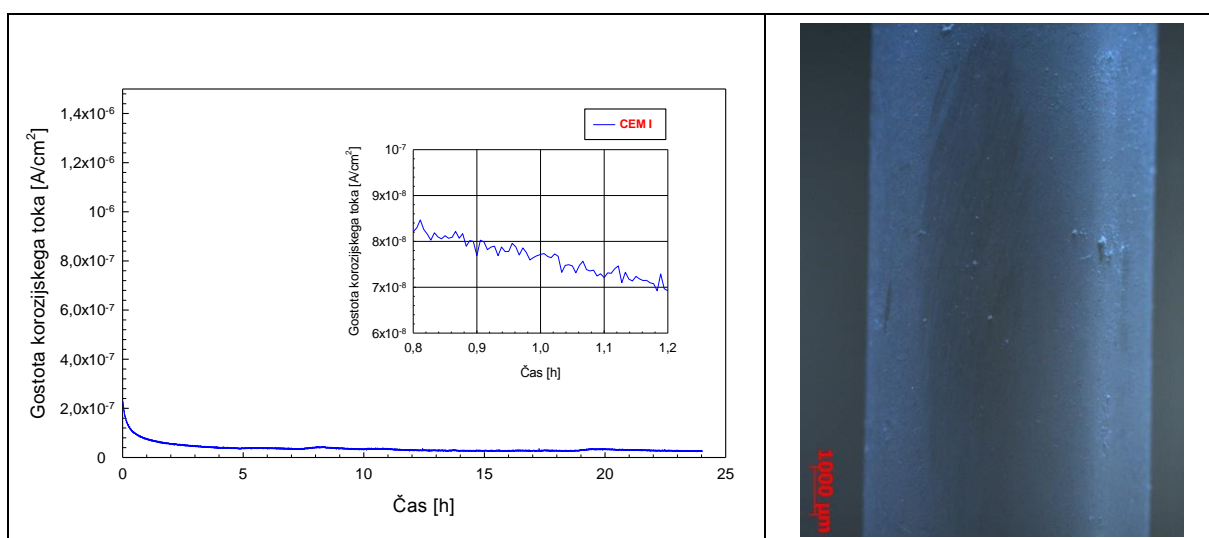


Slika 5.8: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM I.

Figure 5.8: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM I.

V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,132 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,027 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.8 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.8 - desno).

5.3.1.2 Rezultati za vzorec CEM-test

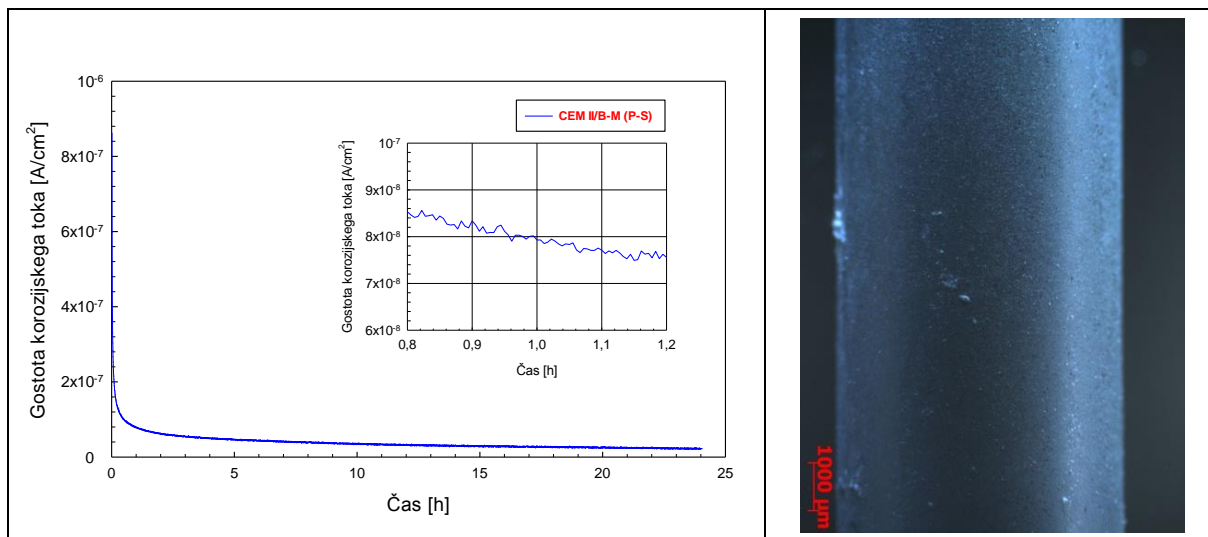


Slika 5.9: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM-test.

Figure 5.9: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM-test.

V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,077 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,027 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.9 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.9 - desno).

5.3.1.3 Rezultati za vzorec CEM II/B-M (P-S)



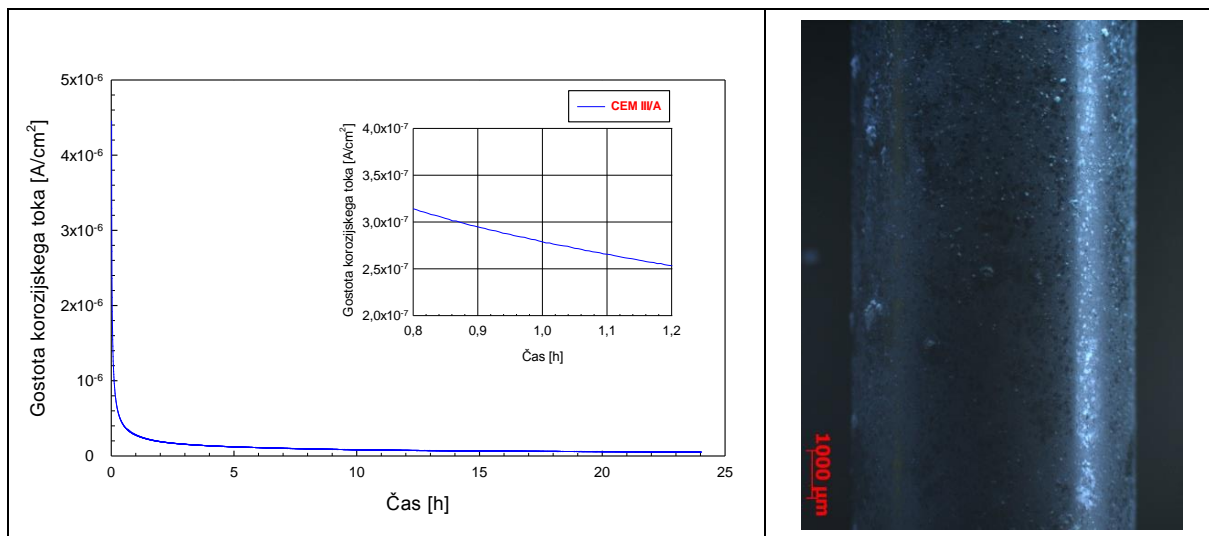
Slika 5.10: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM II/B-M (P-S).

Figure 5.10: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM II/B-M (P-S).

V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,079 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,024 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.10 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.10 - desno).

5.3.1.4 Rezultati za vzorec CEM III/A

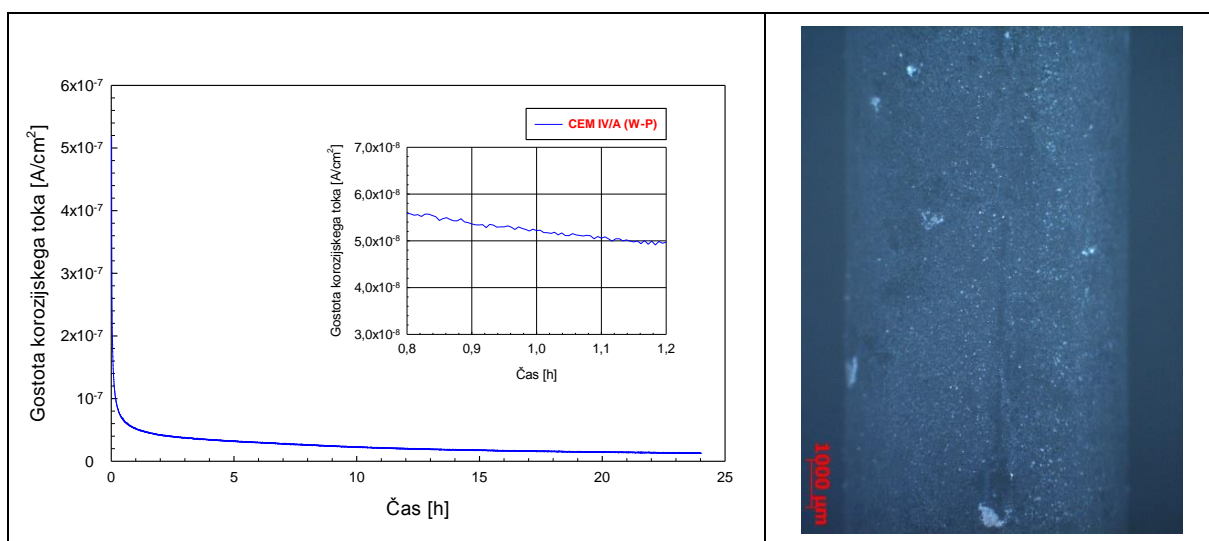
V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,279 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,057 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.11 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.11 - desno).



Slika 5.11: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM III/A.

Figure 5.11: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM III/A.

5.3.1.5 Rezultati za vzorec CEM IV/A (W-P)

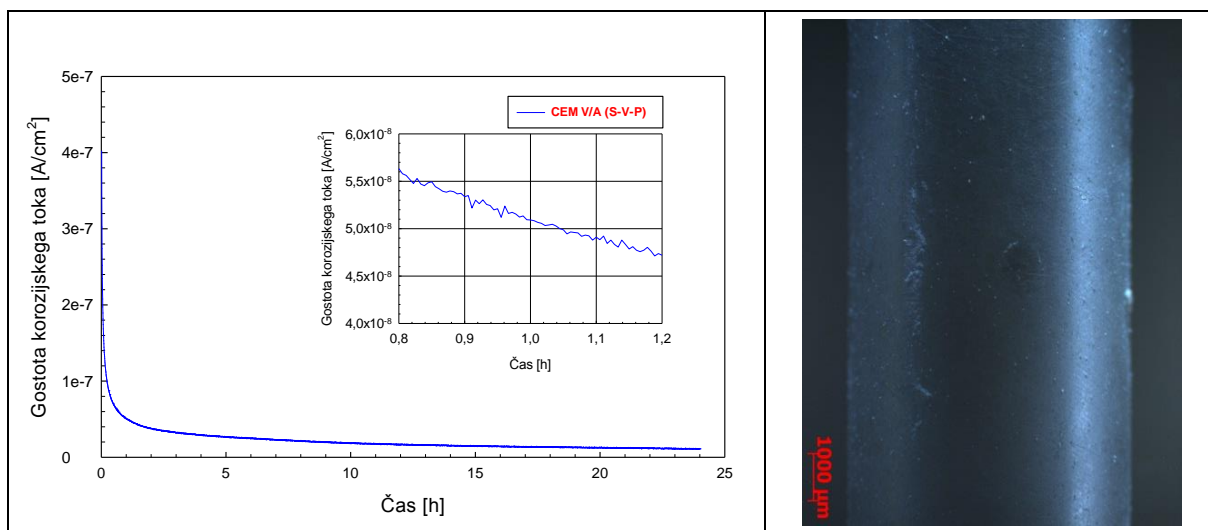


Slika 5.12: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM IV/A (W-P).

Figure 5.12: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM IV/A (W-P).

V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,052 \mu A/cm^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,013 \mu A/cm^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.12 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.12 - desno).

5.3.1.6 Rezultati za vzorec CEM V/A (S-V-P)



Slika 5.13: Graf gostote toka in mikroskopska slika površine armature po meritvi za CEM V/A (S-V- P).

Figure 5.13: Current density chart and microscopic picture of the reinforcement surface area after the measurement for CEM V/A (S-V-P).

V 24 h izpostave smo izmerili najvišjo vrednost gostote toka pri 3600 s (po 1 h) in sicer $0,051 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ob koncu izpostave po 24 urah je bila vrednost gostote toka $0,012 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Potenciostatska krivulja (Slika 5.13 - levo), kjer je prikazana odvisnost gostote toka od časa, je bila razmeroma neaktivna, gostota toka se je s časom zniževala. Aktivnih sprememb, ki bi jih lahko opazili kot močne fluktuacije v toku (Slika 4.7), ni bilo zaznati. Na izpostavljeni površini ni bilo znakov korozije (Slika 5.13 - desno).

5.3.1.7 Diskusija

Pri izpostavljanju vzorcev po metodi I nismo zaznali korozijskih aktivnosti niti na grafih gostot električnega toka, ki niso imeli značilnih korozijskih vrhov, niti ob vizualnem pregledu površine. Iz rezultatov meritev gostote električnega toka in vizualnega pregleda vzorcev (Slika 5.8 – 5.12) lahko sklepamo, da je način izpostavljanja koroziji po metodi I neprimeren za študij korozije jekla v cementnih maltah, saj v s standardom predpisanih časovnih okvirih ne predstavlja dovolj agresivnega okolja za razvoj korozije.

5.3.2 Metoda II

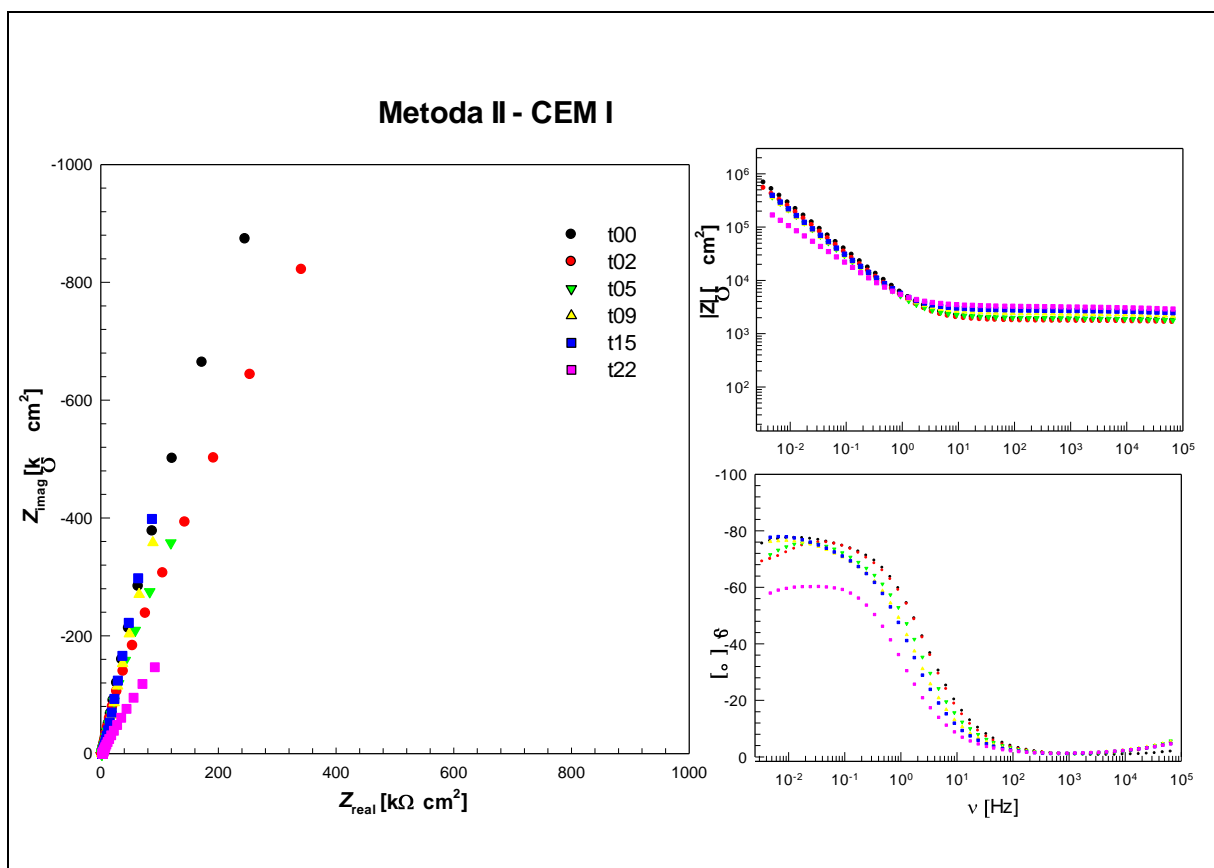
S pomočjo metode II (poglavje 4.4.2), ki predvideva uporabo EIS, smo preskušali občutljivost armaturnega jekla v valjastih vzorcih med dolgo časovno izpostavljenostjo v $0,1 \text{ M NaCl}$. Preglednica 16 prikazuje starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature oz. elektrode iz njenega povprečnega premera in dolžine izpostavljenega dela, ki smo ju izmerili takoj po poružitvi vzorcev.

Preglednica 16: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo II.

Table 16: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method II.

Vrsta cementa		CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Starost vzorca ob začetku preiskave [dni]		57	49	45	37	28	42
Dimenzije izpostavljenega dela armature	Premer [mm]	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
	Dolžina [mm]	64,6	64,7	64,7	64,8	64,6	64,5
	Površina [cm ²]	12,08	12,09	12,09	12,11	12,08	12,06

5.3.2.1 Rezultati meritev



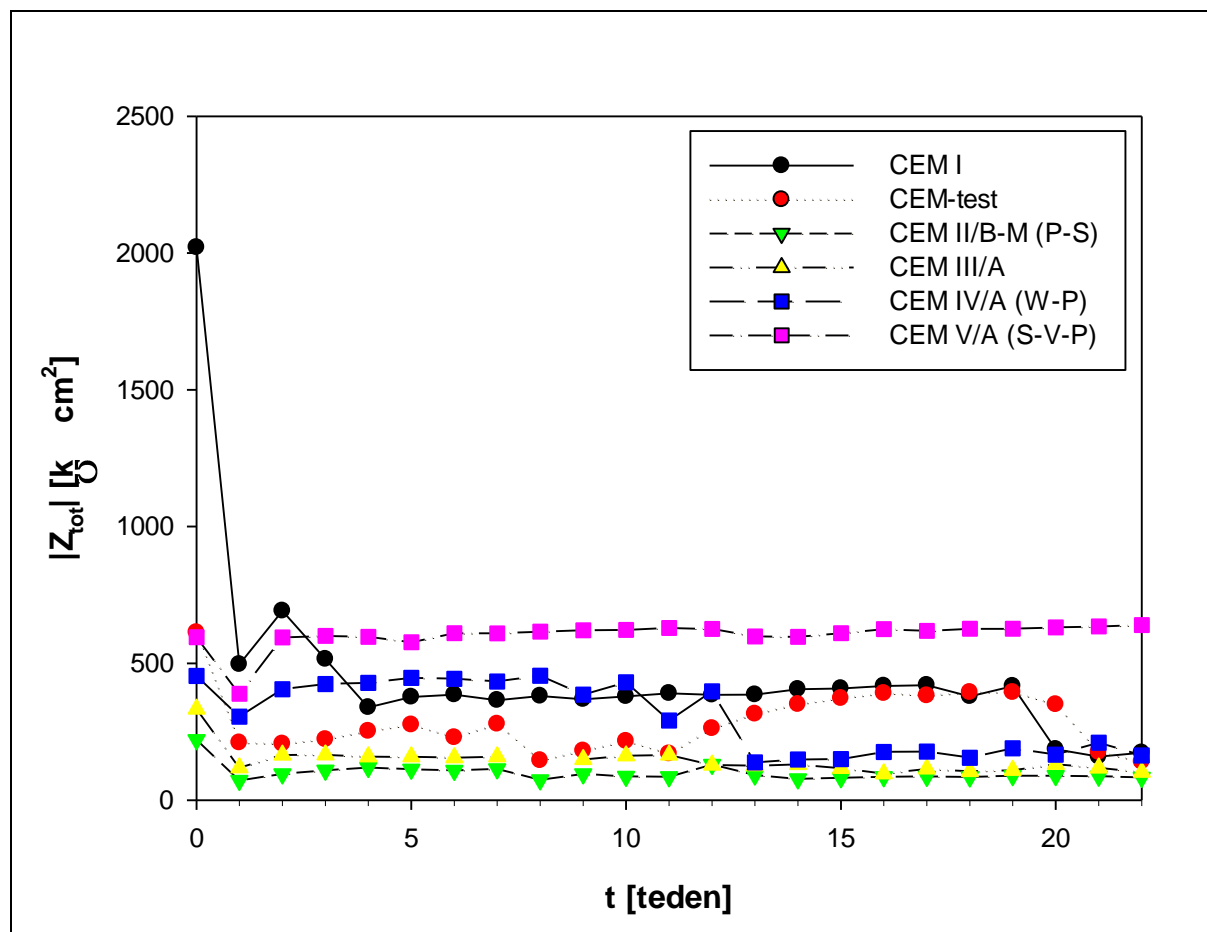
Slika 5.14: Impedančni odzivi jekla v malti CEM I v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov ob začetku izpostavljanja, ter po 2., 5., 9., 15. in 22. tednu izpostavljenosti po metodi II.

Figure 5.14: Impedance response of the steel in mortar CEM I as Nyquist and Bode plot at the beginning of the exposure and after 2nd, 5th, 9th, 15th and 22nd week of exposure for method II.

Mehanizem korozije pri potencialu odprtega kroga smo proučevali enkrat tedensko med 22-tedensko izpostavo. Rezultati impedančnih meritev jekla v malti CEM I pri različnih časih izpostavljenosti ter

pri potencialu odprtega kroga (brez zunanje napetosti) so prikazani v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov na Slika 5.14.

Pri realnih korozijskih sistemih nimamo opravka z idealnimi pogoji, zato se ti razlikujejo od idealnih, ki so bili opisani v teoretičnem delu. Če imamo poleg polarizacijske napetosti tudi upor zaradi prenosa snovi, tj. Warburgove impedance, se to na impedančnih odzivih v področju nižjih frekvenc v Nyquistovem diagramu pokaže tako, da se polkrog ne dotika abscise, v Bodejevem pa tako, da diagram $\log |Z|$ ni odvisen od $\log f$ in fazni kot ne doseže vrednosti 0° [52], kar lahko opazimo v naših diagramih (Slika 5.14). Iz Nyquistovega diagrama (Slika 5.14) lahko vidimo, da so upornosti elektrolita oz. z raztopino NaCl prepojene cementne malte zelo majhne, saj impedančni odzivi sekajo abscisno os zelo blizu izhodišča. V praktičnem smislu to pomeni, da lahko za zelo dober približek polarizacijske upornosti R_p vzamemo kar vrednost absolutne impedance $|Z|$ izmerjene z najnižjo frekvenco.



Slika 5.15: Graf absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi II.

Figure 5.15: Total impedance chart for different types of cement, measured at lowest frequency for method II.

Ker smo ugotovili, da so korozijski sistemi pri metodi II relativno zelo stabilni, so izmerjene vrednosti absolutnih impedanc pri najnižji frekvenci za vse malte in vse meritve prikazani na enotnem grafu

(Slika 5.15) in podane v Preglednici 17. Z grafa je razvidno, da se vrednosti celotne impedance po začetnih nihanjih v prvih dveh, oz. pri CEM I prvih štirih tednih stabilizirajo in v nadaljevanju zavzemajo določeno obdobje približno konstantne vrednosti. Pri CEM IV traja to obdobje do 10. tedna, ko je vrednost absolutne impedance med 385 in 455 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Nato se preko oscilacije v naslednjih dveh tednih spusti po 13. tednih na vrednost 138 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in do konca meritev zavzema vrednosti na intervalu med 148 in 210 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Manjšanje polarizacijske upornosti, ki jo razberemo iz absolutne vrednosti impedance, pomeni zniževanje korozijske odpornosti oz. večanje korozijske hitrosti. Pri CEM I se plato absolutne impedance ohranja do začetka 19. tedna, z vrednostmi med 339 in 420 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, nato se v 20. tednu spusti na vrednost 186 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in začetek 21. in 22. tedna zavzame vrednost 159 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ oz. 173 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Pri CEM-test pride po začetni oscilaciji do manjših nihanj absolutne impedance med 145 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in 278 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, ki trajajo do začetka 11. tedna. V naslednjih 5 tednih vrednost naraste do 390 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in se naslednje 3 tedne ohranja med 382 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in 394 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Do konca meritev se vrednost absolutne impedance enakomerno spusti na 140 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Pri vzorcu CEM V lahko po 2. tednu opazimo zelo stabilno obnašanje sistema z vrednostmi absolutne impedance med 577 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in 640 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ vse do konca meritev. Pri vzorcih CEM II in CEM III sledi začetnemu padcu vrednosti absolutne impedance po 1. tednu na 71 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ oz. 119 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ stabilno obdobje vse do konca meritev. V tem obdobju se ohranja vrednost absolutne impedance pri CEM II med 74 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in 130 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, pri CEM III pa med 96 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ in 166 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

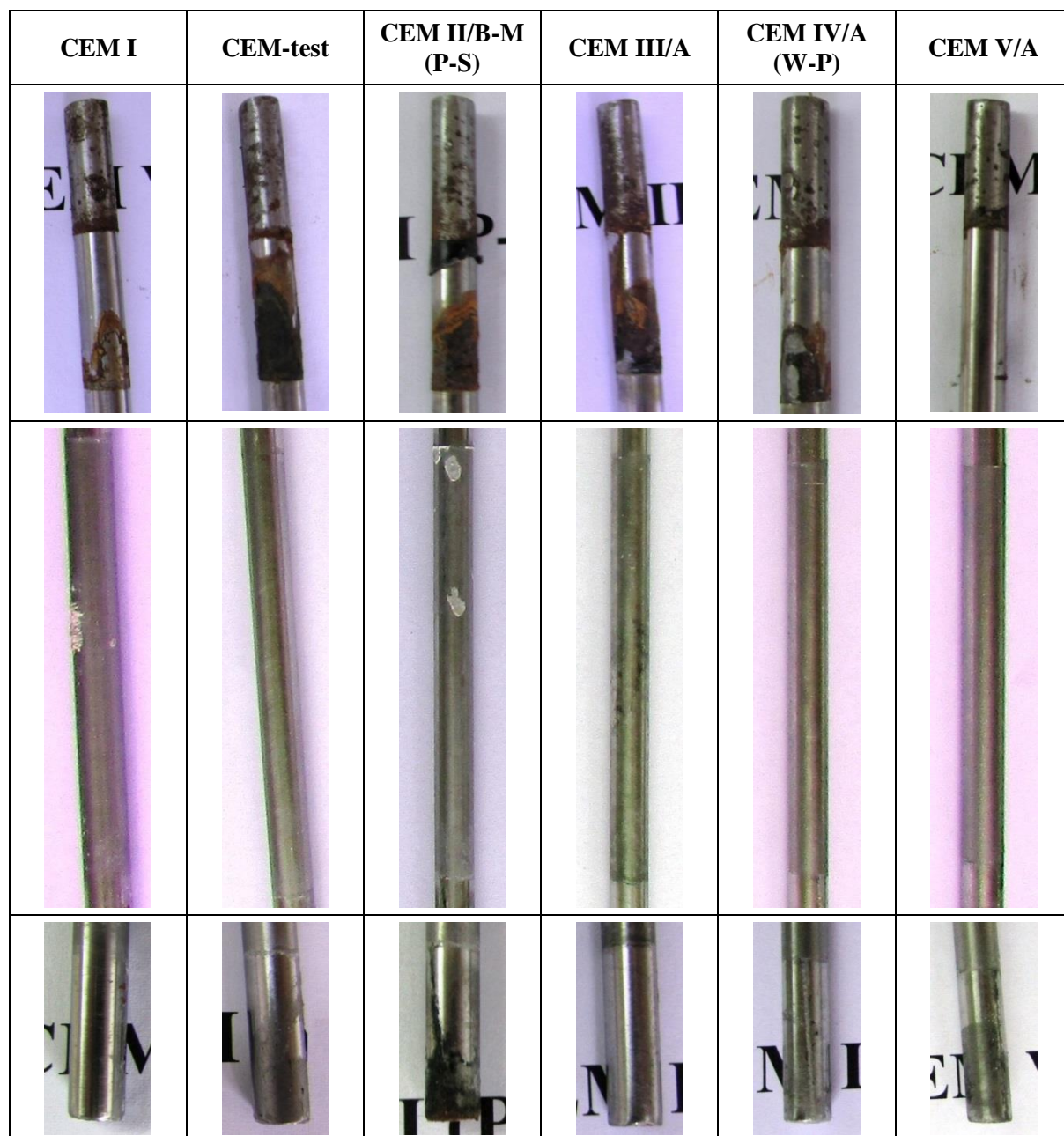
Preglednica 17: : Vrednosti absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi II.

Table 17: Total impedance values for the different types of cements, measured at lowest frequency for method II.

Teden	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Vrsta cementa	Z [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$]																						
CEM I	2020	496	692	515	339	377	385	365	381	369	379	390	385	386	405	408	418	420	379	416	186	159	173
CEM-test	613	210	206	222	252	275	229	278	145	180	216	169	262	315	351	372	390	382	394	394	350	175	140
CEM II/B-M (P-S)	220	71	95	109	119	113	109	114	74	95	86	85	130	91	77	82	85	86	84	89	90	87	83
CEM III/A	333	119	165	166	158	158	155	159	153	148	162	165	128	126	130	116	96	114	105	109	131	118	102
CEM IV/A (W-P)	454	305	405	424	428	447	444	434	455	385	431	291	398	138	148	150	176	177	155	189	166	210	163
CEM V/A (S-V-P)	595	388	594	600	597	577	610	610	616	621	622	629	626	598	596	610	625	619	626	626	631	635	640

5.3.2.2 Rezultati vizualnega pregleda

Po končanih preiskavah smo vzorce porušili, da bi opravili vizualni pregled površine vgrajene armature. Iz Slika 5.16 lahko vidimo, da so pri vseh armaturah površine osrednjega, izpostavljenega dela brez vidnih znakov korozije, pri vseh, razen pri armaturi CEM V, pa je prišlo tudi do korozije v špranji na zgornjem izoliranem delu. Pri vzorcu CEM II je korozija v špranji opazna tudi na spodnjem izoliranem delu.



Slika 5.16: Slika armature po izpostavljanju po metodi II - zgornji (izolirani), izpostavljeni in spodnji (izolirani) del.

Figure 5.16: Pictures of the reinforcements after the exposure for method II – upper (insulated), exposed and lower (insulated) part.

5.3.2.3 Diskusija

Iz primerjave grafa vrednosti absolutnih impedanc (Slika 5.15) in slik površin armature po izpostavljanju kloridom (Slika 5.16) lahko sklepamo, da gre pripisati razlike v vrednostih absolutnih impedanc izključno pojavu korozije v špranji na izoliranih koncih armature. Iz slik je razvidno, da je ta bila še posebej agresivna v območju zgornjega, izoliranega dela armatur v maltah CEM-test, CEM II, in CEM III. Pri teh vzorcih je zaradi zelo nizkih izmerjenih impedanc od samega začetka meritev mogoče sklepati tudi, da je najverjetneje prišlo do korozije v špranji še pred začetkom meritev. Pri CEM II je tovrstna korozija prisotna tudi na spodnjem koncu armature. Glede na vizualni izgled si po padanju intenzitete korozije nadalje sledita CEM IV, kjer je ta očitna vendar v manjšem obsegu kot pri prej omenjeni trojici in CEM I, kjer se je ta šele dobro začela. To se ujema tudi s podatki na grafu absolutnih impedanc saj dosegajo te pri obeh vzorcih višje začetne vrednosti kot pri prej omenjeni trojici. Po določenem času pa pride tudi pri teh dveh vzorcih do padca absolutnih impedanc na nivo prej omenjenih vzorcev. Pri CEM IV se to zgodi v začetku 13. tedna, pri CEM I pa v začetku 20. Pri vizualnem pregledu armature CEM V nismo zaznali nobene vrste korozije, zato so relativno konstantne in najvišje izmerjene vrednosti absolutne impedance od 2. tedna do konca meritev smiselne.

Iz zelo konstantnih vrednosti absolutnih impedanc pri vzorcih CEM I, CEM IV in CEM V v prvem obdobju meritev (Slika 5.15) lahko sklepamo, da je način izpostavljanja po metodi II pogojno primeren za študij korozije jekla v hidravličnih kompozitih, saj so vzorci stalno potopljeni v elektrolitu. Na ta način je onemogočen dostop kisika do delovne elektrode, kar pa je eden izmed ključnih pogojev za razvoj korozije. Prisotnost kisika je namreč potrebna za redukcijski proces na katodi. Več kot je kisika, bolj lahko razlikujemo med anodnimi korozijskimi procesi.

5.3.3 Metoda III

Tudi pri metodi III (poglavje 4.4.3) smo enako kot pri metodi II uporabljali EIS, le da smo preskušali občutljivost armaturnega jekla vgrajenega v prizmicah namesto v valjih in da so bili vzorci izpostavljeni cikličnemu močenju in sušenju v 22-tedenskem obdobju. Preglednica 18 prikazuje starost vzorcev ob začetku preiskave in izračunane površine izpostavljenega dela armature ob predpostavki, da je dolžina izpostavljenega dela 100 mm. Dolžino izpostavljenega dela je namreč zelo težko izmeriti z natančnostjo večjo od nekaj desetink milimetra.

Preglednica 18: Starost vzorcev ob začetku preiskave in izračun površine izpostavljenega dela armature za metodo III.

Table 18: Age of the samples at the beginning of test and calculation of the reinforcement exposed surface area for method III.

Vrsta cementa		CEM I	CEM-test	CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A	CEM IV/A (W-P)	CEM V/A (S-V-P)
Starost vzorca ob začetku preiskave [dni]		63	55	51	43	34	48
Dimenzije izpostavljenega dela armature	Premer [mm]	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95	5,95
	Dolžina [mm]	100	100	100	100	100	100
	Površina [cm ²]	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7	18,7

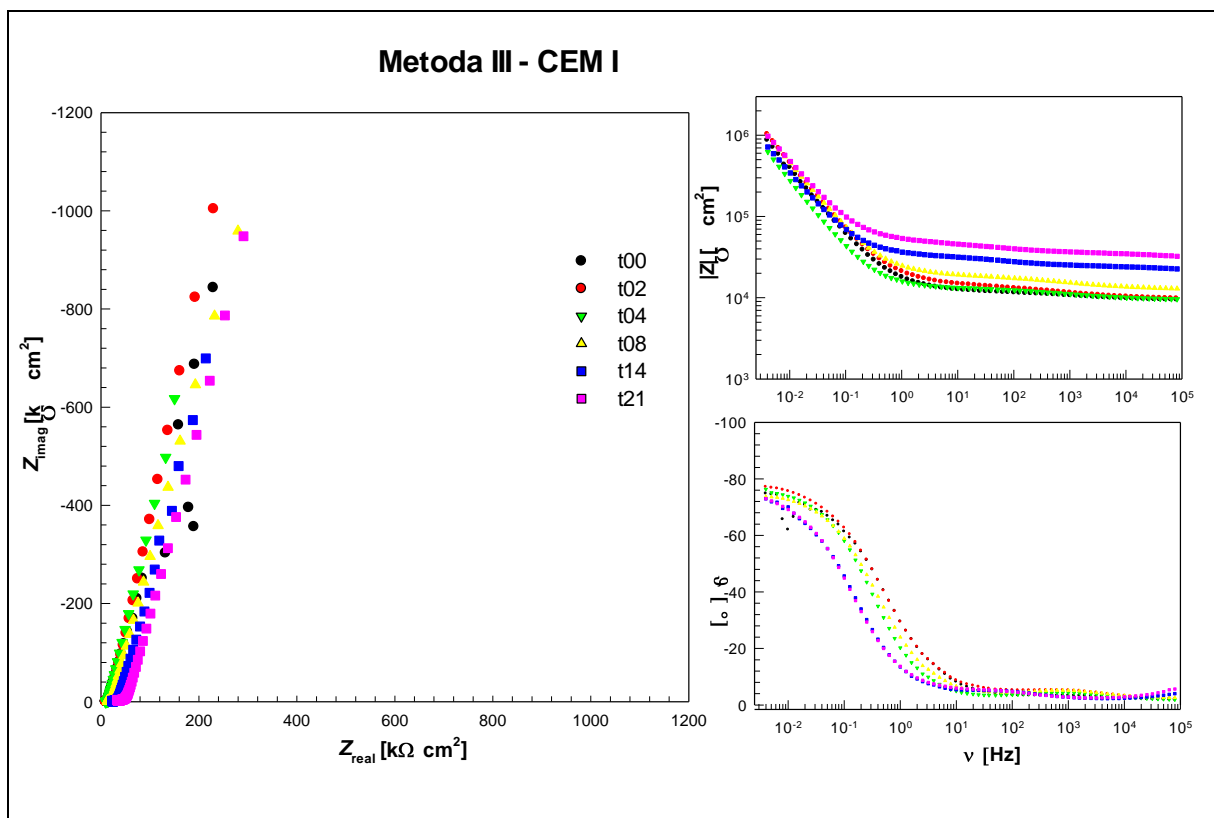
5.3.3.1 Rezultati meritev

Mehanizem korozije pri potencialu odprtega kroga smo proučevali enkrat tedensko pri 22 tedenski izpostavljenosti. Impedančni odzivi so bili izmerjeni na drugi dan močenja z raztopino, rezultati meritev v malti CEM I pri različnih časih izpostavljenosti ter pri potencialu odprtega kroga (brez zunanje napetosti) so prikazani v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov na Slika 5.17.

Tudi pri tem načinu izpostavljanja pospešeni koroziji je v korozijskem sistemu poleg polarizacijske napetosti prisoten tudi upor zaradi prenosa snovi, tj. Warburgove impedance, kar se na impedančnih odzivih v področju nižjih frekvenc v Nyquistovem diagramu kaže tako, da se polkrog ne dotika abscise, v Bodejevem pa tako, da diagram $\log |Z|$ ni odvisen od $\log f$ in fazni kot ne doseže vrednosti 0° [52] (Slika 5.17). Če primerjamo impedančne odzive s tistimi pri metodi II lahko opazimo, da so vrednosti impedanc v splošnem nekoliko nižje in da se naklon odvisnosti $\log|Z| - \log v$ v nizkofrekvenčnem območju ($v < 0,1$ Hz), praktično ne spreminja s časom.

Iz Nyquistovega diagrama (Slika 5.17) lahko vidimo, da se upornost elektrolita s časom sicer spreminja, vendar so relativne vrednosti zelo majhne, saj impedančni odzivi sekajo abscisno os zelo blizu izhodišča v primerjavi z vrednostmi absolutne impedance pri najmanjši frekvenci. V praktičnem smislu to pomeni, da lahko za zelo dober približek polarizacijske upornosti R_p vzamemo kar vrednost absolutne impedance $|Z|$ izmerjene z najnižjo frekvenco.

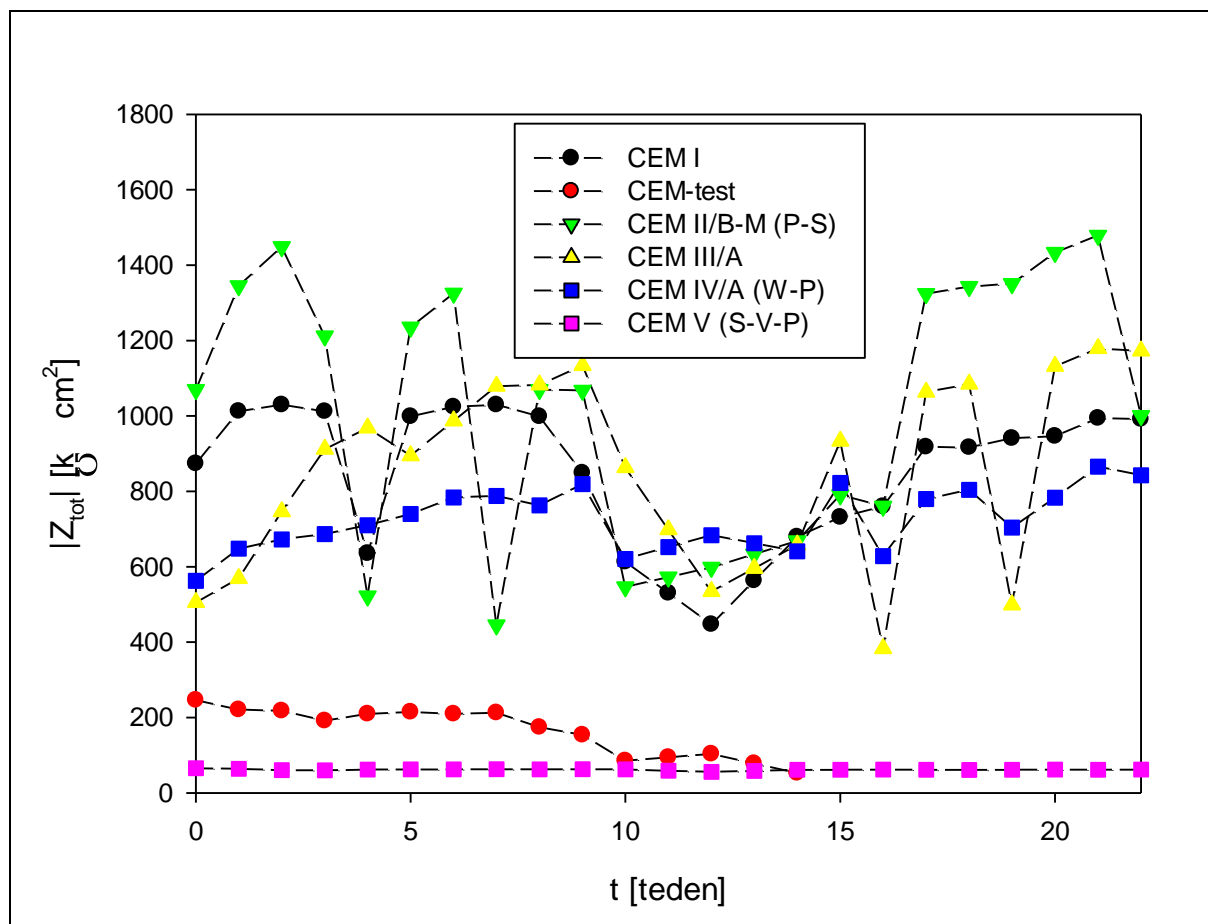
Ker se izmerjene vrednosti absolutnih impedanc pri najnižji frekvenci za posamezne malte med seboj precej različne, se zato ne prekrivajo in so prikazane kar na enotnem grafu na Sliki 5.18, njihove numerične vrednosti pa so podane v Preglednici 19. Z grafa je razvidno, da lahko posamezne korozijske sisteme glede na spreminjanje absolutne impedance pri najnižji frekvenci v odvisnosti od časa v grobem razvrstimo v tri pare.



Slika 5.17: Impedančni odzivi jekla v malti CEM I v obliki Nyquistovih in Bodejevih diagramov ob začetku izpostavljanja, ter po 2., 5., 9., 15. in 22. tednu izpostavljenosti po metodi III.

Figure 5.17: Impedance response of the steel in mortar CEM I as Nyquist and Bode plot at the beginning of the exposure and after 2nd, 5th, 9th, 15th and 22nd week of exposure for method III.

Prvi par predstavljata CEM-test in CEM V, pri katerem so vrednosti absolutnih impedanc zelo nizke in se bistveno ne spreminjajo s časom. Močne fluktuacije niso prisotne. Če ju primerjamo med seboj vidimo, da so v prvih tednih meritev vrednosti absolutne impedance višje pri CEM-test in do 7. tedna dosejajo vrednosti med $191 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in $246 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, medtem ko so pri CEM V čez celotno obdobje meritev zelo enakomerne na območju med $56 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in $65 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, kar je netipično. Po sedmih tednih se absolutna impedanca pri CEM-test enakomerno spušča in na začetku 10. tedna doseže vrednost $85 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ter se nato do 14. tedna ob manjših nihanjih spusti na vrednost $52 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Od tu naprej se v meritvah impedančnih odzivov pojavljajo nekonsistentni rezultati in moramo izmerjene vrednosti interpretirati s posebno pozornostjo.



Slika 5.18: Graf absolutnih impedanc za različne vrste cementov, izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi III.

Figure 5.18: Total impedance chart for different types of cement, measured at lowest frequency for method III.

V naslednji par, ki mu je skupno podobno spreminjanjem absolutne impedance s časom, lahko razvrstimo CEM I in CEM IV. Za oba je značilno zvezno prehajanje med področji višjih in nižjih vrednosti absolutne impedance z edino konico pri CEM I v 4. tednu meritev, ko se graf spusti na vrednost 635 kΩ cm². Sicer se vrednosti absolutne impedance pri tem vzorcu v prvih tednih meritev dvignejo z začetnih 874 kΩ cm² na nivo z omenjeno konico med 999 kΩ cm² in 1030 kΩ cm², ki se zaključi v 9. tednu pri vrednosti 998 kΩ cm². Od tu naprej se graf najprej enakomerno spušča do najnižje izmerjene vrednosti, ki v 12. tednu znaša 477 kΩ cm², nato pa se dviga vse do predzadnje meritve, ko doseže vrednost 994 kΩ cm². Zadnja izmerjena vrednost za CEM I je bila 991 kΩ cm². Pri CEM IV se absolutne impedance pri najnižji frekvenci najprej dvigajo od začetne vrednosti 562 kΩ cm² do vrednosti 819 kΩ cm² v 5. tednu. Sledi padec na plato enakomernih vrednosti med 621 kΩ cm² in 684 kΩ cm² z vmesnim vrhom pri 822 kΩ cm² v 15. tednu. Graf se z manjšimi oscilacijami v zaključku dvigne z 628 kΩ cm² na končnih 843 kΩ cm².

Zadnji par s podobnim obnašanjem vrednosti absolutnih impedanc med pospešenim izpostavljanjem koroziji sestavljata CEM II in CEM III. Pri tem paru so opazna zelo velika nihanja impedance, značilna za korozijsko aktivne sisteme. Njuna grafa se razlikujeta po času, v katerem pride do izrazitih

fluktuacij. Pri CEM II je to v začetnem obdobju, do 10. tedna, pri CEM III pa proti koncu meritev, od 14. tedna dalje. Pri CEM II se največje oscilacije pojavijo v 4. in 7. tednu, ko se vrednosti absolutne impedance zmanjšajo s $1012 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na $635 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in nato ponovno povečajo na $999 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ oz. s $1325 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na $445 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in nazaj na $1070 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Pri CEM III se ekstremni depresiji pojavita v 16. in 19. tednu. Pri prvi se vrednost absolutne impedance spusti z $933 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na $383 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in se ponovno povzpne na $1063 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, pri drugi pa s $1084 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na $499 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ in nato nazaj na $1132 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

V nadaljevanju smo iz vrednosti absolutnih impedanc pri najnižji frekvenci $|Z|$ določili polarizacijske upornosti R_p , ob predpostavki, da imamo opravka z idealnimi pogoji v enostavnem korozijskem sistemu in da je upornost elektrolita R_s enaka nič (Slika 4.8).

Preglednica 19: Vrednosti polarizacijskih upornosti R_p , za različne vrste cementov, določene iz absolutnih impedanc izmerjenih pri najnižji frekvenci po metodi III.

Table 19: Polarisation resistivity values R_p for the different types of cements, determined from the total impedances measured at lowest frequency for method III.

Teden	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Vrsta cementa	$ Z \approx R_p \text{ [k}\Omega \cdot \text{cm}^2]$																						
CEM I	874	1012	1030	1012	635	999	1024	1030	998	849	613	530	447	563	679	731	760	918	916	940	946	994	991
CEM-test	246	221	218	191	210	215	210	212	174	154	85	94	103	78	52	*	*	*	*	*	*	*	*
CEM II/B-M (P-S)	1070	1345	1449	1212	522	1235	1325	445	1070	1068	547	572	598	633	669	790	760	1324	1343	1351	1433	1478	1000
CEM III/A	505	569	746	912	968	894	987	1079	1082	1134	863	698	534	596	658	933	383	1063	1084	499	1132	1179	1172
CEM IV/A (W-P)	562	648	672	687	710	740	784	788	763	819	621	652	684	662	641	822	628	780	804	704	783	866	843
CEM V/A (S-V-P)	65	64	60	60	62	62	62	63	62	63	62	59	56	58	61	61	62	61	61	61	62	61	62

* nekonsistentni rezultati meritev

Iz polarizacijskih upornosti smo lahko ob upoštevanju Stern-Geary-jeve enačbe izračunali gostote korozijskih tokov j_{corr} in nadalje korozijske hitrosti ob upoštevanju enačbe (5). Slednje so prikazane v Preglednici 20. Poudariti je treba, da so vrednosti hitrosti korozije povprečne, kot bi površina delovne elektrode korodirala idealno enakomerno, v primeru korozije inducirane s kloridi pa se pojavlja značilna jamičasta korozija, ki je lokalna in so zato globine na teh mestih bistveno večje od izračunanega povprečja v določenem času.

Preglednica 20: Vrednosti hitrosti korozije v_{corr} za različne vrste cementov, izračunane iz vrednosti j_{corr} za metodo III.

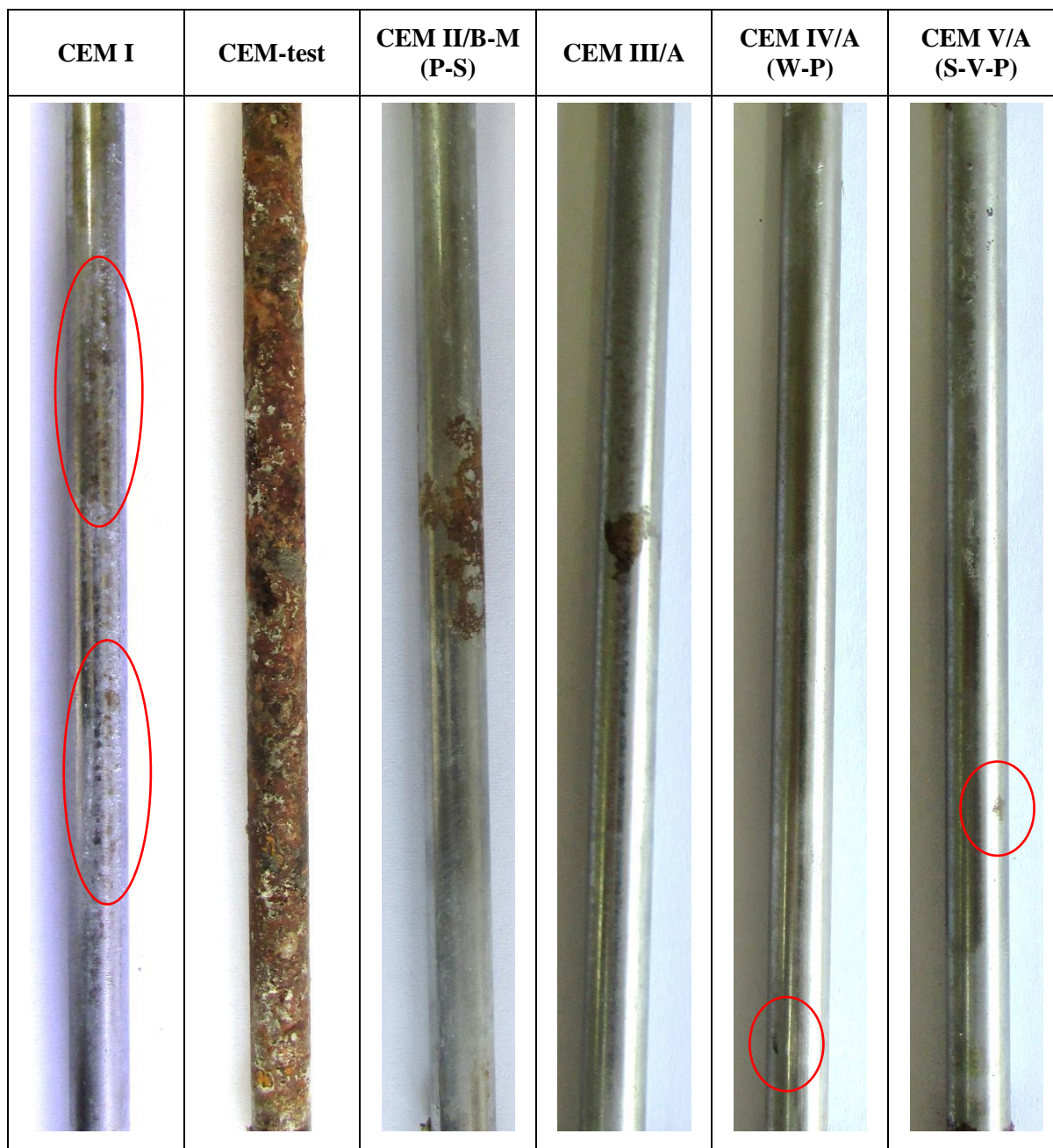
Table 20: Corrosion velocity values v_{corr} for the different types of cements, calculated from the j_{corr} values for method III.

Teden	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Vrsta cementa	v_{corr} [$\mu\text{m}/\text{leto}$]																						
CEM I	0,34	0,30	0,29	0,30	0,47	0,30	0,29	0,29	0,30	0,35	0,49	0,57	0,67	0,53	0,44	0,41	0,40	0,33	0,33	0,32	0,32	0,30	0,30
CEM-test	1,22	1,36	1,38	1,58	1,44	1,40	1,44	1,42	1,73	1,96	3,53	3,19	2,91	3,86	5,74	*	*	*	*	*	*	*	*
CEM II/B-M (P-S)	0,28	0,22	0,21	0,25	0,58	0,24	0,23	0,68	0,28	0,28	0,55	0,53	0,50	0,48	0,45	0,38	0,40	0,23	0,22	0,22	0,21	0,20	0,30
CEM III/A	0,60	0,53	0,40	0,33	0,31	0,34	0,31	0,28	0,28	0,27	0,35	0,43	0,56	0,51	0,46	0,32	0,79	0,28	0,28	0,60	0,27	0,26	0,26
CEM IV/A (W-P)	0,54	0,46	0,45	0,44	0,42	0,41	0,38	0,38	0,39	0,37	0,49	0,46	0,44	0,45	0,47	0,37	0,48	0,39	0,37	0,43	0,38	0,35	0,36
CEM V/A (S-V-P)	4,61	4,74	5,00	5,05	4,86	4,83	4,82	4,78	4,83	4,81	4,84	5,12	5,42	5,17	4,94	4,90	4,89	4,93	4,95	4,90	4,89	4,91	4,88

* nekonzistentni rezultati meritev

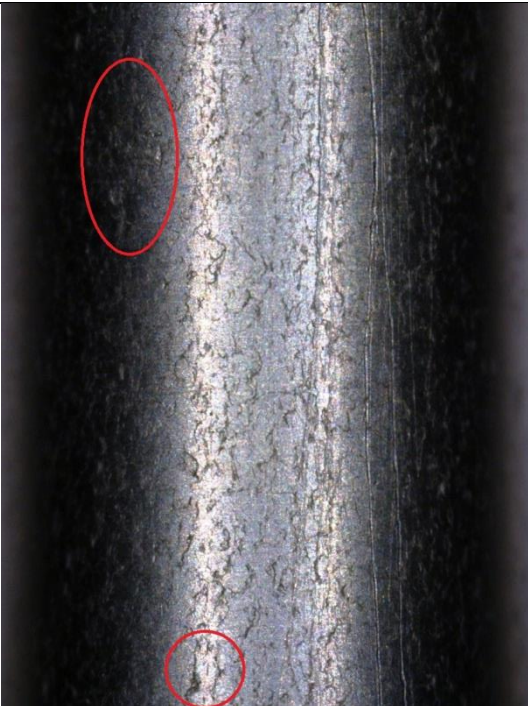



5.3.3.2 Rezultati vizualnega pregleda

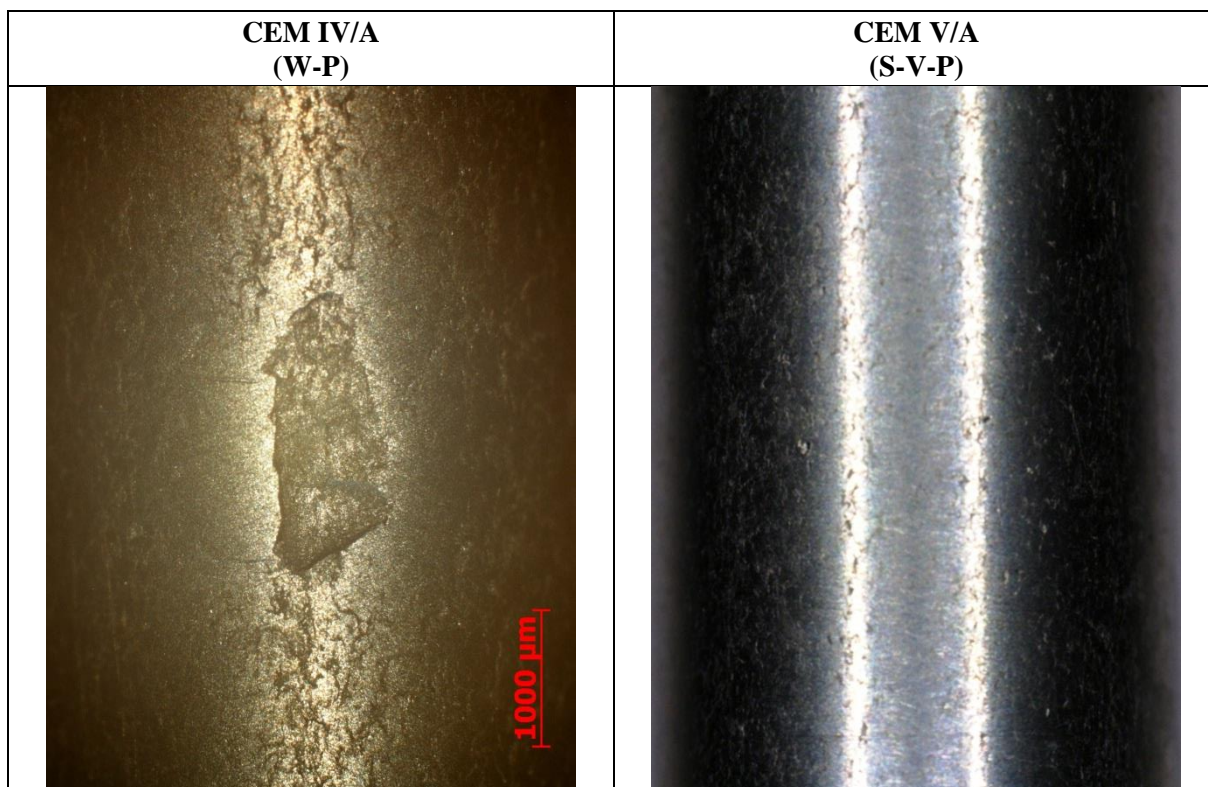
Po končanih preiskavah smo vzorce porušili na način opisan v poglavju 5.2, kar je omogočalo tudi ločitev vzorcev armature od malte. Na njih smo opravili vizualni pregled površine. Iz Slike 5.19 lahko vidimo, da so pri vseh vzorcih na površini izpostavljenega dela armature vidni znaki korozije.



Slika 5.19: Slika armature po izpostavljanju po metodi III – označena manj prepoznavna mesta korozije.

Figure 5.19: Picture of the reinforcements after the exposure for method III – with less identifiable spots of corrosion marked.

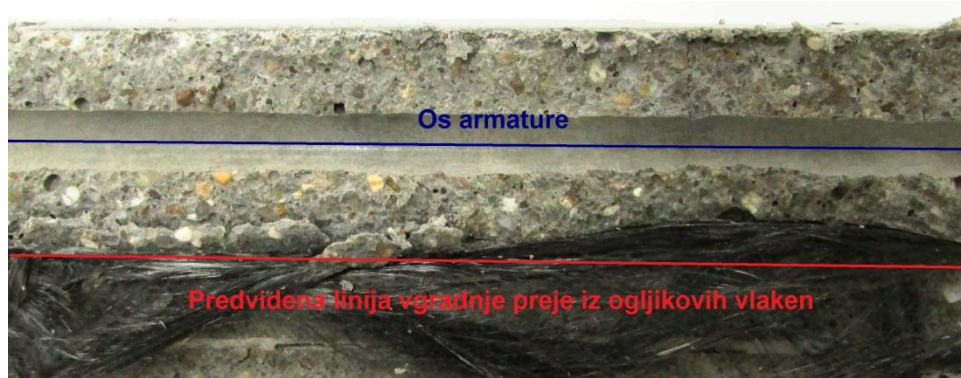
CEM I	CEM-test
	
CEM II/B-M (P-S)	CEM III/A
	



Slika 5.20: Korozijsko prizadeta področja izpostavljenega dela armature posneta s stereomikroskopom (razen CEM IV – posneto z metalografskim mikroskopom).

Figure 5.20: Corrosion affected areas of the exposed parts of reinforcement under stereomicroscope (except CEM IV – under metallographic microscope).

Pri porušitvi vzorcev smo bili zaradi rezultatov meritev vrednosti absolutne impedance še posebej pozorni na izgled malte in razporeditev elektrod v vzorcu CEM V. Iz Slike 5.21 je razvidno, da je prišlo pri izdelavi vzorca do večjega odmika elektrode iz karbonskih vlaken iz njene osi, v smeri delovne elektrode. To je najverjetneje razlog za izmerjene zelo enakomerne in nizke vrednosti absolutne impedance.



Slika 5.21: Napačna vgradnja preje iz ogljikovih vlaken.

Figure 5.21: Incorrect carbon fibre yarn embedment.

5.3.3.3 Diskusija

Na grafu vrednosti absolutnih impedanc (Slika 5.18) lahko opazimo tri različne oblike odzivov armature na pospešeno izpostavljanje koroziji. Prvo obliko predstavljata vzorca CEM I in CEM IV, pri katerih so vrednosti absolutne impedance v celotnem obdobju meritev relativno visoke in postopno prehajajo med višjimi in nižjimi vrednostmi, zato bi tema vzorcema na osnovi elektrokemijske meritve pripisali najvišjo korozijsko odpornost v primerjavi z ostalimi. Če ju primerjamo med seboj, bi večjo korozijsko odpornost zaradi večinoma višjih vrednosti absolutnih impedanc, še posebej v zadnjem obdobju meritev, pripisali vzorcu CEM I. Drugi način odziva predstavljata vzorca CEM II in CEM III. Tudi pri teh dveh vzorcih so vrednosti absolutnih impedanc v celotnem obdobju meritev relativno visoke, vendar z izrazito močnimi oscilacijami, zato bi tema vzorcema na osnovi elektrokemijske meritve pripisali srednjo korozijsko odpornost v primerjavi z ostalimi. Če ju primerjamo med seboj, bi večjo korozijsko odpornost zaradi umirjenega odziva v prvi polovici meritev, ki zaradi odsotnosti fluktuacij ne kaže na pojav luknjičaste korozije, pripisali CEM III. V tretjo obliko odziva, z relativno enakomernimi, zelo nizkimi vrednostmi absolutne impedance uvrščamo vzorca CEM-test in CEM V. Pri CEM-test lahko zaradi postopnega upadanja vrednosti absolutne impedance do pojava nekonsistentnih rezultatov sklepamo, da je prišlo do zelo agresivnega napada korozije. Pri CEM V pa zaradi izrazito enakomernih in nizkih vrednosti impedanc lahko sklepamo, da gre za napako v korozijskem sistemu, kar se je tudi izkazalo ob porušitvi vzorca, kjer je vidna bistveno zmanjšana razdalja med delovno elektrodo in prejo iz ogljikovih vlaken (Slika 5.21). Če povzamemo rezultate meritev z EIS za metodo III, potem bi lahko ocenili vzorce malt po naraščajoči odpornosti proti nastanku korozije, brez neustreznega vzorca CEM V, v sledečem vrstnem redu:

$$\text{CEM-test} \leq \text{CEM II} < \text{CEM III} \leq \text{CEM IV} < \text{CEM I.}$$

Glede na vizualni izgled površin izpostavljenega dela armature lahko trdimo, da so korozijske poškodbe najhujše pri CEM-test. Prisotna je izrazita splošna korozija z intenzivnejšimi lokalnimi napadi globine preko 100 μm . Sledita vzorca CEM II in CEM III. Pri prvem je korozija prisotna na približno 2 cm srednjega dela izpostavljene površine. Na tem področju smo pod mikroskopom opazili dve jamici manjše globine in površinske poškodbe. Tudi pri drugem vzorcu je korozija prisotna približno na sredini izpostavljene površine, le da je premer področja približno 6 mm. Na tem prostoru je pod mikroskopom vidno večje število globljih jamic kot pri prvem in manjša površinska poškodba. Pri armaturi CEM IV smo opazili samo eno izrazito luknjico ob koncu armature, dimenzij približno $1500 \times 800 \mu\text{m}^2$, površinskih poškodb v okolici nismo zaznali. Pri CEM I je bila prisotna splošna korozija na dveh področjih izpostavljene površine, dolžine približno 3 cm. Pod mikroskopom so bile vidne samo blage površinske poškodbe. Najboljši vizualni rezultat smo opazili pri vzorcu CEM V, kjer so bili vidni produkti korozije samo na površini premera približno 2 mm. Pod mikroskopom nismo zaznali poškodb. Če povzamemo rezultate vizualnega pregleda izpostavljene površine armature pri

metodi III, potem bi lahko ocenili vzorce malt po naraščajoči odpornosti proti nastanku korozije v sledečem vrstnem redu:

$$\text{CEM-test} < \text{CEM II} < \text{CEM III} < \text{CEM IV} \leq \text{CEM I} < \text{CEM V}.$$

Iz primerjave ocen malt glede odpornosti proti nastanku korozije po metodi III in vizualnega pregleda poškodovanosti površine vzorcev lahko rečemo, da je mogoče podati na osnovi rezultatov metode III dobro relativno oceno odpornosti malt na korozijo.

Iz rezultatov preiskav lahko ugotovimo, da zamenjava klinkerja s SCM ni prinesla znatnih sprememb v odpornosti malt na korozijo. Še več, pri žlindrinem cementu (CEM III) jo je celo poslabšala. Če poskušamo potegniti vzporednice s fizikalnimi lastnostmi potem naletimo na velike težave pri vprašanju dejanske poroznosti preiskanih malt. Po rezultatih preiskave z živosrebrno porozimetrijo sodeč se ta s časom in nego zelo spreminja, zato je vprašanje, kolikšen je vpliv ciklov močenja in sušenja nanjo, povsem na mestu. V literaturi se velikokrat omenja vsebnost prostih kloridov, kot eden glavnih kriterijev za razvoj korozije. Če primerjamo vsebnost kloridov s poškodbami na vzorcih, potem že pri primeru referenčne malte (CEM I) lahko vidimo, da direktne povezave praktično ni. Sklepamo lahko, da je verjetno veliko bolj primeren faktor za oceno korozije razmerje Cl^-/OH^- ionov, ki se v literaturi v zadnjem času tudi vse pogosteje navaja.

Za prihodnje uspešne preiskave bi morali povečati število vzorcev za posamezne malte s SCM, da bi lahko izbrali samo ustrezne meritve in bi odstranili vzorce z napako, ki bi bila posledica napačnega procesa izdelave. Prav tako bi morali načrtovati začetek meritev tako, da bi bile starosti vzorcev ob začetku meritev vedno enake.

6 ZAKLJUČKI

Osnovni namen magistrske naloge je podrobneje raziskati vpliv cementnih dodatkov oz. SCM na fizikalne lastnosti in posledično korozijo jekla v betonu ter na osnovi rezultatov ovrednotiti zanesljivost in omejitve treh uporabljenih metod za spremljanje in detektiranje sprememb korozijskega stanja jekla v cementnih kompozitih.

Za potrebe študija vpliva SCM na fizikalne lastnosti cementnih malt in korozijo jekla smo pripravili referenčni cement iz čistega klinkerja in 4 vrste mešanih cementov, ki so prisotni na slovenskem trgu. Za pomoč pri ovrednotenju zanesljivosti in omejitev metod za spremljane korozije pa še dodatnega, korozijsko neodpornega (CEM-test). Pri mletju nekaterih cementov nam kljub naporom, da bi se po specifični površini čim bolj približali ciljnim vrednostim oz. komercialnim cementom, to ni uspelo in se zato nekateri rezultati preiskav razlikujejo od splošno veljavnih prepričanj in ugotovitev iz literature.

Cementom smo preverili ustreznost kemične sestave in vsebnost kloridov glede na standard SIST EN 197-1:2011. Ugotovljeno je bilo, da je vsebnost sulfatov v portlandskem mešanem cementu (CEM II/B-M) previsoka in ga zato nismo navajali kot primerjavo v nadaljnjih študijah vplivov, nam je pa zelo dobro služil pri oceni primernosti in zanesljivosti metod za detektiranje sprememb korozijskega stanja jekla.

Od fizikalnih lastnosti malt smo preiskovali: tlačno in upogibno trdnost, statični modul elastičnosti, vpijanje vode s kapilarnim srkom in porazdelitev por z živosrebrno porozimetrijo.

Dosežena tlačna trdnost žilindrinega cementa (CEM III/A) je bila veliko nižja, pucolanskega (CEM IV/A) približno enaka in mešanega (CEM V/A) višja od čistega portlandskega cementa. Po rezultatih iz literature pa smo pričakovali zmerno nižjo tlačno trdnost žilindrinega cementa ter nekoliko nižji tlačni trdnosti pucolanskega in mešanega cementa. Vzroki za razhajanja so v glavnem posledica razlik v specifičnih površinah cementov in sočasnem mletju celotne sestave žilindrinega cementa. Pri upogibnih trdnostih lahko opazimo podoben trend, le da so vrednosti pri pucolanskem cementu nekoliko nižje od referenčne, vzroki za razhajanja z literaturo pa so enaki kot pri tlačnih trdnosti.

Pri meritvah statičnega modula elastičnosti smo zaznali povečane vrednosti pri vseh cementih s SCM, kar je najverjetneje posledica večje specifične površine cementov s SCM. Nizka hidrationska aktivnost zaradi grobe strukture žindre je najverjetneje kompenzirana s trdoto njenih delcev in boljšim pakiranjem v matrico.

Rezultati preiskav vpijanja vode s kapilarnim srkom potrjujejo navedbe v literaturi. Pucolani, kot je npr. EFP in tuf, s svojo majhno velikostjo delcev, visoko specifično površino in visoko vsebnostjo steklaste faze sodelujejo v pucolanski reakciji in na ta način zmanjšujejo premer velikosti por v maltah

iz pucolanskega in mešanega cementa. Pri žlindrinem cementu je hitrost hidratacije nižja kot pri referenčnem cementu in je zato struktura por bolj odprta.

Iz podatkov živosrebrne porozimetrije lahko razberemo, da dodajanje SCM povečuje poroznost cementnega kamna, vendar pa je struktura por v splošnem bolj fina kot pri referenčni matrici. Preiskava je potrdila zelo pomembno vlogo nege pri cementnih kompozitih, saj se je premer najbolj zastopanih por v matrici pri podaljšanju nege z 28 dni na približno pol leta zmanjšal skoraj za 10 krat. Ker je prodor kloridov v tesni povezavi s poroznostjo, ne presenečajo rezultati preiskave vsebnosti kloridov v krovnem sloju malte. Iz njih sledi, da se pri zamenjavi klinkerja s SCM vsebnost kloridov v krovnem sloju zmanjša.

Rezultati preiskav fizikalnih lastnosti so zelo pomemben dokaz težavnosti in problematike priprave cementov v laboratorijskih razmerah in bodo neprecenljiv vir praktičnega znanja in informacij za preiskave vpliva SCM na korozijo, ki so predvidene v nadaljnjih študijah v bližnji prihodnosti. Če povzamemo rezultate preiskav fizikalnih lastnosti malt, potem lahko rečemo, da zamenjava klinkerja s SCM v cementih vpliva na lastnosti cementne matrice, vendar je v našem primeru absolutne vrednosti težko oceniti, zaradi večjih odstopanj v specifični površini nekaterih cementov.

Pri analizi zanesljivosti in omejitev treh uporabljenih metod za spremljanje in detektiranje sprememb korozijskega stanja jekla v cementnih kompozitih smo prišli do pomembnih zaključkov, ki bodo dobra osnova za nadaljnje preiskave in študije korozije jekla v betonu.

Potenciostatska metoda (Metoda I) daje zelo hitre rezultate, saj preteče od začetka namakanja do konca izpostavljanja in meritev po standardiziranem postopku vsega 48 ur. Ker je osnova metode standardni postopek namenjen preskušanju občutljivosti vgrajenega armaturnega jekla na vpliv kemijskih dodatkov, ki so, ob morebitni vsebnosti korozijsko problematičnih snovi kot so kloridi, agresivni že od prvega stika malte z delovno elektrodo, nam zato kljub izbiri bolj agresivnega elektrolita ni uspelo izmeriti večjih intenzivnosti toka in fluktuacij, ki bi kazale na večjo korozijsko aktivnost jekla v posameznih vzorcih malt. Ker so bili rezultati meritev potrjeni tudi z vizualnim pregledom izpostavljenih površin posameznih armatur, kjer pri nobenem vzorcu nismo zaznali aktivne korozije, ocenjujemo, da metoda ni primerna za študij korozije jekla v cementnih maltah.

Za metodo, pri kateri so se izvajale meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije na valjastih vzorcih stalno potopljeni v 0,1 M raztopini NaCl (Metoda II), lahko izpostavimo, da smo izmerili zelo konstantne vrednosti absolutnih impedanc v določenih časovnih intervalih. Iz trenutnih padcev absolutnih impedanc na nižji nivo pri nekaterih vzorcih smo lahko sklepali, da je prišlo do nastanka korozije, kar se je potrdilo pri vizualnem pregledu. Opazili smo, da je na teh vzorcih prišlo do korozije v špranji pod protikorozijsko zaščito (izolirni trak), kar pomeni, da vzorci niso bili ustrezno pripravljene za tako dolgo obdobje preiskav. Ker so absolutne vrednosti impedance pri vseh vzorcih v

začetnem obdobju meritev konstantne, lahko sklepamo, da je način izpostavljanja po tej metodi pogojno primeren za študij korozije jekla v hidravličnih kompozitih, saj so vzorci stalno potopljene v elektrolitu. Na ta način je onemogočen dostop kisika do delovne elektrode in preprečen redukcijski proces na katodi.

Pri uporabi metode z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo na ciklično močenih in sušenih maltnih prizmicah (Metoda III) smo opazili tri različne oblike odzivov armature na pospešeno izpostavljanje koroziji, ki so že nakazovali razlike v korozijski odpornosti med posameznimi vzorci. Za oceno korozijske odpornosti v vzorcih smo upoštevali vrednosti absolutne impedance in čas ko je prišlo do večjih nihanj v njenih vrednostih. Na ta način smo lahko ocenili vzorce malt po naraščajoči odpornosti proti nastanku korozije v sledečem vrstnem redu:

$$\text{CEM-test} \leq \text{CEM II} < \text{CEM III} \leq \text{CEM IV} < \text{CEM I}.$$

Za CEM V smo zaradi izrazito enakomernih in nizkih vrednosti impedanc lahko sklepali, da gre za napako v korozijskem sistemu, kar se je tudi izkazalo ob vizualnem pregledu porušenega vzorca. Pri vizualnem pregledu površin izpostavljenega dela armature smo videli, da je intenziteta korozijskih poškodb zelo različna. Do najbolj intenzivne, splošne korozije je prišlo pri CEM-testu. Na vzorcih CEM II in CEM III smo opazili lokalno korozijo v obliki jamic ter generalno korozijo. Pri CEM IV smo opazili samo eno izrazito luknjico, površinskih poškodb v okolici nismo zaznali. Pri CEM I je bila prisotna blaga splošna korozija na dveh področjih izpostavljenе površine. Najmanj korozijsko poškodovano jekleno armaturo smo opazili pri vzorcu CEM V, pod mikroskopom pa nismo zaznali poškodb. Če povzamemo rezultate vizualnega pregleda izpostavljenе površine armature, potem lahko ocenimo korozijske poškodbe na vzorcih malt po naraščajoči odpornosti proti nastanku korozije v sledečem vrstnem redu:

$$\text{CEM-test} < \text{CEM II} < \text{CEM III} < \text{CEM IV} \leq \text{CEM I} < \text{CEM V}.$$

Iz primerjave ocen malt glede odpornosti proti nastanku korozije po metodi z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo na ciklično močenih in sušenih maltnih prizmicah in vizualnega pregleda poškodovanosti vzorcev je razvidno, da daje ta dobro relativno oceno odpornosti malt na korozijo in predstavlja metodo, ki omogoča študije razlik med vplivi SCM na korozijsko odpornost jeklene armature. Za prihodnje uspešne preiskave bi morali povečati število vzorcev za posamezno vrsto malte, s čimer bi lahko izbrali samo ustrezne meritve in bi odstranili vzorce z napako, ki bi bila posledica neustreznega procesa izdelave. Prav tako bi morali načrtovati začetek meritev tako, da bi bile starosti vzorcev ob začetku meritev vedno enake.

7 SUMMARY

The main aim of this master's thesis was to investigate the impact of supplementary cementitious materials (SCM) on the physical properties of concrete, and on the resulting corrosion of steel in concrete. This included assessments of the reliability and limitations of three methods used for the monitoring and detecting of changes in the corrosion of steel in cement composites. For this purpose a pure reference cement clinker was prepared, as well as four different types of blended cement, similar to those which are present on the Slovenian market. In order to assist the evaluation of the reliability and limitations of the selected methods for monitoring steel corrosion, a further, corrosion non-resistant type of cement was selected (designated: CEM-test). In the milling of some of these cements efforts were made to achieve target values of the specific surface area which would be as near as possible equal to those of commercially available cements, but this proved to be unachievable so that some of the results of the investigation differ from generally accepted beliefs and findings given in the literature.

The chemical composition of the investigated cements and their content of chlorides were determined according to the standard SIST EN 197-1: 2011. It was found that the content of sulphates of the Portland composite cement (CEM II/B-M) was too high, so that it was not possible to use it in comparisons regarding various effects, but it served very well when assessing the suitability and reliability of methods for detecting changes in the corrosion state of the steel.

The following physical properties of the cement mortars were investigated: compressive and flexural strength, static modulus of elasticity, resistance to capillary absorption and mercury intrusion porosimetry.

The achieved compressive strength of the cement which incorporated slag (hereinafter referred to as the "slag cement") (CEM III / A) was much lower than that of the pure Portland cement, whereas that of the cement which incorporated pozzolanic material (CEM IV/A) was approximately the same, and that of the mixed cement (CEM V/A) was higher. According to available results in the literature, a moderately lower compressive strength of the slag cement was expected, and a slightly lower compressive strength of the pozzolanic cement and the mixed cement. The differences between the measured strengths are mainly due to differences in the specific surface areas of the investigated cements, and to the simultaneous milling of all components of the slag cement. In the case of the measured flexural strengths a similar trend was observed, except that the value corresponding to the pozzolanic cement was slightly lower than that of the reference cement. The reasons for these discrepancies compared to the results given in the literature are the same as in the case of the compressive strength.

With regard to the measured values of the static modulus of elasticity, higher values were observed in the case of all cements with SCM, due to their higher specific surface area. Low hydration activity due to the rough structure of the slag is probably compensated for by the hardness of its particles and better packing inside the matrix.

The results of the investigations into the resistance to capillary absorption of the investigated cements confirmed those given in the literature. Pozzolanic materials, such as fly ash and tuff, with their small particle size, high specific surface area, and high content of a vitreous phase, participate in the pozzolanic reaction, and thus help to reduce the size (i.e. diameter) of the pores in the mortars made using pozzolanic and mixed cements. In the case of the slag cement, the hydration rate is less than that of the reference cement, so that the pore structure is more open.

From the results of the mercury intrusion porosimetry investigation, it can be seen that the addition of SCM increases porosity, but the structure of the pores is, in general, finer than that in the case of the reference cement. The important role of curing in cement composites was also confirmed, since in the case when the curing period was extended from 28 days to approximately six months the diameter of the pores that were most frequently represented in the matrix decreased by a factor of almost 10. Since the level of penetration of chlorides is closely associated with porosity, the results of the investigation of chloride content in the top layer of the mortar are not surprising. They show that the chloride content decreases when part of the clinker is replaced by SCM.

The results of the investigations of the physical properties are a very important demonstration of the difficulties encountered in the preparation of cements under laboratory conditions. They will be an invaluable source of practical knowledge and information for future investigations into how the presence of SCM affects corrosion in concrete composites. Summing up the results of the physical properties of the investigated mortars, it can be said that the substitution of clinker by SCM in cements certainly affects the properties of the cement matrix, but, in the given case, it was difficult to obtain absolute values due to the large variations observed in the specific surface area of some of the cements.

When analyzing the reliability and limitations of the three methods used for monitoring and detecting changes in the corrosion state of steel in cement composites, some important conclusions were obtained which will form a good basis for further investigations and for the study of corrosion of steel in concrete.

The potentiostatic method (Method I), which can be used to assess the sensitivity of embedded reinforcing steel to the impact of various chemical additives, provides very quick results, since no more than 48 hours are needed from the start of the immersion until the end of the exposure, including all necessary measurements. However, in the case when such additives contain substances such as

chlorides, which are problematic from the point of view of corrosion, and which start to work from the very first contact between the mortar and a working electrode, even when a relatively aggressive electrolyte was used it was not possible to measure the higher intensity of current flow and fluctuations, which would indicate significant corrosion activity of the steel in the individual mortar samples. Since the results of the measurements were confirmed by visual examination of the exposed surfaces of individual reinforcing bars where in no case was any active corrosion of the steel detected, it is considered this method is not suitable for the study of corrosion of steel in cement mortars.

In the case when measurements of electrochemical impedance spectroscopy were performed on cylindrical samples which were continuously immersed in a 0.1 M NaCl solution (Method II), almost constant values of the total impedance were measured at certain intervals. In the case of some samples, individual drops in the measured total impedance to a lower level were observed, so it was concluded that some corrosion had occurred, which was confirmed by visual inspections. It was observed that, in these samples, corrosion had occurred in the space underneath the corrosion protection (i.e. insulating tape), which means that the samples were not adequately prepared for such a long period of investigation. Since, in the initial period, the absolute values of the total impedance were unchanged, it can be concluded that the used method of exposure is, conditionally, suitable for studies of the corrosion of steel in hydraulic-cement-composites, since the samples are constantly immersed in the electrolyte. In this way, access of oxygen to the working electrode is prevented, as well as the reduction process at the cathode.

When the electrochemical impedance spectroscopy method was used on cyclically wetted and dried mortar prisms (Method III), three different types of response of the reinforcement to accelerated exposure to corrosion indicated the differences in corrosion resistance between the individual samples. In order to assess the corrosion resistance of the samples the absolute values of the impedance, and the times at which major fluctuations in this value occurred, were taken into account. In this way it was possible to assess the mortars samples according to their increasing resistance to corrosion, in the following order:

$$\text{CEM-test} \leq \text{CEM II} < \text{CEM III} \leq \text{CEM IV} < \text{CEM I.}$$

In the case of CEM V, taking into account the observed very constant and low impedance values it was concluded that there had been a fault in the corrosion system, which was confirmed by visual inspection of the sample after it had been longitudinally split into two pieces. Visual inspection of the surfaces of the exposed portion of the reinforcement showed that the intensity of the corrosion damage varied. The most pronounced, general corrosion was observed in the case of CEM-test. In the case of the samples CEM II and CEM III, local corrosion in the form of pits was observed, as well as general corrosion. In the case of CEM IV, only one pronounced pit was observed, whereas surface damage in

the vicinity was not detected. In the case of CEM I, general corrosion attack was observed in two areas of the exposed steel surface, whereas in the case of sample CEM V no corrosion of any kind could be seen. Summing up the results of the visual inspections of the exposed surface reinforcement, the samples of the investigated mortars can, according to their increasing resistance to corrosion, be placed in the following order:

$$\text{CEM-test} < \text{CEM II} < \text{CEM III} < \text{CEM IV} \leq \text{CEM I} < \text{CEM V}.$$

From a comparison of the estimates of the mortars in terms of their resistance to corrosion by the electrochemical impedance spectroscopy method on cyclically wetted and dried mortar prisms, and a visual inspection of damage to the samples, it was shown that this method can provide a good relative assessment of the resistance of mortars to corrosion, and represents a method which can be used to study the differences between the effects of SCM on the corrosion resistance of steel reinforcement. For future successful investigations, the number of samples of each mortar should be increased, so that any samples with faults, due to an improper manufacturing process, would be eliminated in advance. The measurements should be also arranged in such a way that their age, at the beginning of measurements, would be the same.

VIRI

- [1] Islam, M. M., Islam, M. S. 2013. Strength and durability characteristics of concrete made with fly-ash blended cement. *Australian Journal of Structural Engineering*. 14, 3: 303–319.
- [2] Cox, R. N., Cigna, R., Vennesland, Ø., Valente, T. 1996. Corrosion and protection of metals in contact with concrete. European Communities, Luxembourg, COST 509: Final Report.
- [3] Cigna, R., Andrade, C., Nuernberger, U., Polder, R., Weydert, R., Seitz, E. 2003 Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures. European Communities, Luxembourg, COST 521: Final Report.
- [4] Bertolini, L., Elsener, B., Pedeferri, P., Redaelli, E., Polder, R. 2013. Corrosion of Steel in Concrete; Prevention, Diagnosis, Repair, 2nd edition. Weinheim, Cambridge, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 414 str.
- [5] Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M. 2006. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. New York, McGraw-Hill Professional: 659 str.
- [6] Legat, A., Šajna, A., Mladenovič, A., Strupi-Šuput, J., Kuhar, V., Gartner, N., Kosec, T. 2009. Ocena in spremljanje degradacijskih procesov inženirskih pregrad odlagališča NSRAO: identifikacija ključnih parametrov in osnovni opis degradacijskih procesov armiranobetonskih pregrad in kovinskih zabojujnikov za najverjetnejši tip odlagališča NSRAO, 3. faza : projektna naloga : končno poročilo po reviziji. Ljubljana, Zavod za gradbeništvo Slovenije.
- [7] Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K., Vennesland, Ø. 2009. Critical chloride content in reinforced concrete – A review. *Cement and Concrete Research* 39: 1122–1138.
- [8] Pacheco Torgal, F., Miraldo, S., Labrincha, J. A., De Brito, J. 2012. An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC. *Construction and Building Materials* 36, 11: 141–150.
- [9] Andrade, C., Bujak, R. 2013. Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion. *Cement and Concrete Research* 53: 59–67.
- [10] Otsuki, N., Odchimar, A. II, Saito, T. 2012. Influence of the Ions in Pore Solution and around the Steel Bar on Corrosion of Steel in BFS and FA Mortars. *Journal of the Society of Material Science, Japan* 61, 8: 736–741.

-
- [11] Coral-H., R., Arredondo-R., S., Almaral-S., J., Gomez-S., J. 2013. Chloride corrosion of embedded reinforced steel on concrete elaborated from recycled coarse aggregates and supplementary cement materials. *Revista Ingenieria de Construccion RIC* 28, 1: 21–35.
- [12] Vedalakshmi, R., Rajagopal, K., Palaniswamy, N., 2011. Durability performance of rebar embedded in chloride admixed blended cement concretes. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 46, 3: 256–270.
- [13] Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., Shekarchi, M. 2012. An experimental study of durability properties of concrete containing zeolite as a high reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials* 35, 10: 1023–1033.
- [14] Boga, A. R., Topcu, I. B. 2012. Influence of fly ash on corrosion resistance and chloride ion permeability of concrete. *Construction and Building Materials* 31, 6: 258–264.
- [15] Boga, A. R., Topcu, I. B., Öztürk, M. 2012. Effect of fly-ash amount and cement type on the corrosion performance of the steel embedded in concrete. *Materiali in tehnologije* 46, 5: 511–518.
- [16] Khanzadi, M., Khazaeni, G., Sepehri, H. 2012. Microstructural features of concrete containing nano silica in relation to Cement Content - Corrosion Properties, *Technics technologies education management* 7, 3: 1168–1175.
- [17] Diab, A. M., Elyamany, H. E., Abd Elmoty, M. A. E. 2011. Effect of mix proportions, seawater curing medium and applied voltages on corrosion resistance of concrete incorporating mineral admixtures. *Alexandria Engineering Journal* 50, 1: 65–78.
- [18] Hill, J., Sharp, J. H. 2002. The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels. *Cement and Concrete Composites* 24, 2: 191–199.
- [19] Kocaba, V. 2009. Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags. Doktorska disertacija. Laussane, École Polytechnique Federale de Lausanne.
- [20] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. D. 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 41, 12: 1244–1256.
- [21] Bouteiller, V., Cremona, C., Baroghel-Bouny, V., Maloula, A. 2012. Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time. *Cement and Concrete Research* 42, 11: 1456–1467.

- [22] Kayali, O., Khan, M. S. H., Sharfuddin Ahmed, M. 2012. The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with ground granulated blast furnace slag. *Cement & Concrete Composites* 34, 8: 936–945.
- [23] Ipavec, A., Vuk, T. 2010. Vpliv veziva na fazno sestavo strjenega betona. V: Zbornik referatov / Konferenca Beton 21. stoletja, Lipica, 25. – 26. marec 2010. Ljubljana, ZBS, Združenje za beton: str 68–77.
- [24] Batic, O. R., Sota, F. D., Fernandez, F. L., Bellotti, N., Romagnoli, R. 2013. Rebar corrosion in mortars with high limestone filler content. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 60, 1: 3–13.
- [25] Powers, T. C. 1958. Structure and physical properties of hardened portland cement paste. *Journal of American Ceramic Society* 41, 1: 1-6.
- [26] SIST EN 197-1:2011. Cement - 1. del: Sestava, zahteve in merila skladnosti za običajne cemente.
- [27] Landolt, D. 2007. Corrosion and surface chemistry of metals. Lousanne, EFPL Press: 634 str.
- [28] Korb, L. J. 1978. *Metals Handbook, Ninth edition: Volume 13 – Corrosion*. Novelty, ASM.
- [29] Donik, Č., Kocijan, A., Mandrino, D., Jenko, M. 2011. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling of Electrochemically Prepared Thin Oxide Layers on Duplex Stainless Steel. *Process metallurgy and materials processing science* 42B, 5: 1044-1050.
- [30] Vehovar, L. 1991. *Korozija kovin in korozijsko preizkušanje*. Ljubljana, samozaložba.
- [31] Neville, A. M., Brooks, J. J. 1987. *Concrete Technology, Second edition*. Harlow, UK, Longman Group Limited: 442 str.
- [32] Korat, L. 2015. *Karakterizacija cementnih kompozitov z mineralnimi dodatki*. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba L. Korat): 163 str.
- [33] Glass, G. K., Buenfeld, N. R. 1997. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* 39, 5: 1001–1013.
- [34] Ann, K. Y., Song, H. W. 2007. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* 49, 11: 4113–4133.
- [35] SIST EN 196-6:2010. Metode preskušanja cementa - 6. del: Določanje finosti.
- [36] SIST EN 196-2:2013. Metode preskušanja cementa - 2. del: Kemijska analiza cementa.
- [37] SIST EN 196-1:2005. Metode preskušanja cementa - 1. del: Določanje trdnosti.

- [38] SIST EN 1015-3:2001. Metode preskušanja zidarske malte - 3. del: Določevanje konsistence sveže malte (s stresalno mizo).
- [39] SIST EN 10277-2:2008. Svetli jekleni izdelki - Tehnični dobavni pogoji - 2. del: Jekla za splošne tehnične namene.
- [40] SIST EN 480-14:2007. Kemijski dodatki za beton, malto in injekcijsko maso - Metode preskušanja - 14. del: Merjenje občutljivosti armaturnega jekla v betonu na korozijo – Potenciostatična elektrokemijska metoda preskušanja.
- [41] SIST EN 13412:2006. Proizvodi in sistemi za zaščito in popravilo betonskih konstrukcij - Preskusne metode - Ugotavljanje modula elastičnosti pri tlačni obremenitvi.
- [42] SIST EN 13057:2002. Proizvodi in sistemi za zaščito in popravilo betonskih konstrukcij - Preskusne metode - Določevanje kapilarne vpojnosti.
- [43] St. John, D. A., Poole, A. W., Sims, I. 1998. Concrete Petrography. A handbook of investigative techniques. New York, Toronto, John Wiley and Sons Inc.
- [44] SIST EN 14629:2007. Proizvodi in sistemi za zaščito in popravilo betonskih konstrukcij - Preskusne metode - Ugotavljanje deleža vodotopnih kloridov in v strjenem betonu.
- [45] Kosec, T. 2007. Mehanizem inhibicije korozije bakra in njegovih zlitin s cinkom z derivati benzotriazola v kloridnih raztopinah. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo (samozaložba T. Kosec): 116 f.
- [46] Schiegg, Y. 2005. Monitoring of corrosion in reinforced concrete, V: Böhni, H. (ur.). Corrosion in reinforced concrete structures structures. Cambridge, Woodhead Publishing Limited: str 46–70.
- [47] Cottis, R., Turgoose, S. 1999. Electrochemical impedance and noise. Huston, NACE International.
- [48] Gamry Instruments: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. <http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (Pridobljeno 25. 5. 2015.)
- [49] Lawler, J. S. 2007. Guidelines for Concrete Mixtures Containing Supplementary Cementitious Materials to Enhance Durability of Bridge Deck – National Cooperative Highway Research Programme: Report 566. Washington, Transportation Research Board.
- [50] Bouzoubaâ, N., Foo, S. 2005. Use of Fly Ash and Slag in Concrete: A Best Practice Guide. Canada, Materials Technology Laboratory: MTL 2004-16 (TR-R).

- [51] J. P. Broomfield. 1997. Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair. London, CRC Press: 240 str.
- [52] Česen, A. 2013. Spremljanje in karakterizacija korozijskih procesov jekla v betonu. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba A. Česen): 123 str.