

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta za  
*gradbeništvo in  
geodezijo*



PODIPLOMSKI ŠTUDIJ  
GRADBENIŠTVA

DOKTORSKI ŠTUDIJ

Kandidat:

**ALEŠ ČESEN, univ. dipl. fiz.**

**SPREMLJANJE IN KARAKTERIZACIJA  
KOROZIJSKIH PROCESOV JEKLA V BETONU**

Doktorska disertacija števil.: 233

**MONITORING AND CHARACTERIZATION OF  
CORROSION PROCESSES ON STEEL IN CONCRETE**

Doctoral thesis No.: 233

Soglasje k temi doktorske disertacije je dala Komisija za doktorski študij UL na 20. redni seji, dne 21. septembra 2011. Za mentorico je bila imenovana izr. prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov, za somentorja pa izr. prof. dr. Andraž Legat, ZAG.

Ljubljana, 4. december 2013

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta za  
*gradbeništvo in  
geodezijo*



**Komisijo za oceno ustreznosti teme doktorske disertacije v sestavi:**

- izr. prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov,
- izr. prof. dr. Andraž Legat, ZAG,
- prof. dr. Radovan Stanislav Pejovnik, UL FKKT,
- zasl. prof. dr. Valter Doleček, UM FKKT, upok.

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo  
na 20. redni seji, dne 20. aprila 2011.

**Poročevalce za oceno doktorske disertacije v sestavi:**

- izr. prof. dr. Zvonko Jagličić, UL FGG,
- prof. dr. Radovan Stanislav Pejovnik, UL FKKT,
- zasl. prof. dr. Valter Doleček, UM FKKT, upok.

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo  
na 3. redni seji, dne 25. septembra 2013.

**Komisijo za zagovor doktorske disertacije v sestavi:**

- prof. dr. Matjaž Mikoš, dekan UL FGG, predsednik,
- izr. prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov, mentorica,
- izr. prof. dr. Andraž Legat, ZAG, somentor,
- izr. prof. dr. Zvonko Jagličić, UL FGG,
- prof. dr. Radovan Stanislav Pejovnik, UL FKKT,
- zasl. prof. dr. Valter Doleček, UM FKKT, upok.

je imenoval Senat Fakultete za gradbeništvo in geodezijo  
na 5. redni seji, dne 27. novembra 2013.

## IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani **ALEŠ ČESEN**, univ. dipl. fiz., izjavljam, da sem avtor doktorske disertacije z naslovom **SPREMLJANJE IN KARAKTERIZACIJA KOROZIJSKIH PROCESOV JEKLA V BETONU**.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG:

Ljubljana, 4. december 2013

.....  
(podpis)

---

**ERRATA**

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

---

## BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN Z IZVLEČKOM

UDK:	691.328.1:543.428.3:77.026.34(043.3)
Avtor:	Aleš Česen
Mentorica:	izr. prof. dr. Violeta Bokan-Bosiljkov
Somentor:	izr. prof. dr. Andraž Legat
Naslov:	Spremljanje in karakterizacija korozijskih procesov jekla v betonu
Obseg in oprema:	123 str., 29 pregl., 94 sl., 34 en.
Ključne besede:	korozija jekla, beton, malta, elektrokemijske metode, električni uporovni senzorji, mreža sklopljenih elektrod, rentgenska računalniška tomografija

### Izveček

Glavni cilj doktorskega dela je kritična primerjava različnih elektrokemijskih in fizikalnih metod za spremljanje korozijskih procesov jekla v betonu. V okviru in situ preiskav smo tako izvajali meritve na srednje velikih vzorcih v naravnem obalnem okolju z vgrajenimi električnimi uporovnimi senzorji, z merjenjem elektrokemijskega šuma na vgrajenih elektrodah ter z merjenjem korozijske hitrosti z metodo galvanostatskega pulza. Zaradi številnih problemov z nezanesljivimi meritvami na in situ vzorcih smo glavni del preiskav izvajali na manjših laboratorijskih vzorcih, na katerih smo poleg omenjenih metod izvajali še elektrokemijsko impedančno spektroskopijo. Majhna velikost laboratorijskih vzorcev je omogočala tudi analizo z rentgensko mikro-tomografijo, ki je dala našim raziskavam posebno dodano vrednost. Laboratorijske meritve korozije so potekale na različnih vrstah ogljičnega jekla, vgrajenega v cementno malto, ki je bila pred začetkom preiskav pospešeno karbonatizirana. Vzorce smo ciklično močili z destilirano vodo oziroma 3,5 % raztopino NaCl. Kot najzanesljivejša metoda merjenja korozijske hitrosti se je izkazala metoda z elektrodno mrežo, ki pa je tudi najkompleksnejša tako z vidika vgradnje ter obdelave velike količine podatkov. Dobre rezultate smo dobili tudi s preprostejšo vgradnjo električnih uporovnih senzorjev, kateri pa lahko odpovejo pri intenzivnejši lokalni koroziji. Splošno razširjena elektrokemijska tehnika galvanostatskega pulza, s katero merimo korozijske hitrosti betonskega jekla, se je izkazala za najmanj točno v primerih kontaminacije betona s kloridi. Uporaba razmeroma nove tehnike rentgenske računalniške mikrotomografije se je izkazala za izjemno zanesljivo neporušno metodo pri ugotavljanju vrste in obsega korozijskih poškodb na dovolj majhnih laboratorijskih vzorcih. S tovrstno analizo smo lahko zanesljivo ovrednotili natančnost ostalih uporabljenih metod.

**BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT**

UDC: 691.328.1:543.428.3:77.026.34(043.3)

Author: Aleš Česen

Supervisor: assoc. prof. Violeta Bokan-Bosiljkov, Ph.D

Co-supervisor: assoc. prof. Andraž Legat, Ph.D

Title: Monitoring and characterization of corrosion processes on steel in concrete

Scope and tools: 123 p., 29 tab., 94 fig., 34 eq.

Keywords: steel corrosion, concrete, mortar, electrochemical techniques, electrical resistance probe, coupled multi-electrode array, X-ray computed tomography

**Abstract**

The aim of this thesis was to perform a critical comparison of a number of different electrochemical and physical methods for the monitoring of steel corrosion in concrete. Initially, some tests were performed on medium-sized reinforced-concrete columns located in a natural marine environment, into which electrical resistance probes were embedded. Electrochemical noise was measured using a five-electrode assembly, and corrosion potentials and rates were determined by the galvanostatic pulse technique. Since the results obtained in the case of these in situ measurements proved to be relatively unreliable, further research was performed in the laboratory on small-scale test specimens using electrical impedance spectroscopy in addition to the previously described test methods. The small size of the specimens made it possible to also perform X-ray micro tomography analysis, which proved to be highly important for our research results. These laboratory measurements were performed on different types of steel, which were embedded in carbonated mortar. The specimens were cyclically wetted with distilled water or a 3.5 % NaCl solution. The most reliable method for corrosion monitoring proved to be a coupled multi-electrode array. However, this method is difficult to install in actual structures, and a large amount of recorded data has to be processed. Good results were also obtained on similar test specimens using a simpler method with electrical resistance probes, which, however, has some disadvantages in chloride environments at high corrosion rates. The galvanostatic pulse technique, which is one of the most commonly used techniques for in situ corrosion monitoring, proved, on the basis of these laboratory tests, to be less reliable in the case of chloride contaminated concrete or mortar. On the other hand, X-ray computed micro-tomography turned out to be an extremely reliable non-destructive laboratory technique for the detection of corrosion type and the extent of corrosion damage. This technique was therefore used to evaluate the accuracy of the other used methods.

## **ZAHVALA**

Zahvala za vse nasvete, vodenje in strokovno pomoč gre mentorici izr. prof. dr. Violeti Bokan-Bosiljkov in somentorju izr. prof. dr. Andražu Legatu. Za izdatno pomoč in podporo pri izvedbi dela se zahvaljujem celotni ekipi Laboratorija za kovine, korozijo in protikorozijsko zaščito na Zavodu za gradbeništvo Slovenije, še posebej dr. Tadeji Kosec.

**KAZALO VSEBINE**

<b>1</b>	<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
1.1	PREDSTAVITEV PROBLEMA.....	1
1.2	IZHODIŠČA IN CILJI DELA.....	3
1.3	ZASNOVA DELA.....	4
<b>2</b>	<b>PREGLED LITERATURE.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>TEORETIČNI DEL.....</b>	<b>8</b>
3.1	SPLOŠNO O KOROZIJI.....	8
3.2	KOROZIJA JEKLA V BETONU.....	11
3.2.1	Vpliv karbonatizacije.....	12
3.2.2	Vplivi kloridov.....	13
3.3	SPREMLJANJE IN MERJENJE KOROZIJE.....	15
3.3.1	Neposredna ocena korozijske aktivnosti – površinske meritve.....	16
3.3.1.1	Elektrokemijska impedančna spektroskopija.....	16
3.3.1.2	Metoda z galvanostatskim pulzom.....	19
3.3.2	Neposredna ocena korozijske aktivnosti z vgrajenimi senzorji.....	21
3.3.2.1	Vgradnja števnih elektrod.....	21
3.3.2.2	Električni uporovni senzorji.....	22
3.3.3	Določanje vplivnih faktorjev.....	23
3.3.3.1	Kartiranje korozijskih potencialov.....	23
3.3.3.2	Vgradnja referenčnih elektrod.....	26
3.3.3.3	Električna prevodnost betona.....	26
3.3.3.4	Globina karbonatizacije.....	28
3.3.3.5	Koncentracija kloridov v betonu.....	29
<b>4</b>	<b>IN SITU PREISKAVE (TESTNO POLJE KRK).....</b>	<b>30</b>
4.1	OPIS MERITEV.....	31
4.2	REZULTATI.....	32
4.2.1	Korozijske hitrosti z GP metodo.....	32
4.2.2	Električni uporovni (ER) senzorji.....	34
4.2.3	Meritve tokovnega šuma.....	35
4.3	ZAKLJUČKI IN SITU PREISKAV.....	37
<b>5</b>	<b>LABORATORIJSKE PREISKAVE.....</b>	<b>38</b>
5.1	PRIPRAVA VZORCEV.....	38
5.1.1	Dimenzije in opis.....	38
5.1.1.1	Vzorci z armaturnimi palicami.....	38
5.1.1.2	Elektro-uporovni senzorji.....	38



---

5.1.1.3	<i>Elektrodna mreža</i> .....	41
5.1.1.4	<i>Referenčni vzorci</i> .....	41
5.1.2	<i>Malta</i> .....	42
5.1.3	<i>Jeklo v vzorcih</i> .....	44
5.2	<b>PRIPRAVA RAZTOPIN</b> .....	44
5.3	<b>ANALIZA POVRŠINE</b> .....	44
5.3.1	<i>Metalografija</i> .....	44
5.3.2	<i>SEM in EDS analiza</i> .....	45
5.3.3	<i>Rentgenska mikrotomografija</i> .....	45
5.4	<b>IZPOSTAVLJENOST LABORATORIJSKIH VZORCEV POSPEŠENI KOROZIII</b> .....	45
5.5	<b>MERILNE TEHNIKE</b> .....	46
5.5.1	<i>Meritve z galvanostatskim pulzom</i> .....	46
5.5.2	<i>Elektrokemijska impedančna spektroskopija</i> .....	46
5.5.3	<i>Meritve sklopljenega toka</i> .....	47
5.5.4	<i>Meritve z električnimi uporabnimi senzorji</i> .....	47
5.5.5	<i>Meritve z elektrodno mrežo</i> .....	48
5.5.6	<i>Potenciodinamske elektrokemijske meritve</i> .....	48
<b>6</b>	<b>REZULTATI LABORATORIJSKIH PREISKAV</b> .....	<b>50</b>
6.1	<b>METALOGRAFSKA, KEMIJSKA IN ELEKTROKEMIJSKA ANALIZA OSNOVNEGA MATERIALA</b> .....	<b>50</b>
6.1.1	<i>Metalografska analiza</i> .....	50
6.1.2	<i>Kemijska analiza jekla</i> .....	52
6.1.3	<i>Elektrokemijske meritve na jeklu</i> .....	53
6.1.3.1	<i>Elektrokemija v ekstrahirani porni vodi brez kloridov</i> .....	54
6.1.3.2	<i>Elektrokemija v ekstrahirani porni vodi s kloridi</i> .....	59
6.1.3.3	<i>Povzetek elektrokemijske analize jekla</i> .....	62
6.2	<b>IZPOSTAVLJENOST VZORCEV POSPEŠENI KOROZIII – 1. SERIJA</b> .....	<b>62</b>
6.2.1	<i>Meritve z galvanostatskim pulzom</i> .....	62
6.2.1.1	<i>CT preiskava vzorcev</i> .....	63
6.2.2	<i>Elektrokemijska impedančna spektroskopija</i> .....	64
6.2.2.1	<i>CT preiskava vzorcev</i> .....	68
6.2.3	<i>Meritve sklopljenega toka</i> .....	69
6.2.3.1	<i>CT analiza vzorcev sklopljenega toka</i> .....	71
6.2.3.2	<i>SEM analiza vzorcev z vgrajeno armaturo</i> .....	72
6.2.4	<i>Meritve z ER senzorji</i> .....	73
6.2.4.1	<i>CT preiskava električnih uporabnih senzorjev</i> .....	75
6.2.4.2	<i>SEM analiza električnih uporabnih senzorjev</i> .....	77
6.2.5	<i>Meritve z elektrodno mrežo</i> .....	79
6.2.5.1	<i>CT preiskava elektrodne mreže</i> .....	83
6.2.5.2	<i>SEM analiza elektrodne mreže</i> .....	85

---

6.3	IZPOSTAVLJENOST VZORCEV POSPEŠENI KOROZIJ – 2. SERIJA .....	86
6.3.1	Meritve z galvanostatskim pulzom .....	86
6.3.1.1	CT preiskava vzorcev .....	88
6.3.2	Elektrokemijska impedančna spektroskopija .....	90
6.3.3	Meritve sklopljenega toka .....	92
6.3.3.1	CT preiskava vzorcev .....	95
6.3.4	Meritve z ER senzorji .....	96
6.3.4.1	CT preiskava ER senzorjev .....	98
6.3.5	Meritve z elektrodno mrežo .....	100
6.3.5.1	CT preiskava elektrodne mreže .....	103
7	<b>DISKUSIJA .....</b>	<b>105</b>
8	<b>ZAKLJUČKI .....</b>	<b>113</b>
9	<b>LITERATURA .....</b>	<b>116</b>

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Maksimalne vrednosti kloridov v betonu [63] .....	15
Preglednica 2: Različne metode ugotavljanja korozijskih procesov jekla v betonu.....	16
Preglednica 3: Ocena verjetnosti korozije v odvisnosti od izmerjenih korozijskih potencialov [74] ...	25
Preglednica 4: Električna upornost betona in ocena korozijske ogroženosti jekla pri temperaturi 20 °C v betonu iz Portlandskega cementa [3].....	27
Preglednica 5: Seznam pripravljenih vzorcev .....	46
Preglednica 6: Kemijska analiza pločevine iz katere je bil izdelan ER senzor .....	52
Preglednica 7: Kemijska analiza armaturne palice.....	53
Preglednica 8: Kemijska sestava jeklene žice (hladno vlečena srednje natezne trdnosti) po standardu [87] .....	53
Preglednica 9: Vsebnost kloridov v ekstrahirani porni vodi .....	54
Preglednica 10: Korozijski potenciali različnih tipov jekel pri času 7200 sekund.....	54
Preglednica 11: Korozijski potencial $E_{kor}$ , polarizacijska upornost $R_p$ ter korozijska hitrost $v_{kor}$ določena pri meritvah linearne polarizacije žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov .....	57
Preglednica 12: Korozijski parametri določeni iz potenciodinamskih krivulj žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov .....	58
Preglednica 13: Korozijski potenciali jeklene žice, pločevine in armaturne palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi po času 2 ur .....	59
Preglednica 14: Korozijski potencial $E_{kor}$ , polarizacijska upornost $R_p$ ter korozijska hitrost $v_{kor}$ določena pri meritvah linearne polarizacije žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi .....	60
Preglednica 15: Korozijski parametri določeni iz potenciodinamskih krivulj žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi.....	61
Preglednica 16: Rezultati prilagajanja impedančnim odzivom z uporabo nadomestnega vezja, predstavljenega na sliki 50: polarizacijske upornosti, korozijski tokovi in hitrosti korozije .....	68
Preglednica 17: Povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ] sklopljenih tokov za različna načina izpostavljenosti.....	71
Preglednica 18: EDX analize izbranih mest (Slika 62) na vodniku iz ER senzorja.....	78

---

Preglednica 19: Volumen korozijskih poškodb [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] izmerjen s slikovno analizo tomografskih posnetkov in z merjenjem delnih korozijskih tokov na senzorju z elektrodno mrežo 1. serije .....	84
Preglednica 20: Povprečni primanjkljaj premera in povprečne korozijske poškodbe armature, dobljene s tomografsko analizo.....	89
Preglednica 21: Rezultati prilagajanja impedančnih odzivov z uporabo nadomestnega vezja, predstavljenega na sliki 50: polarizacijske upornosti, korozijski tokovi in hitrosti korozije.....	92
Preglednica 22: Povprečne korozijske hitrosti sklopljenih tokov v 2. seriji.....	95
Preglednica 23: Povprečni primanjkljaj premera in povprečne korozijske poškodbe armature, dobljene s tomografsko analizo.....	96
Preglednica 24: Volumen korozijskih poškodb [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] izmerjen s slikovno analizo tomografskih posnetkov in z merjenjem delnih korozijskih tokov na senzorju z elektrodno mrežo iz 2. serije .....	104
Preglednica 25: Povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ], pridobljene z različnimi metodami za spremljanje korozije jekla v betonu na vzorcih iz 1. serije meritev .....	107
Preglednica 26: Povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ] izmerjene z različnimi metodami v 2. seriji meritev (močenje s 3,5 % raztopino NaCl) .....	108
Preglednica 27: Maksimalne povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ], dosežene znotraj obdobja močenja (2 dni).....	110
Preglednica 28: Primerjava korozijskih hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ] izmerjenih z metodo galvanostatskega pulza (GP) in povprečne korozijske hitrosti v 1. uri meritev s sklopljeno elektrodno mrežo po koncu obdobja močenja .....	111
Preglednica 29: Primerjava povprečnih korozijskih hitrosti izmerjenih z različnimi metodami in njihova primerjava z rentgensko računalniško mikro-tomografijo (za izračun korozijske hitrosti je upoštevan čas izpostavljenosti z močenjem s kloridi).....	112

## LIST OF TABLES

Table 1: Maximum values of chlorides in concrete [63].....	15
Table 2: Different methods for studying corrosion processes in concrete .....	16
Table 3: Estimated corrosion risk based on measured corrosion potential [74].....	25
Table 4: Electrical resistivity of concrete and estimation of steel corrosion risk at temperature 20°C in concrete from Portland cement [3].....	27
Table 5: List of prepared specimens .....	46
Table 6: Chemical analysis of sheet from which the ER sensor was made .....	52
Table 7: Chemical analysis of rebar rod.....	53
Table 8: Chemical composition of steel wire (cold drawn wire of medium tensile strength) by the standard [87].....	53
Table 9: Chloride content in extracted pore water of concrete .....	54
Table 10: Corrosion potentials of different steel types at time 7200 seconds.....	54
Table 11: Corrosion potential $E_{kor}$ , polarization resistivity $R_p$ and corrosion rate $v_{kor}$ based on measurements of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides .....	57
Table 12: Corrosion parameters based on potentiodynamic curve of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides .....	58
Table 13: Corrosion potentials of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) after 2 hours.....	59
Table 14: Corrosion potential $E_{kor}$ , polarization resistivity $R_p$ and corrosion rate $v_{kor}$ based on linear polarization measurements of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides ..	60
Table 15: Corrosion parameters based on potentiodynamic curve of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides .....	61
Table 16: Adjustment results of impedance responses with use of complementary circuit, represented in figure 50: Polarization resistivities, corrosion currents and corrosion rates .....	68
Table 17: Average corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] of coupled currents for different types of exposure .....	71
Table 18: EDX analysis (Figure 62) on conductor of ER sensor .....	78
Table 19: Volume of corrosion damages [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] measured with analysis of tomographic images and measuring of partial corrosion currents on sensor with 1 <sup>st</sup> series electrode array .....	84
Table 20: Average loss of material in diameter and average corrosion damages of rebar based on tomographic analysis.....	89

---

Table 21: Adjustment results of impedance responses with use of complementary circuit, represented in figure 50: Polarization resistivities, corrosion currents and corrosion rates.....	92
Table 22: Average corrosion rates of coupled currents in 2 <sup>nd</sup> series .....	95
Table 23: Average loss of material in diameter and average corrosion damages on rebar based on tomographic analysis .....	96
Table 24: Volume of corrosion damages [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] measured with analysis of tomographic images and measuring of partial corrosion currents on sensor with 2 <sup>nd</sup> series electrode grid .....	104
Table 25: Average corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ], based on different methods for monitoring steel corrosion in concrete of samples from measuring of 1 <sup>st</sup> series.....	107
Table 26: Average corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured with different methods in measurement 2 <sup>nd</sup> series (wetting with 3.5 % NaCl solution).....	108
Table 27: Maximum corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured in wetting period (2 days) .....	110
Table 28: Comparison of corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured with galvanostatic pulse (GP) method and average corrosion rate in the first hour of measurements with coupled electrode grid, after the period of wetting.....	111
Table 29: Comparison of average corrosion rates measured with different methods and their comparison with roentgen computer micro tomography (for corrosion rate calculation the time of chloride wetting exposure is used) .....	112

## KAZALO SLIK

Slika 1: Tuttijev diagram [7] .....	2
Slika 2: Shematski prikaz osnovnih procesov korozije [59]. Kovina je na sliki označena s črko M, n je valenčno število kovine, e je elektron, R je reducent, O je oksidant, največkrat kisik, A <sup>-</sup> pa anioni.....	9
Slika 3: Enakomeren in lokalni tip korozije na površini kovine [60].....	10
Slika 4: a) Odvisnost hitrosti karbonatizacije od relativne vlažnosti [5]; b) Betonski vzorec poškopljjen s fenolftalein indikatorjem. ....	13
Slika 5: Kritične vrednosti vsebnosti kloridov [64] .....	14
Slika 6: Nyquistov diagram za preprosto nadomestno vezje [68].....	18
Slika 7: Bodejev diagram za nadomestno vezje s slike 6 [68] .....	19
Slika 8: Randlesovo nadomestno vezje sestoji iz upornosti elektrolita $R_C$ ter vzporedne vezave kapacitivnosti elektrokemijske dvoplasti $C$ in polarizacijske upornosti $R_p$ [71] .....	20
Slika 9: Shema merjenja korozijske hitrosti z metodo galvanostatskega pulza .....	21
Slika 10: a,b) kovinsko-kovinsko oksidna elektroda, c) števna elektroda iz nerjavnega jekla. ....	22
Slika 11: a) Shema Wheatsonovega mostička v elektro-uporovnevem senzorju; b,c) vgradnja senzorja na konstrukciji.....	23
Slika 12: Princip detekcije anodnih mest na jeklu v betonu z merjenjem korozijskega potenciala. ....	24
Slika 13: Primer kartiranja korozijskih potencialov na nadvozu Dolgi most v Ljubljani .....	25
Slika 14: Princip merjenja električne prevodnosti betona s štiri-elektrodnim sistemom [78].....	27
Slika 15: Več elektrodni senzor za merjenje globinskega profila električne upornosti v betonu [79]..	28
Slika 16: Test s fenolftalein indikatorjem za določitev globine karbonatizacije na laboratorijskih vzorcih.....	29
Slika 17: Shema konstrukcije stebra s petimi ER senzorji na različnih višinah stebra. Mere na shemi so zapisane v cm .....	30
Slika 18: Meritve na stebrih na Krku. Na desni strani slike sta z oznakami »P1« ter »P2« označeni mesti merjenja korozijskih hitrosti z galvanostatskim pulzom. ....	31
Slika 19: a) shema vgrajene elektrode v obliki kratkih armaturnih palic b) elektroda pred betoniranjem .....	32
Slika 20: Povprečni korozijski potenciali, merjeni na 18 stebrih na pozicijah P1 (suha cona) in P2 (močena cona) .....	33

Slika 21: Povprečne korozijske hitrosti, merjene na 18 stebrih na pozicijah P1 (suha cona) in P2 (močena cona) .....	33
Slika 22: Izmerjene spremembe debeline v $\mu\text{m}$ pri ER senzorjih iz ogljičnega jekla .....	34
Slika 23: Rezultati spremembe debelin na ER senzorjih na stebru 17. Na isti globini pod vodo so nameščeni z različnimi debelinami prekrivne plasti.....	35
Slika 24: Tipična meritev tokovnega šuma na stebru z vgrajenimi elektrodami iz običajnega ogljičnega jekla .....	36
Slika 25: Meritve tokov med elektrodami na a) stebru št. 11 in b) stebru št. 12 .....	36
Slika 26: Shema vzorcev z armaturnimi palicami. Vse mere so v mm .....	38
Slika 27: Shema elektro-uporovnega senzorja. Delovne ( $R_x$ ) in zaščitene referenčne upore ( $R$ ) predstavljajo 240 $\mu\text{m}$ debeli in 750 $\mu\text{m}$ široki jekleni vodniki.....	39
Slika 28: Metalografska slika preseka delovnega dela (vodnika) senzorja .....	40
Slika 29: Shema vzorca z vgrajenim električnim uporovnim (ER) senzorjem. Mere so v mm .....	41
Slika 30: a) Shema senzorja z elektrodno mrežo. Mere so v mm. b) Senzor pred nanosom prekrivne plasti malte.....	41
Slika 31: Referenčni vzorci po 7 dnevni negi.....	42
Slika 32: Izdelava vzorcev z vgradnjo malte v kalupe z armaturnimi palicami .....	42
Slika 33: Vzorci v komori za pospešeno karbonatizacijo.....	43
Slika 34: Preverjanje globine karbonatizacije vzorcev iz 2. serije .....	43
Slika 35: Shema merjenje z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo.....	47
Slika 36: Shema merjenja sklopljenega toka.....	47
Slika 37: Shema merilnega sistema sklopljene elektrodne mreže .....	48
Slika 38: Mikrostruktura gladke armaturne palice premera 5 mm v vzdolžni smeri pri a) 500 kratni in b) 1000 kratni povečavi .....	50
Slika 39: Mikrostruktura vodnika iz električnega uporovnega senzorja v prečnem prerezu pri a) 500 kratni in b) 1000 kratni povečavi.....	51
Slika 40: Mikrostruktura elektrode, uporabljene v senzorju iz elektrodne mreže, v a) prečnem in b) vzdolžnem prerezu.....	52
Slika 41: Spremljanje korozijskega potenciala pri vzorcih žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov.....	55



---

Slika 42: Linearna polarizacijska upornost vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov.....	56
Slika 43: Potenciodinamske meritve vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov. ....	58
Slika 44: Spremljanje korozijskega potenciala pri vzorcih žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9.1) s kloridi.....	59
Slika 45: Linearna polarizacijska upornost vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi.....	60
Slika 46: Potenciodinamske meritve vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi. ....	61
Slika 47: Korozijski potenciali in korozijske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza na 4 enakih vzorcih malt z vgrajeno armaturno palico .....	63
Slika 48: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajeno eno armaturno palico. b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo .....	64
Slika 49: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki Nyquistovih diagramov med 1. in 6. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z destilirano vodo .....	65
Slika 50: Nadomestno vezje za prilagajanje impedančnih odzivov pri izpostavljenosti do 7. tedna ....	66
Slika 51: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki Nyquistovih diagramov med 7. in 12. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja s 3,5 % raztopino NaCl .....	67
Slika 52: Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama .....	68
Slika 53: Meritve sklopljenega toka na dveh vzorcih. Modri intervali označujejo obdobja močenja... ..	69
Slika 54: Izguba materiala, izračunana iz meritev sklopljenega toka na dveh vzorcih (polna in prekinjena črta). Modra črta se nanaša na zgornjo armaturno palico, rdeča pa na spodnjo palico. ....	70
Slika 55: Povprečne korozijske hitrosti izračunane iz merjenj sklopljenih tokov zgornje (modri stolpci) in spodnje armaturne palice (rdeči stolpci). Predstavljeni so rezultati obeh vzorcev in sicer s polno obrobo vzorec 1, ter s prekinjeno obrobo vzorec 2. ....	71
Slika 56: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama. b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo. c) 3D rekonstrukcija z vidnimi korozijskimi poškodbami vgrajene palice.....	72
Slika 57: SEM posnetek korozijskih poškodb na armaturni palici.....	73

Slika 58: Sprememba debeline (modra) in izračunane korozijske hitrosti (rdeča) za vse štiri vzorce z vgrajenimi ER senzorji.....	74
Slika 59: Sprememba debeline in korozijske hitrosti na vzorcu št. 3.....	75
Slika 60: Vzdolžni prerez tomografskega posnetka ER senzorja št. 2 iz 1. serije.....	76
Slika 61: a) Prečni prerez tomografskega posnetka izpostavljenega dela vodnika iz ER senzorja št. 2 iz 1. serije, b) 3D rekonstrukcija poškodovanega vodnika.....	77
Slika 62: Del vodnika iz uporabnega senzorja št. 3 iz 1. serije, posnetega z elektronskim mikroskopom. Označbe A, B, C, D, E označujejo mesta posneta pod večjimi povečavami.....	77
Slika 63: Korozijski produkti na mestih A, B, C, D, E.....	78
Slika 64: SEM (zgoraj) in tomografski (spodaj) posnetki korozijskih poškodb na očiščenem vodniku ER senzorja št. 2 iz 1. serije.....	79
Slika 65: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodni mreži za obdobje močenja z destilirano vodo (1.-6. cikel).....	79
Slika 66: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih, kjer smo vzorec močili z destilirano vodo. ....	80
Slika 67: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodni mreži za obdobje močenja 3,5 % raztopino NaCl (7.-12. cikel).....	81
Slika 68: Tokovni odziv cikla 10. Modri vertikalni črti označujeta začetek oziroma konec močenja z raztopino NaCl.....	82
Slika 69: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih, kjer smo vzorec močili s 3,5 % raztopino NaCl .....	82
Slika 70: Prikaz kumulativnih izgub materiala posameznih elektrod na koncu izpostavljenosti 1. serije (v $\mu\text{m}$ ).....	83
Slika 71: Tomografski posnetek a) nizke ločljivosti in b) visoke ločljivosti izbranih elektrod na senzorju iz sklopljene elektrodne mreže iz 1. serije .....	84
Slika 72: SEM posnetki izbranih elektrod A4, C2, D2 in D5 iz 1. serije. Zgoraj so posneti korozijski produkti, spodaj pa korozijske poškodbe očiščenih elektrod .....	85
Slika 73: Primerjava SEM posnetka in tomografskega posnetka elektrod C2 in D2 iz 1. serije.....	86
Slika 74: Korozijski potenciali in korozijske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza.....	87
Slika 75: Korozijski potenciali in korozijske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza na armaturnih palicah z različno prekrivno plastjo .....	88

---

Slika 76: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajeno eno armaturno palico. b) 3D rekonstrukcija z vidnimi korozijskimi poškodbami vgrajene palice .....	88
Slika 77: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama (na levi strani je zgornja palica). b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo. c) 3D rekonstrukcija z dobro vidnimi korozijskimi poškodbami zgornje vgrajene palice.....	89
Slika 78: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki a) Bodejevih in b) Nyquistovih diagramov med 1, 3, 5, 8 in 10. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z 3,5 % NaCl .....	90
Slika 79: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki a) Bodejevih in b) Nyquistovih diagramov na 12., 15., 18. in 21. teden izpostave, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z 3,5 % raztopino NaCl .....	91
Slika 80: Meritve sklopljenega toka na dveh vzorcih. Modri intervali označujejo obdobja močenja... 93	
Slika 81: Izguba materiala izračunana iz meritev sklopljenega toka na dveh vzorcih (polna in prekinena črta). Modra črta se nanaša na zgornjo armaturno palico, rdeča pa na spodnjo palico .....	94
Slika 82: Povprečne korozijske hitrosti izračunane iz merjenj sklopljenih tokov zgornje (modri stolpci) in spodnje armaturne palice (rdeči stolpci). Prikazani rezultati so povprečne vrednosti obeh vzorcev 95	
Slika 83: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama (na levi strani je zgornja palica). b) 3D rekonstrukcija vgrajenih palic z vidnimi korozijskimi poškodbami (zgoraj je prikazana zgornja palica) .....	96
Slika 84: Sprememba debelina (modra) in izračunane korozijske hitrosti (rdeča) za vzorca z vgrajenimi ER senzorji 2. serije .....	97
Slika 85: Povprečne korozijske hitrosti izmerjene na ER senzorju v vzorcu 2 za posamezne cikle.....	98
Slika 86: Vzdolžni prerez tomografskega posnetka ER senzorja št. 2 iz 2. serije. Z rdečimi krogi so označeni lokalno prekorodirani deli vezja na senzorju .....	99
Slika 87: a) Prečni prerez tomografskega posnetka izpostavljenega dela vodnika iz ER senzorja št. 2 iz 2. serije, b) 3D rekonstrukcija posnetega dela vodnika.....	99
Slika 88: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodni mreži za 2. serijo .....	100
Slika 89: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih .....	102
Slika 90: Prikaz kumulativnih izgub materiala posameznih elektrod na koncu izpostavljenosti v 2. seriji (v $\mu\text{m}$ ).....	103
Slika 91: Tomografski posnetek nizke ločljivosti .....	103
Slika 92: Korozijske poškodbe na elektrodah C1 in D1 .....	104

---

Slika 93: Vsota anodnih tokov izmerjenih z elektrodno mrežo v 10. ciklu 1. serije meritev (z modro je označeno obdobje močenja s 3,5 % raztopino NaCl, z belo obdobja sušenja).....	107
Slika 94: Povprečne spremembe debeline in korozijske hitrosti ER senzorjev v 1. in 2. seriji meritev (primerjava je narejena zgolj za obdobje močenja vzorcev s kloridi) .....	109

## LIST OF FIGURES

Figure 1: Tutti's diagram [7].....	2
Figure 2: Schematic view of basic corrosion processes [59]. .....	9
Figure 3: General and local corrosion type on the metal surface [60]. .....	10
Figure 4: a) Carbonization rate in dependence of relative humidity [5]; b) Concrete specimen sprayed with phenolphthalein indicator.....	13
Figure 5: Chlorides content critical values [64].....	14
Figure 6: Nyquist's diagram for a simple equivalent circuit [68].....	18
Figure 7: Bode's diagram for equivalent circuit from figure 6 [68].....	19
Figure 8: Randal's equivalent circuit consists of an electrolyte resistance $R_C$ in series with parallel combination of the Helmholtz double layer capacitance $C$ and polarization resistance $R_P$ [71].....	20
Figure 9: Schematic view of corrosion rate measuring with galvanostatic pulse method .....	21
Figure 10: a, b) mixed metal oxide electrode, c) stainless steel counting electrode .....	22
Figure 11; a) Wheatson bridge scheme in electro-resistance sensor; b, c) built-in sensor on construction.....	23
Figure 12: Detection principle of anodic places on steel in concrete with measuring corrosion potential .....	24
Figure 13: Corrosion potential contour plot example on overpass Dolgi most Ljubljana .....	25
Figure 14: Principle of measuring electrical conductivity with four-electrode system [78].....	27
Figure 15: Multi electrode sensor for measuring depth profile of electrical resistance in concrete [79] .....	28
Figure 16: Phenolphthalein indicator test to determine the depth of carbonization on laboratory specimens .....	29
Figure 17: Column construction scheme with five ER sensors on different heights of the pillar. Units are in centimetres .....	30
Figure 18: Measurements on columns on Krk. On the right side of the picture the P1 and P2 dots mark the places of where the corrosion rate was measured with galvanostatic pulse .....	31
Figure 19: s) scheme of embedded electrode in the shape of short reinforcement bar b) electrode before casting .....	32

---

Figure 20: Average corrosion potentials, measured on 18 columns on positions P1 (dry zone) and P2 (splashing zone).....	33
Figure 21: Average Corrosion rates, measured on 18 columns on positions P1 (dry zone) and P2 (splashing zone).....	33
Figure 22: Carbon steel ER thickness changes in micrometres.....	34
Figure 23: Results of ER sensors thickness changes on column 17. On the same depth under water are placed with different cover layer thicknesses.....	35
Figure 24: Typical current noise measurement on column with built-in electrodes made from ordinary carbon steel.....	36
Figure 25: Currents measurements between the embedded electrodes on a) column no. 11 and b) column no. 12.....	36
Figure 26: Scheme of the samples with the rebar rods. All units are in millimetres.....	38
Figure 27: Scheme of the electro-resistance sensor. Working ( $R_x$ ) and protected reference resistor ( $R$ ) are made from 240 $\mu\text{m}$ thick and 750 $\mu\text{m}$ wide steel lead.....	39
Figure 28: Metallographic image of cross-section on sensor working area.....	40
Figure 29: Scheme of sample with built-in electro-resistance (ER) sensor. Units are in millimetres...	41
Figure 30: a) Scheme of the sensor with electrode grid. Units are in millimetres. b) Sensor before the application of mortar cover layer.....	41
Figure 31: Reference specimens after 7 days of curing.....	42
Figure 32: Preparation of specimens by casting of mortar in moulds with reinforcing steel.....	42
Figure 33: Specimens in rapid carbonization chamber.....	43
Figure 34: Checking the carbonization depth from 2 <sup>nd</sup> series 2.....	43
Figure 35: Electrochemical impedance spectroscopy measuring scheme.....	47
Figure 36: Coupled current measuring scheme.....	47
Figure 37: Coupled multi-electrode array measuring system scheme.....	48
Figure 38: Microstructure of smooth 5 mm diameter rebar in longitudinal direction at a) 500 times zoom and b) 1000 times zoom.....	50
Figure 39: Microstructure of electrical conductor in ER sensor in cross-section at a) 500 times zoom and b) 1000 times zoom.....	51

---

Figure 40: Microstructure of the electrode used in sensor in electrode grid in a) cross and b) longitudinal section .....	52
Figure 41: Corrosion potential measurement on samples of wire, sheet and rod in pore water of concrete (pH=9.1) without chlorides.....	55
Figure 42: Linear polarization resistance of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides .....	56
Figure 43: Potentiodynamic measurements of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides .....	58
Figure 44: Corrosion potential measurement on samples of wire, sheet and rod in pore water of concrete (pH=9.1) with chlorides.....	59
Figure 45: Linear polarization resistance of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides .....	60
Figure 46: Potentiodynamic measurements of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides .....	61
Figure 47: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method on 4 mortar specimens with embedded steel bar.....	63
Figure 48: a) Cross-section of the rebar sample with one built-in rod. b) Cross-section detail of rebar with local corrosion damage .....	64
Figure 49: Impedance response of the steel in concrete represented in Nyquist's diagram between the first and the sixth week of exposure, responses are measured on the second day of wetting with distilled water.....	65
Figure 50: Equivalent circuit for controlling the impedance responses at exposures until the 7 <sup>th</sup> week.....	66
Figure 51: Impedance response of the steel in concrete represented in Nyquist's diagram between the first and the sixth week of exposure, responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution .....	67
Figure 52: Cross-section of the rebar sample with 2 built in rods.....	68
Figure 53: Measurements of the coupled current on two samples. Blue intervals represent wetting periods.....	69
Figure 54: Loss of material, based on the measurements of coupled current on two samples (full and dashed line). The blue line represents the upper rebar rod, and the red line represents the lower rebar rod. ....	70

---

Figure 55: Average corrosion rates based on measurements of coupled currents of upper (blue bars) rebar rod and lower rebar rod (red bars). The results of both samples are represented. The sample 1 is represented with full line, the sample 2 is represented with dashed line.....	71
Figure 56: a) Cross-section of rebar's sample with two built-in rebar rods. b) The detail of the rebar's cross-section with local corrosion damage. c) 3D reconstruction of the built-in rebar rod with visible corrosion damage.....	72
Figure 57: SEM image of corrosion damage on the rebar rod .....	73
Figure 58: Change of the thickness (blue) and calculated corrosion rates (red) for all four samples with embedded ER sensors.....	74
Figure 59: Change of thickness and corrosion rate in sample number 3.....	75
Figure 60: Longitudinal cross-section of the tomographic picture of the ER sensor number 2 from 1 <sup>st</sup> series.....	76
Figure 61: a) Cross-section of the tomographic image of the exposed part of the ER sensor's lead. Sensor is number 3 from 1 <sup>st</sup> series. b) 3D reconstruction of the damaged conductor .....	77
Figure 62: Part of the lead from ER sensor number 3 from 1 <sup>st</sup> series. The image is taken with electronic microscope. Areas A, B, C, D, and E are pictured with larger zoom .....	77
Figure 63: Corrosion products on places A, B, C, D, E .....	78
Figure 64: SEM (upper row) and tomographic (lower row) images of corrosion damages on the cleaned ER sensor conductor. Sensor is number 2 from 1 <sup>st</sup> series .....	79
Figure 65: Current response on the coupled electrode grid for a period of wetting with distilled water (1 <sup>st</sup> – 6 <sup>th</sup> cycle) .....	79
Figure 66: Loss of material in electrodes in each cycle of wetting with distilled water.....	80
Figure 67: Current response on coupled electrode grid for a period of wetting with 3.5% NaCl solution. (7 <sup>th</sup> – 12 <sup>th</sup> cycle) .....	81
Figure 68: Current response in cycle number 10. Blue lines represent the start and the end of the wetting cycle with NaCl solution .....	82
Figure 69: The loss of material in electrodes in each cycle, where we wetted the sample with 3.5% NaCl solution.....	82
Figure 70: Cumulative loss of material in each electrode in the end of exposure of 1 <sup>st</sup> series (in $\mu\text{m}$ ). .....	83
Figure 71: Tomographic image of a) low resolution and b) high resolution of selected electrodes on sensor from coupled electrode grid from 1 <sup>st</sup> series.....	84



---

Figure 72: SEM images of the selected electrodes A4, C2, D2 and D5 from 1 <sup>st</sup> series. In the upper row we can see corrosion products and in the lower row, we can see the corrosion damage of cleaned electrodes.....	85
Figure 73: The tomographic and SEM image comparison of C2 and D2 electrodes from 1 <sup>st</sup> series ....	86
Figure 74: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method.....	87
Figure 75: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method on rebar rods with different cover layers.....	88
Figure 76: a) Cross-section of the specimen with one built-in rod. b) 3D reconstruction with visible corrosion damage of the built-in rod .....	88
Figure 77: a) Cross-section of the specimen with two built-in rods (on the left side is the upper rod). b) The cross-section of the rod with the local corrosion damage detail. c) 3D reconstruction with clearly visible corrosion damage of the upper built-in rod. ....	89
Figure 78: Impedance response of the steel in concrete represented with a) Bode`s and b) Nyquist`s diagrams between the first, third, fifth, eighth and tenth week of exposure. The responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution .....	90
Figure 79: Impedance response of the steel in concrete represented with a) Bode`s and b) Nyquist`s diagrams on the 12 <sup>th</sup> , 15 <sup>th</sup> , 18 <sup>th</sup> and 21 <sup>st</sup> week of exposure. The responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution .....	91
Figure 80: Measurements of the coupled current on 2 specimens. The blue intervals represent the periods of wetting.....	93
Figure 81: Loss of material based on the measurement of the coupled current on the two samples (full and dashed line). Blue line represents the upper rod and red line represents the lower rod. ....	94
Figure 82: Average corrosion rates based on measurements of the coupled currents of the upper (blue bars) and lower rod (red bars). The results are averages of both samples.....	95
Figure 83: The cross-section of the rebar`s sample with two built-in rebar rods (on the left side is the upper rod). b) 3D reconstruction of built-in rods with visible corrosion damages (on top is the upper rod) .....	96
Figure 84: Change of thickness (blue) and calculated corrosion rates (red) for the samples with built-in ER sensors from 2 <sup>nd</sup> series.....	97
Figure 85: Average corrosion rates measured on the ER sensor in sample number 2 for each cycle...	98
Figure 86: Tomographic image of the cross-section of the ER sensor number 3 from 2 <sup>nd</sup> series. The red circles represent the over corroded places of the sensor`s circuit .....	99

---

Figure 87: a) Tomographic image of the cross-section of the exposed part of conductor od ER sensor number 2 from 2 <sup>nd</sup> series. b) 3D reconstruction of the pictured part of the conductor .....	99
Figure 88: Current response on the coupled electrode grid for 2 <sup>nd</sup> series.....	100
Figure 89: Loss of material on electrodes in each cycle.....	102
Figure 90: Cumulative loss of material for each electrode on the end of the 2 <sup>nd</sup> series of exposure (in $\mu\text{m}$ ) .....	103
Figure 91: Tomographic image at low resolution.....	103
Figure 92: Corrosion damages on C1 and D1 electrodes .....	104
Figure 93: The sum of anodic currents measured with electrode`s grid in 10 <sup>th</sup> cycle in the first series of measurements (blue represents the periods of wetting with 3.5 % NaCl solution and white represents the drying period) .....	107
Figure 94: Average values of thickness change and corrosion rates of ER sensors in 1 <sup>st</sup> and 2 <sup>nd</sup> series of measurements (the comparison is done only for the samples, which were wetted with chlorides) .....	109

## 1 UVOD

### 1.1 Predstavitev problema

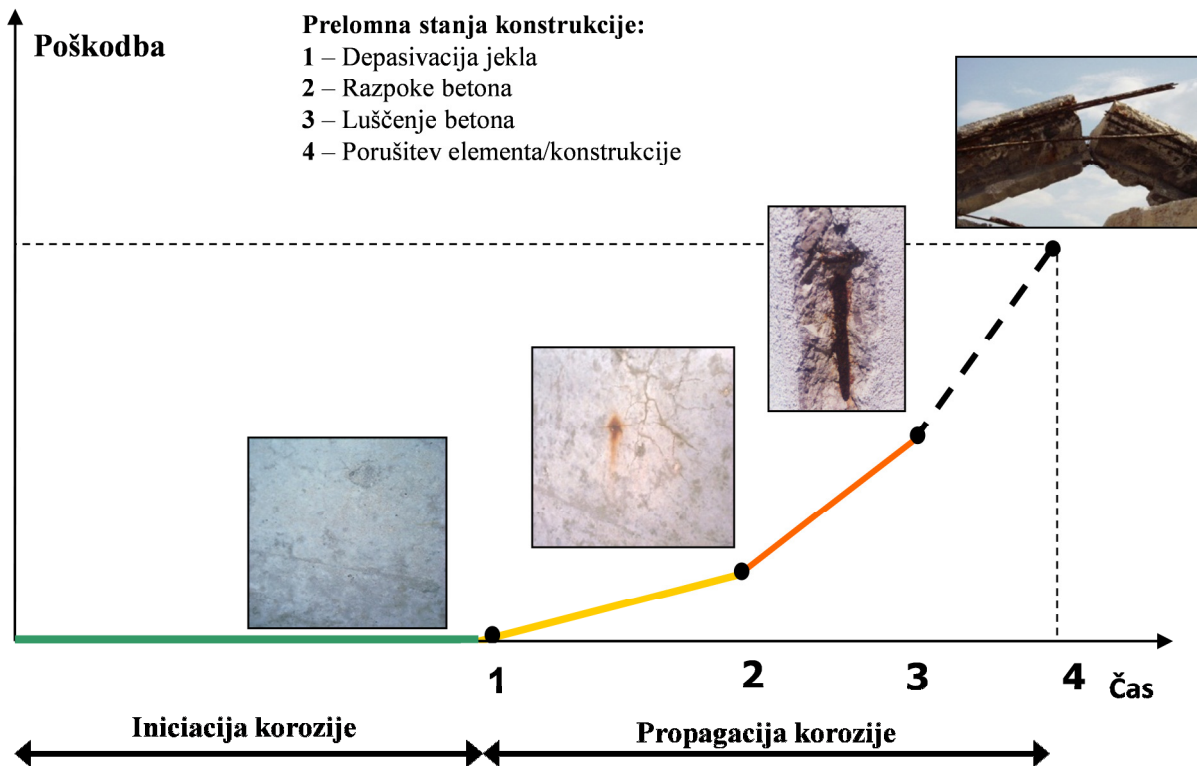
Korozija ima pomemben vpliv v družbi, in sicer z ekonomskega vidika, vidika varnosti ter vidika ohranjanja stanja. Za znižanje ekonomskih stroškov morajo inženirji skrbeti za čim manjše izgube materiala in drugih spremljajočih stroškov, ki nastajajo kot rezultat prisotnosti korozije: propadanje komponent zahtevnih orodij, napeljav, mostov in ostale infrastrukture. Z vidika varnosti je korozija kritični element pri načrtovanju in oblikovanju opreme za jedrske elektrarne kot tudi odlagališč jedrskih odpadkov. Prizadevanja za ohranitev dobrega korozijskega stanja je tretji vidik, na katerega vpliva korozija. Z zagotavljanjem ohranjanja dobrega korozijskega stanja kovinskih komponent varčujemo z materialom, energijo, vodo. Če temu ni zadoščeno, je potrebno zagotavljati dodatna investicijska sredstva za popravila. Neposredni in posredni stroški, povezani s korozijo, so po podatkih NACE (mednarodno združenje korozijskih inženirjev) v zadnjih desetletjih ocenjeni na 3,1 % bruto družbenega proizvoda v Združenih državah Amerike [1]. Ta odstotek je lahko v deželah, kjer je zavedanje o koroziji v pogledu zagotavljanja varnosti opreme in objektov slabo, še večji. Ocenjeno je bilo tudi, da bi se najmanj 25–30 % stroškov, povezanih s korozijo, lahko zmanjšalo ob uporabi ustrezne kombinacije naprednih korozijskih tehnologij in modernih pristopov [2].

Izkušnje, pridobljene predvsem v zadnjem desetletju, dokazujejo, da armiranobetonski objekti nimajo neomejenega trajanja [3]. Med različnimi degradacijskimi procesi je korozija armature v betonu najpogostejši vzrok za skrajšanje življenjske dobe in za nujne sanacijske posege [4]. Sredstva, ki jih razvite države vlagajo v obnovo takih objektov, v določenih primerih že presegajo sredstva za gradnjo novih infrastrukturnih objektov [5]. S korozijskimi procesi gradbenih elementov pa ni povezan samo stroškovni vidik, temveč tudi sama varnost objekta za njegove uporabnike (viadukti, stavbe) in okolico (pregrade, cevi). V zvezi s tem sta poleg kakovostne gradnje zlasti pomembna zanesljiva in pravočasna detekcija in karakterizacija korozijskega stanja objekta [3, 4, 5, 6].

Na življenjsko dobo in varnost armirano-betonskih objektov ima odločilen vpliv razvoj degradacijskih procesov. V osnovni delitvi lahko te procese ločimo na tiste, kateri se tičejo propadanja betona, ter na tiste, kateri se tičejo propadanja jeklene armature. Degradacijske procese betona bi lahko klasificirali na: fizikalne (zmrzal, požar), mehanske (erozija, eksplozija), kemične (kislinski napadi, alkalno-silikatna reakcija, sulfati), biološke in konstrukcijske (preobremenitev, ciklične obremenitve, posedanje) [5]. Vzrok propadanja jeklene armature so korozijski procesi, kateri so odvisni predvsem od koncentracije kloridnih ionov in stopnje karbonatizacije betona. Propadanje betona in propadanje jekla sta pogosto med seboj tesno povezana procesa.

Površina armaturnega jekla je v betonu, kot mediju z visoko pH vrednostjo, kemijsko zaščitena pred procesom korozije. Na površini jekla se v kemijskem okolju s pH vrednostjo višjo od 12 tvori nekaj nanometrov debela stabilna oksidna plast, ki jeklo ščiti pred korozijo. Osnovna razloga za razkroj

oksidne plasti sta znižana vrednost pH ali dovolj visoka koncentracija kloridnih ionov. Slednji povzročijo izrazito lokalno destabilizacijo oksidne plasti. V življenjski dobi objekta iz armirano betonskih elementov zaradi delovanja zunanjih vplivov beton s procesom karbonatizacije izgublja alkalnost, hkrati pa lahko prihaja do vdora kloridov skozi beton proti armaturnemu jeklu. Za začetek iniciacije korozije se šteje čas, ko v okolici armaturnega jekla koncentracija kloridov doseže kritično vrednost oziroma, ko proces karbonatizacije doseže jeklo in tako v njegovi okolici zmanjša pH vrednost porne vode. Po obdobju iniciacije korozije prej ali slej nastopi t.i. obdobje propagacije, ko postanejo posledice korozijskih procesov na objektu vidne navzven. Neposredna posledica napredujoče korozije je zmanjšanje preseka armature, slabljenje vezi med armaturo in betonom, ter kopičenje korozijskih produktov. Specifična prostornina korozijskih produktov je nekajkrat večja kot pri jeklu (odvisno od vrste korozijskih produktov), zaradi česar v betonu nastanejo notranje napetosti. Kot rezultat sprva opazimo površinske razpoke na betonu, iz katerih se lahko cedijo obarvane sledi korozijskih produktov. Nastale razpoke olajšajo in pospešijo vdor agresivnih snovi iz okolice, kar pospeši proces korozije. Z napredujočo korozijo brez ustrezne intervencije pride do luščenja betonske prekrivne plasti. V zadnjem stadiju lahko pride do kritičnega zmanjšanja nosilnih elementov ali celo do njihove porušitve. Slika 1 prikazuje diagram kumulativnih poškodb armirano-betonskega elementa oziroma konstrukcije v odvisnosti od napredujočega procesa korozije [7].



Slika 1: Tuttijev diagram [7]

Figure 1: Tutti's diagram [7]

V izogib uničujočim posledicam delovanja korozijskih procesov poznamo več možnih sanacijskih postopkov. Stroški, povezani z obnovo, so izrazito odvisni od korozijskega stanja objekta in s slabšim stanjem močno naraščajo. Za učinkovito in poceni sanacijo je tako ključnega pomena, da se le ta izvede v čim zgodnejšem stadiju korozije, najbolje še v obdobju iniciacije korozije.

Zgodnje določanje iniciacije korozije in drugih parametrov, ki vplivajo na razvoj korozijskih procesov, je tako ključno za pravočasne ter ustrezne ukrepe za sanacijo in preprečitev nadaljnjega propadanja objekta. Pri tem je pomembno ustrezno spremljanje korozijske aktivnosti objekta, katerega lahko izvajamo z različnimi metodami, najbolje s kombinacijo večjega števila metod. Interpretacija rezultatov meritev je zahtevna in ne vedno nedvoumna. Tako je pred samo vgradnjo določenega merilnega sistema v objektu potrebno odzive takšnega sistema na različne oblike korozije dobro poznati in pred tem metodo preučiti v laboratorijskih pogojih.

Korozija kovinskih materialov je proces nezaželenega napada na kovino. Prehajanje kovine v oksidno stanje je termodinamsko ugoden proces, zato vsaka kovina, ki ni žlahtna, korodira. Procesi prehajanja v termodinamsko ugodnejše stanje so različni, največkrat odvisni od kovinskega materiala in od agresivnosti okolja, kateremu je kovina izpostavljena [2]. Tako baker patinira, aluminij spontano oksidira do aluminijevega oksida, na nerjavnem jeklu se tvori tanka plast kromovega oksida in oksidov sestavnih elementov nerjavnega jekla, jeklo in železo pa rjavita. Če je nastali oksidni produkt dovolj zaščiten, se korozijski proces lahko zaustavi, kot v primeru nerjavnega jekla, lahko pa kovinski material korodira v okolju z dovolj vlage in kisika do končne izgube materiala, kot je to v primeru jekla in železa [8]. Korozijske procese lahko v splošnem nadzorujemo na dva različna načina: ali jih upočasnimo z različnimi vplivi na korozijsko hitrost ali pa kontinuirano spremljamo njihov razvoj. Velik del raziskav korozije je posvečen različnim načinom za upočasnitev korozije, kot je anodna ali katodna zaščita, uporaba inhibitorjev, dražjih a boljših materialov [2]. Za nadzorovanje in spremljanje procesov korozije pa je treba poznati mehanizme procesov na eni strani, ter razvijati in uspešno uporabljati različne vrste tehnik za spremljanje korozije na drugi strani. Področje spremljanja korozijskih procesov je zelo široko, od spremljanja stanja v raznih cevnih napeljavah, naftni industriji, nuklearni industriji in infrastrukturi nasploh [2].

## **1.2 Izhodišča in cilji dela**

V doktorskem delu s področja gradbenih materialov se posvečamo procesom propadanja kovine. Tema naloge je usmerjena v poglobljeno karakterizacijo korozijskih procesov jekla, vgrajenega v cementno matrico. Pri tem je poudarek na spremljanju korozijskih procesov tako s konvencionalnimi metodami kot z novimi metodami, ki so še v razvoju. S primerjavo rezultatov obsega in vrste korozijskih poškodb poizkušamo ovrednotiti zanesljivost posameznih metod. Korozijski procesi jekla v betonu so lahko izrazito nestacionarni in lokalizirani, zato je interpretacija rezultatov posameznih merilnih metod lahko zelo kompleksna in nezanesljiva.

Pričakujemo, da bomo s kombiniranjem različnih konvencionalnih in novih metod dobili natančnejši vpogled v obseg in vrsto korozijskih poškodb jekla v cementni matrici in tako bolj zanesljivo interpretirali rezultate ne-invazivnih elektrokemijskih in fizikalnih metod. Poleg natančnejšega poznavanja korozijskih procesov bomo tako dobili kritičen pogled na prednosti in slabosti posameznih metod.

Različne metode za spremljanje korozijske hitrosti kontroliramo z računalniško rentgensko mikrotomografijo, s katero na neporušni način izmerimo obseg korozijskih poškodb po določenem obdobju izpostavitve vzorcev pospešeni koroziji. Na ta način lahko dopolnimo in bolj zanesljivo interpretiramo rezultate ostalih uporabljenih metod, saj jih lahko primerjamo z dejanskim stanjem izpostavljenega jekla. Pričakujemo, da se bo uporaba mikro-tomografije izkazala kot novo pomembno orodje za zanesljivo meritev vrste in obsega korozijskih poškodb pri laboratorijskih vzorcih.

### **1.3 Zasnova dela**

Doktorsko delo je sestavljeno iz osem glavnih sklopov: uvoda, pregleda literature, teoretičnega dela, in-situ preiskav, laboratorijskih preiskav, prikaza rezultatov laboratorijskih preiskav, diskusije in zaključka. V uvodu na kratko predstavim problem korozije jekla v betonu, ki je hkrati motiv za pričujoče delo, definiram izhodišča in cilje dela s hipotezami. V pregledu literature preletim dosedanja splošna dognanja v svetu korozije jekla v betonu ter se podrobneje spustim v dosedanje znanstvene raziskave na področju spremljanja korozijskega stanja jekla in različnih merilnih tehnik za merjenje korozije. Podrobnejše so predstavljene raziskave na metodah, katere sem tudi sam uporabljal v okviru doktorskega dela. Teoretični del doktorskega dela zajema teoretične osnove korozije v širšem pomenu besede. Bolj podrobno obravnava korozijo jekla, vgrajenega v beton oziroma cementno matrico ter teoretične osnove za različne metode spremljanja ter merjenja korozijske aktivnosti jekla.

V začetku osrednjega dela doktorskega dela opišem in-situ preiskave, izvedene na testnem polju na Krku. Najobsežnejši in najpomembnejši del raziskovalnega dela je opisan v sklopu laboratorijskih preiskav. Podrobneje je opisana priprava vzorcev, njihova izpostava in metode merjenja korozijske aktivnosti na vzorcih. Sledi poglavje s podrobnim opisom rezultatov laboratorijskih preiskav, ki zajemajo tako merjenje in spremljanje korozije, kot tudi analizo z vrstičnim elektronskim mikroskopom ter rentgensko tomografsko analizo po opravljenih osnovnih meritvah. Sledi diskusija, kjer poizkušam interpretirati dobljene rezultate ter smiselno povezati različne metode spremljanja korozije. V zaključkih strnem najpomembnejša dognanja izvedenih preiskav in izpostavim dosežene prispevke k znanosti.

## 2 PREGLED LITERATURE

Korozijsko propadanje jekla v armiranem betonu je eden glavnih razlogov za skrajšano življenjsko dobo armirano betonskih konstrukcij [9]. Ekonomska teža problema korozije je bila vzrok za intenzivne raziskave novih tehnologij in materialov s ciljem izboljšati trajnost armirano betonskih konstrukcij [10]. Na eni strani to lahko dosežemo z uporabo betonov z visoko zmogljivimi lastnostmi [11] na drugi strani številni avtorji proučujejo možnost uporabe novih, tudi nerjavnih jekel, odpornih proti koroziji [12, 13, 14]. Zaradi razširjenosti in tudi ekonomske upravičenosti uporabe običajnih armaturnih jekel prihaja vse bolj do izraza učinkovita detekcija in spremljanje korozijskega stanja armirano betonskih objektov.

Korozijski procesi jekla v betonu so v osnovi kombinacija anodnih (odtapljanje jekla) in katodnih (redukcija oksidantov) procesov, ki ju povezuje električni tok (tok elektronov v jeklu, tok ionov v elektrolitu) [9]. Podobno kot v vodnih raztopinah so lahko prisotni tudi sekundarni procesi (hidroliza korozijskih produktov, tvorba oksidne plasti, nastanek dearacijske celice<sup>1</sup>, ipd.), ki korozijski proces lahko pospešijo ali upočasnijo [10]. Bistvena razlika pri koroziji v betonu je v tem, da so anodna in katodna mesta zaradi porozne strukture že v osnovi prostorsko lokalizirana [15]. Poroznost betona tudi bistveno vpliva na transport elektrolita (običajno voda z raztopljenimi ioni) in kisika, kar v veliki meri tudi določa dinamiko korozijskih procesov [16]. Relativno velike lateralne dimenzije armiranobetonskih elementov omogočajo, da so v posameznih primerih anodna in katodna mesta lahko precej oddaljena in se posledično dinamiki anodnih in katodnih reakcij med seboj zelo razlikujeta [6]. Zaradi teh značilnosti je interpretacija elektrokemijskih metod pri koroziji jekla v betonu izjemno zahtevna in v določenih primerih tudi nezanesljiva. Velika dinamika in tudi avtokatalitičnost procesov dodatno otežujeta interpolacijo meritev v krajših časovnih intervalih, predvsem pa njihovo ekstrapolacijo (modeliranje) v daljšem časovnem obdobju [3, 4]. Neprosojnost betona onemogoča sprotno neinvazivno optično spremljanje nastajanja poškodb.

Najbolj uporabljene metode spremljanja korozije so do nedavnega bile različne elektrokemijske metode, s katerimi ocenimo korozijsko hitrost oziroma korozijsko ogroženost objekta [17, 18].

V zadnjem obdobju so se začele tudi na področju korozije jekla uveljavljati metode, ki temeljijo na različnih fizikalnih principih: uporaba električnih upornih senzorjev (merjenje spremembe debeline) [19], povezana mreža elektrod (merjenje delnih korozijskih tokov) [20], rentgenska tomografija (prostorsko slikanje vzorca) [21]. Za potrebe spremljanja korozijskega stanja objekta se vse bolj pogosto uporablja vgradnja različnih senzorjev v konstrukcijo objekta [22]. Ti omogočajo

---

<sup>1</sup> Dearacijska celica je lokalno območje korodirajoče površine kovine, kjer zaradi različnih razlogov pride do izrazitega zmanjšanja koncentracije kisika (oziroma oksidanta), kar povzroči lokalno zmanjšanje korozijske hitrosti.

kontinuirano spremljanje korozijskega stanja na objektu in preprostejše zajemanje podatkov. V zadnjem času se omenja tudi možnost uporabe popolnoma brezžičnih senzorjev v objektih, ki pa zahtevajo bolj zahtevne instrumente za izvedbo meritev na njih, ter so še precej omejeni v smislu ločljivosti meritev [23, 24].

Elektrokemijsko impedančno spektroskopijo se uspešno uporablja kot napredno elektrokemijsko metodo za osnovne študije korozijskih procesov v betonih in maltah [25, 26]. Ker je na terenu merjenje impedančnega odziva na široko območje frekvenc nepraktično, se v zadnjih letih na objektih veliko uporablja predvsem metoda galvanostatskega pulza [17, 18, 27, 28].

Spremljanje korozijskega procesa z uporabo elektrokemijskega šuma je preiskovalo nekaj raziskovalnih skupin [29, 30, 31, 32]. Kljub temu je uporaba te metode v betonu precej redka [20, 33, 34, 35]. V osnovi zelo podobna je metoda merjenja sklopljenega toka med dvema elektrodama, ki je bila že pred časom uporabljena za spremljanje korozije jekla v betonu [6, 4]. Metodi se pravzaprav razlikujeta le v različni analizi signalov. Pri elektrokemijskem šumu gre bolj za analizo spektrov, pri metodi sklopljenega toka pa spremljanje dogodkov v časovni domeni. Raupach s sodelavci [36] je tako predstavil sistem sklopljenih elektrod vgrajenih v beton na različnih globinah, s čimer je z merjenjem sklopljenih tokov opazoval napredovanje fronte karbonatizacije in vdora kloridov. Tako z metodo elektrokemijskega šuma kot sklopljenega toka je mogoče opazovati tudi samo dinamiko korozijskega procesa v betonu [20, 33].

Nekakšna nadgradnja zgoraj omenjenih metod je merjenje delnih korozijskih tokov z različnimi izvedbami elektrodnih mrež. Prvo tovrstno merjenje korozijske aktivnosti na mreži elektrod je objavil Tan, ki je sprva opravljal meritve tokov in korozijskih potencialov na snopu žičnih elektrod (*angl. wire beam electrode, WBE*) [37, 38]. Pri prvih tovrstnih eksperimentih elektrode še niso bile sklopljene v pravem pomenu besede, saj je Tan s sodelavci meril korozijski tok le na eni elektrodi naenkrat. Pravo sklopljeno elektrodno mrežo (*angl. Coupled Multi Electrode Array, CMEA*), na kateri so merili korozijske tokove na vseh elektrodah naenkrat, so razvili nekoliko kasneje [39]. Glavna omejitev pri tem pristopu je, da za merjenje številnih elektrod hkrati potrebujemo tehnično zahteven instrument z večkanalnim brezupornim ampermetrom (*angl. Zero Resistance Ammeter, ZRA*). Sprva so različni avtorji s sklopljenimi elektrodnimi mrežami raziskovali dinamiko korozije različnih kovin v raznih raztopinah elektrolitov [39, 40]. V zadnjem času pa se omenjena metoda veliko uporablja za proučevanje špranjske korozije pod različnimi geometričnimi in okoljskimi pogoji [41, 42, 43], ter za korozijo kovin z raznimi zaščitnimi premazi [37]. Sun s sodelavci [44, 45] je s sklopljeno elektrodno mrežo obsežno preučeval dinamiko korozijskih procesov raznih kovinskih materialov v zemlji in morski vodi. Spremljanje korozije je preučeval s senzorji iz velikega števila drobnih elektrod iz različnih tipov jekla ter bakra. S sklopljenimi elektrodami je Wang s sodelavci [46] preučeval korozijo



ogljirnega jekla v mešanici biodizla in morske vode. Kljub velikemu potencialu uporabe sklopljene elektrodne mreže, je le ta zelo redko uporabljena za preučevanje korozije jekla v betonu [20, 47].

Električni uporovni senzorji (ER senzorji) so tip senzorja, ki so primerni za vgradnjo v objekt in dolgoročno spremljanje korozijskega stanja s pomočjo zaznavanja spremembe debeline električnega vodnika na izpostavljenem delu senzorja. Sprules [48] je bil eden prvih, ki je uvedel merjenje spremembe specifične upornosti vodnika zaradi korozije. Cai s sodelavci [49] je na tak način meril korozijske izgube reda velikosti nekaj atomskih plasti železa in cinka, izpostavljenima atmosferskim pogojem. V literaturi do nedavnega ne zasledimo vgradnje tovrstnih senzorjev v betone. Legat s sodelavci [33] je razvil električni uporovni senzor za vgradnjo v beton. Tovrstni senzor omogoča zanesljive in dolgoročne rezultate vgrajenih senzorjev. Korozijsko stanje jekla v betonu se z ER senzorji učinkovito spremlja v primerih, ko je prevladujoč tip korozije splošna oziroma generalna korozija. V primeru izrazito lokalnega tipa korozije pa je točnost in uporabnost senzorjev omejena, oziroma potrebuje zahtevno interpretacijo in uporabo drugih pomožnih metod za razlago korozijskih mehanizmov [50].

Rentgenska računalniška mikro tomografija je v zadnjem času vedno bolj sprejeta metoda v medicini in tudi v znanosti o materialih [51]. Pri raziskavah na področju korozije kovin se tomografija uporablja šele zadnja leta. Posebej primerna je za preučevanje razpok pri napetostnem korozijskem pokanju [52, 53, 54, 55] in pri utrujenostnih lomih [56]. Beck s sodelavci [21, 57] je primerjal korozijske poškodbe jeklene tabletko, določene s pomočjo tomografije in z gravimetrično metodo, ter kljub skromni ločljivosti dobil primerljive rezultate. Z rentgensko tomografijo je Ghahari s sodelavci [58] posnel rast korozijskih poškodb jamičaste korozije nerjavnega jekla.

Pričakujemo, da bo skupna uporaba omenjenih metod omogočila globlji vpogled v naravo korozijskih procesov jekla v betonu, s tem pa bomo pridobili tudi več informacij o njihovem časovnem in prostorskem razvoju.

### 3 TEORETIČNI DEL

#### 3.1 Splošno o koroziji

Pod pojmom korozija razumemo degradacijski proces kovinskih materialov, ki temelji na kemijskih oziroma elektrokemijskih reakcijah [59]. Kovine imajo številne prednosti v primerjavi z ostalimi materiali. Odlikujejo se po žilavosti, visoki natezni trdnosti, temperaturni odpornosti, visoki električni in toplotni prevodnosti ter relativno preprosti in dobro poznani obdelavi. Zato so v veliko primerih kritični elementi v industriji, gradbeništvu in tehniki narejeni prav iz kovine [60]. Kovine in njihove zlitine v kontaktu z atmosfero ali vodo niso termodinamsko stabilne in tako spontano korodirajo. S pravilno izbiro kombinacij materialov, ustrezno površinsko obdelavo in drugo kemično zaščito lahko pogosto korozijsko hitrost vzdržujemo na nizki ravni, ki ne ogroža uporabnost kovinskih elementov. Kljub temu je ekonomska škoda zaradi korozije v svetu ogromna in se ocenjuje na svetovno povprečje okoli 4 % bruto proizvoda [61]. Poleg gospodarske škode pa lahko nenadzorovani korozijski procesi ogrozijo tudi samo varnost določenega objekta ali naprave.

Proces korozije je ireverzibilna redoks reakcija kovine z oksidacijskim reagentom iz okolja. Redoks reakcije so sestavljene iz dveh parcialnih reakcij, iz oksidacije ali anodne parcialne reakcije in redukcije ali katodne parcialne reakcije. Pri oksidaciji oziroma anodni reakciji kovine M lahko splošno napišemo [59]:



kjer je M poljubna kovina,  $n$  pa valenčno število kovine. Najpogostejše katodne reakcije pri koroziji kovin so lahko tvorba vodika (najpogosteje v kislem mediju):



redukcija kisika v kislem mediju:



redukcija kisika v bazičnem mediju:



redukcija kovinskega iona:



ter izločanje kovine:



Razcepitev reakcije korozije na anodni in katodni del eksplicitno razkriva izmenjavo elektronov v redoks reakciji. Elektrokemijsko govorimo, da reakcija poteče v korozijski celici. Vsaka korozijska

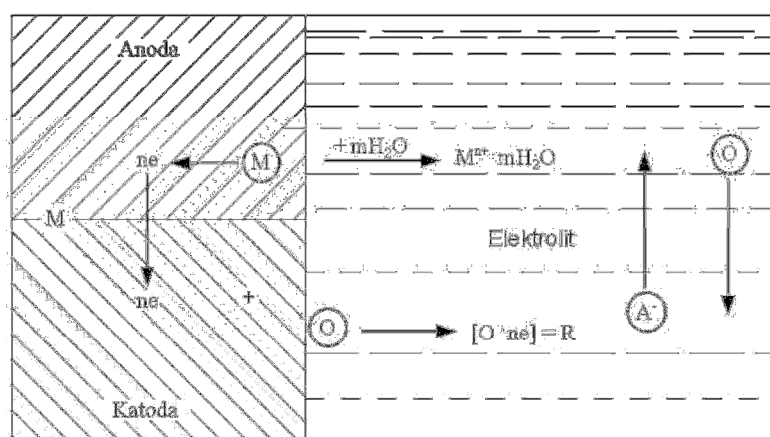
celica nekega materiala je sestavljena iz anodnega mesta, katodnega mesta, električnega kontakta med obema mestoma, prevodne raztopine (elektrolita) in katodnega reagenta. Vsaki reakciji, kjer imamo tok elektronov po električnem vodniku (elektrodi) ter na drugi strani tok ionov po ionskem vodniku (elektrolit), pravimo elektrokemijska reakcija. Zlasti pri elektrokemijskih meritvah korozijske aktivnosti tako merimo velikost električnega toka, ki se sprosti ob reakciji. Govorimo o gostoti korozijskega toka  $j_{kor}$ , ki ga s korozijsko hitrostjo  $v_{kor}$  povezuje Faradeyeva enačba [5]:

$$v_{kor} = j_{kor} \frac{M}{F \cdot z \cdot \rho} \quad (7)$$

kjer je  $M$  molska masa kovine,  $z$  njeno valenčno število,  $\rho$  specifična masa kovina,  $F$  pa Faradeyeva konstanta:

$$F = N_A \cdot e_0 = 96485 \text{ C/mol} \quad (8)$$

$N_A$  je v zgornji enačbi označeno Avogadrovo število,  $e_0$  pa osnovni električni naboj.

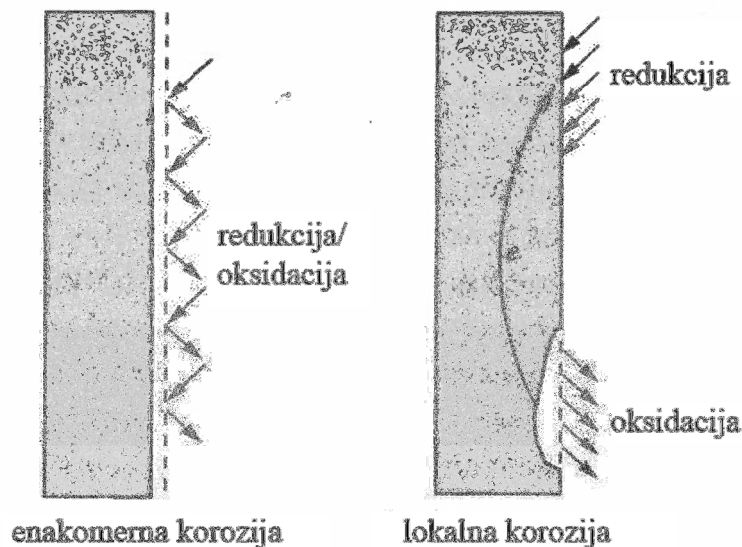


Slika 2: Shematski prikaz osnovnih procesov korozije [59]. Kovina je na sliki označena s črko M, n je valenčno število kovine, e je elektron, R je reducent, O je oksidant, največkrat kisik, A<sup>-</sup> pa anioni.

Figure 2: Schematic view of basic corrosion processes [59].

V kovini se lahko zaradi določenih razlik v sestavi tvorijo številne mikrocelice, med katerimi potekajo opisane reakcije. Slika 2 prikazuje osnovno korozijsko mikrocelico. Ko na makroskopskem nivoju ni mogoče ločiti posamezna katodna ter anodna mesta, se celotna površina kovine obnaša kot anodno ter katodno mesto hkrati. Takemu tipu korozije pravimo enakomerna korozija. V primeru, ko imamo v sistemu na primer dve kovini z različnima elektrokemijskima potencialoma, nastane t.i. korozijska celica. Na primer, če imamo v elektrolitu elektrodo železa in platine, prevzame vlogo anode izključno železova elektroda, na katodi iz platine pa potekajo redukcijski procesi oz. tvorba vodika. Tudi sicer v praksi lahko, zaradi različnih razlogov, kot so razne heterogenosti tako kovine kot tudi okolja, ki mu je kovina izpostavljena, na površini kovine oziroma jekla v betonu pride do izrazito lokalnih anodnih in katodnih mest. Tedaj govorimo o lokalni koroziji, ki je v splošnem veliko bolj problematična od

enakomerne [60]. Na sliki 3 je shematsko prikazana dinamika korozijskega procesa v primeru enakomerne oziroma lokalne korozije.



Slika 3: Enakomeren in lokalni tip korozije na površini kovine [60].

Figure 3: General and local corrosion type on the metal surface [60].

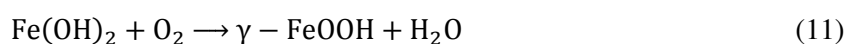
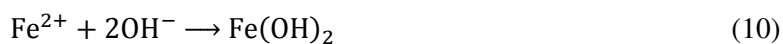
Vrsta ter intenzivnost korozije kovin je proces, ki je močno odvisen od številnih dejavnikov, kot so kemijska sestava in mikrostruktura kovine, kemijska sestava okolja, fizikalni parametri (temperatura, konvekcija, radiacija...) ali mehanske obremenitve. Tako je korozijsko obnašanje določene kovine včasih zelo nepredvidljivo, saj je le to odvisno od kompleksnega sistema, v katerem se kovina nahaja. V določenem okolju lahko npr. železo hitro korodira, medtem ko je v nekem drugem okolju lahko stabilno. Tip korozije nam včasih pove razloge za njen nastanek in njen mehanizem. V literaturi [59, 60] se največkrat izpostavlja naslednje tipe korozije:

- Enakomerna korozija, kjer gre za izgubo materiala bolj ali manj enakomerno po celotni izpostavljeni površini. Tak primer najdemo navadno pri kovinah, ki so izpostavljene močnim kislinam;
- Galvanska korozija, kjer gre za tvorbo galvanskega člena med dvema kovinama z različnim elektrokemijskim potencialom. Tako je korozija izrazita na manj žlahtni kovini;
- Špranjska korozija je pogosta pri pasivnih kovinah, kjer pride do nastanka galvanske celice zaradi različnih vsebnosti kisika na različnih lokacijah kovine. Tako je korozija v špranjah in razpokah močno povečana.
- Jamičasta korozija se navadno pojavlja pri pasivnih kovinah ob prisotnosti določenih anionov (najpogosteje kloridov). Pri jamičasti koroziji pride do izrazitih jamic, globokih od nekaj 10 do nekaj 100  $\mu\text{m}$ ;

- Interkristalna korozija je selektivna korozija na kristalnih mejah. Pogosto je povezana s termično obdelavo kovine;
- Selektivna korozija lahko pri zlitinah napade manj žlahtno komponento in tvori porozno plast (npr. razcinkanje na medenini);
- Erozijska korozija, pod katero lahko uvrstimo kavitacijo in tribokorozijo. Gre za kombiniran učinek mehanske obrabe kovine s korozijo;
- Napetostno korozijsko pokanje je rezultat korozijske aktivnosti in mehanskih napetosti. Gre za nastanek in širjenje razpok pri napetostih, ki so bistveno nižje od nateznih trdnosti kovine.

### 3.2 Korozija jekla v betonu

Pri hidratacijskem procesu cementa v betonu nastane visoko alkalna porna raztopina. Hidratiziran portland cement vsebuje namreč alkalije v porni vodi in okrog 20 % mas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v trdnem agregatnem stanju. Zato je običajno tako okolje visoko bazično s pH vrednostjo nad 13. V takih pogojih se na običajnem nizkoogljičnem armaturnem jeklu tvori stabilna oksidna plast, ki jeklo varuje pred korozijskimi procesi. Oksidna plast v visoko alkalnem okolju nastane s termodinamičnim procesom z oksidacijo železa v železove okside in hidrokside. Pasivna oksidna plast je debela le nekaj nanometrov in vsebuje katione  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$ . Tvorbo pasivnega filma lahko zapišemo s kemijskimi enačbami [5]:



V normalnih pogojih je taka pasivna plast v betonu stabilna. V primeru karbonatizacije ali vdora kloridov pa se zaščitne lastnosti lahko porušijo, kar pomeni prosto pot za korozijske procese. V primeru karbonatizacije pade pH porne raztopine v betonu do te mere, da se prej stabilna oksidna plast raztopi in depasivira armaturno jeklo. Podobno se lahko zgodi ob prisotnosti kloridnih ionov v porni raztopini, kljub visoki pH vrednosti. Za uspešno preprečitev korozije je tako ključna ustrezna zasnova armirano betonske konstrukcije in zadostna debelina prekrivne plasti betona.

Beton tako hkrati predstavlja kemično in fizično bariero za nastanek pogojev za korozijsko propadanje armaturnega jekla. Kemično bariero predstavlja pasivna oksidna plast, ki se tvori zaradi okolja z vrednostjo pH večjo od 12. Fizično bariero predstavlja prekrivna plast betona, kjer je ključna lastnost njegova propustnost. Hitrost vdora kisika, kloridov in vode iz okolja skozi beton do armaturnega jekla je tako omejena in odvisna od debeline ter kvalitete prekrivne plasti.

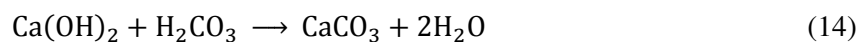
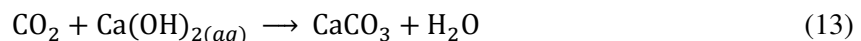
Ko se zaradi vdora kloridov ali karbonatizacije poruši pasivna plast jekla, govorimo o iniciaciji korozije. Po poružitvi oksidne plasti in začetku korozijskega procesa je korozijska hitrost odvisna predvsem od koncentracije kisika in vode v sistemu por v bližini armaturnega jekla. Čas iniciacije

korozije lahko podaljšamo z ustrežno izbiro materialov, inhibitorjev in kvaliteto betonske prekrivne plasti [62].

Fazi, ki sledi iniciaciji korozije, pravimo faza propagacije korozije. V tej fazi armirano betonska konstrukcija izgublja stabilnost in s tem uporabnost. Zaradi nastajanja voluminoznih korozijskih produktov se propagacija korozije v začetnem stadiju kaže predvsem v pokanju betonske prekrivne plasti. S tem je močno olajšan vdor kloridov, kisika in vode do armaturnega jekla, kar dodatno pospeši korozijske procese. Če ni dovolj hitre sanacije, sledi odpadanje prekrivne plasti in na koncu odpoved elementov zaradi zmanjšanja preseka armature in s tem nosilnosti elementov.

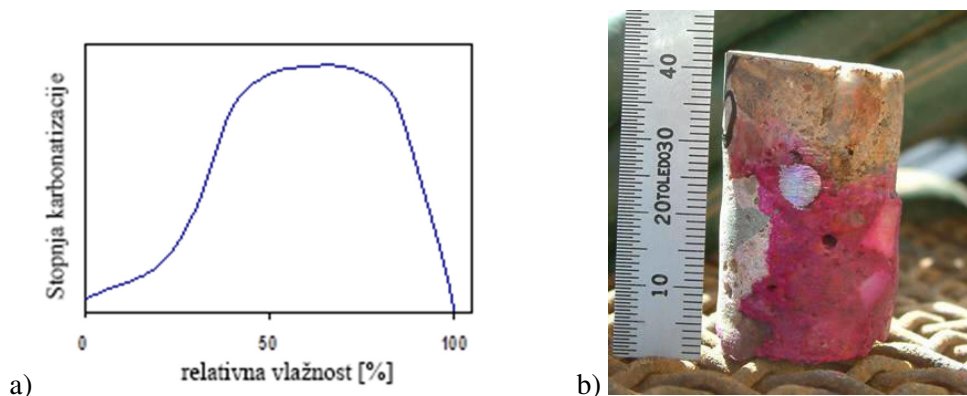
### 3.2.1 Vpliv karbonatizacije

O karbonatizaciji betona govorimo, ko ogljikov dioksid  $\text{CO}_2$  iz atmosfere difundira v beton ter reagira s kalcijevem hidroksidom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v cementnem kamnu. Tako se količina kalcijevega hidroksida v betonu manjša in s tem nižja pH vrednost betona. Karbonatizacija poteka v vodni raztopini in jo lahko zapišemo z naslednjimi kemijskimi enačbami:



Karbonatizacija sama po sebi nima negativnega učinka na mehanske lastnosti betona. Poroznost betona se s karbonatizacijo celo nekoliko zmanjša, površinska trdnost (*angl. surface toughness*) pa poveča. Ker pa se zniža vrednost pH, ima to negativni vpliv na stabilnost pasivne oksidne plasti na jekleni armaturi. Hitrost karbonatizacije je odvisna od permeabilnosti betona. V primeru dovolj kvalitetnega betona in dovolj debele prekrivne plasti do karbonatizacije na globini armature v življenjski dobi objekta ne pride. Napredovanje karbonatizacije je močno odvisno od relativne vlažnosti v betonu (Slika 4a). V primeru, da je beton suh ali pa nasičen z vodo, proces karbonatizacije miruje. Kritična relativna vlažnost za karbonatizacijo je tako med 60 in 70 % [5].

Določevanje globine karbonatizacije se običajno opravlja s fenolftalein indikatorjem, ki se ga poškropi na sveže odlomljen izvrtan betonski valj. Indikator se obarva vijoličasto, kjer je pH vrednost betona večja od 9 (Slika 4b). Postopek in pogoji določevanja globine karbonatizacije so podrobno opisani v standardu SIST-TS CEN/TS 12390-10:2008.

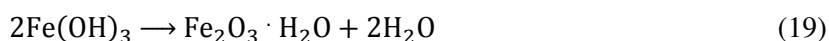
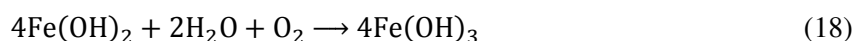
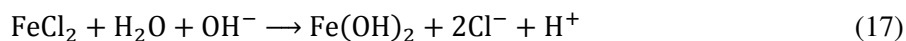


Slika 4: a) Odvisnost hitrosti karbonatizacije od relativne vlažnosti [5]; b) Betonski vzorec poškopljjen s fenolftalein indikatorjem.

Figure 4: a) Carbonization rate in dependence of relative humidity [5]; b) Concrete specimen sprayed with phenolphthalein indicator.

### 3.2.2 Vplivi kloridov

Armirano betonska konstrukcija ali zgolj posamezni elementi konstrukcije so iz različnih razlogov lahko izpostavljeni vdoru kloridov iz okolja. Največkrat gre za objekte v obalnem pasu, ali pa je izvor kloridov soljenje zaradi odmrzovanja. Najpomembnejša posledica vdora kloridov v armiran beton so močno povečani korozivski procesi jekla in s tem degradacija celotne konstrukcije ali elementa. Efekt kloridnih ionov na porušitev pasivne oksidne plasti na jeklu v visoko alkalnem mediju lahko razložimo z ravnotežjem dveh nasprotujočih si kemijskih reakcij. Na eni strani se s hidroksilnimi ioni pasivna plast tvori (17), na drugi strani pa poteka razpad pasivnega filma s kloridnimi ioni. Kloridni ioni, ki so prisotni v porni vodi, reagirajo z železovimi ioni, vodo in kisikom, s čimer se ruši pasivna oksidna plast (16). Kemijske reakcije, ki so pri tem prisotne, lahko zapišemo:

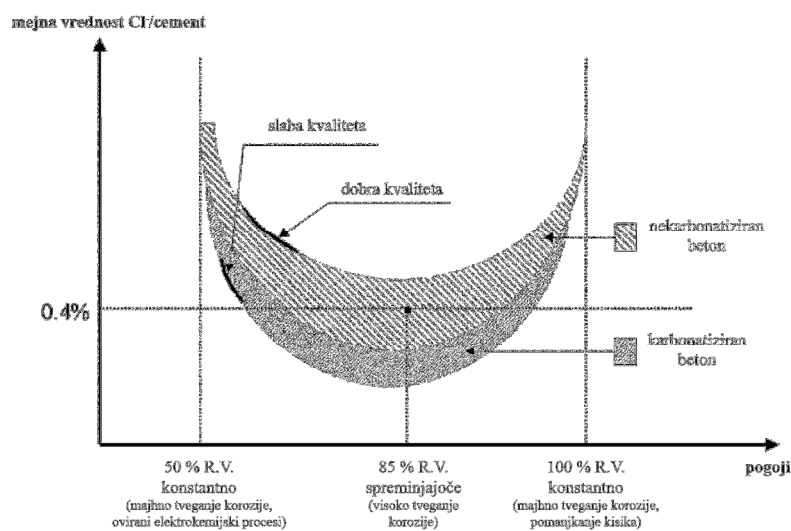


Kot lahko vidimo iz enačb (16) in (17), se kloridni ioni regenerirajo in so po zaključeni reakciji zopet prosti za nadaljnjo reakcijo. To poveča negativni vpliv kloridov, saj se v reakciji kloridi ne porabljajo.

Kloridi lahko izvirajo iz več virov. Največkrat gre za zunanji vir iz okolja. Lahko pa so kloridi prisotni že ob vgradnji betona. Včasih nekateri cementi vsebujejo določen delež kloridov, lahko pa je izvor v s kloridi onesnaženi vodi, onesnaženem agregatu ali pa so kloridi prisotni v raznih kemijskih ali mineralnih dodatkih (pospeševalci vezanja na bazi  $\text{CaCl}_2$  so se uporabljali v 70 letih prejšnjega

stoletja). Danes dodatki na bazi kloridov niso več dovoljeni in relevantni standardi predpisujejo stroge pogoje za preprečitev vnosa kloridov v beton pri sami izdelavi [63].

Mejne vrednosti koncentracije kloridov, pri katerih je porušena pasivna plast in izzvana korozija, so v literaturi običajno navedene kot masno razmerje kloridov in cementa. V različni literaturi so objavljene zelo različne mejne vrednosti, kar je med drugim posledica različnih metod merjenja. Vrednosti so odvisne od številnih faktorjev, kot so pH vrednost betona, vrednost elektrokemijskega potenciala jekla, vlažnost betona, poroznost na stiku beton – jeklo, itd. Slika 5 prikazuje okvirno shemo odvisnosti mejne vrednosti kloridov v odvisnosti od nekaterih faktorjev.



Slika 5: Kritične vrednosti vsebnosti kloridov [64]

Figure 5: Chlorides content critical values [64]

Kljub pomembnosti določitve kritične meje koncentracije kloridov in številnih raziskav, povezanih s tem, se rezultati različnih avtorjev med seboj precej razlikujejo. Objavljene mejne vrednosti kloridov se gibljejo okoli reda velikosti 1 % glede na maso cementa [65, 66]. V slovenskem standardu SIST EN 206-1 so priporočane maksimalne vrednosti vsebnosti kloridov v betonu, izražene kot delež kloridnih ionov na maso cementa (Preglednica 1).



Preglednica 1: Maksimalne vrednosti kloridov v betonu [63]

Table 1: Maximum values of chlorides in concrete [63]

Vrsta betona	Maksimalna vsebnost Cl <sup>-</sup> glede na maso cementa
Ne vsebuje jeklene armature ali kakšne druge jeklene dele.	1,00 %
Vsebuje jekleno armaturo ali kakšne druge jeklene dele.	0,20 % ali 0,40 % *
Vsebuje prednapete jeklenice	0,10 % ali 0,20 % *

\*Odvisno od razreda vsebnosti klorida

Zgornjo preglednico je potrebno jemati z veliko mero kritičnosti. Mejne vrednosti kloridov, katere povzročijo nestabilnost pasivne plasti na jeklu, niso ostro določene [65, 66] in so močno odvisne od množice različnih parametrov, kot so tip veziva, stopnja karbonatizacije betona, ipd.

### 3.3 Spremljanje in merjenje korozije

Korozija jekla v betonu je glavni vzrok propadanja armirano betonskih konstrukcij in s tem skrajševanja njihove življenjske dobe. Vzdrževanje armirano betonskih objektov in načrtovanje njihovih sanacij zahteva kvaliteten sistem spremljanja korozijskega stanja. Tehnike merjenja in spremljanja korozije morajo biti zanesljive, robustne in cenovno sprejemljive. Le tako je lahko spremljanje korozijskega stanja objekta dolgoročno in kvalitetno.

Korozijsko stanje in aktivnost jekla lahko merimo neposredno ali pa posredno z merjenjem veličin oziroma parametrov, za katere poznamo odnos ali korelacijo s korozijo. Taki parametri so na primer vlaga betona, električna prevodnost betona, pH vrednost, koncentracija kloridov, pa tudi prisotnost razpok na površini betona.

Preglednica 2: Različne metode ugotavljanja korozijskih procesov jekla v betonu.

Table 2: Different methods for studying corrosion processes in concrete

	meritve na površini betona	meritve z vgrajenimi senzorji v betonu
Neposredna ocena aktivnosti korozijskih procesov	<ul style="list-style-type: none"> <li>• tehnika z galvanostatskim pulzom</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• elektrokemična impedančna spektroskopija (EIS)</li> <li>• elektro-uporovni senzorji (<i>angl. ER sensors</i>)</li> </ul>
Določitev parametrov, ki posredno vplivajo na korozijo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kartiranje korozijskih potencialov (<i>angl. potential mapping</i>)</li> <li>• upornost betona</li> <li>• vlažnost betona</li> <li>• pH</li> <li>• vsebnost kloridov</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vgradnja referenčnih elektrod</li> <li>• optični senzorji za pH in Cl<sup>-</sup></li> <li>• merjenje upornosti betona s senzorji</li> </ul>

### 3.3.1 Neposredna ocena korozijske aktivnosti – površinske meritve

Za celovit pregled armirano betonskega objekta oziroma elementa so najbolj primerne meritve, ki jih izvajamo v večjem obsegu na površini prekrivne plasti betona. S takšnimi meritvami lahko določimo kritične lokacije na objektu. Ker pa se takšne meritve izvajajo na relativno velikih površinah, terjajo veliko časa in se zato ne izvajajo zelo pogosto. Pri starejših in tudi veliko novejših objektov ob gradnji niso bili vgrajeni senzorji oz. elektrode za namen spremljanja korozijske aktivnosti armaturnega jekla. V takih primerih so meritve na površini betona tudi edina možnost preučevanja korozije.

#### 3.3.1.1 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Korozija materialov v agresivnem okolju je elektrokemijski proces in ga zato lahko spremljamo z različnimi elektrokemijskimi metodami. Tehnike za spremljanje korozije se v splošnem delijo na tehnike, ki za vzbujanje signala uporabljajo izmenični tok, AC (*angl. Alternating Current*) in na tehnike s polariziranim enosmernim tokom, DC (*angl. Direct Current*). DC tehnike so linearna polarizacijska upornost, potenciodinamske meritve, ciklična polarizacija. AC tehniki pa sta elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS), ki služi kot metoda za pridobivanje podatkov o elektrokemijskih lastnostih kovine v določenem okolju, in elektrokemijski šum (*angl. Electrochemical Noise, EN*), ki predstavlja eno od metod za spremljanje korozije [67].

Elektrokemijske meritve, ki se uporabljajo z namenom pridobitve osnovnih korozijskih lastnosti materialov, so običajno naslednje: spremljanje korozijskega potenciala ( $E_{kor}$ ), linearna polarizacija (LP) ter potenciodinamske meritve (PD). Med potenciodinamske meritve spadajo t.i. Taflove meritve, pri katerih merimo tokovni odziv elektrod v območju  $\pm 250$  mV od korozijskega potenciala (potential odprtega kroga). Rezultate Taflovih meritev prikazujemo kot odvisnost napetosti ( $E$ ) od logaritma gostote toka ( $\log j$ ), ki je posledica kemijske reakcije elektrode v raztopini pri različnih napetostih. Tako prikazane rezultate v elektrokemijski terminologiji pogosto navajamo kot Taflove krivulje oziroma Taflove premice [68]. Iz Taflovih meritev pridobimo vrednosti Taflovih koeficientov, ki nam omogočajo izračun korozijskih hitrosti v primeru, ko imamo na voljo le podatek o polarizacijskih upornosti kovine v določenem mediju.

Elektrokemijska impedančna spektroskopija je elektrokemijska metoda, ki smo jo tudi uporabili na naših laboratorijskih vzorcih. Od drugih elektrokemijskih metod se razlikuje predvsem v naslednjih lastnostih [68]:

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

Elektrokemijska impedančna spektroskopija omogoča uporabo električnega modela za oris določene elektrokemijske reakcije, katere impedančni odziv lahko opišemo z modelom nadomestnega vezja. S takim modelom lahko potrdimo mehanizem določene reakcije. Pri pravilno izbranem modelu lahko povežemo fizikalne in kemijske lastnosti korozijskega procesa s pridobljenimi vrednostmi elementov nadomestnega vezja.

Frekvenčni odziv  $Z(\omega)$ , pridobljen z merjenjem impedance v širokem področju frekvenc (tipično med  $10^{-4}$  in  $10^6$  Hz), analiziramo z uporabo matematičnega modela, ki temelji na teoriji impedance. 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 bolje prilagodimo dobljenim rezultatom. Model mora izražati dejanske procese in mehanizme, ki potekajo na elektrodi.

Za pravilno analizo EIS spektrov uporabljamo poleg idealnih elementov tudi distribuirane elemente. Poznamo vsaj dva načina razdelitev glede na končno analiziranje posameznega modela. Prvi upošteva globalni difuzijski proces, ki se odvija na homogenem materialu, medtem ko je drugi povezan z mikroskopskimi lastnostmi materiala. Tako na primer, površina elektrode ni enakomerna in idealno ravna na mikroskopskem nivoju in zato vsebuje različne nepravilnosti, lokalne nehomogene naboje,

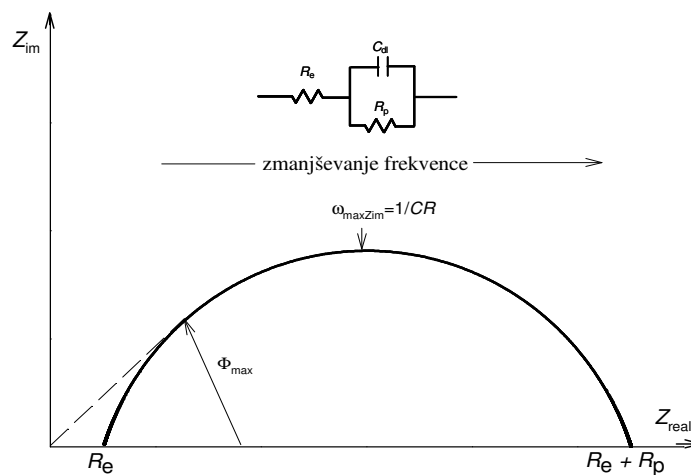
spremembe v sestavi in stehiometriji. Reakcijski upor in kapaciteta se po površini elektrode spreminjata okoli neke povprečne vrednosti, katero med merjenjem dejansko zaznamo in izmerimo. V obeh primerih to opišemo s konstantnim faznim elementom, CPE (*angl. Constant Phase Element*).

Impedanca CPE se glasi [39,40]:

$$Z_{CPE}(\omega) = (Q(\omega)^n)^{-1} = \left( Q\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) + iQ\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^{-1} \quad (20)$$

Kjer je  $i$  imaginarna enota  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  krožna frekvenca signala,  $Q$  pa konstanta, ki je od frekvence neodvisna in je povezana s stanjem površine elektrode. Parameter  $n$  opisuje hrapavost in poroznost površine in se giblje med -1 in 1.

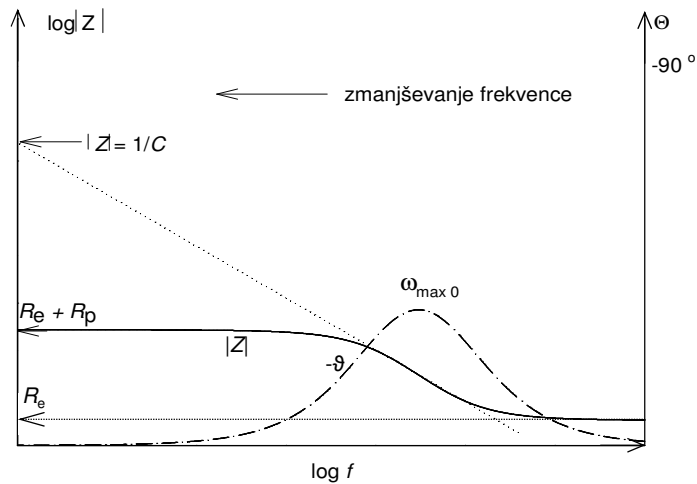
Odzivi, pridobljeni z elektrokemično impedančno spektroskopijo se navadno grafično prikazujejo s t.i. Nyquistovim in Bodejevim diagramom. Nyquistov diagram predstavlja odvisnost imaginarne komponente impedance  $Z_{im}$  v odvisnosti od realne komponente impedance  $Z_{real}$  za vsako izmerjeno frekvenco. Na sliki 6 je prikazan impedančni polkrog za preprosto Randlesovo nadomestno shemo. Pri najnižji frekvenci polkrog seka absciso pri vrednosti  $R_e$  na levi strani polkroga. Najnižje vrednosti frekvence pa imajo svoj impedančni odziv vrednosti na desni strani polkroga,  $R_e + R_p$ .



Slika 6: Nyquistov diagram za preprosto nadomestno vezje [68]

Figure 6: Nyquist's diagram for a simple equivalent circuit [68]

Na sliki 7 je prikazan Bodejev diagram za enake podatke kot za sliko 6. Bodejev diagram omogoča pregled absolutne vrednosti impedance  $|Z|$  in faznega kota  $\theta$  v odvisnosti od frekvence. Bodejev diagram ima nekatere prednosti prikaza podatkov pred Nyquistovim prikazom. Vidimo lahko spreminjanje impedance v odvisnosti od frekvence. Ker so podatki širokega razpona vrednosti, obe skali prikazujemo v logaritemskem merilu.



Slika 7: Bodejev diagram za nadomestno vezje s slike 6 [68]

Figure 7: Bode's diagram for equivalent circuit from figure 6 [68]

Parametre korozijskega modela (v našem primeru Randlesovega modela) iz podatkov navadno izluščimo s kompleksno nelinearno metodo najmanjših kvadratov. Glavni parameter, ki določa korozijsko hitrost, je polarizacijska upornost  $R_p$ .

Polarizacijska upornost je definirana kot upornost kovine proti oksidaciji pri neki napetosti [69]. Od nje je odvisna tudi hitrost korozije. Stern-Gearyova enačba opisuje relacijo korozijskega toka  $I_{kor}$  in polarizacijsko upornost [70]:

$$I_{kor} = \frac{1}{R_p} \frac{|b_a \cdot b_c|}{|b_a| + |b_c|}, \quad (21)$$

kjer nam  $b_a$  in  $b_c$  predstavljata naklon anodnega oziroma katodnega dela Taflove krivulje:

$$|b_a| = \frac{dE}{d \ln j_a}, \quad |b_c| = \frac{dE}{d \ln j_c}, \quad (22)$$

kjer sta  $j_a$  in  $j_c$  gostota anodnega in katodnega toka. Teoretično lahko za polarizacijsko upornost  $R_p$  zapišemo [70]:

$$R_p = \left. \frac{dE}{dj_e} \right|_{j_e=0, E=E_{kor}}, \quad (23)$$

kjer je  $j_e$  gostota korozijskega toka,  $E$  pa napetost.

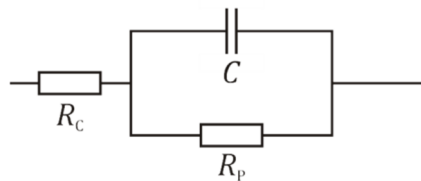
### 3.3.1.2 Metoda z galvanostatskim pulzom

Obstaja veliko različnih tehnik za merjenje polarizacijske upornosti  $R_p$  jekla v betonu, kot so elektrokemijska impedančna spektroskopija, potenciostatično merjenje, meritve linearne polarizacije, itd. Ena hitrejših in zato primerna za delo na terenu je metoda z galvanostatskim pulzom. V osnovi gre za poenostavljen primer zgoraj opisane elektrokemijske impedančne spektroskopije. S to hitro metodo uporabimo konstanten tokovni sunek z majhno amplitudo, ki ga vsilimo s števno elektrodo (*angl.*

*counter electrode*) na površini betona do armaturnega jekla. Posledično pride do sprememb korozijskega potenciala jekla, katerega merimo preko referenčne elektrode. S predpostavko o Randlesovem nadomestnem vezju (Slika 8), lahko zapišemo spremembo potenciala  $\Delta U$  pod konstantnim tokovnim sunkom  $\Delta I$  z enačbo:

$$\Delta U = \Delta I R_C + \Delta I R_P (1 - e^{-t/CR_P}), \quad (24)$$

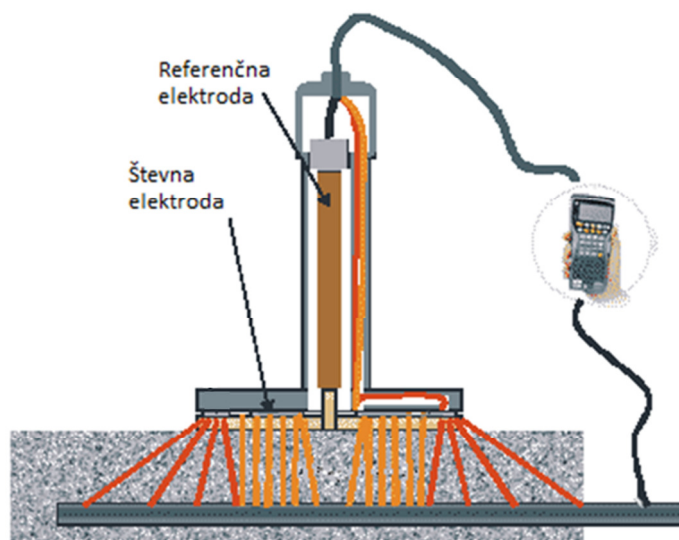
kjer je  $\Delta I R_C$  ohmski padec napetosti v betonu,  $t$  čas tokovnega sunka in  $C$  kapacitivnost elektrokemijske dvoplasti (*angl. Helmholtz double layer*) korodirajočega jekla. Za določitev iskanih vrednosti  $R_P$ ,  $R_C$  in  $C$  ocenimo eksponentno regresijsko krivuljo odziva korozijskega potenciala [17].



Slika 8: Randlesovo nadomestno vezje sestoji iz upornosti elektrolita  $R_C$  ter vzporedne vezave kapacitivnosti elektrokemijske dvoplasti  $C$  in polarizacijske upornosti  $R_P$  [71]

Figure 8: Randal's equivalent circuit consists of an electrolyte resistance  $R_C$  in series with parallel combination of the Helmholtz double layer capacitance  $C$  and polarization resistance  $R_P$  [71]

Zlasti pri merjenju korozijske aktivnosti ob prisotnosti kloridov je pri interpretaciji rezultatov, pridobljenih s tehniko galvanostatskega pulza, potrebno biti previden. Zaradi lokalne narave takšne vrste korozije se lahko zgodi, da rezultati niso reprezentativni in jih lahko podcenimo [17]. Tako je opisana metoda bolj uporabna v primeru odsotnosti kloridov, na primer za merjenje korozije v karbonatiziranem betonu.



Slika 9: Shema merjenja korozijske hitrosti z metodo galvanostatskega pulza

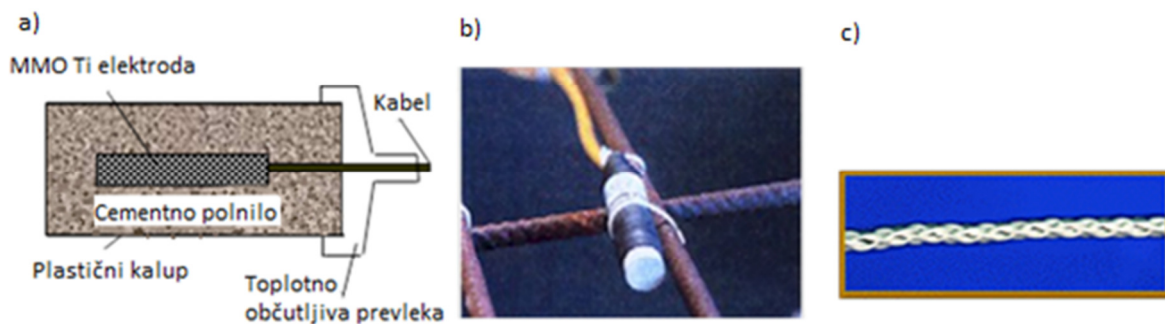
Figure 9: Schematic view of corrosion rate measuring with galvanostatic pulse method

### 3.3.2 Neposredna ocena korozijske aktivnosti z vgrajenimi senzorji

Za spremljanje korozije na dejanskem objektu je potrebna vgradnja senzorjev. Senzor je naprava, ki omogoča avtomatično spremljanje različnih lastnosti materialov in okolice v daljšem časovnem obdobju. Najpriročajše je, če se senzorji vgradijo že ob sami gradnji. Kasneje je vgradnja sicer možna zlasti med raznimi vzdrževalnimi deli, vendar pa je zahtevnejša in tudi manj zanesljiva. Porazdelitev senzorjev po objektu mora biti skrbno načrtovana. Poleg vgradnje na izbranih kritičnih mestih, kjer zaradi narave konstrukcije pričakujemo večjo korozijsko aktivnost, je treba nekaj senzorjev vgraditi tudi na neproblematičnih mestih, kjer nam služijo kot referenca.

#### 3.3.2.1 Vgradnja števnih elektrod

Z vgradnjo elektrode iz žlahtnejše kovine (običajno kar nerjavno jeklo) lahko preko nastalega galvanskega člana merimo korozijski tok. Dokler je armaturno jeklo pasivno in nimamo korozijskih reakcij, preko šteвне elektrode (*angl. counter electrode*) ne izmerimo toka. Ko pride do karbonatizacije betona ali koncentracija kloridov preseže mejno vrednost, pride do depasivacije oksidne plasti na jekleni armaturi. Tako armaturno jeklo postane anodno v primerjavi z vgrajeno šteвно elektrodo iz žlahtnejše kovine in tako (korozijski) tok steče preko nje. Z uporabo nizko uporovnega ampermetra ta tok zlahka izmerimo in iz njega izračunamo korozijsko hitrost. Na tak način je mogoče spremljanje časovnega razvoja korozijske aktivnosti. S sočasno uporabo drugih senzorjev, npr. za temperaturo, vlago ali koncentracijo kloridov, lahko povežemo te parametre s korozijsko hitrostjo.



Slika 10: a,b) kovinsko-kovinsko oksidna elektroda, c) števna elektroda iz nerjavnega jekla.

Figure 10: a, b) mixed metal oxide electrode, c) stainless steel counting electrode

### 3.3.2.2 Električni uporovni senzorji

Obstaja nekaj različnih konceptov senzorjev za spremljanje korozije, ki temeljijo na spremembi njihove električne upornosti kot neposredni posledici korozijske aktivnosti. Njihova glavna prednost je v preprostem merjenju in preprosti interpretaciji rezultatov. Z električnimi uporovnimi senzorji neposredno merimo tanjšanje materiala zaradi korozije in s tem korozijsko hitrost. Takšni senzorji so zelo občutljivi in zanesljivi v primeru enakomerne korozije. Če pride do začetka korozije zaradi prisotnosti kloridnih ionov, je zaradi lokalnega napada ocena korozijskih hitrosti z električnimi uporovnimi senzorji nezanesljiva. Električni uporovni senzorji so zelo razviti v industrijskem svetu, njihova uporaba v armirano betonskih konstrukcijah pa je še dokaj redka.

Velika občutljivost električnih uporovnih senzorjev je lahko dosežena z uporabo zelo tankih jeklenih plasti. Za merjenje korozije v neagresivnih okoljih se na primer uporabljajo senzorji, izdelani iz 600 nm debele jeklene plasti [72]. Podobni senzorji, vendar z debelino jekla nekaj sto  $\mu\text{m}$ , so bili razviti na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG) za uporabo v cementnih materialih [19, 20, 33]. Senzorji so sestavljeni iz Wheatsonovega mostička, kjer je ena veja jeklenega vlakna izpostavljena okolju, druga veja pa zaščitena proti korozijskim procesom z zaščitno prevleko iz epoksidne smole. Tako zgrajeni senzorji omogočajo natančno in časovno merjenje korozijske hitrosti v betonu. Podrobnejši opis delovanja teh senzorjev je v poglavju 5.1.1.2.





Slika 11: a) Shema Wheatsonovega mostička v elektro-uporovnem senzorju; b,c) vgradnja senzorja na konstrukciji

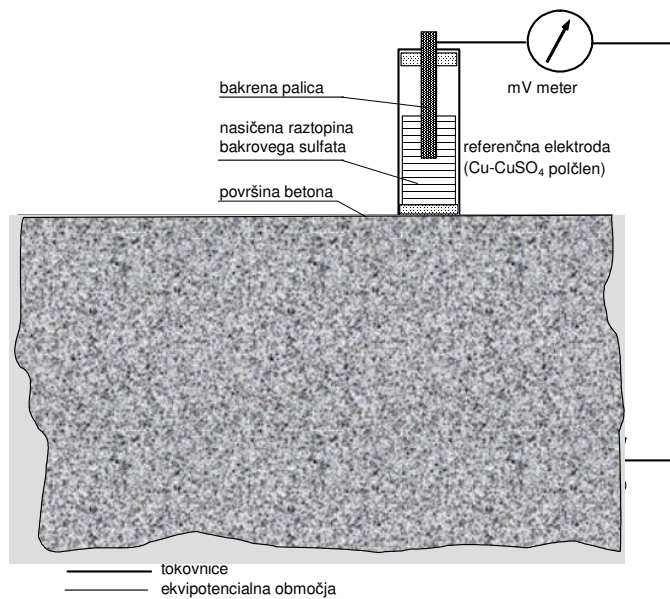
Figure 11; a) Wheatson bridge scheme in electro-resistance sensor; b, c) built-in sensor on construction

### 3.3.3 Določanje vplivnih faktorjev

Na korozijo jeklene armature v največji meri vplivajo lastnosti betona, ki poleg kemične zaščite igra tudi vlogo fizične pregrade. Za celotno sliko o korozijskem stanju neke konstrukcije je tako poleg samih meritev korozijske aktivnosti potrebna tudi analiza stanja in lastnosti betona. Električna prevodnost, vsebnost kloridov, globina karbonatizacije, sestava betona, njegova homogenost in mehanske lastnosti so parametri, ki lahko bistveno vplivajo na korozijo in njen razvoj. Poznamo nekaj neporušnih in porušnih metod za ugotavljanje teh lastnosti betona.

#### 3.3.3.1 Kartiranje korozijskih potencialov

Vgrajeno jeklo v betonu je v splošnem pasivno in kot tako nedovzetno za korozijske procese. Zaradi različnih razlogov, npr. vdora kloridov ali znižanja pH vrednosti, pa je lahko lokalno pasivni oksidni film na jeklu poškodovan in lahko pride do korozije. Elektrokemijski potencial jekla je odvisen od medija, v katerem se jeklo nahaja in od samega stanja jekla. Jeklo v betonu, ki je v pasivnem stanju, ima potencial okoli  $-200$  do  $0$  mV proti nasičeni kalomelovi elektrodi (*angl. Saturated Calomel Electrode, SCE*). Ko jeklo začne korodirati, je njegov potencial bolj negativen in znaša okoli  $-600$  mV proti nasičeni kalomelovi elektrodi [5].



Slika 12: Princip detekcije anodnih mest na jeklu v betonu z merjenjem korozijskega potenciala.

Figure 12: Detection principle of anodic places on steel in concrete with measuring corrosion potential

Kritična mesta, kjer je možnost za korozijo večja, pogosto ugotovljamo s kartiranjem korozijskih potencialov (*angl. potential mapping*). Ta neporušna metoda je relativno hitra in omogoča pregled nad večjo površino preiskovanega objekta. Z njo pridobimo prostorsko porazdelitev korozijskih potencialov po površini (Slika 13). V primeru korozije zaradi vdora kloridov v beton imamo izrazita lokalna anodna mesta. Zaradi znižanega korozijskega potenciala lahko taka mesta zlahka najdemo. V primeru korozije zaradi karbonatizacije, kjer pričakujemo bolj enakomerno korozijo, tako izrazitih lokalnih padcev v potencialu ni. Kartiranje korozijskih potencialov se zato v takih primerih ne obnese najbolje.

Korozijski potencial vgrajenega armaturnega jekla merimo na površini betona z visoko impedančnim voltmetrom. Negativni terminal na voltmetru priključimo na referenčno elektrodo (npr. kalomelova elektroda ( $E_{ref}=244$  mV), Cu-CuSO<sub>4</sub> elektroda ( $E_{ref}=316$  mV), Ag-AgCl elektroda ( $E_{ref}=197$  mV), pozitivni terminal pa priključimo na armaturo (Slika 12). Za kontakt instrumenta z armaturo je nekje na konstrukciji oziroma konstrukcijskem elementu potrebno lokalno odstraniti prekrivno plast betona. Za dober električni stik med referenčno elektrodo in površino betona pa se uporablja v vodo namočena gobica.

Med meritvijo je pomembno, da je temperatura betona nad 5 °C. S tem se izognemo, da bi imeli ostanke ledu ali v betonu ali v naši referenčni elektrodi. Na meritev potencialov poleg temperature vplivajo še vlaga v betonu in tudi drugi parametri [73]. Primerjava vrednosti potencialov, merjenih v različnih pogojih, četudi na istem objektu, je tako vprašljiva.

Po pregledu celotne površine, ko naredimo kartiranje korozijskih potencialov, identificiramo kritična mesta, kjer je korozija najverjetnejša. Treba se je zavedati, da je merjenje korozijskih potencialov kvalitativna metoda, s katero zgolj ocenimo verjetnost za korozijsko aktivnost. Potenciali nam ne dajo nikakršne informacije o konkretnem korozijskem stanju ali trenutni korozijski hitrosti na armaturi. Tako je na ocenjenih kritičnih mestih potrebna nadaljnja analiza, kot je meritev električne prevodnosti betona, vsebnosti kloridov, pH vrednosti ali debeline prekrivne plasti. Kljub temu nekateri viri [74] navajajo smernice za grobo oceno verjetnosti korozije v odvisnosti od izmerjenih korozijskih potencialov (Preglednica 3).

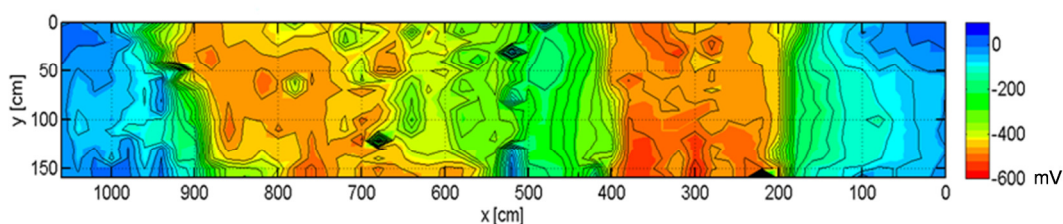
Preglednica 3: Ocena verjetnosti korozije v odvisnosti od izmerjenih korozijskih potencialov [74]

Table 3: Estimated corrosion risk based on measured corrosion potential [74]

Potencial v primerjavi z elektrodo Cu/CuSO <sub>4</sub>	Verjetnost korozije
$E > -200 \text{ mV}$	>90% možnosti, da ni pomembne korozije
$-200 \text{ mV} < E < -350 \text{ mV}$	Korozijsko stanje je negotovo
$E < -350 \text{ mV}$	>90% možnosti za nastanek korozije

Kot smo že poudarili, se v veliki večini primerov na absolutne vrednosti izmerjenih potencialov ne gre zanašati. Ti so namreč preveč odvisni od stanja površine betona, od trenutne vlage v betonu, temperature in ostalih težko predvidljivih dejavnikov. Tako lahko izmerjena ista vrednost potenciala na različnih objektih pomeni popolnoma različno korozijsko stanje. Lokalna območja korozijsko aktivnega jekla je tako najbolje določiti s spremembo potenciala glede na ostali del preiskane površine na istem objektu. Tako namesto absolutnih vrednosti potenciala iščemo lokalne minimume na neki površini in na tak način določimo kritična mesta [73].

Za podrobnejšo analizo na ugotovljenih kritičnih mestih je v večini primerov treba vzeti vzorce betona z vrtnjem. Za referenco se odvzame tudi nekaj vzorcev iz nekritičnih mest. Po posegu je treba zagotoviti ustrezno sanacijo izvrtin na objektu.



Slika 13: Primer kartiranja korozijskih potencialov na nadvozu Dolgi most v Ljubljani

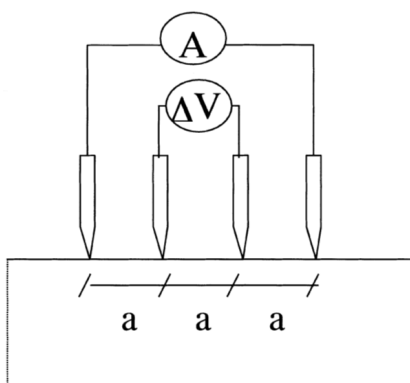
Figure 13: Corrosion potential contour plot example on overpass Dolgi most Ljubljana

### 3.3.3.2 Vgradnja referenčnih elektrod

V bližino jeklene armature se lahko vgradijo različne vrste referenčnih elektrod, kot so kovinsko-kovinsko oksidne, Ag/AgCl elektrode ali grafitne elektrode. Podobno kot pri metodi kartiranja korozijskih potencialov (glej poglavje 3.3.3.1), tudi tu merimo korozijski potencial pri odprtem tokokrogu (*angl. Open Circuit Potential*), ki nam da informacijo o korozijski ogroženosti armature na mestih vgradnje takih elektrod. Ker smo na tak način z informacijami omejeni zgolj na lokalna mesta, je spremljanje korozije z vgrajenimi senzorji učinkovito v primeru pojava neke splošne, enakomerne korozije, na primer v primeru karbonatizacije betona. Če je korozija izzvana zaradi vdora kloridov, kjer vemo, da je značilna izrazito lokalna korozija, so rezultati lahko slabše reprezentativni. Pri spremljanju korozijskih potencialov je pomembna tudi izbira same vrste elektrode za doseg dolgoročnih relevantnih rezultatov. Različne vrste referenčnih elektrod imajo svoje prednosti in slabosti v določenem okolju. Tako so kovinsko-kovinsko oksidne elektrode občutljive na pH vrednost, Ag/AgCl referenčne elektrode so občutljive na vsebnost kloridov, grafitne pa so občutljive na vsebnost kisika, vendar dajejo v vseh primerih konzervativne rezultate v smislu korozijskega stanja armaturnega jekla [75]. Za spremljanje korozijskih potencialov neke konstrukcije, kjer se lahko pričakuje tako korozija zaradi karbonatizacije betona kot tudi zaradi vdora kloridov, se tako priporoča vgradnja grafitnih elektrod.

### 3.3.3.3 Električna prevodnost betona

Korozija je elektrokemijski proces, v katerem igra eno ključnih vlog tudi elektrolit, ki je prevoden za ione. Vlogo elektrolita ima v našem primeru beton. Njegova električna prevodnost je tako ena od ključnih lastnosti, ki vplivajo na korozijo armaturnega jekla. Na električno prevodnost betona vpliva prisotnost vlage, prisotnost kloridov in drugih agresivnih ionov ter stopnja hidratacije. Meritve prevodnosti betona, posebej v kombinaciji s kartiranjem korozijskih potencialov, so odličen pokazatelj korozijske ogroženosti in tako pomembne za določitev kritičnih mest na objektu [76]. V obalnih območjih je upornost betona običajno odvisna predvsem od stopnje vdora kloridov [77]. Prevodnost betona je v osnovi odvisna od prevodnosti porne raztopine in zapletenosti ter prepustnosti pornega sistema. Na prevodnost porne raztopine močno vpliva tudi temperatura, saj se z njo spreminja viskoznost porne raztopine.



Slika 14: Princip merjenja električne prevodnosti betona s štiri-elektrodnim sistemom [78]

Figure 14: Principle of measuring electrical conductivity with four-electrode system [78]

Za pregled prevodnosti večje betonske površine se največ uporablja metoda merjenja s štirimi elektrodami [78] (Slika 11). Zaradi nehomogenosti betona, predvsem pa zaradi prisotnosti armature, zlasti blizu površine, meritve prevodnosti ne dajo vedno pravega podatka o prevodnosti betona. Da se izognemo polarizaciji elektrod na površini betona, za meritev uporabljamo izmenični tokovni vir frekvence med 50 Hz in 1 kHz [78]. Podobno kot pri merjenju korozijskega potenciala, tudi v tem primeru za dober električen kontakt elektrod z betonom poskrbimo z rahlo vlažnimi gobicami. Pri močenju kontaktov moramo biti pazljivi, ker bi izdatno močenje vplivalo na samo prevodnost betona.

Čeprav nam meritve prevodnosti betona same po sebi ne povejo korozijskega stanja ali korozijske hitrosti armature, lahko vseeno zapišemo neko grobo povezavo med električno prevodnostjo betona in korozijskim stanjem jekla v takem betonu.

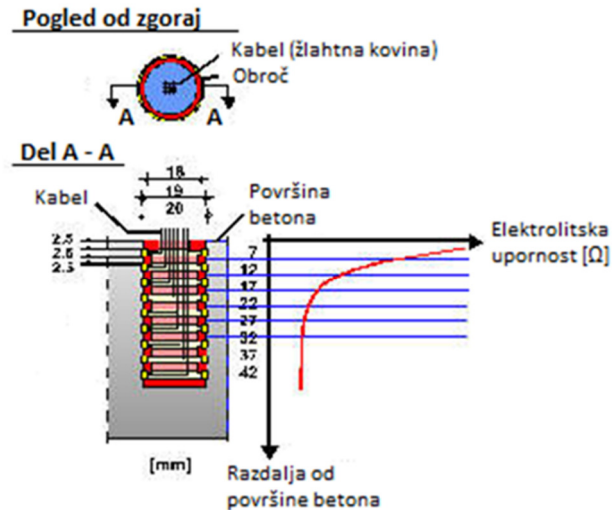
Preglednica 4: Električna upornost betona in ocena korozijske ogroženosti jekla pri temperaturi 20 °C v betonu iz Portlandskega cementa [3]

Table 4: Electrical resistivity of concrete and estimation of steel corrosion risk at temperature 20°C in concrete from Portland cement [3]

Upornost betona [ $\Omega\text{m}$ ]	Korozijska ogroženost
< 100	visoka
100 – 500	srednja
500 – 1000	nizka
> 1000	zanemarljiva

Z vgradnjo ustreznih senzorjev lahko prevodnost betona tudi kontinuirano spremljamo. Kot pri vgradnji kakršnih koli senzorjev je tudi tu potrebno skrbno načrtovanje za učinkovito porazdelitev senzorjev po konstrukciji. Senzorji s katerimi merimo prevodnost betona se uporabljajo predvsem z namenom spremljanja vlage v betonu, saj ta v večji meri vpliva na samo prevodnost. Tu je potrebno biti pazljiv na morebiten vpliv drugih parametrov na upornost (vdor kloridov...). Za merjenje

globinskega profila vlage se uporabljajo senzori, sestavljeni iz več obročastih elektrod (*angl. multiring electrodes*) [79].



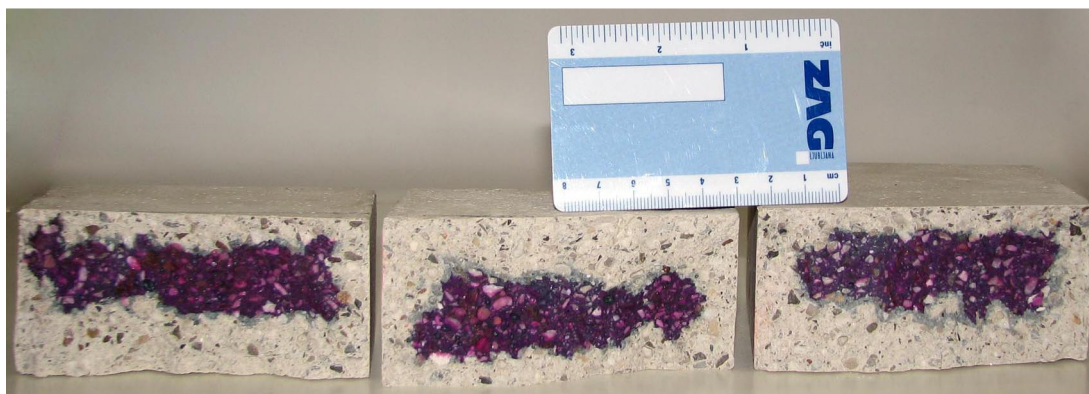
Slika 15: Več elektrodni senzor za merjenje globinskega profila električne upornosti v betonu [79]

Figure 15: Multi electrode sensor for measuring depth profile of electrical resistance in concrete [79]

### 3.3.3.4 Globina karbonatizacije

Karbonatizacija je, poleg vdora kloridov, najpomembnejši proces, ki vpliva na uporabno življenjsko dobo nekega armirano betonskega objekta. Da bi njen vpliv čim bolj zmanjšali, se poleg debelih prekrivnih plasti vedno več uporabljajo cementi z dodatki (*angl. blended cements*) različnih vrst elektrofiltrskih pepelov in žlinder [80]. Ti dodatki sicer v osnovi zmanjšajo pH vrednost betona, vendar pa lahko močno prispevajo k manjši poroznosti in bolj zaprtem pornem sistemu, kar zavira proces karbonatizacije.

Postopek meritve globine karbonatizacije v betonu je standardiziran in zelo preprost [81]. Na sveže izvrtanih in prelomljenih vrtinah betona se poškropi fenolftalein indikator. Ta se obarva rožnato pri pH vrednosti nad 9,4 – 10,0. Ko globina karbonatizacije doseže armaturo v betonu, je zlasti v kombinaciji z visoko električno prevodnostjo možen korozijski proces.



Slika 16: Test s fenolftalein indikatorjem za določitev globine karbonatizacije na laboratorijskih vzorcih

Figure 16: Phenolphthalein indicator test to determine the depth of carbonization on laboratory specimens

Vrednosti pH v betonu je možno spremljati tudi s posebnimi kemično-optičnimi senzorji.

### 3.3.3.5 Koncentracija kloridov v betonu

Vdor kloridov v beton je ponavadi povezan z uporabo soli proti zmrzovanju ali pa z bližino morja. Ko koncentracija kloridov v bližini armature preseže določeno kritično vrednost, jeklo izgubi pasivno oksidno plast in korozijski procesi lahko potečejo. V literaturi je mejna vrednost navadno izražena kot masno razmerje vseh (vezanih in nevezanih) kloridov in cementa. V različnih raziskavah so dobljene vrednosti mejne koncentracije kloridov zelo različne. Največ se poroča o vrednosti kloridov velikostnega reda 1 % na maso cementa [65].

Postopek določitve kloridov v cementnih vzorcih je standardiziran [82]. Globinske profile koncentracij kloridov v betonu se navadno določa iz vzorcev prahu, ki se ga pridobi s suhim vrtnjem betona pri različnih globinah [83]. Intervale globin zajetja vzorcev določimo glede na debelino prekrivne plasti. Ker se kloridi nahajajo praviloma v cementni matrici in jih navadno v agregatu ni, je lahko rezultat koncentracije kloridov pri nepazljivem odvzemu vzorca odvisen tudi od razmerja med prostorkim deležem agregata in cementnega kamna v malti ali betonu. Za dovolj reprezentativen vzorec je pri vrtnanju potrebno uporabiti dovolj debel sveder glede na velikost uporabljenega agregata. Pri vrtnanju vzorcev se je potrebno izogniti vodnemu hlajenju da ne pride do izpiranja kloridov.

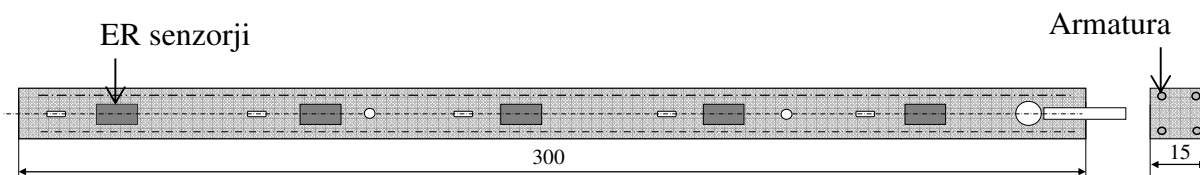
Z vgradnjo namenskih senzorjev je mogoče tudi kontinuirano spremljanje koncentracije kloridov na objektu. S takim merjenjem lahko pridemo do pomembnih informacij, ki nam omogočajo določitev iniciacije korozije na mestih z vgrajenimi senzorji. V ta namen se uporabljajo posebni optični senzorji ter referenčne elektrode. Za merjenje in spremljanje kloridnih ionov v betonu se uporablja Ag/AgCl referenčna elektroda [84], kljub temu, da je bila s strani nekaterih avtorjev ugotovljena slaba stabilnost takih elektrod v visoko alkalnem mediju [85].

#### 4 IN SITU PREISKAVE (TESTNO POLJE KRK)

V zadnjem desetletju so v okviru raziskav korozije jekla v betonu potekale različne raziskovalne aktivnosti. Na področju shranjevanja nizko in srednje radioaktivnih odpadkov smo bili (Zavod za gradbeništvo Slovenije) v letih 2008-2010 vključeni v raziskave degradacijskih procesov armiranobetonskih pregrad za najverjetnejši tip odlagališča [86]. Prav tako smo bili vključeni v razvoj sistemov za spremljanje korozije večjih premostitvenih armiranobetonskih objektov, različne COST akcije, kjer smo proučevali možnosti uporabe novih materialov in sistemov v armiranobetonskih objektih [88]. V okviru projekta ARCHES (*Assessment and Rehabilitation of Central European Highway Structures*) v času med leti 2008 in 2009 pa smo preiskovali možnosti uporabe nerjavne armature v armiranobetonskih konstrukcijah, z namenom podaljševanja življenjske dobe različnih infrastrukturnih objektov. Prav v tem projektu smo postavili pilotno testno polje pod Krškim mostom na Hrvaškem, kjer smo v betonske stebre vgradili različne armature, električne uporovne senzorje ter elektrode za merjenje elektrokemijskega šuma. Rezultati projekta so zbrani v smernicah za uporabo nerjavnega jekla [12].

Preiskave na testnem polju na vzorcih srednje velikih dimenzij, izpostavljenih naravnemu okolju, so se začele v času trajanja projekta in se nadaljujejo tudi še po koncu projekta. V tem času smo izvajali meritve na senzorjih in uporabili tehniko merjenja elektrokemijskega šuma. V tem poglavju so predstavljeni rezultati različnih preiskav, ki so potekale med in po zaključku projekta ARCHES.

Na testnem polju smo izvajali meritve na stebrih dimenzij  $15 \times 15 \times 300$  cm<sup>3</sup>, kateri so bili do polovice potopljeni v morsko vodo. V stebre smo na različne višine vgradili električno uporovne senzorje, ter elektrode za merjenje sklopljenih tokov. Na stebrih smo poleg meritev na omenjenih senzorjih merili tudi korozijske potenciale in korozijske hitrosti s pomočjo instrumenta GalvaPulse, s katerim merimo korozijsko hitrost z metodo galvanostatskega pulza.



Slika 17: Shema konstrukcije stebra s petimi ER senzorji na različnih višinah stebra. Mere na shemi so zapisane v cm

Figure 17: Column construction scheme with five ER sensors on different heights of the pillar. Units are in centimetres



#### 4.1 Opis meritev

Meritve na testnem polju pod mostom smo izvajali nekajkrat letno. Razlog za redko merjenje je predvsem v odročnosti testnega polja in postopkov uvoza merilnih naprav na Hrvaško, ki v času izvajanja meritev do 1. 7. 2013 še ni bila članica EU.

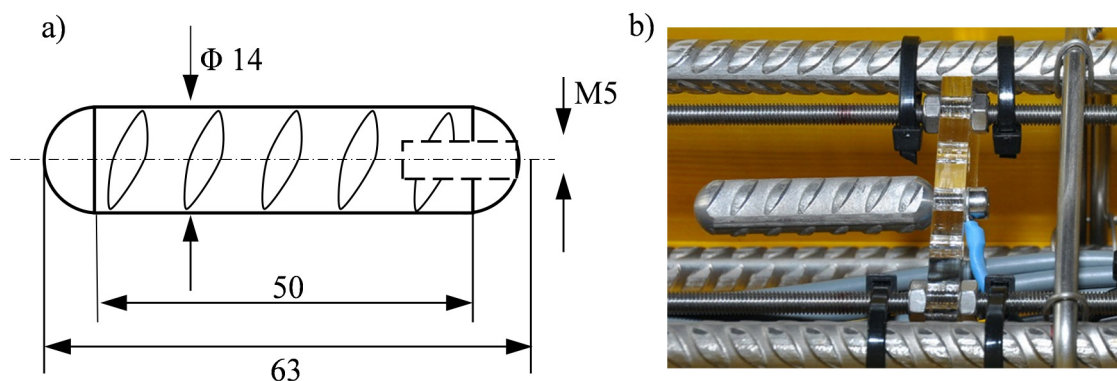
Na stebrih smo korozijske procese vgrajene armature spremljali z metodo galvanostatskega pulza. Meritve smo izvajali na vsakem stebri na dveh višinah: visoko na stebri na tako imenovani suhi coni stebra, ter nižje, bližje vodni gladini, na tako imenovani močeni coni stebra (*angl. splash zone*) (Slika 18). Pričakovali smo različne intenzivnosti korozijskih procesov v suhi coni ter pospešene korozijske procese v močeni coni stebra, kjer potekajo ciklična obdobja močenja in sušenja.



Slika 18: Meritve na stebrih na Krku. Na desni strani slike sta z oznakami »P1« ter »P2« označeni mesti merjenja korozijskih hitrosti z galvanostatskim pulzom.

Figure 18: Measurements on columns on Krk. On the right side of the picture the P1 and P2 dots mark the places of where the corrosion rate was measured with galvanostatic pulse

V štirih stebrih smo na različne višine vgradili ER senzorje (Slika 17), enake tistim, uporabljenim v laboratorijskih vzorcih (glej poglavje 5.1.1.2). Meritve sprememb debeline jeklenih vodnikov na senzorjih so potekale enako, kot na laboratorijskih vzorcih (glej poglavje 5.5.4). V dva stebra smo vgradili senzorje iz ogljičnega jekla, v dva pa senzorje iz nerjavnega jekla. V petem stebri smo vgradili tri senzorje z različno debelimi prekrivnimi plastmi, in sicer 10, 20 in 30 mm. V tem primeru so bili vsi trije senzorji vgrajeni v spodnjem delu stebra, ki je ves čas pod vodno gladino.



Slika 19: a) shema vgrajene elektrode v obliki kratkih armaturnih palic b) elektroda pred betoniranjem

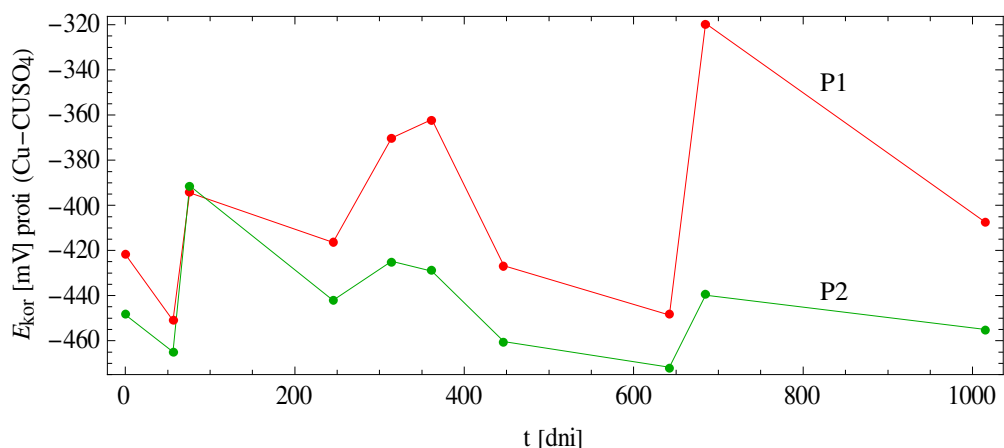
Figure 19: s) scheme of embedded electrode in the shape of short reinforcement bar b) electrode before casting

V štiri vzorce smo na različne višine vgradili po 5 elektrod v obliki armaturnih palic dolžin 50 mm (Slika 19). Med merjenjem so bile elektrode kratkostično sklenjene preko merilnikov tokov z nizko vhodno upornostjo (*angl. Zero Resistance Ammeter, ZRA*), na način, kot pri merjenju delnih korozijskih tokov na elektrodni mreži (glej poglavje 5.5.5). Ampermetri so bili vezani na 16 bitni analogno-digitalni pretvornik. Meritve so potekale pri frekvenci vzorčenja  $10\text{ s}^{-1}$ . Meritve delnih tokov med petimi elektrodami so ob vsakokratnem obisku testnega polja na Krku na vsakem stebru trajale med 1 in 2 urama. V tem času so tokovi v okviru manjših fluktuacij ostajali v povprečju enaki.

## 4.2 Rezultati

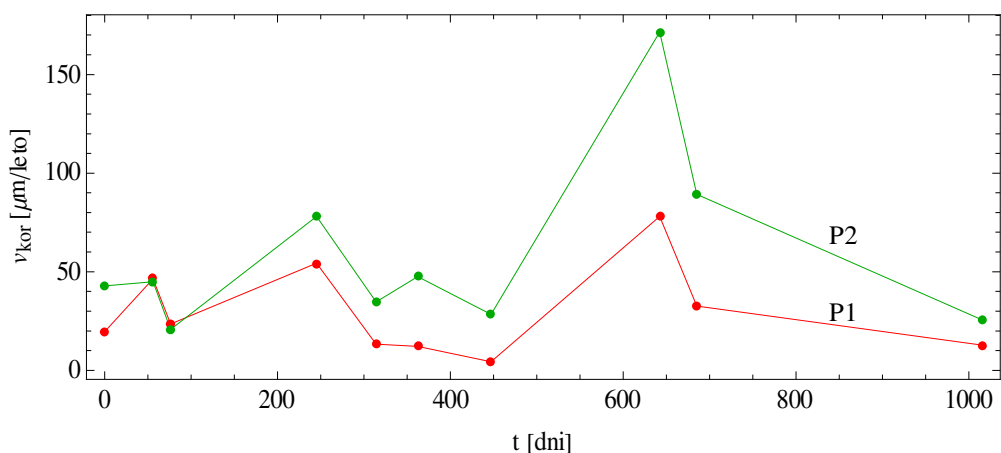
### 4.2.1 Korozijske hitrosti z GP metodo

Z merilnim instrumentom Galvapulse (Force Technology, Danska) smo merili korozijski potencial vgrajene armature ter korozijske hitrosti armature z metodo galvanostatskega pulza (metoda podrobneje opisana v poglavju 3.3.1.2). Merilni inštrument je opremljen s  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  referenčno elektrodo, korozijske hitrosti pa smo z njim merili s tokovnim sunkom  $50\text{ }\mu\text{A}$  dolžine 10 sekund. Slika 20 prikazuje povprečne korozijske potenciale, izmerjene na vseh 18 stebrih na dveh mestih, zgornjem (P1), ki je večino časa suho in spodnjem (P2), ki je blizu gladine morja in tako pretežni del časa mokro (Slika 18).



Slika 20: Povprečni korozivski potenciali, merjeni na 18 stebrih na pozicijah P1 (suha cona) in P2 (močena cona)  
Figure 20: Average corrosion potentials, measured on 18 columns on positions P1 (dry zone) and P2 (splashing zone)

Rezultati kažejo v splošnem nekoliko višje vrednosti korozivskih potencialov na vzorcih jekla v betonu v suhi coni. Potenciali se gibljejo v vrednostih med  $-450$  do  $-320$  mV (glede na Cu/CuSO<sub>4</sub> referenčno elektrodo). Na jekleni armaturi v mokri coni stebrov smo v povprečju merili bolj negativne vrednosti korozivskih potencialov med  $-500$  ter  $-400$  mV.



Slika 21: Povprečne korozivske hitrosti, merjene na 18 stebrih na pozicijah P1 (suha cona) in P2 (močena cona)  
Figure 21: Average Corrosion rates, measured on 18 columns on positions P1 (dry zone) and P2 (splashing zone)

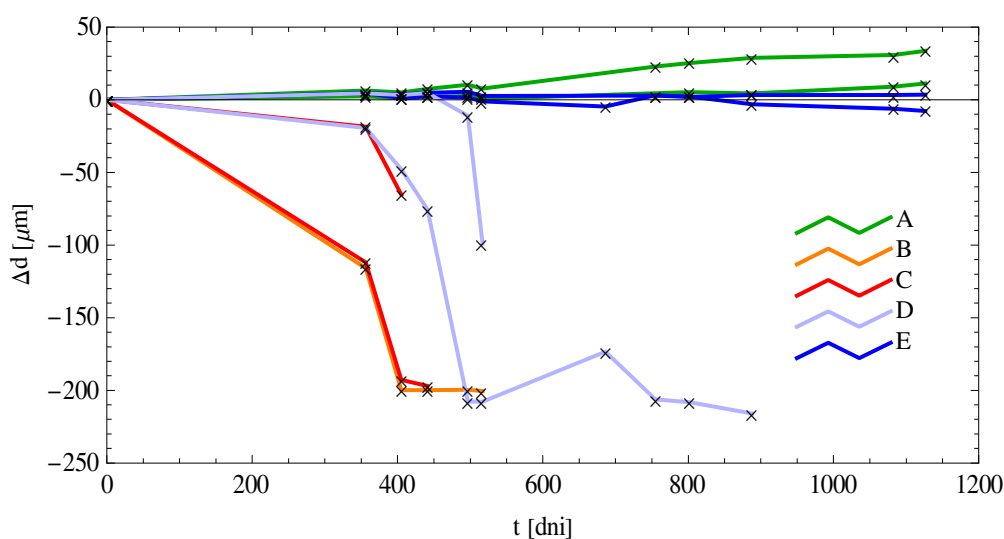
Slika 21 prikazuje povprečne korozivske hitrosti na stebrih reda velikosti nekaj  $10 \mu\text{m}/\text{leto}$ . Nekoliko večje hitrosti smo izmerili na poziciji P2 (močena cona), kjer smo večjo korozivsko aktivnost tudi pričakovali.

Tako korozivski potenciali, kot preračunane vrednosti korozivskih hitrosti kažejo na to, da so korozivski procesi bolj intenzivni v mokri coni stebrov kot v suhem področju stebrov. Sicer je raztros meritev

precejšen, na kar imajo precejšen vpliv velika nihanja v temperaturi in vlagi, saj smo meritve izvajali v različnih letnih časih in s tem pri različnih zunanjih pogojih.

#### 4.2.2 Električni uporovni (ER) senzorji

Na ER senzorjih, ki so bili vgrajeni na srednjih višinah stebrov, torej pasu in močenja in sušenja, smo že po 400 dneh izpostave opazili lokalno prerjavenje oziroma odpoved sensorja. Kmalu so sledile odpovedi sensorjev, vgrajenih v spodnjih delih stebrov, ki so nameščeni pod vodno gladino. Na drugi strani po 1100 dnevih izpostave nismo zaznali korozijske aktivnosti na senzorjih, vgrajenih v zgornjih delih stebrov, v t.i. suhi coni (Slika 22).



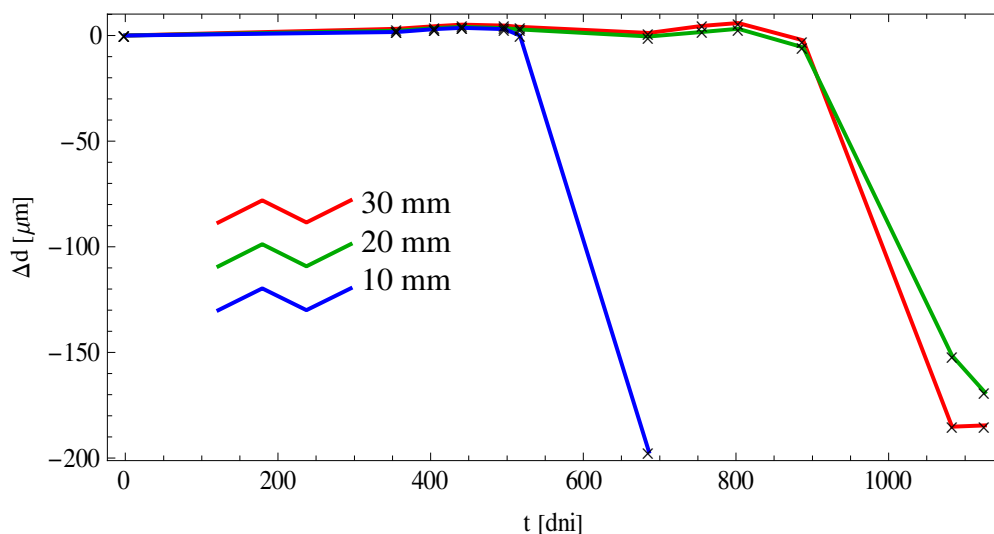
Slika 22: Izmerjene spremembe debeline v  $\mu\text{m}$  pri ER senzorjih iz ogljičnega jekla

Figure 22: Carbon steel ER thickness changes in micrometres

S črkami od A do E (Slika 22) smo označili senzorje v vrstnem redu od tistih najvišje vgrajenih (A) do tistih, ki so najnižje v stebrih (E), torej ves čas pod gladino morja.

Poleg ER sensorjev iz ogljičnega jekla, smo v stebre na testnem polju na Krku vgradili tudi ER senzorje, narejene iz nerjavnega jekla AISI 304. Na teh senzorjih nismo zaznali nikakršnih sprememb debelin vodnikov, kljub izpostavi skoraj 4 let.

Pri meritvah na ER senzorjih, vgrajenih z različnimi debelinami prekrivnih plasti betona (Slika 23), smo pričakovano najprej zaznali močno korozijsko aktivnost na senzorju z najtanjšo prekrivno plastjo in sicer po približno 500 dnevih izpostave. Približno dvakrat daljše obdobje so za prekorodiranje potrebovali senzorji s prekrivnimi plastmi debelimi 20 in 30 mm. Na senzorjih s prekrivnima plastema 20 in 30 mm nismo izmerili pomembnih razlik v korozijski hitrosti.



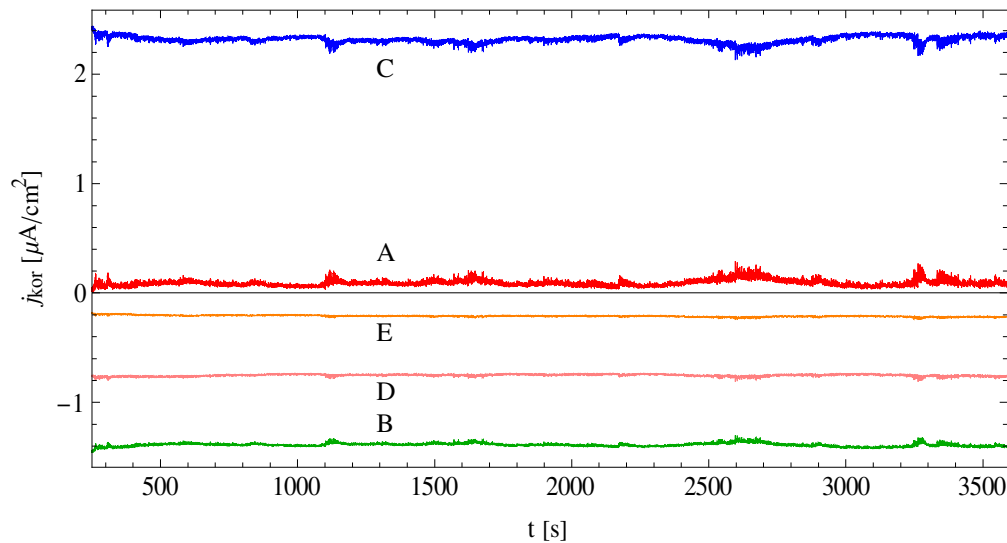
Slika 23: Rezultati spremembe debelin na ER senzorjih na stebru 17. Na isti globini pod vodo so nameščeni z različnimi debelinami prekrivne plasti.

Figure 23: Results of ER sensors thickness changes on column 17. On the same depth under water are placed with different cover layer thicknesses

Ugotovimo lahko, da debelina prekrivne plasti vpliva na čas do začetka intenzivnejših korozijskih procesov. Pri prekrivni plasti 10 mm je do odpovedi senzorja prišlo po 500 dnevih izpostave, medtem ko pri večjih debelinah prekrivnih plasti nismo opazili bistvenih sprememb glede vpliva debeline na čas odpovedi senzorja.

#### 4.2.3 Meritve tokovnega šuma

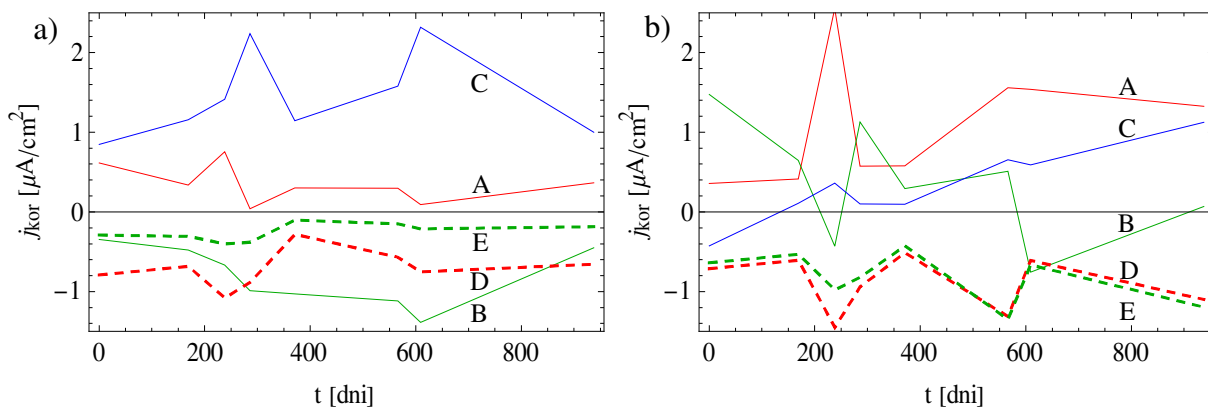
Meritve tokovnega šuma smo izvajali med petimi elektrodami, narejenimi iz armaturnega jekla in nameščenimi na različnih višinah v testnih stebrih. Vsakokratno merjenje tokov je trajalo med 1 in 2 urama. V tem času so tokovi na elektrodah ves čas ostajali na približno enakih konstantnih vrednostih (Slika 24). Anodni tokovi so tipično dosegali vrednosti med 1 in 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , kar pomeni korozijske hitrosti med 10 in 20  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .



Slika 24: Tipična meritev tokovnega šuma na stebri z vgrajenimi elektrodami iz običajnega ogljičnega jekla

Figure 24: Typical current noise measurement on column with built-in electrodes made from ordinary carbon steel

Slika 25 prikazuje rezultate meritev tokovnega šuma na dveh stebrih. S črkami od A do E smo označili elektrode v vrstnem redu od tiste najvišje vgrajene (A) do tiste, ki je najnižje v stebri (E), torej ves čas pod gladino morja.



Slika 25: Meritve tokov med elektrodami na a) stebri št. 11 in b) stebri št. 12

Figure 25: Currents measurements between the embedded electrodes on a) column no. 11 and b) column no. 12

Pozitivni tokovi predstavljajo anodne tokove, negativni pa katodne. Iz meritev lahko razberemo, da smo na elektrodah, ki so ves čas potopljene pod gladino, vedno izmerili le katodne tokove. Na elektrodah v okolju z zmanjšano koncentracijo kisika bi sicer pričakovali v večji meri anodne reakcije, vendar je v tem primeru, kjer je najnižja točka stebra približno en meter pod povprečno gladino morja, očitno koncentracija kisika dovolj velika. Najmočnejše anodne tokove smo izmerili na delu stebrov nad gladino.

### **4.3 Zaključki in situ preiskav**

Z meritvami na testnem polju pod Krškim mostom na vzorcih srednjih velikosti, izpostavljenih naravnemu okolju, smo želeli prikazati uporabo klasičnih metod za spremljanje korozije, to je meritve korozijskega potenciala, korozijskih hitrosti z metodo galvanostatskega pulza, meritve na električnih uporovnih senzorjih ter meritve korozijskih tokov na posebnih kratkostično sklenjenih elektrodah.

Zaradi načina izvajanja meritev ter zahtevnosti dostopanja do testnega polja je bilo število izvedenih meritev premajhno, da bi lahko z uporabljenimi metodami zaznali vse pomembne spremembe v času iniciacije korozije in času nastopa intenzivnejše korozije zaradi prodora kloridnih ionov do jekla, kar je vodilo do odpovedi senzorjev. Zaradi tega je zanesljiva interpretacija rezultatov ter primerjava različnih uporabljenih merilnih metod v tem primeru nemogoča.

Na podlagi rezultatov in-situ preiskav in problemov, povezanih z njihovo interpretacijo smo se odločili, da opravimo podrobnejše preiskave v kontroliranem laboratorijskem okolju. Za preiskave v laboratoriju smo izbrali manjše vzorce, ki smo jih oblikovali glede na različne uporabljene metode. Laboratorijske korozijske preiskave namreč omogočajo dovolj pogosto izvajanje meritev in hkrati omogočajo kontrolirane pogoje.

V nadaljevanju dela, predstavljenega v tem doktorskem delu, bomo pripravili podobne vzorce srednjih velikosti v obliki 3 metrskih stebrov, katere bomo izpostavili podobnim pogojem naravnega okolja v Luki Koper. Pridobljene izkušnje z vzorci na testnem polju Krk bomo izkoristili za veliko bolj kvalitetno pripravo novih vzorcev. Poleg tega bodo ti vzorci opremljeni z avtomatiziranim zajemom merilnih rezultatov, s čimer bo zagotovljena velika pogostost meritev.

## 5 LABORATORIJSKE PREISKAVE

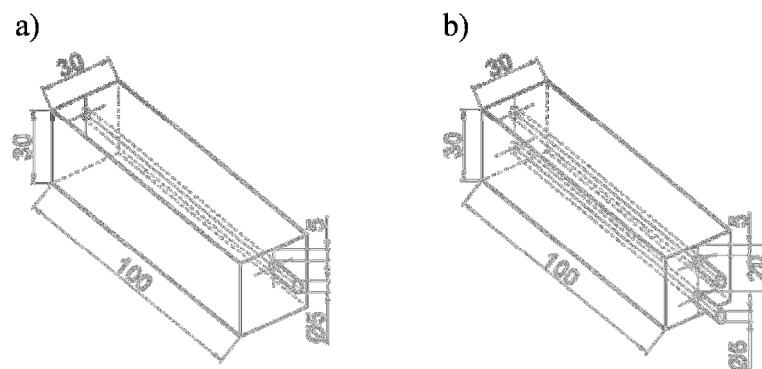
### 5.1 Priprava vzorcev

#### 5.1.1 Dimenzije in opis

Dimenzije vzorcev so bile posebej prirejene za namene nedestruktivnega snemanja z mikro tomografom. To pomeni čim manjše dimenzije v prečnem prerezu. Izbrana debelina prekrivne plasti malte je bila 5 mm, s čimer smo dosegli, da je karbonatizacija dosegla jeklo v kratkem času. Zaradi tanke prekrivne plasti smo agregat presejali čez sito 0,5 mm. Največje zrno agregata v malti je bilo torej 0,5 mm. Naredili smo tri skupine vzorcev, glede na vrsto vgrajenega jeklenega preizkušanca.

##### 5.1.1.1 Vzorci z armaturnimi palicami

Za meritve elektrokemijske impedančne spektroskopije, meritve z metodo galvanostatskega pulza in meritve sklopljenega toka smo v malto vgradili gladke armaturne palice iz ogljičnega jekla kvalitete S235J (1.0037) premera 5 mm. Palice so bile vgrajene v vzorce malt dimenzij 30×30×100 mm<sup>3</sup>. Za meritve z galvanostatskim pulzom smo vgradili po eno palico v vsak vzorec tako, da smo dosegli prekrivno plast 5 mm. Za meritve z impedančno spektroskopijo in meritve galvanskega toka smo vgradili po dve palici v vsak vzorec. Zgornjo palico smo vgradili s prekrivno plastjo 5 mm, spodnjo pa s prekrivno plastjo 20 mm (Slika 26). Spodnja palica je služila kot referenčna.



Slika 26: Shema vzorcev z armaturnimi palicami. Vse mere so v mm

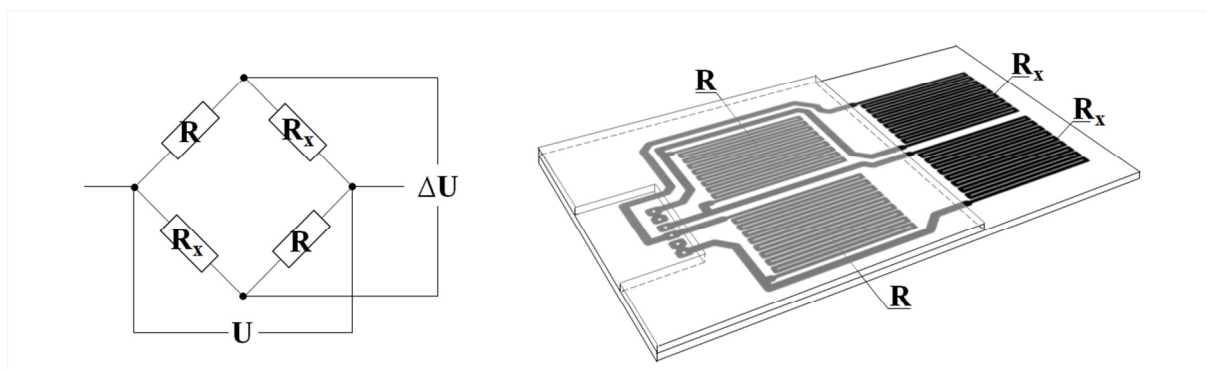
Figure 26: Scheme of the samples with the rebar rods. All units are in millimetres

S palice smo pred izdelavo vzorcev očistili manjše korozijske produkte, ki so nastali zaradi izpostave atmosferi. Spolirali smo jih s finim brusnim papirjem granulacije 1000 in jih razmastili z acetonom.

##### 5.1.1.2 Elektro-uporovni senzorji

Vzorci z vgrajenimi elektro-uporovnimi senzorji so nekoliko širši zaradi same dimenzije sensorja. Senzor je bil narejen iz 240 µm debelega ogljičnega jekla nakaširanega na ploščico iz steklenih vlaken.





Slika 27: Shema elektro-uporovnega senzorja. Delovne ( $R_x$ ) in zaščitene referenčne upore ( $R$ ) predstavljajo 240  $\mu\text{m}$  debeli in 750  $\mu\text{m}$  široki jekleni vodniki.

Figure 27: Scheme of the electro-resistance sensor. Working ( $R_x$ ) and protected reference resistor ( $R$ ) are made from 240  $\mu\text{m}$  thick and 750  $\mu\text{m}$  wide steel lead.

Elektro-uporovni senzor (Slika 27) je sestavljen iz Wheatsonovega mostička. Upore v mostičku predstavljajo 4 elementi povezanih jeklenih vodnikov. Posamezen jeklen vodnik je širok 750  $\mu\text{m}$  oblikovan v meandre z medsebojno razdaljo 700  $\mu\text{m}$ . Dva izpostavljena sklopa vodnika skupaj predstavljata delovno elektrodo površine 7  $\text{cm}^2$ . Dve veji upora sta izpostavljeni, torej v stiku z betonom, preostali dve veji pa sta referenčni in z epoksidno smolo zaščiteni pred zunanjimi vplivi. Na tak način se izniči vpliv temperature na meritev. Če ne upoštevamo temperature, lahko upor električnega vodnika  $R$  zapišemo z enačbo:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (25)$$

kjer je  $\rho$  specifična električna upornost kovine,  $l$  dolžina vodnika oziroma naše veje na senzorju ter  $A$  površina prečnega preseka vodnika. Zaradi korozivne aktivnosti se nam bo manjšal presek za  $-\Delta A$ , zaradi česar se poveča upor na senzorju za  $\Delta R$ . Relacijo lahko zapišemo kot:

$$\Delta A = -A \frac{\Delta R}{R + \Delta R} \quad (26)$$

Iz zgornje slike (Slika 27) lahko zapišemo izraza za padca napetosti (27), ki ju izmerimo z visoko impedančnim voltmetrom:

$$U = (R_x + R) \frac{I}{2}, \quad \Delta U = (R_x - R) \frac{I}{2}, \quad (27)$$

kjer je  $I$  električni tok, ki ga s tokovnim virom v merilnem inštrumentu pošljemo skozi senzor. Pri meritvah smo uporabljali tok  $I = 50 \text{ mA}$ . Če zapišemo spremembo upornosti izpostavljene veje senzorja kot  $\Delta R = R_x - R$ , lahko izraza (27) pretvorimo:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta R}{2R + \Delta R} \quad (28)$$

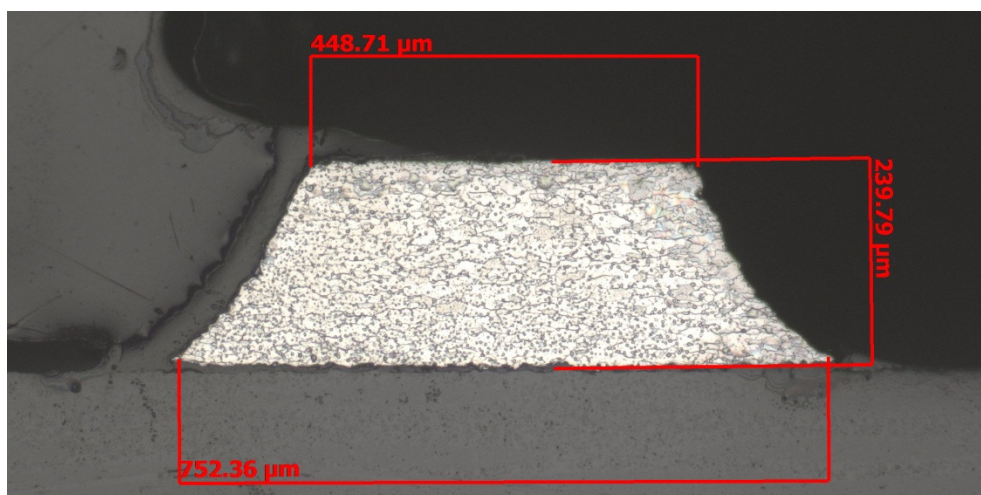
Za krajši zapis uvedemo novo spremenljivko  $u = \frac{\Delta U}{U}$  in iz zgornje enačbe izrazimo  $\Delta R$ :

$$\Delta R = \frac{2u}{1-u} R \quad (29)$$

Iz enačb (26) in (29) dobimo izraz za povprečno spremembo površine prečnega prereza izpostavljene kovine na senzorju:

$$\Delta A = -A \frac{2u}{1+u} \quad (30)$$

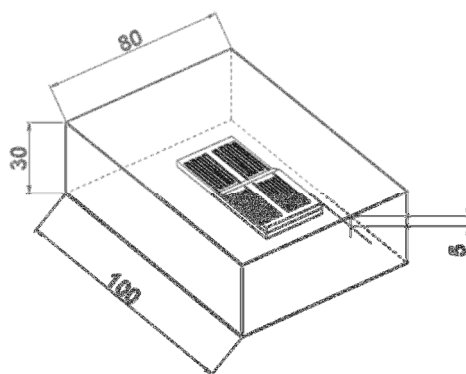
Geometrija in mikrostruktura preseka vplivata na spremembo debeline kovine oz. spremembo površine preseka. Celoten postopek izračuna spremembe debeline ter preračun na korozijsko hitrost je podrobno opisan v patentu [19]. V našem primeru je presek kovine v obliki trapeza, z zgornjo (izpostavljeno) stranico široko  $450 \mu\text{m}$ , spodnjo stranico, ki je nalepljena na plošči  $750 \mu\text{m}$  ter debelino  $240 \mu\text{m}$  (Slika 28).



Slika 28: Metalografska slika preseka delovnega dela (vodnika) senzorja

Figure 28: Metallographic image of cross-section on sensor working area

Tako pripravljene senzorji so vgrajeni v vzorce dimenzij  $30 \times 80 \times 100 \text{ mm}^3$  s prekrivno plastjo malte nad izpostavljenim delom senzorja  $5 \text{ mm}$  (Slika 29).

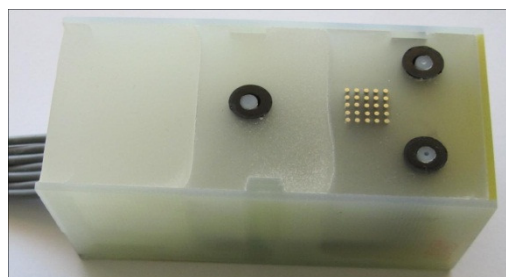
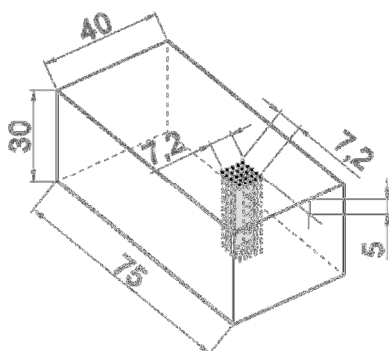


Slika 29: Shema vzorca z vgrajenim električnim uporovnim (ER) senzorjem. Mere so v mm

Figure 29: Scheme of sample with built-in electro-resistance (ER) sensor. Units are in millimetres

### 5.1.1.3 Elektrodna mreža

Vzorec z vgrajeno sklopljeno elektrodno mrežo je narejen iz 25 elektrod premera 0,8 mm iz ogljičnega jekla. Razporejene so v kvadratno 5×5 mrežo z medsebojno razdaljo središč elektrod 1,6 mm. Elektrode so zalite v model iz epoksidne smole, tako da so izpostavljene zgolj v preseku. Dimenzije skupaj s prekrivno plastjo so 75×40×30 mm<sup>3</sup>.



Slika 30: a) Shema senzorja z elektrodno mrežo. Mere so v mm. b) Senzor pred nanosom prekrivne plasti malte

Figure 30: a) Scheme of the sensor with electrode grid. Units are in millimetres. b) Sensor before the application of mortar cover layer

Bistveni del senzorja je celoten merilni sistem brez-uporovnih ampermetrov, kjer so elektrode med seboj sklopljene. Podrobnosti merilnega sistema elektrodne mreže bralec najde v poglavju 5.5.5.

### 5.1.1.4 Referenčni vzorci

Poleg vzorcev z vgrajenimi elektrodami in senzorji smo vzporedno izdelali tudi referenčne maltne prizme, dimenzij 30×50×100 mm<sup>3</sup> (Slika 31). Referenčne prizme smo uporabili pri kontroli napredovanja karbonatizacije, za ugotavljanje tlačne trdnosti malte in za določanje koncentracije kloridov.



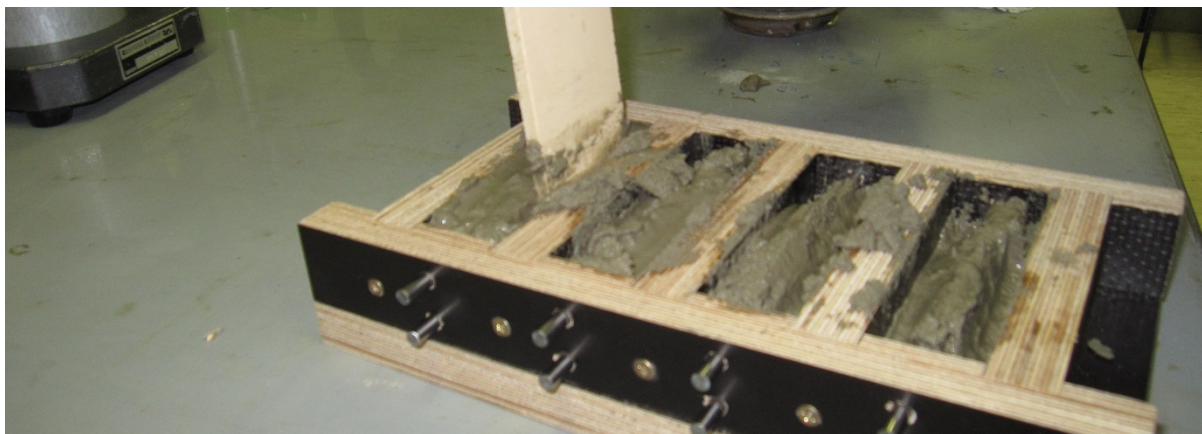
Slika 31: Referenčni vzorci po 7 dnevni negi

Figure 31: Reference specimens after 7 days of curing

### 5.1.2 Malta

Vsi vzorci so bili pripravljene iz enake mešanice malte:

- Pesek: standardni sejani, granulacije 0 – 0,5 mm
- Cement: CEM I
- Masno razmerje cement : pesek = 1 : 4
- Masno razmerje cement : voda = 1 : 1
- Armatura vlakna: polipropilenska vlakna dolžine okoli 3 mm, količine 0,7 g/kg malte.



Slika 32: Izdelava vzorcev z vgradnjo malte v kalupe z armaturnimi palicami

Figure 32: Preparation of specimens by casting of mortar in moulds with reinforcing steel

Za pospešitev korozijskih procesov smo izbrali tanko prekrivno plast malte in sicer 5 mm. Temu primerno je bilo potrebno izbrati granulacijo agregata. Primerna konsistenca malte je bila dosežena pri vodo-cementnem razmerju 1:1. Zaradi tankih prekrivnih plasti, zlasti pri vzorcih z vgrajenimi elektro-uporovnimi senzorji ter z elektrodno mrežo, smo z umešanjem polipropilenskih vlaken preprečili oblikovanje razpok zaradi plastičnega krčenja. Po izdelavi vzorcev (Slika 32) je sledilo 7 dnevno

obdobje nege v nasičeni vlagi pri sobni temperaturi. Po končani negi smo vzorce dali v komoro za pospeševanje karbonatizacije s kontroliranimi pogoji:  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 55\%$ ,  $4\%$  koncentracija  $\text{CO}_2$ , pri tlaku 1 bar (Slika 33).

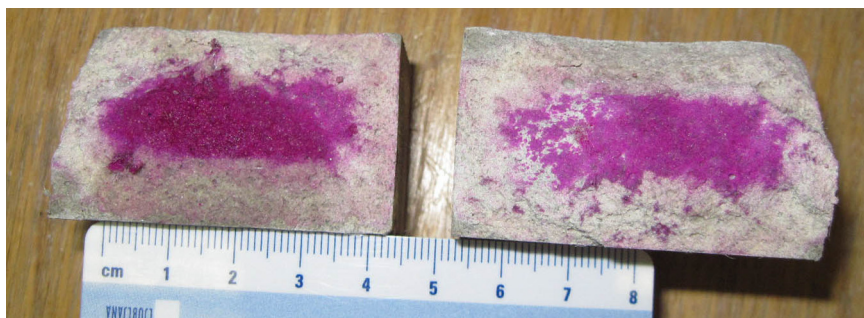


Slika 33: Vzorci v komori za pospešeno karbonatizacijo

Figure 33: Specimens in rapid carbonization chamber

Po izpostavi v  $\text{CO}_2$  komori smo prelomili eno od referenčnih prizmic in preverili globino karbonatizacije s fenolftalen indikatorjem. Proces karbonatizacije je potekel po celotnem preseku prizme, indikator je ostal neobarvan.

Napredovanje karbonatizacijske fronte smo v referenčnih prizmah 2. serije pregledovali bolj pogosto. Tako nam je uspelo proces pospešene karbonatizacije prekiniti na globini približno 10 mm. To je pomembno pri vzorcih z vgrajenima dvema armaturnima palicama z različno debelino prekrivne plasti. Zgornja palica ima prekrivno plast 5 mm in je tako v celoti v območju karbonatizirane malte, spodnja palica pa ima prekrivno plast debelo 20 mm, in tako v celoti leži v malti z bistveno višjo pH vrednostjo.



Slika 34: Preverjanje globine karbonatizacije vzorcev iz 2. serije

Figure 34: Checking the carbonization depth from 2<sup>nd</sup> series 2

### 5.1.3 Jeklo v vzorcih

V vzorce smo vgradili ogljično jeklo v različnih oblikah in zato tudi z nekoliko različnimi korozijskimi lastnostmi. Različni uporabljeni tipi jekel so se med seboj razlikovali predvsem v svoji mikrostrukturi.

Gladke armaturne palice kvalitete S235J (1.0037) premera 5 mm so bile vgrajene v vzorce za merjenje z metodo z galvanostatskim pulzom, električno impedančno spektroskopijo ter za merjenje s sklopljenim tokom. Palice so bile narejene s tehniko vročega valjanja. Površina izpostavljenega dela palice znaša 15,7 cm<sup>2</sup>.

Jeklena pločevina, uporabljena za izdelavo električnih uporovnih senzorjev je bila izdelana iz valjane jeklene pločevine nazivne debeline 0,4 mm. V končno obliko in debelino je bila stanjšana in oblikovana s postopki jedkanja.

Jeklena žica, uporabljena v senzorjih iz sklopljene elektrodne mreže je bila proizvedena s postopkom hladnega vlečenja iz ogljičnega jekla.

### 5.2 Priprava raztopin

Za močenje vzorcev med izpostavo smo pripravili deionizirano vodo in 3.5 % vodno raztopino NaCl p.a. kvalitete. S tako pripravljeno raztopino smo vzorce močili na tak način, da je v času močenja bilo na površini 3 do 4 mm debela plast raztopine. Za preprečitev izhlapevanja smo vzorce med močenjem pokrili s pokrovčki iz pleksi stekla.

### 5.3 Analiza površine

Analiza površinskih poškodb vzorcev, ki so bili izpostavljeni pospešeni koroziji, je vključevala različne tehnike. Optični mikroskop smo uporabili za optični pregled korozijskih poškodb in za analizo metalografskih obrusov. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo opazovali korozijske produkte ter korozijske poškodbe na predhodno očiščenem jeklu. Korozijske produkte smo poizkušali identificirati s pomočjo EDS analize. Z rentgensko mikroskopijo smo merili obseg dejanskih korozijskih poškodb na vzorcih, kar smo lahko primerjali z rezultati uporabljenih tehnik spremljanja korozije.

#### 5.3.1 Metalografija

Na različnih vzorcih jekla (palice, folija, žica) smo naredili metalografsko analizo. Za metalografske preiskave smo vzorce jekla hladno razrezali z vodno hlajeno diamantno rezalko. Prečno in vzdolžno prerezane dele smo zalili v akrilno maso, jih obrusili z brusnimi papirji SiC do zrnatosti 4000 ter polirali z diamantno suspenzijo granulacije do 1 µm. Za odkrivanje mikrostrukture smo vzorce jedkali v raztopini, s sestavo volumskih razmerij 10 vol. % HF, 40 vol. % HNO<sub>3</sub> in 50 vol. % H<sub>2</sub>O. Tako pripravljene obruse smo mikroskopsko pregledali na optičnem mikroskopu CARL ZEISS AXIO

Imager M2z, opremljenim s programsko opremo AXIO VISION 11/2009 (Nemčija) pod različnimi povečavami.

### **5.3.2 SEM in EDS analiza**

Za pregled korozijskih produktov po izpostavi ter analizo površine po odstranitvi korozijskih produktov smo vzorce pregledali pod elektronskim mikroskopom. Za analizo smo uporabili vrstični elektronski mikroskop (SEM, JSM 5500 LV, znamke Jeol, Japonska). Za kvantitativno in kvalitativno analizo smo uporabili analizator EDS z energijo elektronskega curka 20 eV (znamka Inca, Oxford Instruments, Velika Britanija). Analizo smo delali v visokem vakuumu.

### **5.3.3 Rentgenska mikrotomografija**

Rentgenska računalniška tomografija (*angl. X-ray Computed Tomography, CT*) je neporušna tehnika rentgenskega slikanja, s katero dobimo tri dimenzionalno sliko notranjosti materiala. Temelji na računalniški rekonstrukciji množice rentgenskih slik predmeta, posnetega z različnih zornih kotov.

Vzorci smo po obdobju izpostavljenosti pospešeni koroziji še neporušene podrobno preiskali z uporabo rentgenske mikrotomografije. Uporabili smo mikrotomograf microXCT400 (XRadia, ZDA), ki ima rentgenski vir z možnostjo nastavitve napetosti vira med 40 in 150 kV pri moči do 10 W. Naše vzorce smo vselej pregledovali pri najvišji napetosti vira, pri 150 kV. Ker je snemanje z mikrotomografom enega samega vzorca v našem primeru trajalo tudi več dni, vseh vzorcev s to tehniko nismo pregledali.

### **5.4 Izpostavljenost laboratorijskih vzorcev pospešeni koroziji**

Izdelali smo dve seriji maltnih vzorcev za laboratorijsko izpostavljenost pospešeni koroziji, z vgrajenimi različnimi tipi jekel za namene različnih metod spremljanja korozije. Dve seriji sta se med seboj razlikovali v načinih močenja in času trajanja izpostavljenosti. V prvi seriji smo vzorce močili 6 ciklov z deionizirano vodo, naslednjih 6 pa s 3,5 % raztopino NaCl. Vzorce iz druge serije smo že od začetka močili s 3,5 % NaCl in meritve opravljali 22 ciklov.

Laboratorijske vzorce smo pripravili za različne tehnike spremljanja korozijske aktivnosti (Preglednica 5).

Preglednica 5: Seznam pripravljenih vzorcev

Table 5: List of prepared specimens

Vrsta vzorca	Št. vzorcev v 1. seriji	Št. vzorcev v 2. seriji
Vzorec z eno armaturno palico (merjenje z galvanostatskim pulzom)	4	4
Vzorec s parom armaturnih palic (EIS merjenje)	1	1
Vzorec s parom armaturnih palic (merjenje sklopljenega toka)	2	2
Vzorec z vgrajenimi ER senzorji	4	2
Vzorec s sklopljeno armaturno mrežo	1	1
Referenčne prizme	6	6

Vse vzorce smo sočasno izpostavljali korozivnem okolju na identičen način. Izpostavljenost je bila sestavljena iz dveh dni močenja, čemur je sledilo 5 dni sušenja. Posamezen cikel je tako v celoti trajal 7 dni. Zaradi tehničnih težav je bil izjema cikel 5, ki je bil dolg 5 dni (2 dni močenja, 3 dni sušenja), in ni bistveno vplival na rezultate meritev. Pri ciklu 6 je bil čas sušenja bistveno daljši, zaradi vmesne tomografske analize.

## 5.5 Merilne tehnike

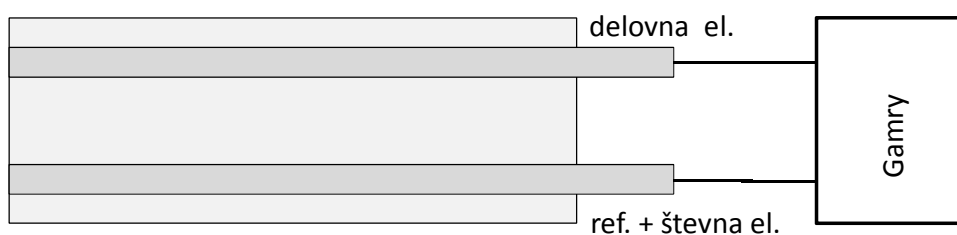
### 5.5.1 Meritve z galvanostatskim pulzom

Meritve z metodo galvanostatskega pulza smo izvajali z instrumentom Galvapulse (Force Technology, Danska), opremljenim z Cu/CuSO<sub>4</sub> referenčno elektrodo, katere potencial znaša 316 mV proti standardni vodikovi elektrodi (SHE). Poleg korozijskih hitrosti dobimo z meritvijo tudi podatek o korozijskem potencialu. Korozijske hitrosti smo merili s tokovnim sunkom 50 µA, dolžine 10 sekund. Ker je za merjenje z galvanostatskim pulzom treba imeti dobro navlažene vzorce in ker kontinuirano merjenje ni izvedljivo, smo meritve opravljali zgolj enkrat v ciklu, in sicer ob koncu 2 dnevnega obdobja močenja.

### 5.5.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Elektrokemijsko impedančno spektroskopijo smo izvajali 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 vzbujene napetosti je bila 10 mV. Za delovno elektrodo smo izbrali zgornjo armaturno palico, vgrajeno v malto. Števno in referenčno elektrodo pa je hkrati predstavljala spodnja armaturna palica.



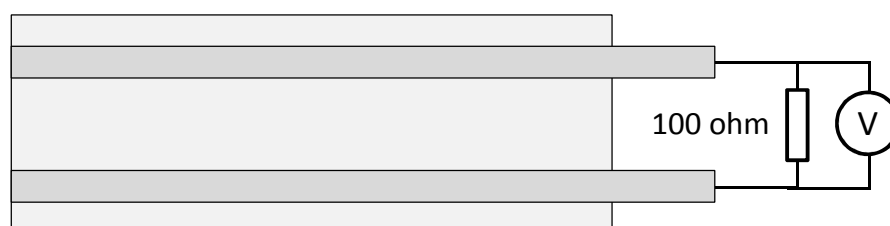


Slika 35: Shema merjenja z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo

Figure 35: Electrochemical impedance spectroscopy measuring scheme

### 5.5.3 Meritve sklopljenega toka

Na vzorcih z vgrajenima dvema armaturnima palicama smo preko upora merili sklopljen korozijski tok. Način meritve smo povzeli po standardu za preizkušanje lastnosti korozijske zaščite betona ASTM [33]. Prilagodili smo zgolj dimenzije vzorca in armature, katere smo sklopili preko  $100 \Omega$  upora. Z visoko impedančnim voltmetrom z natančnostjo  $0,025 \%$  smo merili padec napetosti preko upora (Slika 36). Tako smo pri merjenju toka med obema armaturama dosegli ločljivost  $1 \mu\text{A}$ . Merili smo kontinuirano s frekvenco  $1/10 \text{ min}^{-1}$ . To je bilo dovolj, da smo spremljali tudi nenadne spremembe, predvsem tik po močenju vzorcev.



Slika 36: Shema merjenja sklopljenega toka.

Figure 36: Coupled current measuring scheme

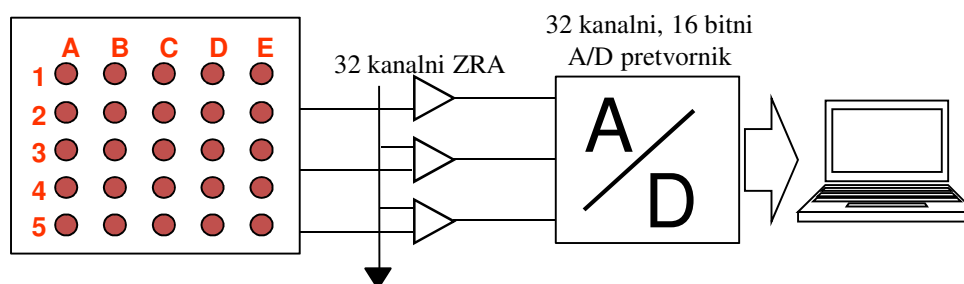
### 5.5.4 Meritve z električnimi uporovnimi senzorji

Pri meritvah z električnimi uporovni senzorji Wheatsonov mostiček napajamo z električnim tokom  $I=50 \text{ mA}$ . Na mostičku nato izvedemo štiri točkovno meritev padca napetosti, pri čemer dobimo padec napetosti na celotnem Wheatsonovem mostičku  $U$  in razliko napetosti na dveh različnih vejah  $\Delta U$  (Slika 27). Padce napetosti  $U$  in  $\Delta U$  smo merili z instrumentom Fluke 289 z visoko impedančnim voltmetrom z natančnostjo  $0,025 \%$ . Na tak način dosežemo ločljivost zaznave spremembe debeline pod  $0,1 \mu\text{m}$ . Za avtomatične in s tem kontinuirane meritve z električnimi uporovnimi senzorji nismo imeli tehničnih možnosti. Meritve smo zato praviloma izvajali enkrat dnevno. Zaradi tega nismo zaznali kratkoročnih nihanj korozijske aktivnosti.

### 5.5.5 Meritve z elektrodno mrežo

Osnovni namen meritev s številnimi elektrodami majhnih premerov je ločiti posamezna anodna in katodna mesta na različne elektrode. Izpostavljeni so prečni preseki elektrod s površinami  $0,50 \text{ mm}^2$ . Elektrode so preko nizko uporovnih ampermetrov (*angl. Zero Resistance Ammeter, ZRA*) kratkostično sklenjene in tako delujejo elektrode kot enotna površina korodirajočega jekla. Ko na določeni elektrodi steče anodni proces, istočasno steče katodni proces na neki drugi elektrodi. Ioni pri tem tečejo po elektrolitu, torej mali, elektroni pa z anodnega mesta preko instrumenta na katodno elektrodo. Na tak način je mogoče merjenje parcialnih korozijskih tokov.

Vseh 25 ampermetrov (ZRA) je vezanih na 32 kanalni analogno-digitalni (A/D) pretvornik s 16-bitnim digitalnim izhodom (Slika 37). Merilno območje instrumenta je bilo nastavljeno na  $\pm 50 \text{ mA}$ . Pri 16-bitnem pretvorniku je to pomenilo merilno ločljivost  $1,5 \text{ nA}$ . Merjenje je potekalo pri frekvenci vzorčenja  $1 \text{ s}^{-1}$ .



Slika 37: Shema merilnega sistema sklopljene elektrodne mreže

Figure 37: Coupled multi-electrode array measuring system scheme

Za nadaljnjo obdelavo je bilo treba veliko število podatkov ustrezno zmanjšati. V večini primerov smo tako povprečili podatke znotraj časovnega intervala 5 minut in na tak način zmanjšali obseg podatkov za faktor 300. Za preučevanje posameznih krajših dogodkov smo uporabili originalne podatke.

### 5.5.6 Potenciodinamske elektrokemijske meritve

Elektrokemijske meritve smo izvajali v tri elektrodni korozijski celici. Kot delovna elektroda je služila jeklena palica, za referenčno elektrodo smo uporabili nasičeno kalomelovo elektrodo, za števno pa grafitno elektrodo. Meritve so potekale v ekstrahirani porni vodi. Porna voda je bila pripravljena iz dveh različnih vzorcev. Uporabili smo referenčni vzorec malte, ki smo ga močili zgolj z destilirano vodo in referenčni vzorec, ki smo ga močili s 3,5 % raztopino NaCl, pod enak režimom kot smo močili vse vzorce iz prve serije meritev. Ekstrakt smo pripravili s finim mletjem 50 g suhe malte, ki smo ga zmešali z vodo v razmerju 1:3.

Prvi dve uri merjenja je potekalo spremljanje korozijskega potenciala. Sledila je meritev linearne polarizacije v območju  $\pm 20 \text{ mV}$  glede na korozijski potencial, s hitrostjo spremembe potenciala  $v = 0,1 \text{ mV/s}$ . Meritev potenciodinamske krivulje se je izvajala v območju od  $-250 \text{ mV}$  do  $1 \text{ V}$  glede

na korozijski potencial, s hitrostjo spremembe potenciala  $v = 1 \text{ mV/s}$ . Vse elektrokemijske meritve smo izvajali na instrumentu Gamry instruments (Potenciostat/Galvanostat/ZRA Reference 600, ZDA, 2006) z uporabo nasičene kalomelove elektrode.

Z namenom primerjave osnovnih korozijskih lastnosti različno obdelanih materialov smo meritve opravili na vseh treh vrstah vzorcev:

- jeklena pločevina, kakršna je bila uporabljena za izdelavo električnih uporovnih senzorjev,
- armaturna palica,
- jeklena žica, kakršna je bila uporabljena pri izdelavi senzorja iz sklopljene elektrodne mreže.

Jeklene vzorce smo pred meritvami očistili s spiranjem z destilirano vodo ter 3 minutno kopeljo v etanolu z ultrazvočnim stresanjem. Na tak način smo vzorce razmastili in jih očistili morebitnih nečistoč. Vzorci jeklenih žic so bili pred tem še dodatno brušeni in polirani. Tako so bili v enakem stanju, kot pri senzorju iz sklopljene elektrodne mreže.

## 6 REZULTATI LABORATORIJSKIH PREISKAV

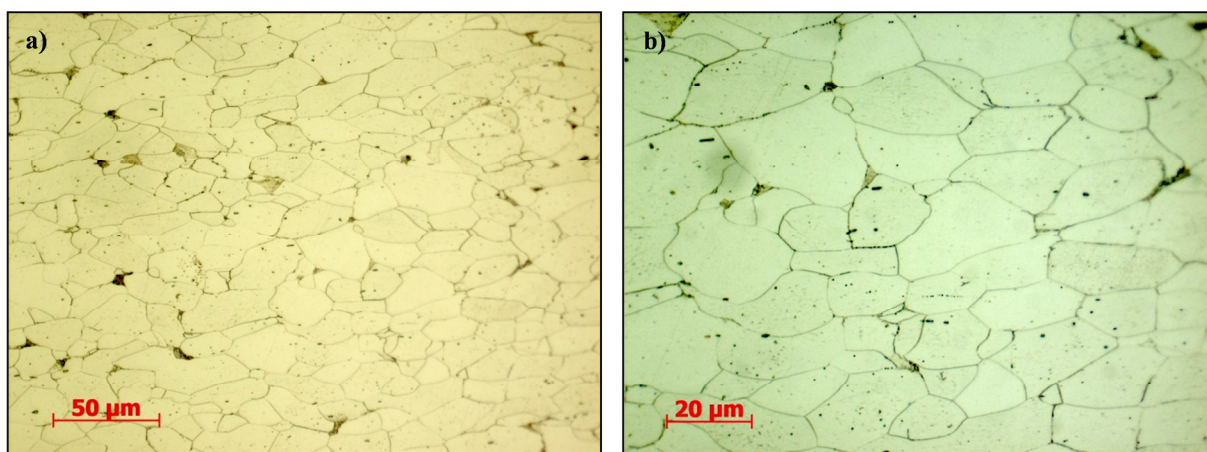
V tem poglavju so prikazani vsi rezultati preiskav lastnosti uporabljenih jekel, eksperimentalni rezultati meritev med trajanjem izpostavljenosti vzorcev in rezultati analize korodirajočih površin po koncu izpostavljenosti vzorcev pospešeni koroziji. Za določitev lastnosti materiala smo izvedli metalografsko, kemijsko ter elektrokemijsko analizo za vse vrste jekel, ki smo jih v našem raziskovalnem delu uporabili. Glavni del poglavja seveda predstavljajo rezultati spremljanja korozije na različnih vzorcih. Nič manj pomembna pa ni podrobna analiza korozijskih poškodb materiala, ki smo jo opravili po koncu izpostavljenosti vzorcev pospešeni koroziji. Ta je predstavljena na koncu vsakega poglavja, ki obravnava določeno metodo merjenja.

### 6.1 Metalografska, kemijska in elektrokemijska analiza osnovnega materiala

#### 6.1.1 Metalografska analiza

Metalografsko analizo smo naredili na nekorodiranih vzorcih jekel, ki smo jih uporabili pri naših raziskavah. Z metalografsko analizo smo pridobili podatke o mikrostrukturi različnih vzorcev, iz česar smo lahko sklepali o vplivih na njihove korozijske lastnosti. Preiskali smo tri tipe jeklenih vzorcev: jekleno palico premera 5 mm v vzdolžni smeri, jekleni vodnik električnega upornega senzorja v prečni smeri ter jeklene elektrode (žice) premera 0,8 mm v vzdolžni in prečni smeri.

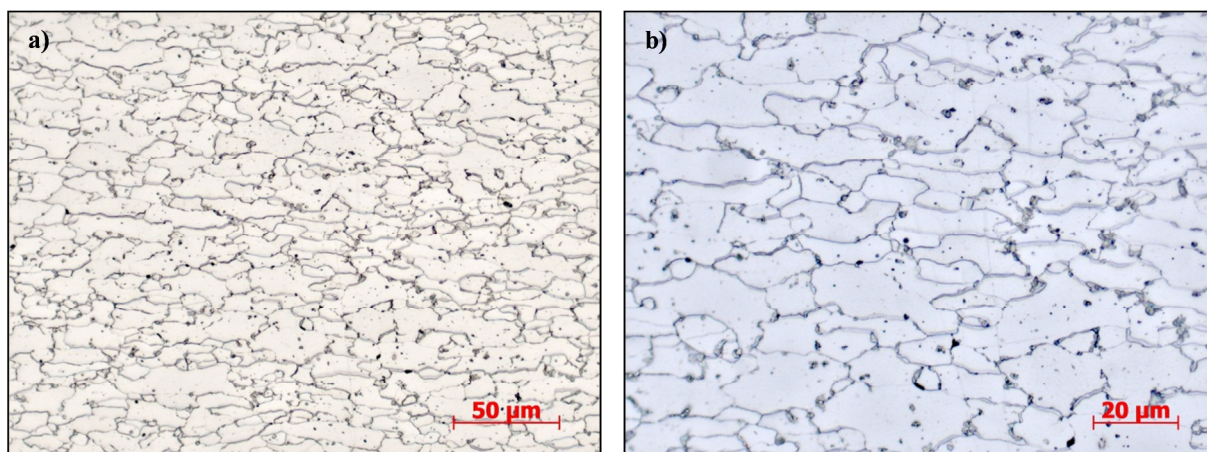
Slika 38 prikazuje mikrostrukture gladke armaturne palice blizu zunanje površine, ki je po navadi tudi izpostavljena površina. Mikrostruktura je pretežno feritna. Perlita je malo, ker jeklo vsebuje zelo malo ogljika. Kristalna zrna so srednje velikosti, velikosti se gibljejo med 10 in 40  $\mu\text{m}$ . Jeklo je ob površini zelo čisto, nekovinskih vključkov je malo.



Slika 38: Mikrostruktura gladke armaturne palice premera 5 mm v vzdolžni smeri pri a) 500 kratni in b) 1000 kratni povečavi

Figure 38: Microstructure of smooth 5 mm diameter rebar in longitudinal direction at a) 500 times zoom and b) 1000 times zoom

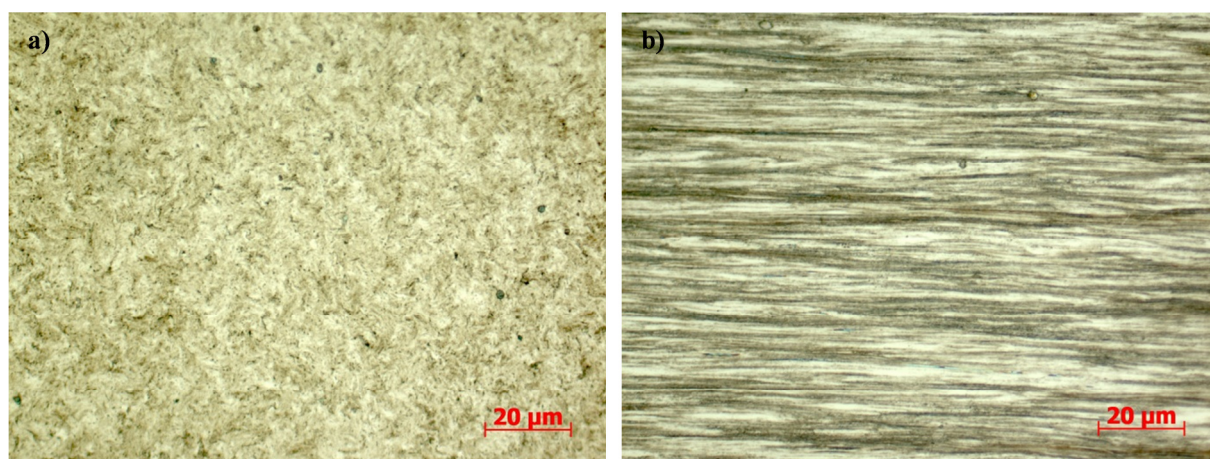
Slika 39 prikazuje metalografski posnetek vodnika električnega uporovnega senzorja v prečnem prerezu. ER senzor je izdelan iz nizko-ogljične jeklene pločevine debeline 0,4 mm, ki je stanjšana in oblikovana v senzor s postopki jedkanja. Mikrostruktura je pretežno sestavljena iz drobno zrnatega ferita, v katerem so izločeni drobni karbidi sferoidne oblike. Kristalna zrna ferita so nekoliko razpotegnjena v smeri valjanja. Povprečne velikosti kristalnih zrn se gibljejo okoli 20  $\mu\text{m}$ . Jeklo je v normaliziranem stanju. Mesta s karbidi so korozijsko občutljivejša kot ferit.



Slika 39: Mikrostruktura vodnika iz električnega uporovnega senzorja v prečnem prerezu pri a) 500 kratni in b) 1000 kratni povečavi

Figure 39: Microstructure of electrical conductor in ER sensor in cross-section at a) 500 times zoom and b) 1000 times zoom

Slika 40 prikazuje mikrostrukturo hladno vlečene žice premera 0,8 mm iz ogljičnega jekla, ki je bila uporabljena pri izdelavi senzorja z elektrodno mrežo. Kot posledica hladne deformacije (vlečenja) je iz perlitne mikrostrukture nastala lamelirana vlaknasta mikrostruktura, v kateri je nastal deformacijsko induciran cementit in ferit. V hladno deformiranem perlitnem jeklu je debelina lamel cementita v lamelarnem perlitu le nekaj do nekaj 10 nm. Lamelle so usmerjene vzdolžno v smeri vlečenja. Jeklo je zelo čisto. Jeklo ima v vzdolžni smeri zelo dobro korozijsko obstojnost, v prečni smeri pa precej manjšo, primerljivo s površino jeklene rebraste armature kvalitete B500B.



Slika 40: Mikrostruktura elektrode, uporabljene v senzorju iz elektrodne mreže, v a) prečnem in b) vzdolžnem prerezu

Figure 40: Microstructure of the electrode used in sensor in electrode grid in a) cross and b) longitudinal section

### 6.1.2 Kemijska analiza jekla

Vzorci so bili analizirani z optično emisijsko spektroskopijo na instrumentu SpectroMax (2012, London, UK), s katero smo pridobili rezultate kemijske sestave posameznih vzorcev. Rezultati kemijske analize za pločevino (ER senzor) so predstavljeni v preglednici 6, za armaturno palico pa v preglednici 7. Zaradi premajhne dimenzije jeklene žice, ki smo jo uporabili pri izdelavi elektrodne mreže, kemijske analize na njej nismo mogli opraviti. Zato so v preglednici 8 prikazane dovoljene vrednosti po standardu za patentirano hladno vlečeno nelegirano jekleno žico [87].

Preglednica 6: Kemijska analiza pločevine iz katere je bil izdelan ER senzor

Table 6: Chemical analysis of sheet from which the ER sensor was made

element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
m. %	0,0654	0,0088	0,180	0,0250	0,0199	0,0135	0,0099	0,0283

element	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb
m. %	0,0452	0,0019	0,0541	0,0026	0,00048	0,0011	<0,0050	<0,0010

element	Sn	As	Zr	Bi	Ca	Ce	Sb	Se
m. %	0,0045	0,0190	<0,0010	0,0100	0,00038	0,0011	0,0122	0,0092

element	Ta	B	Zn	La	N	C ekv.	Te	Fe
m. %	<0,0070	0,0013	<0,0010	<0,00030	0,0284	0,106	0,0032	99,4

Preglednica 7: Kemijska analiza armaturne palice

Table 7: Chemical analysis of rebar rod

element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
m. %	0,0488	0,174	0,453	0,0121	0,0172	0,0649	0,0171	0,0878

element	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb
m. %	0,0018	0,0081	0,243	<0,0010	<0,00020	<0,00050	<0,0050	0,0010

element	Sn	As	Zr	Bi	Ca	Ce	Sb	Se
m. %	0,0109	0,0125	<0,0010	0,0021	0,0018	<0,0010	0,0064	<0,0020

element	Ta	B	Zn	La	N	C ekv.	Te	Fe
m. %	<0,0070	<0,00020	0,0013	<0,00030	--	0,163	0,0023	98,8

Preglednica 8: Kemijska sestava jeklene žice (hladno vlečena srednje natezne trdnosti) po standardu [87]

Table 8: Chemical composition of steel wire (cold drawn wire of medium tensile strength) by the standard [87]

element	C	Si	Mn	P	S	Cu
m. %	0,35-1,00	0,10-0,30	0,50-1,20	≤0,035	≤0,035	≤0,20

### 6.1.3 Elektrokemijske meritve na jeklu

Elektrokemijsko analizo smo opravili na treh različnih tipih jekel, ki smo jih vgradili v različne maltne vzorce za izpostavo. Jekleno žico, pločevino ter palico smo elektrokemijsko analizirali v ekstrahirani porni vodi malte (glej poglavje 5.5.6). Med seboj smo primerjali dve različni korozijski okolji: malto, ki je bila močena s kloridi ter nekontaminirana, vendar v obeh primerih karbonatizirana malta. Iz prahu malt smo pripravili elektrolit, ki je predstavljal korozijski medij. V tem mediju smo pridobili elektrokemijske podatke za 3 različne vrste jekla in določili njihove korozijske lastnosti. Tako pripravljene porni vodi smo izmerili vrednost pH=9,1. To je pričakovan rezultat, saj so bili vsi vzorci pred izpostavitvijo pospešeni koroziji karbonatizirani. Vsebnost kloridov v raztopinah smo določili po standardiziranem postopku [82].

Preglednica 9: Vsebnost kloridov v ekstrahirani porni vodi

Table 9: Chloride content in extracted pore water of concrete

	vsebnost kloridov glede na maso cementa v malti	vsebnost kloridov v ekstrahirani porni vodi
Vzorci brez kloridov	0,055 %	0,011 %
Vzorci s kloridi	2,95 %	0,58 %

V preglednici 9 so prikazane vrednosti kloridov v referenčnih vzorcih ter vsebnosti kloridov v porni vodi, ekstrahirani iz teh vzorcev.

### 6.1.3.1 Elektrokemija v ekstrahirani porni vodi brez kloridov

#### Spremljanje korozijskega potenciala

Vrednost potenciala pri odprtem tokokrogu (*angl. Open Circuit Potential, OCP*) je najenostavnejši neporušni elektrokemijski test in služi za ugotavljanje časovnega intervala, v katerem sistem doseže ravnovesje. Potencial je merjen kot funkcija časa. Ravnovesje se vzpostavi, ko se potencial sistema po določenem času ne spreminja več znatno.

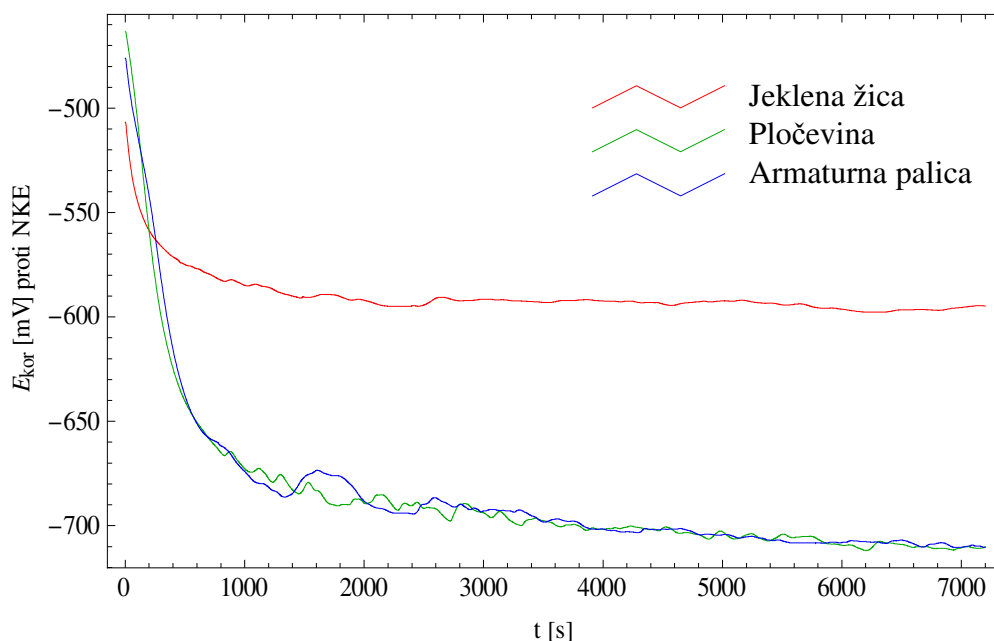
Če potencial s časom narašča, se najverjetneje tvori pasivna plast, ki varuje material pred nadaljnjo korozijo. V nasprotnem primeru, ko potencial s časom pada, pa se na kovini lahko tvori porozna hidroksidna plast, ki sicer upočasni korozijsko hitrost, vendar materiala ne varuje pred nadaljnjo korozijo [89].

Preglednica 10: Korozijski potenciali različnih tipov jekel pri času 7200 sekund

Table 10: Corrosion potentials of different steel types at time 7200 seconds

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{kor}$ [mV]	-595	-710	-710





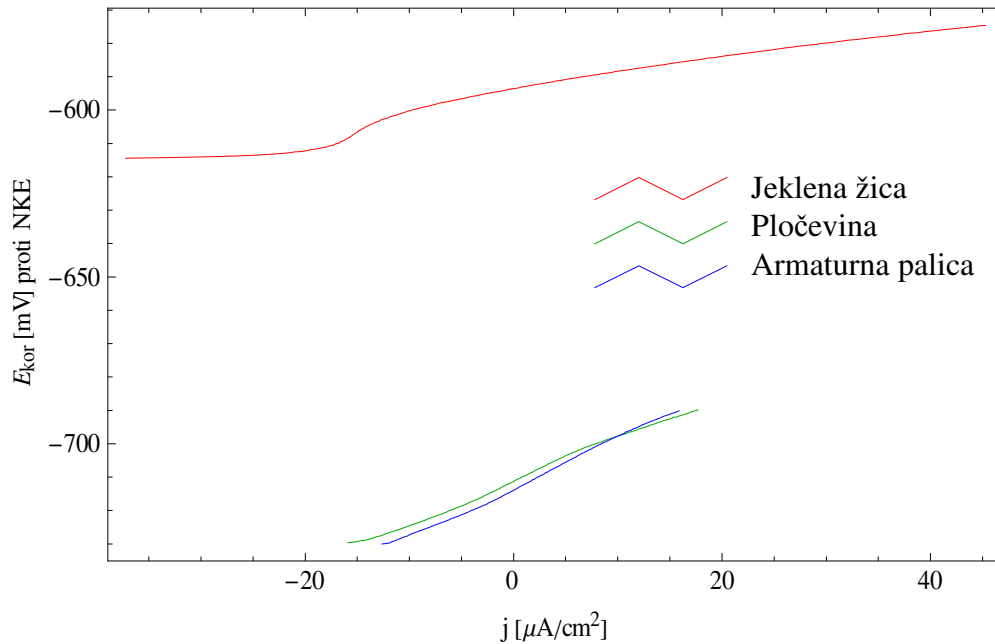
Slika 41: Spremljanje korozijskega potenciala pri vzorcih žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov.

Figure 41: Corrosion potential measurement on samples of wire, sheet and rod in pore water of concrete (pH=9.1) without chlorides

Potencial pri odprtem tokokrogu je s časom padal (Slika 41), iz česar lahko sklepamo, da se oksidna plast ni tvorila. Korozijska potenciala za vzorca palice in pločevine sta za 110 mV bolj negativna kot pri žici (Preglednica 10). Na osnovi opravljenih meritev korozijskega potenciala pri odprtem krogu lahko sklepamo, da je vzorec žice korozijsko nekoliko manj občutljiv kot ostala dva vzorca.

### Linearna polarizacija

Meritve linearne polarizacije so bile opravljene v območju  $\pm 20$  mV glede na potencial odprtega kroga  $E_{OCP}$  (angl. *Open Circuit Potential*). Uporabljena je bila nizka hitrost preleta 0,1 mV/s.



Slika 42: Linearna polarizacijska upornost vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov.

Figure 42: Linear polarization resistance of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides

Polarizacijske upornosti  $R_p$ , ki so zbrane v preglednici 11, so določene iz naklona krivulje potenciala proti gostoti toka pri meritvah linearne polarizacijske upornosti (Slika 42). Polarizacijski upornosti za vzorca pločevine in palice sta bili podobni, in sicer  $1,501 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  in  $1,616 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , precej manjša pa je polarizacijska upornost pri vzorcu žice,  $0,589 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

Polarizacijsko upornost  $R_p$  pri meritvah linearne polarizacije določimo kot naklon krivulje, ki prikazuje odvisnosti potenciala od gostote toka, po enačbi:

$$R_p = \Delta E / \Delta j, \quad (31)$$

kjer je  $\Delta E$  sprememba potenciala in  $\Delta j$  sprememba gostote toka. Za praktično določanje korozije je treba polarizacijsko upornost spremeniti v korozijsko hitrost, kar nam omogoča boljši vpogled v to, kako hitro material korodira in ustrezno oceno življenjske dobe kovine. Korozijsko hitrost  $v_{kor}$  izračunamo s pomočjo Faradayevega zakona:

$$v_{kor} = j_{kor} \cdot M / (n \cdot \rho \cdot F), \quad (32)$$

kjer je  $j_{kor}$  gostota korozijskega toka,  $M$  molska masa kovine,  $\rho$  gostota kovine,  $n$  število izmenjanih elektronov in  $F$  faradejeva konstanta, ki je enaka produktu Avogadrovega števila  $N_A$  ter osnovnega električnega naboja  $e_0$ .

Po enačbi (32) smo izračunali korozivsko hitrost. Ta je največja za vzorec žice, in sicer 513  $\mu\text{m}/\text{leto}$ , pri pločevini ter palici pa sta korozivski hitrosti polovico manjši in sicer 201 oziroma 187  $\mu\text{m}/\text{leto}$  (Preglednica 11).

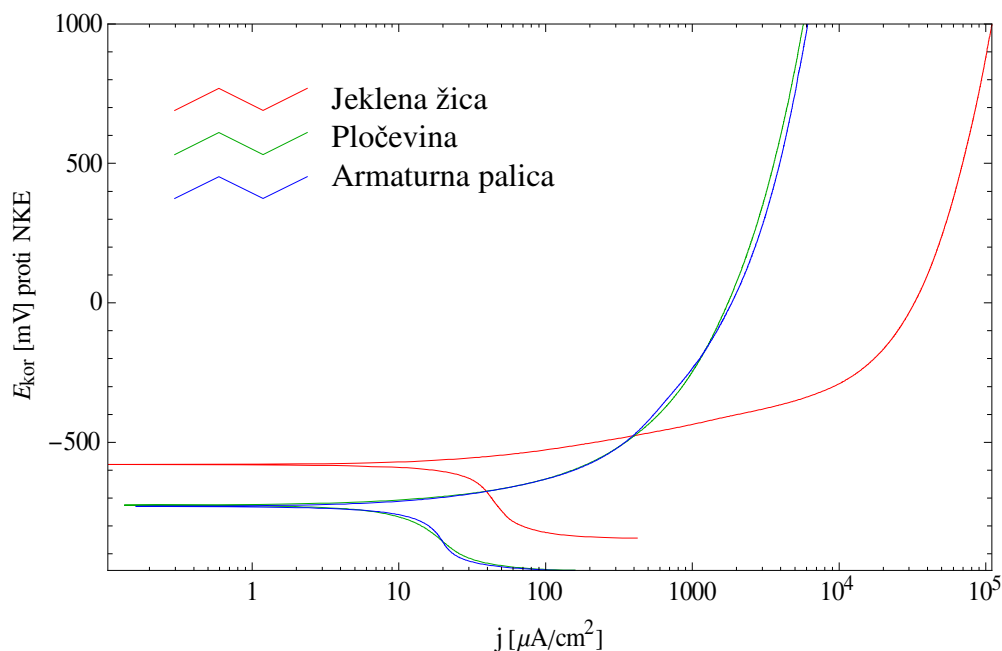
Preglednica 11: Korozivski potencial  $E_{\text{kor}}$ , polarizacijska upornost  $R_p$  ter korozivska hitrost  $v_{\text{kor}}$  določena pri meritvah linearne polarizacije žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov

Table 11: Corrosion potential  $E_{\text{kor}}$ , polarization resistivity  $R_p$  and corrosion rate  $v_{\text{kor}}$  based on measurements of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{\text{kor}}$ [mV]	-586	-711	-714
$R_p$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,589	1,50	1,62
$v_{\text{kor}}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]	513	201	187

### Potenciodinamske meritve

Pri potenciodinamskih meritvah je bila hitrost preleta 1  $\text{mV s}^{-1}$ . Meritve so potekale v območju od -250 mV glede na korozivski potencial do 1 V glede na potencial referenčne elektrode (Slika 43). Korozivski parametri (Preglednica 12) so bili določeni s prilagajanjem tangent na anodni in katodni del potenciodinamske krivulje v Taflovem področju.



Slika 43: Potenciodinamske meritve vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov.

Figure 43: Potentiodynamic measurements of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides

Preglednica 12: Korozijski parametri določeni iz potenciodinamskih krivulj žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) brez kloridov

Table 12: Corrosion parameters based on potentiodynamic curve of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) without chlorides

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{kor}$ [mV]	-580	-725	-730
$j_{kor}$ [ $\mu A/cm^2$ ]	44,9	8,9	20,7

Korozijska potenciala sta pri vzorcih palice in pločevine za okoli 150 mV nižja kot pri žici, kjer je korozijski potencial -580 mV. Najvišja gostota korozijskega toka je bila izmerjena pri vzorcu žice, 44,9  $\mu A/cm^2$ , sledi ji palica z gostoto korozijskega toka 20,7  $\mu A/cm^2$ , najnižja gostota korozijskega toka pa je bila izmerjena pri pločevini, 8,9  $\mu A/cm^2$ . Z višanjem potenciala gostota toka pri žici narašča veliko hitreje kot pri palici ali pločevini. Kot je razvidno iz potenciodinamskih meritev, ekstrahirana porna voda betona predstavlja že zelo korozivno okolje, saj preiskovani jekleni vzorci v anodnem delu potenciodinamske krivulje ne kažejo pasivacijskih lastnosti. Pri pH 9 beton tako predstavlja za jeklo korozivno okolje, tudi brez prisotnosti kloridov.

### 6.1.3.2 Elektrokemija v ekstrahirani porni vodi s kloridi

Elektrokemijsko analizo smo opravili tudi v ekstrahirani porni vodi iz referenčnega vzorca, močnega s kloridi. Tako pripravljena raztopina je imela koncentracijo kloridov 0,58 % (Preglednica 9).

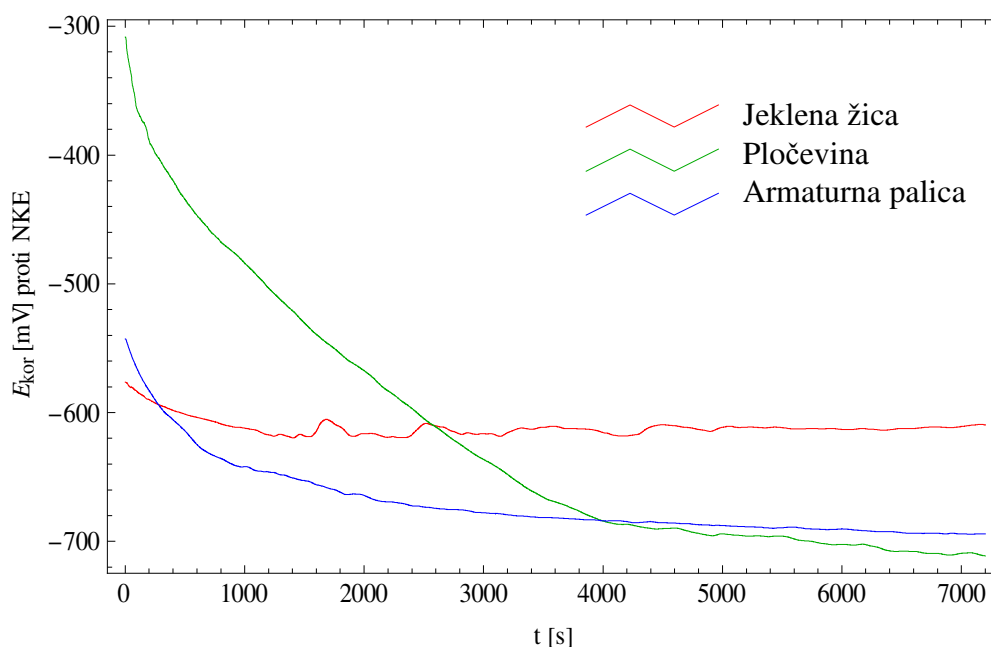
#### Spremljanje korozivskega potenciala

Slika 44 prikazuje meritve korozivskega potenciala pri odprtem tokokrogu na vzorcih jekla v porni vodi betona. Ustajene korozivske potenciale smo odčitali po 2 urah merjenja (Preglednica 13). Na sliki lahko vidimo, da je bil padec potenciala med začetnim in končnim časom meritve pri vzorcu pločevine največji. Prav tako se je korozivski potencial pločevine ustalil pri najnižji vrednosti  $-711$  mV. Žica, ki je v času merjenja bila najbolj stabilna, je na koncu dosegla najvišji korozivski potencial, to je  $-610$  mV.

Preglednica 13: Korozivski potenciali jeklene žice, pločevine in armaturne palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi po času 2 ur

Table 13: Corrosion potentials of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) after 2 hours

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{kor}$ [mV]	$-610$	$-711$	$-694$



Slika 44: Spremljanje korozivskega potenciala pri vzorcih žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9.1) s kloridi.

Figure 44: Corrosion potential measurement on samples of wire, sheet and rod in pore water of concrete (pH=9.1) with chlorides

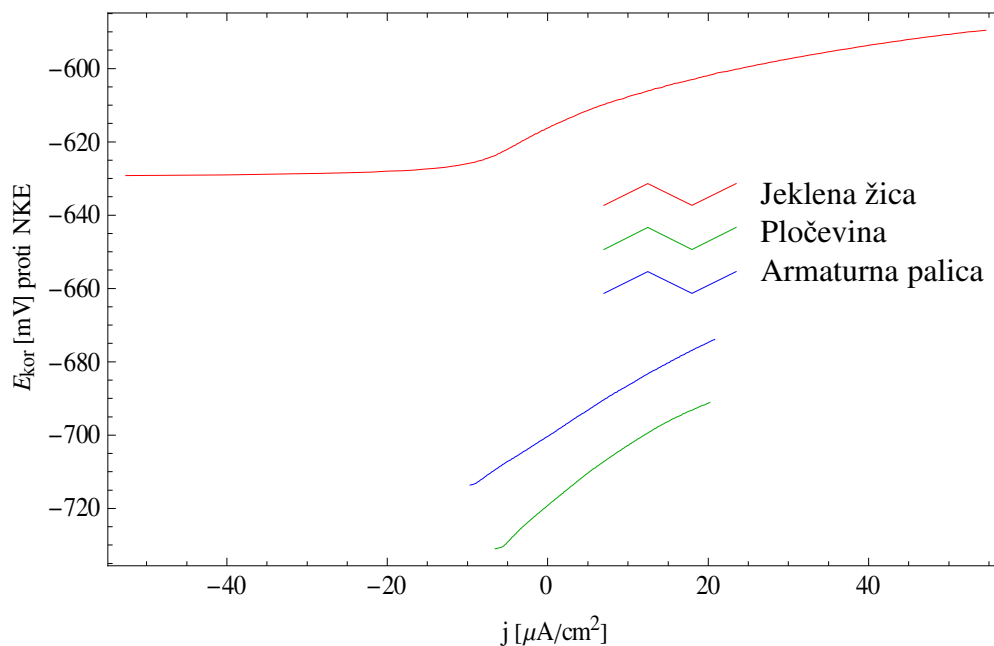
### Linearna polarizacijska upornost

Polarizacijska upornost je bila najmanjša pri vzorcu žice in je znašala  $0,794 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , zato je bila pri žici korozijska hitrost največja (Slika 45, Preglednica 14). Pri vzorcih pločevine in palice je bila polarizacijska upornost večja  $1,74 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  in  $1,39 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Temu ustrezno je tudi korozijska hitrost pri palici in pločevini manjša.

Preglednica 14: Korozijski potencial  $E_{kor}$ , polarizacijska upornost  $R_P$  ter korozijska hitrost  $v_{kor}$  določena pri meritvah linearne polarizacije žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi

Table 14: Corrosion potential  $E_{kor}$ , polarization resistivity  $R_P$  and corrosion rate  $v_{kor}$  based on linear polarization measurements of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{kor}$ [mV]	-616	-719	-700
$R_P$ [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ]	0,794	1,74	1,39
$v_{kor}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]	380	174	218



Slika 45: Linearna polarizacijska upornost vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi.

Figure 45: Linear polarization resistance of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides

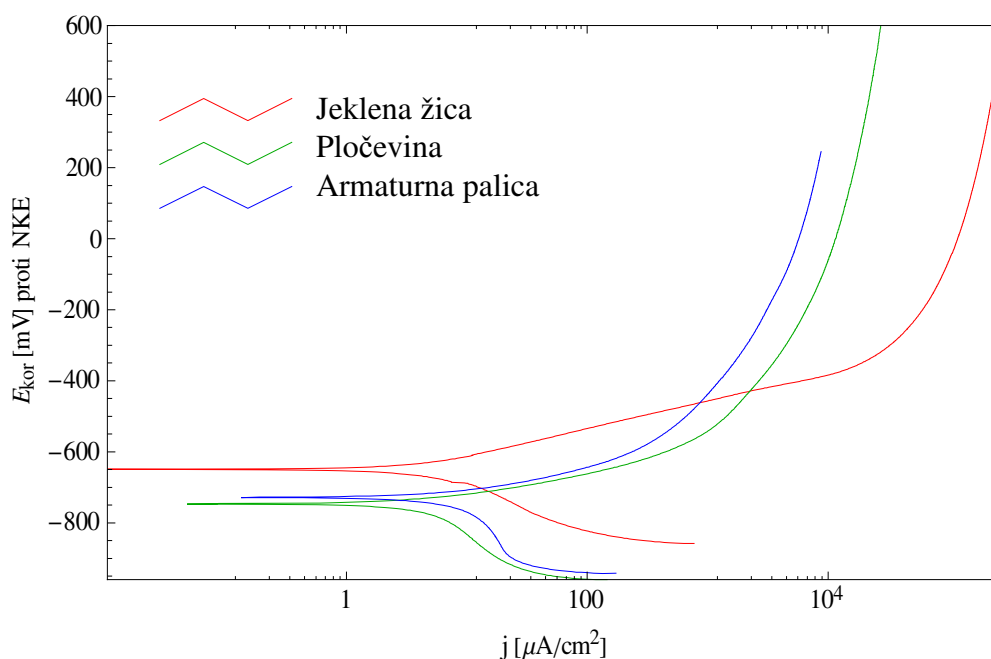
## Potenciodinamske meritve

Slika 46 predstavlja krivulje potenciodinamskih meritev na vzorcih jekla v porni vodi betona s kloridi. Preglednica 15 prikazuje zbrane korozijski parametre. Vzorca pločevine in palice imata podoben korozijski potencial,  $-747$  mV in  $-728$  mV, korozijski potencial žice pa je pri malo višji vrednosti  $-649$  mV. Gostota toka je v Taflovem območju najmanjša pri vzorcu žice,  $5,63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , vendar nato veliko hitreje narašča kot pri vzorcih pločevine in palice, kjer sta bili gostoti določeni na  $6,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in  $11,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Preglednica 15: Korozijski parametri določeni iz potenciodinamskih krivulj žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi

Table 15: Corrosion parameters based on potentiodynamic curve of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides

	Jeklena žica	Pločevina	Armaturna palica
$E_{kor}$ [mV]	$-649$	$-747$	$-728$
$j_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	5,63	6,12	11,3



Slika 46: Potenciodinamske meritve vzorcev žice, pločevine in palice v porni vodi betona (pH=9,1) s kloridi.

Figure 46: Potentiodynamic measurements of samples of wire, sheet and rod in concrete's pore water (pH=9.1) with chlorides

### 6.1.3.3 Povzetek elektrokemijske analize jekla

Iz elektrokemijskih preiskav smo pridobili informacije o korozijskih procesih različnih oblik jekla (žica, pločevina, palica) v ekstrahirani vodi betona. Prav tako smo pridobili znanje o vplivu karbonatizacije in prisotnosti kloridnih ionov na korozijo jekla v betonu.

Po opravljeni elektrokemijski analizi lahko ugotovimo, da je korozijsko najbolj občutljiva žica, ki je v vseh preiskovanih okoljih najbolj dovzetna za korozijske procese, zaradi njenih mikrostrukturnih lastnosti. Iz tega lahko sklepamo, da bodo senzorji, narejeni iz žic (sklopljena elektrodna mreža) nekoliko prej zaznali korozijske procese v primerjavi z ostalimi vrstami jekel.

Elektrokemijska analiza je pokazala, da karbonatiziran beton, tudi brez prisotnih kloridnih ionov, predstavlja agresivno okolje za korozijo jekla v betonu. Pokazalo se je, da so elektrokemijske lastnosti jekel v obeh okoljih zelo podobne. Sklepamo lahko, da je karbonatiziran beton (pri pH vrednosti okoli 9) okolje, kjer se jeklo depasivira in začne močno korodirati, ne glede na prisotnost kloridovih ionov. V karbonatiziranem betonu tako nismo zaznali razlike v korozijskih hitrostih v primerih brez ali s prisotnostjo kloridov. Razlog je verjetno tudi v dobri topnosti korozijskih produktov pri vrednosti pH okoli 9. Elektrokemijske meritve smo namreč izvajali v tekoči raztopini (elektrolitu) ekstrahirane porne vode betona, kjer je topnost kloridov za korozijsko hitrost pomembna.

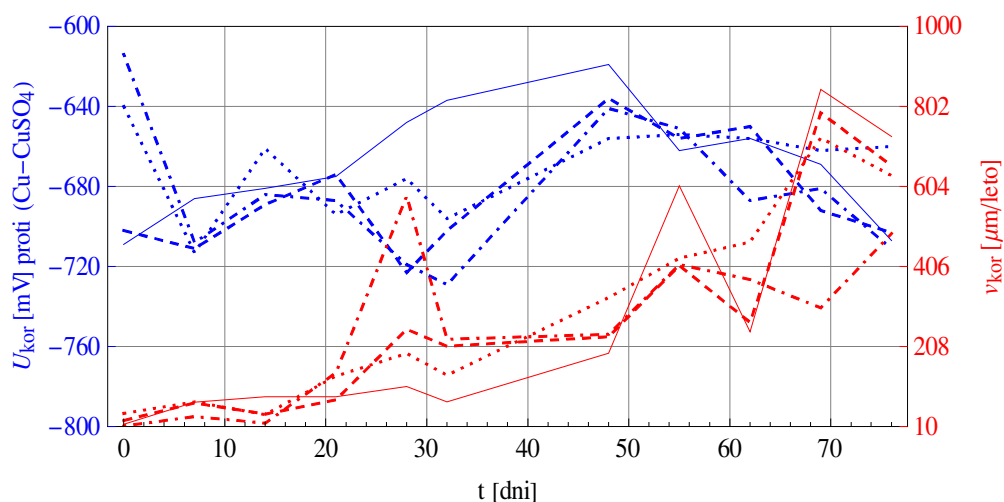
## 6.2 Izpostavljenost vzorcev pospešeni koroziji – 1. serija

Prvo serijo vzorcev smo prvih 6 ciklov močili z destilirano vodo, naslednjih 6 ciklov pa s 3,5 % raztopino NaCl. Med 6. in 7. ciklom je bilo obdobje sušenja za teden dni podaljšano zaradi časovne zahtevnosti tomografske preiskave, ki smo jo opravili na nekaj izbranih vzorcih.

### 6.2.1 Meritve z galvanostatskim pulzom

Z metodo galvanostatskega pulza smo vzporedno merili 4 enake vzorce malt z vgrajeno armaturno palico (glej poglavje 5.1.1.1). Merjenja korozijskih potencialov in korozijskih hitrosti so se izvajala ob koncu obdobja močenja, torej enkrat v vsakem ciklu. Rezultati meritev so prikazani na sliki 47. V času močenja z destilirano vodo pri korozijskih potencialih ni opaziti trenda zmanjševanja korozijskega potenciala. V obdobju močenja vzorcev s kloridi je opaziti rahel negativni trend potenciala, kar kaže na vedno bolj korozivno stanje armature. Galvanostatski pulz je metoda, ki omogoča avtomatski izračun korozijske hitrosti. Korozijske hitrosti se povečujejo s časom, kot je razvidno na sliki 47. Povprečna izmerjena korozijska hitrost v obdobju močenja z destilirano vodo (1.-6. cikel) je znašala okoli 110  $\mu\text{m}/\text{leto}$ , povprečna hitrost v obdobju močenja s kloridi (7.-12. cikel) pa okoli 670  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .





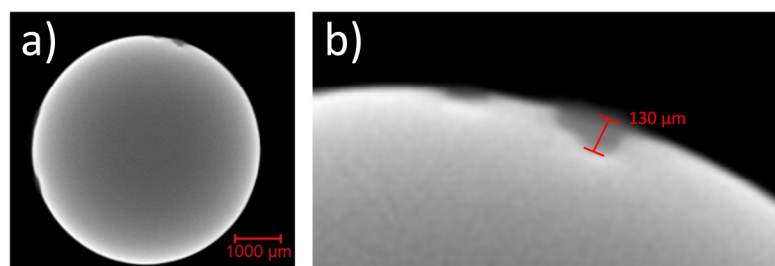
Slika 47: Korozijski potenciali in korozijske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza na 4 enakih vzorcih malt z vgrajeno armaturno palico

Figure 47: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method on 4 mortar specimens with embedded steel bar

Korozijske hitrosti, pridobljene s to metodo, so razmeroma visoke. Razlog je lahko v terminu merjenj, ki so potekala po koncu obdobja močenja. Takrat smo povečane korozijske hitrosti izmerili tudi z metodo s sklopljenimi tokovi ter skopljeno elektrodno mrežo (poglavje 6.2.5). Drugi razlog je lahko v sami metodi merjenja, predstavljeni v poglavju 3.3.1.2. Predpostavka o generalnem tipu korozije in interpretacija odziva potenciala na tokovni sunek po Randlesovem nadomestnem vezju, ki ga uporablja obravnavana metoda, zlasti ob prisotnosti kloridov ne velja dobro.

#### 6.2.1.1 CT preiskava vzorcev

Z mikro-tomografom smo posneli izbrani vzorec z vgrajeno eno armaturno palico, na katerem so potekale meritve korozijske aktivnosti z metodo galvanostatskega pulza. Pri vzorcih z eno armaturno palico smo dosegli prostorsko ločljivost  $12\ \mu\text{m}$  (velikost prostorskega elementa, *angl. voxel*). Prevladujoče najdene korozijske poškodbe so bile lokalnega značaja. Poškodbe so bile na izoliranih mestih dovolj velike, da smo kljub grobi ločljivosti posnetkov, poškodbe relativno dobro posneli (Slika 48). Tako nam je uspelo v vseh primerih z zadovoljivo natančnostjo določiti prostornino korozijskih poškodb in s tem povprečne korozijske hitrosti skozi celotno obdobje izpostavljenosti. Prostornino korozijskih poškodb smo iz tomografskih posnetkov kvantitativno ocenili s pomočjo programske opreme Avizo Fire (VSG, ZDA, 2012).



Slika 48: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajeno eno armaturno palico. b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo

Figure 48: a) Cross-section of the rebar sample with one built-in rod. b) Cross-section detail of rebar with local corrosion damage

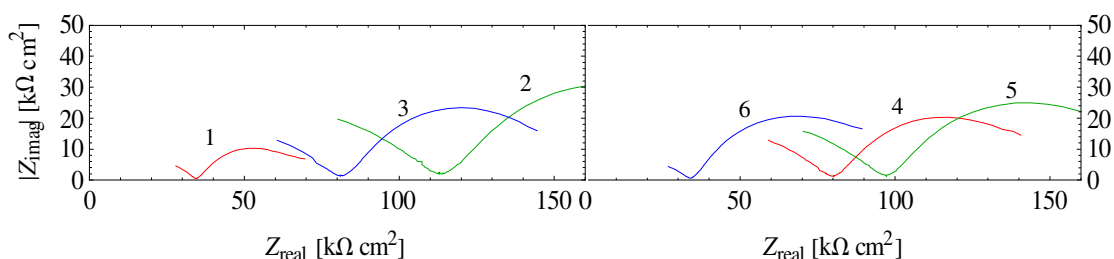
S tomografsko preiskavo smo določili največje lokalne korozijske poškodbe (Slika 48b) na armaturnih palicah, globoke tudi do 150 μm. Za prvo serijo meritev lahko sklepamo, da so poškodbe v veliki meri nastale v obdobju močenja s kloridi, ki je trajalo skupaj 43 dni. Lokalno so tako korozijske hitrosti dosegale vrednosti do 1300 μm/leto. Povprečna izguba materiala 5,5 μm in povprečna korozijska hitrost 48 μm/leto so dosegale bistveno nižje vrednosti.

### 6.2.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

S pomočjo elektrokemijske impedančne spektroskopije smo proučevali potek korozije in obnašanje jekla v malti med dolgo časovno izpostavljenostjo med cikličnim močenjem in sušenjem. Mehanizem korozije pri potencialu odprtega kroga smo proučevali pri različnih načinih močenja vzorcev pri 12 tedenski izpostavljenosti. Rezultati impedančnih meritev jekla v malti pri različnih časih izpostavljenosti ter pri potencialu odprtega kroga (brez narinjene zunanje napetosti) so prikazani v obliki Nyquistovih diagramov na slikah 49 in 51.

V realnih korozijskih sistemih nimamo opravka z idealnimi sistemi, kot so bili opisani v teoretičnem delu. Če imamo poleg polarizacijske napetosti tudi upor zaradi prenosa snovi, tj. Warburgova impedanca, bodo impedančni odzivi v področju nižjih frekvenc kazali naslednje lastnosti: v Nyquistovem diagramu se polkrog ne dotika abscise pri nizkih vrednostih frekvence, v Bodejevem diagramu pa  $\log |Z|$  ni odvisen od  $\log f$ . Fazni kot ne bo dosegel vrednosti 0° [90].

Na sliki 49 je prikazana odvisnost  $Z_{\text{imag}}$  od  $Z_{\text{real}}$  za jeklo v betonu pri različnih časih izpostavljenosti elektrode na potencialu odprtega tokokroga. Prikazani impedančni odzivi so bili izmerjeni na drugi dan močenja z destilirano vodo v ciklih izpostavljenosti v tednih 1 do 6.



Slika 49: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki Nyquistovih diagramov med 1. in 6. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z destilirano vodo

Figure 49: Impedance response of the steel in concrete represented in Nyquist's diagram between the first and the sixth week of exposure, responses are measured on the second day of wetting with distilled water.

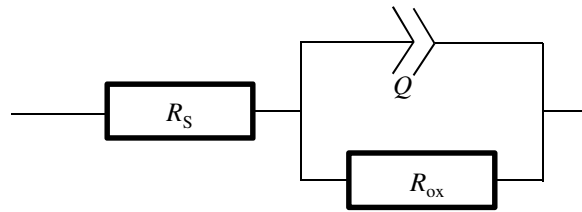
Impedančni odzivi v ciklih 7 do 12, ko smo vzorce močili s 3,5 % raztopino NaCl, so predstavljeni na sliki 51. Tudi ti impedančni odzivi so izmerjeni po drugem dnevu močenja. Impedančni odziv jekla v omočenem betonu je sestavljen iz dveh kapacitivnih polkrogov z visokofrekvenčnim presekom na abscisni osi. Visokofrekvenčni odziv je tipičen odziv za jeklo v slabo oziroma delno prevodnem betonu. Visokofrekvenčni presek impedančnega odziva z abscisno osjo je odvisen od stopnje vlažnosti betona. Večja kot je vlažnost, večja je prevodnost in manjša je vrednost preseka na abscisni osi. Vrednosti se gibljejo med 2 do 6 kΩ cm<sup>2</sup> (Slika 51) in so neposredno povezane z ohmsko upornostjo betona.

Različne lastnosti spreminjajočega sistema v celotnem času izpostavljenosti zahtevajo tudi različne pristope k interpretaciji fizikalnih parametrov, ki opisujejo procese v preiskovanem korozijskem sistemu, če želimo pravilno prilagajanje krivuljam izmerjenih impedančnih odzivov.

Impedančni odzivi so obdelani s kompleksno nelinearno metodo najmanjših kvadratov. Vrednosti parametrov, dobljenih s prilagajanjem teoretičnih vrednosti izmerjenim impedančnim odzivom, so prikazane v preglednici 16. Neravnovesni pogoji ne dajejo pravih impedančnih odzivov, saj mora biti opazovan sistem med merjenjem impedance stabilen (to pa ni, če korozijski produkti nastajajo med časom meritve).

Iz vrednosti parametrov prilagajanja lahko izračunamo polarizacijsko upornost tvorjene plasti v korozijski raztopini. Polarizacijska upornost  $R_p$  je vsota posameznih uporov oziroma limitna vrednost po enačbi [91]:

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) \quad (33)$$



Slika 50: Nadomestno vezje za prilagajanje impedančnih odzivov pri izpostavljenosti do 7. tedna

Figure 50: Equivalent circuit for controlling the impedance responses at exposures until the 7<sup>th</sup> week

Za pravilno analizo elektrokemijske impedančne spektroskopije uporabljamo poleg osnovnih elektronskih elementov (upor, kondenzator, tuljava) tudi hibridne elemente. Površina elektrode na mikroskopskem nivoju namreč nikoli ni povsem enakomerna in idealno ravna. Zato se v elektrokemiji pogosto vpelje ti. konstantni fazni element  $Q$  [68] (Slika 50), katerega impedanca je definirana kot [92]:

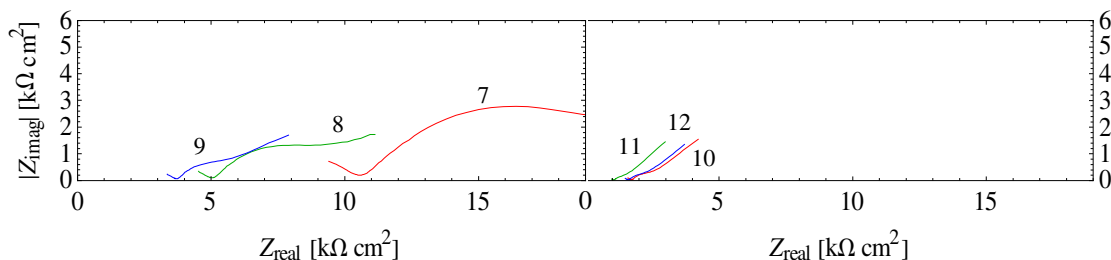
$$Z_Q(\omega) = (C(i\omega)^n)^{-1} \quad (34)$$

kjer je  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  krožna frekvenca signala,  $C$  pa konstanta,  $n$  pa ima lahko vrednosti med  $-1$  in  $1$ . Pri  $n=1$  tako element  $Q$  predstavlja idealen kondenzator s kapaciteto  $C$ , pri neidealnem kondenzatorju pa je  $n < 1$ . V nadomestnem vezju iz slike 50  $R_S$  predstavlja upor elektrolita oziroma v našem primeru malte,  $Q$  predstavlja neidealne kapacitivne lastnosti oksidne plasti, upor  $R_{ox}$  pa upor prenosa elektronov zaradi prisotnega oksidnega filma.

Vrednosti parametra  $n$  pri analizi impedančnih spektrov, predstavljenih na sliki 49, za prvih 6 ciklov izpostavljenosti se giblje okoli 0,7. V preglednici 16 so predstavljeni rezultati polarizacijskih vrednosti, skupaj z oceno korozijskega toka po enačbi (21) ter hitrosti po enačbi (7). Vidimo lahko, da polarizacijska vrednost narašča v prvih dveh tednih izpostavljenosti in potem ostaja konstantna pri približni vrednosti  $75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . To kaže na dejstvo, da je korozijska aktivnost, ocenjena iz elektrokemijske impedančne spektroskopije, majhna, s skoraj konstantno vrednostjo hitrosti korozije okoli  $4 \text{ }\mu\text{m/leto}$ .

V primeru jekla v malti, močeni s 3,5 % raztopino NaCl, se tipični impedančni odziv močno razlikuje od impedančnih odzivov, izmerjenih v malti, močeni le z destilirano vodo. Rezultati meritev za vzorce iz 1. serije med 7. in 12. ciklom izpostavljenosti so prikazani na sliki 51. Impedančni odziv je sestavljen iz visokofrekvenčnega polkroga s presekom na abscisni osi in nizkofrekvenčne premice. Visokofrekvenčni presek z absciso se premika s časom izpostavljenosti k nižjim vrednostim realne vrednosti impedance (abscisa) zaradi nasičevanja s kloridnimi ioni, ki povzročajo večjo ionsko moč in manjšo upornost malte. V tem primeru smo impedančne odzive prilagajali v frekvenčnem območju, ki predstavlja lastnosti oksidne/pasivne plasti (od 2 kHz do 0,2 Hz). Nizkofrekvenčni del, ki opisuje difuzijske procese v betonu ob prisotnosti kloridov in korozijskih produktov, pri tem prilagajanju

nismo zaobjeli. Korozivsko hitrost smo ocenjevali iz polarizacijskih upornosti, ki so bile pridobljene po opisanem postopku.



Slika 51: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki Nyquistovih diagramov med 7. in 12. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja s 3,5 % raztopino NaCl

Figure 51: Impedance response of the steel in concrete represented in Nyquist's diagram between the first and the sixth week of exposure, responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution

Polarizacijske vrednosti  $R_p$  se z daljšanjem časa izpostavljenosti ob močenju s 3,5 % raztopino NaCl med izmeničnim močenjem in sušenjem med 7. in 12. ciklom manjšajo. Korozivske hitrosti, ki smo jih izračunali iz gostote korozivskih tokov, pa naraščajo s časom izpostavljenosti. Korozivske vrednosti se v 12. tednu izpostavljenosti povečajo na 183  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Iz rezultatov je razvidno in potrjeno, da prisotnost kloridnih ionov močno vpliva na korozivsko stanje jekla v malti oziroma jekla v betonu. Ob prisotnosti vlage korozivska hitrost s časom narašča in vodi do izgube materiala oziroma končne porušitve.

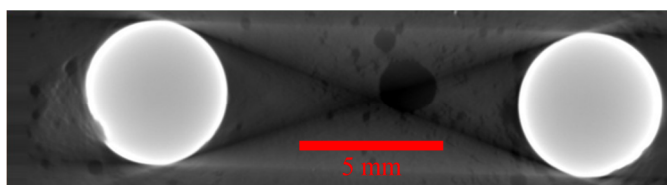
Preglednica 16: Rezultati prilagajanja impedančnim odzivom z uporabo nadomestnega vezja, predstavljenega na sliki 50: polarizacijske upornosti, korozijski tokovi in hitrosti korozije

Table 16: Adjustment results of impedance responses with use of complementary circuit, represented in figure 50: Polarization resistivities, corrosion currents and corrosion rates

	$R_p$ [ $k\Omega \text{ cm}^2$ ]	$j_{kor}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$v_{kor}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]
Cikel 1	621	0,658	7,63
Cikel 2	1816	0,225	2,61
Cikel 3	1267	0,323	3,74
Cikel 4	1180	0,347	4,01
Cikel 5	1133	0,361	4,18
Cikel 6	1133	0,361	4,18
Cikel 7	209	1,95	22,7
Cikel 8	131	4,29	49,8
Cikel 9	65,0	6,65	77,1
Cikel 10	27,9	8,62	99,9
Cikel 11	29,4	13,9	161
Cikel 12	26,0	15,8	183

### 6.2.2.1 CT preiskava vzorcev

Z mikro-tomografom smo posneli izbrane vzorce z vgrajeno armaturo. Na kvaliteto preiskave z mikro-tomografom vpliva tako velikost vzorca kot velikost vidnega polja, ki ga s tomografom zajemamo. Tako smo pri vzorcih z dvema vgrajenima armaturnima palicama dosegali prostorsko ločljivost  $25 \mu\text{m}$  (velikost prostorskega elementa, *angl. voxel*). Ker so bile korozijske poškodbe na vzorcih predvsem lokalnega značaja, smo na tomografskih posnetkih, kljub velikemu vzorcu in grobi ločljivosti posnetkov, poškodbe relativno dobro posneli (Slika 52).



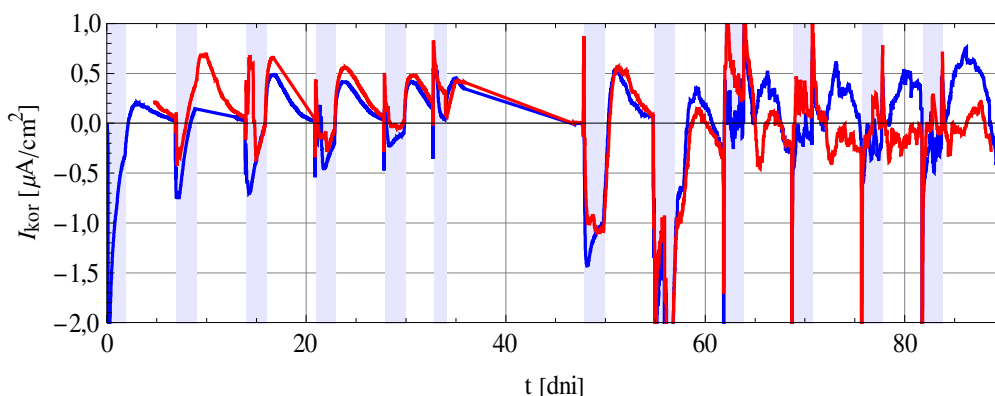
Slika 52: Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama

Figure 52: Cross-section of the rebar sample with 2 built in rods

Na izbranem vzorcu smo po končanem obdobju izpostavljenosti s pomočjo tomografske analize izmerili povprečno stanjšanje oziroma poškodbo zgornje palice  $9,8 \mu\text{m}$ , ter  $5,0 \mu\text{m}$  pri spodnji palici. Na podlagi vseh drugih meritev lahko upravičeno sklepamo, da je do poškodb prihajalo predvsem v 43 dnevnom obdobju močenja z raztopino kloridov. Tako pridemo do povprečnih korozijskih hitrosti  $83 \mu\text{m/leto}$  za zgornjo palico, oziroma  $42 \mu\text{m/leto}$  za spodnjo palico. Tako dobljene vrednosti korozijskih hitrosti se dokaj ujema z rezultati impedančne spektroskopije za obdobje močenja vzorcev z raztopino s kloridi (Preglednica 16).

### 6.2.3 Meritve sklopljenega toka

Meritve sklopljenega toka smo v prvi seriji izvajali na dveh vzorcih. Kot je podrobno opisano v poglavju 5.5.3, smo tok merili preko 100 omskega upora med zgornjo in spodnjo armaturno palico. Na sliki 53 so prikazane meritve sklopljenega toka. Negativne vrednosti na grafu predstavljajo anodno obnašanje zgornje palice, pozitivne vrednosti pa anodno obnašanje spodnje palice. Rdeča in modra krivulja na sliki predstavljata enega od dveh vzorcev.



Slika 53: Meritve sklopljenega toka na dveh vzorcih. Modri intervali označujejo obdobja močenja

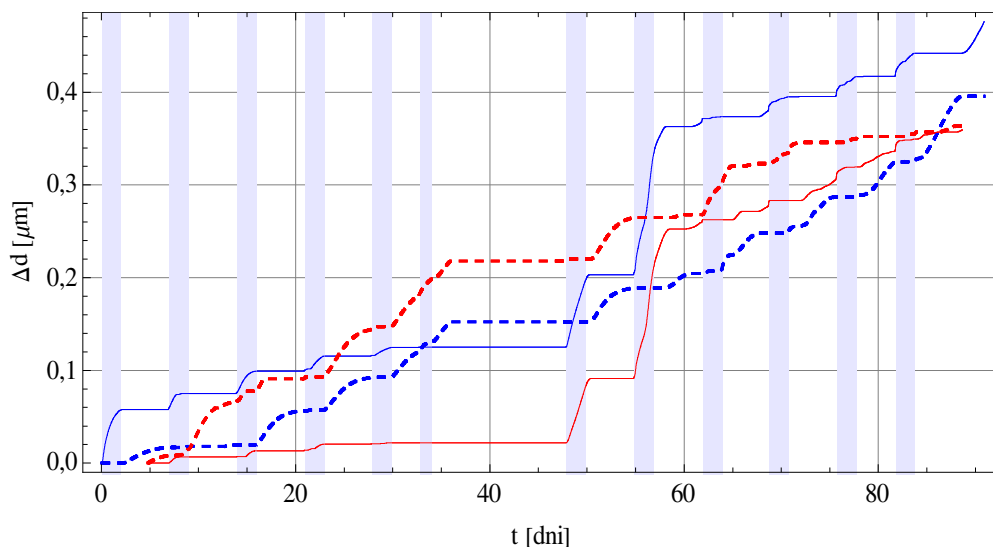
Figure 53: Measurements of the coupled current on two samples. Blue intervals represent wetting periods

Iz grafov je razvidno, da predvsem v prvih 6. ciklih (močenje z destilirano vodo) začetek močenja vpliva na močan anodni odziv zgornje armaturne palice. Razlika v vlažnosti betona je največja ob začetku močenja, zato je ob začetkih močenja anodni odziv zgornje palice tudi najmočnejši. V času sušenja pride do izraza anodni odziv spodnje palice. To kaže na to, da medtem, ko se je zgornji del betona posušil, je spodnji še vedno vlažen.

Zgoraj opisan periodični odziv se nekoliko spremeni v 5. in 6. ciklu, bistveno pa ob začetku močenja s 3,5 % raztopino NaCl. Sklepamo, da sta za spremembo obnašanja tokov pomembna dva razloga. Po tvorbi korozijskih produktov se upočasnjuje sušenje betona okoli palic, zaradi česar ostanejo anodna mesta obeh palic aktivna dlje časa. Zato ob nezmanjšani korozijski aktivnosti beležimo tudi nižje amplitude tokov, saj se anodni tokovi, ki so hkrati prisotni na zgornji in spodnji palici, izenačujejo in jih tako ne moremo izmeriti. Pojav je postal še bolj izrazit, ko so bili vzorci močeni s kloridi. Razen

kratkih in izrazitih tokovnih sunkov ob začetku in koncu močenja, je postal odziv precej neurejen. To je posledica vse bolj lokalne narave korozije ob prisotnosti kloridov.

Ob predpostavki, da je izmerjen tok med zgornjo in spodnjo armaturo večinski del celotnega korozijskega toka, lahko z integriranjem tokovnega signala izračunamo kumulativno izgubo materiala in povprečno korozijsko hitrost po določenem času izpostavitve. Izmerjene korozijske poškodbe palic (Slika 54) so zelo majhne, z vrednostmi pod  $0,5 \mu\text{m}$ . Že iz slike 53 se vidi, da zlasti pri ciklih močenja s kloridi nimamo preferenčne palice, ki bi se kot celota obnašala anodno. Tako so anodna in katodna mesta razporejena na isti palici in merimo le majhen delež celotnih korozijskih hitrosti. Zato so poškodbe, izračunane na podlagi meritev skopljenih tokov, precej podcenjene. Ne opažamo tudi bistvenih razlik med zgornjo in spodnjo palico.

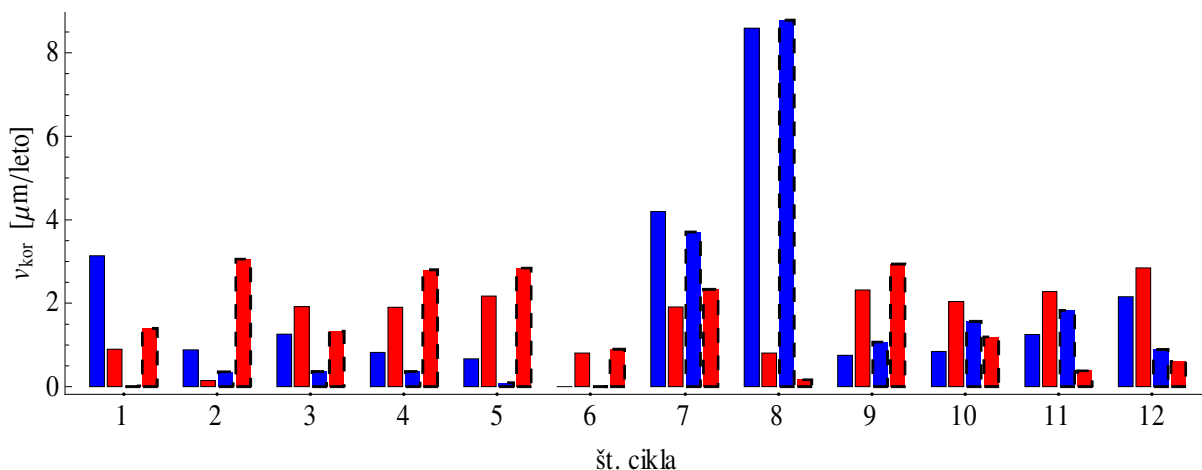


Slika 54: Izguba materiala, izračunana iz meritev skopljenega toka na dveh vzorcih (polna in prekinjena črta). Modra črta se nanaša na zgornjo armaturno palico, rdeča pa na spodnjo palico.

Figure 54: Loss of material, based on the measurements of coupled current on two samples (full and dashed line). The blue line represents the upper rebar rod, and the red line represents the lower rebar rod.

Iz opravljenih meritev lahko ocenimo povprečne korozijske hitrosti znotraj posameznih ciklov za zgornjo in spodnjo palico na obeh vzorcih (Slika 55). Pri prvih 6 ciklih (močenje z destilirano vodo) se opazi trend naraščanja anodnih tokov na spodnji palici (rdeči stolpci) v primerjavi z zgornjo palico (modri stolpci). V prvih dveh ciklih močenja s kloridi (cikel 7 in 8) imamo močan anodni odziv zgornje palice, kasneje pa se merjeni tok porazgubi med anodnimi in katodnimi mesti na isti palici, in tako izmerimo vedno manjše korozijske hitrosti, ki pa niso več realni pokazatelj korozijske aktivnosti vzorca.





Slika 55: Povprečne korozivske hitrosti izračunane iz merjenj sklopljenih tokov zgornje (modri stolpci) in spodnje armaturne palice (rdeči stolpci). Predstavljeni so rezultati obeh vzorcev in sicer s polno obrobo vzorec 1, ter s prekinjeno obrobo vzorec 2.

Figure 55: Average corrosion rates based on measurements of coupled currents of upper (blue bars) rebar rod and lower rebar rod (red bars). The results of both samples are represented. The sample 1 is represented with full line, the sample 2 is represented with dashed line.

V preglednici 17 so zbrane povprečne korozivske hitrosti celotnega obdobja močenja z destilirano vodo (1.-6. cikel) in močenja s kloridi (7.-12. cikel). Korozivska hitrost v obdobju močenja s kloridi se sicer nekoliko poveča, vendar, kot smo že ugotovili, so rezultati v tem obdobju podcenjeni, zaradi bolj lokalne narave korozije.

Preglednica 17: Povprečne korozivske hitrosti [µm/leto] sklopljenih tokov za različna načina izpostavljenosti

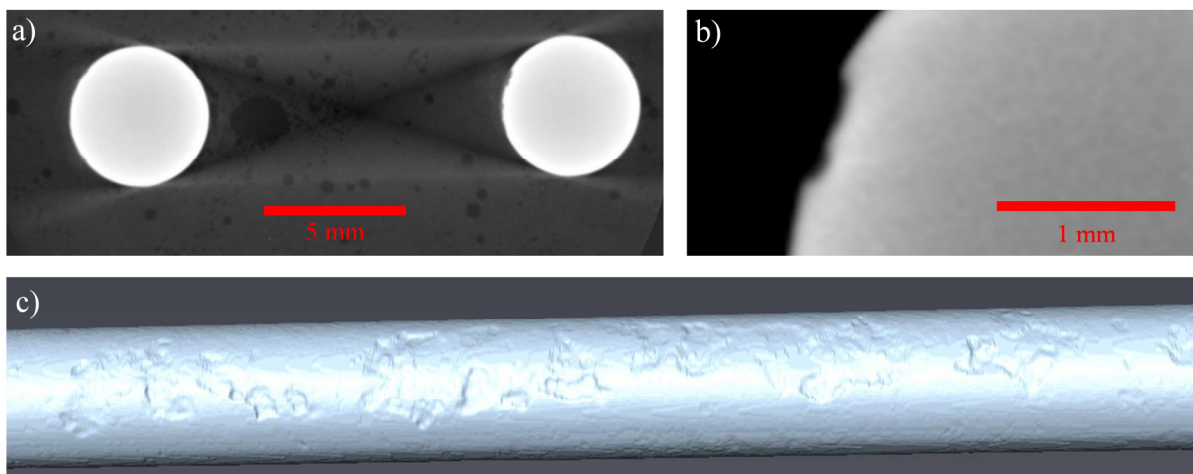
Table 17: Average corrosion rates [µm/year] of coupled currents for different types of exposure

Način močenja	Vzorec 1		Vzorec 2	
	Zgornja palica	Spodnja palica	Zgornja palica	Spodnja palica
Destilirana voda (1.-6. cikel)	1,3	1,5	0,3	2,5
3,5 % NaCl (7.-12. cikel)	3,0	2,1	3,0	1,3

### 6.2.3.1 CT analiza vzorcev sklopljenega toka

Podobno kot pri vzorcih za merjenje korozivskih aktivnosti z metodo galvanostatskega pulza in za elektrokemijsko impedančno spektroskopijo, smo s tomografsko preiskavo analizirali poškodbe na armaturi vzorcev za merjenje sklopljenega toka. Pri vzorcih z dvema vgrajenima armaturnima palicama smo dosegli prostorsko ločljivost 25 µm. Ker so bile korozivske poškodbe na vzorcih

predvsem lokalnega značaja, smo poškodbe lahko dobro posneli (Slika 56). Izmerjene lokalne poškodbe na armaturi so znašale do 140  $\mu\text{m}$  (Slika 56b).



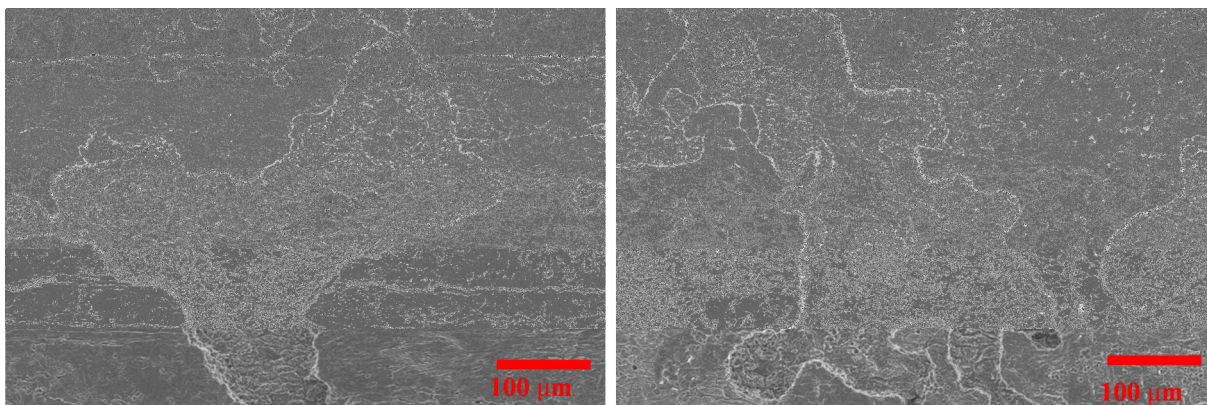
Slika 56: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama. b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo. c) 3D rekonstrukcija z vidnimi korozijskimi poškodbami vgrajene palice.

Figure 56: a) Cross-section of rebar's sample with two built-in rebar rods. b) The detail of the rebar's cross-section with local corrosion damage. c) 3D reconstruction of the built-in rebar rod with visible corrosion damage.

Na izbranem vzorcu, na katerem smo spremljali proces korozije z merjenjem sklopljenega toka, smo po končanem obdobju izpostavljenosti s pomočjo tomografske analize izmerili povprečno stanjšanje oziroma poškodbo zgornje palice 7,6  $\mu\text{m}$ , ter 5,9  $\mu\text{m}$  pri spodnji palici. Na podlagi vseh drugih meritev lahko upravičeno sklepamo, da je do poškodb prihajalo predvsem v 43 dnevnem obdobju močenja z raztopino kloridov. Tako pridemo do povprečnih korozijskih hitrosti 65  $\mu\text{m}/\text{leto}$  za zgornjo palico, oziroma 50  $\mu\text{m}/\text{leto}$  za spodnjo palico. Korozijske hitrosti dobro sovpadajo s korozijskimi hitrostmi, izmerjenimi z ER senzorji ter sklopljeno mrežo elektrod.

### 6.2.3.2 SEM analiza vzorcev z vgrajeno armaturo

Nekaj izbranih vzorcev z vgrajeno armaturo, ki so se uporabljali za merjenje z galvanostatskim pulzom, za merjenje sklopljenih tokov ter za EIS merjenje, smo po koncu izpostavljenosti porušili in korozijske poškodbe pregledali s SEM mikroskopom. Tipične najdene poškodbe so bile oblike plitkih, lokalnih razjed, dimenzij nekaj 100  $\mu\text{m}$ , kar se ujema z rezultati dobljenimi s tomografsko analizo.

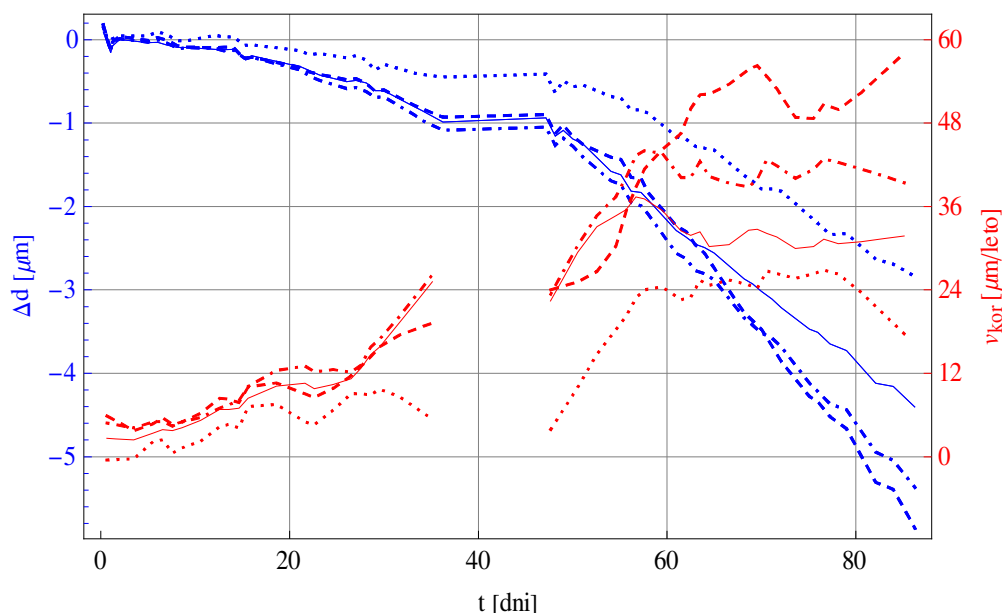


Slika 57: SEM posnetek korozijskih poškodb na armaturni palici

Figure 57: SEM image of corrosion damage on the rebar rod

#### 6.2.4 Meritve z ER senzori

Neposreden rezultat meritev z električnimi upornimi senzorji je sprememba debeline izpostavljenega dela vezja sensorja. Matematično je trenutna korozijska hitrost časovni odvod krivulje debeline. Ker zaradi narave merjenja nismo imeli sistema za kontinuirano merjenje, smo korozijsko aktivnost na vzorcih z vgrajenimi ER senzorji spremljali enkrat dnevno. Zaradi nizke frekvence vzorčenja dnevnih sprememb hitrosti korozije tako nismo mogli zaznati (to nam je omogočila metoda s sklopljeno elektrodno mrežo). Kot merilo za korozijsko hitrost v določenem času se je v našem primeru za najprimernejše izkazal naklon polinoma 2. stopnje, ki smo ga z metodo najmanjših kvadratov prilagodili na  $N$  sosednjih merilnih točk. Za število točk smo vzeli  $N=8$ . Na tak način imamo v računskem vzorcu dovolj točk za gladko krivuljo, hkrati pa zajamemo dovolj kratko obdobje, da lahko učinkovito sledimo trendu spreminjana korozijske hitrosti.



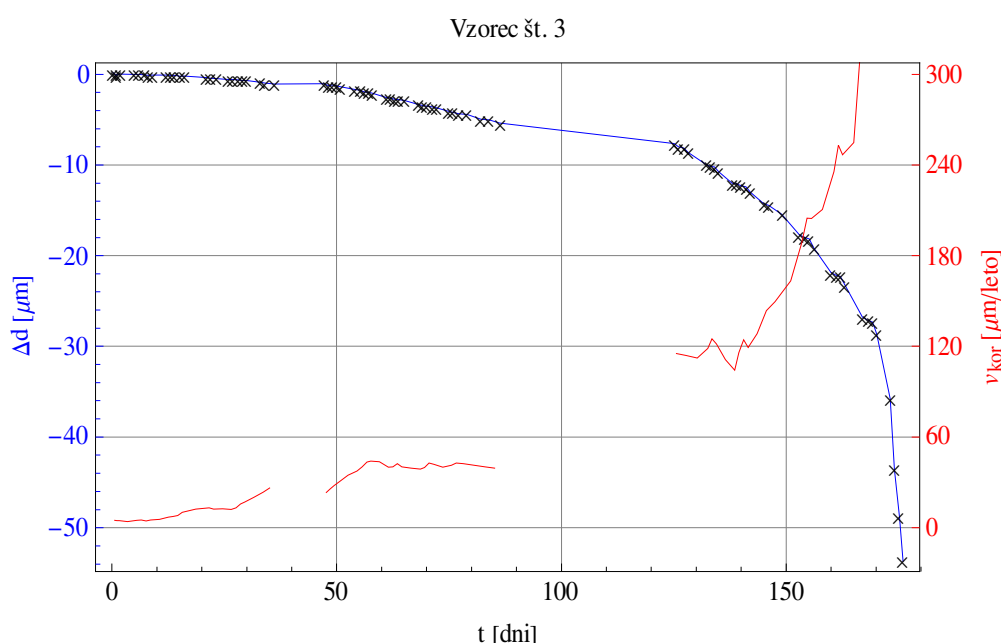
Slika 58: Sprememba debeline (modra) in izračunane korozijske hitrosti (rdeča) za vse štiri vzorce z vgrajenimi ER senzorji.

Figure 58: Change of the thickness (blue) and calculated corrosion rates (red) for all four samples with embedded ER sensors

Na sliki 58 so z modrimi krivuljami prikazane izmerjene spremembe debeline jekla na 4 senzorjih, z rdečimi krivuljami pa so prikazane izračunane korozijske hitrosti. Cikli močenja z destilirano vodo so potekali do dneva  $t=36$  dni, od dneva  $t=47$  dni pa smo začeli z močenjem s 3,5 % raztopino NaCl. V vmesnem času, ko je potekala dolgotrajnejša tomografska analiza nekaterih vzorcev, so bili vzorci suhi in proces korozije se je praktično ustavil. Zato imamo v tem obdobju, med  $t=36$  dni in  $t=47$  dni, na grafih spremembe debeline senzorjev vodoravno črto, kar pomeni zanemarljivo korozijsko hitrost. V prvih 6. ciklih močenja je korozijska hitrost naraščala od okoli 3  $\mu\text{m}/\text{leto}$  na začetku izpostavljenosti, do približno 19  $\mu\text{m}/\text{leto}$  proti koncu 6. ciklov. Ob nastopu ciklov močenja s 3,5 % raztopino NaCl je skok korozijske hitrosti očitno. V prvih dveh ciklih močenja s kloridi korozijske hitrosti naraščajo, dokler se ne ustalijo pri vrednostih med 24 in 58  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Iz meritev je očitno, da je raztros korozijskih hitrosti pri različnih vzorcih precejšen. Najnižje korozijske hitrosti dosega vzorec št. 4 (linija prikazana s pikami na sliki 58), ki ima povprečno korozijsko hitrost v zadnjih 6 ciklih 23  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Po drugi strani ima vzorec št. 2 (linija prikazana s prekinjenimi črtami na sliki 58) najvišjo povprečno korozijsko hitrost v zadnjih 6 ciklih, in sicer 47  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Večji raztros korozijskih hitrosti v zadnjih 6 ciklih močenja lahko delno pripišemo bolj lokalizirani naravi korozije, ki je značilna za korozijo ob prisotnosti kloridov.

Po 86 dnevni izpostavljenosti vzorcev, smo izbrali vzorec št. 3, na katerem smo nadaljevali z izpostavljenostjo ciklom močenja s 3,5 % raztopino NaCl vse do odpovedi senzorja. Odpoved senzorja

pomeni, da je na določenem mestu korozija potekla čez cel vodnik in ga tako električno popolnoma prekinila. Slika 59 prikazuje korozijsko hitrost in spremembo debeline senzorja v vzorcu št. 3, ki smo ga po zaključeni izpostavljenosti vzorcev iz prve serije še naprej izpostavljali ciklom močenja in sušenja. Med koncem redne 86 dnevne in začetkom nadaljnje izpostavljenosti je bil vzorec suh 39 dni (med časom  $t=86$  dni in  $t=125$  dni). V tem času je senzor zaradi korozijske aktivnosti izgubil  $2,3 \mu\text{m}$  debeline, torej je korozija napredovala s povprečno korozijsko hitrostjo  $21 \mu\text{m}/\text{leto}$ . To korozijsko aktivnost lahko pripišemo prisotnosti kloridov, ki imajo poleg svoje agresivne funkcije tudi higroskopične lastnosti [93], ki zavirajo sušenje. Prisotnost vlage tako pomeni počasno nadaljevanje procesov korozije.



Slika 59: Sprememba debeline in korozijske hitrosti na vzorcu št. 3

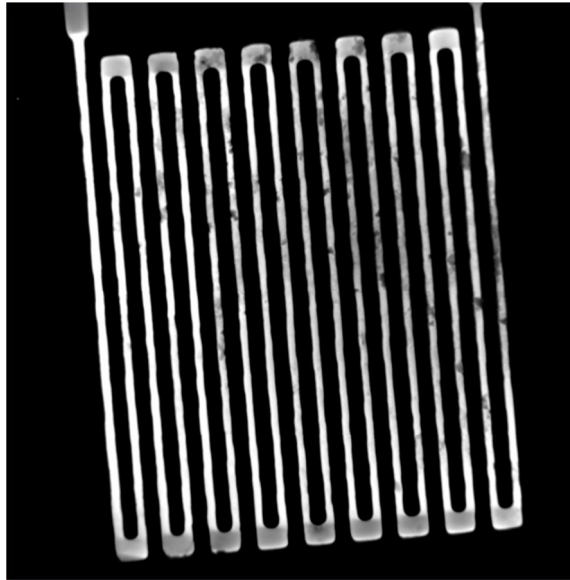
Figure 59: Change of thickness and corrosion rate in sample number 3

Po 140. dnevu izpostavljenosti, ko je korozijska hitrost senzorja znašala okoli  $120 \mu\text{m}/\text{leto}$ , smo beležili nagel porast korozijske hitrosti in naposled odpoved senzorja na dan  $t=176$  dni, ko je meritev kazala na povprečno  $54 \mu\text{m}$  izgubo debeline. Razlog za odpoved je v lokaliziranem tipu korozije, kar je kasneje potrdila tudi tomografska preiskava. Pri izrazito lokalni koroziji so rezultati spremembe debeline ER senzorja nekoliko precenjeni. To velja zlasti tik preden senzor nekje lokalno izgubi ves presek (prekorodira). Zato so korozijske hitrosti po dnevu  $t=165$ , ki proti koncu meritev celo presežejo  $2 \text{ mm}/\text{leto}$ , precenjene in nerealne.

#### 6.2.4.1 CT preiskava električnih uporovnih senzorjev

Za podrobno tomografsko analizo po izpostavljenosti pospešeni koroziji smo izbrali vzorec št. 2 z vgrajenim električnim uporovnim senzorjem iz 1. serije. Sprva smo vzorec posneli v neporušenem stanju (Slika 60) in zaradi velikosti in ploščate geometrije vzorca dosegli prostorsko ločljivost zgolj  $30$

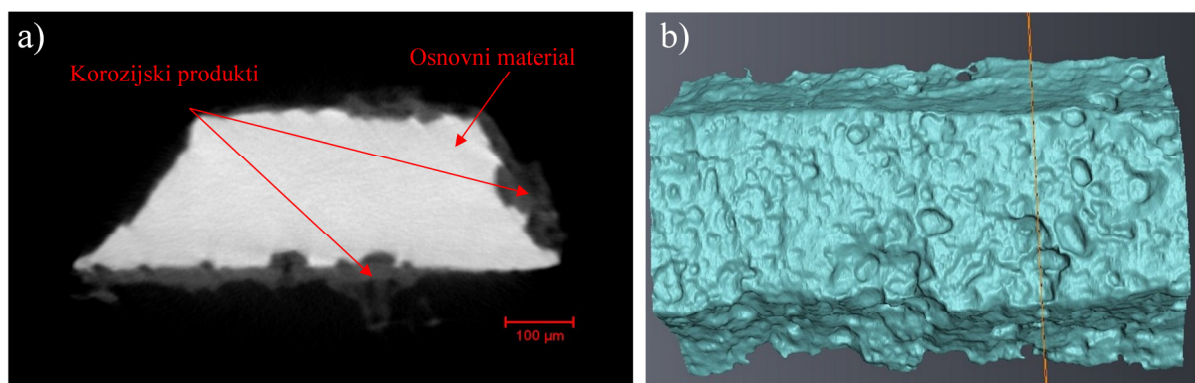
$\mu\text{m}$ . S tomografskega posnetka so vidne lokalne poškodbe senzorja. Za zanesljivo kvantitativno analizo stanja senzorja pa je ločljivost takega posnetka nezadostna, saj so korodirani vodniki v senzorju v prvotnem stanju debeli zgolj  $240 \mu\text{m}$ .



Slika 60: Vzdolžni prerez tomografskega posnetka ER senzorja št. 2 iz 1. serije

Figure 60: Longitudinal cross-section of the tomographic picture of the ER sensor number 2 from 1<sup>st</sup> series

Za bolj podrobno tomografsko analizo smo vzorec razdrli ter analizirali le vodnik dolžine 6 mm, medtem ko je v senzorju skupno okoli 80 cm izpostavljen dolžine vodnika. Tako smo lahko dosegli prostorsko ločljivost  $1 \mu\text{m}$ . Slika 61a prikazuje prerez vodnika, kjer se lepo vidijo korozijske poškodbe in korozijski produkti. Na 3D rekonstrukciji vodnika (Slika 61b) smo, zaradi prikaza korozijskih poškodb, korozijske produkte s filtrom računalniško odstranili. Na preiskanem delu vodnika smo izmerili 14 % primanjkljaja materiala. Če upoštevamo geometrijo vodnika ter posplošimo preiskan del na celoten senzor, to pomeni spremembo debeline senzorja  $10,6 \mu\text{m}$ . Če upoštevamo, da smo s tomografom analizirali le majhen delež dolžine celotnega vodnika, se rezultat ujema z meritvami na senzorju, ki kažejo spremembo debeline  $5,9 \mu\text{m}$  (glej poglavje 6.2.4).



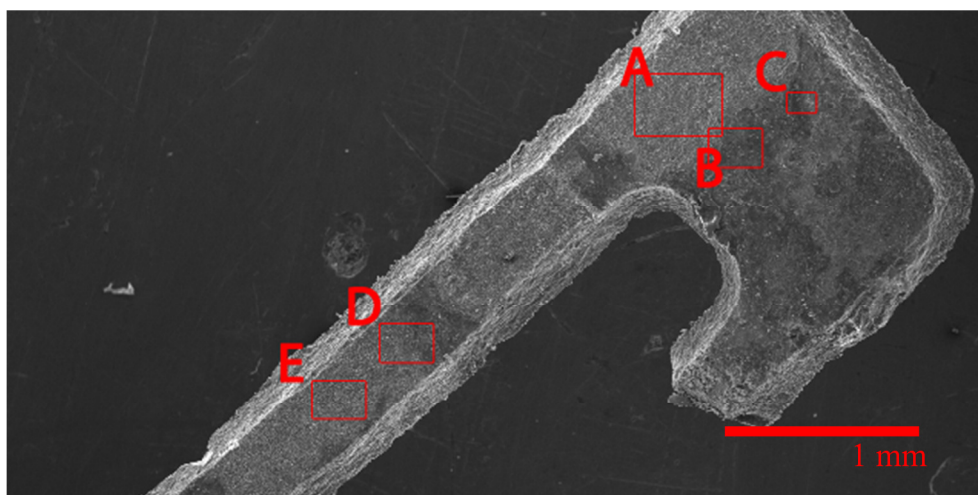
Slika 61: a) Prečni prerez tomografskega posnetka izpostavljenega dela vodnika iz ER senzorja št. 2 iz 1. serije, b) 3D rekonstrukcija poškodovanega vodnika

Figure 61: a) Cross-section of the tomographic image of the exposed part of the ER sensor's lead. Sensor is number 3 from 1<sup>st</sup> series. b) 3D reconstruction of the damaged conductor

#### 6.2.4.2 SEM analiza električnih uporovnih senzorjev

##### Korozijski produkti

Za namen preiskave korozivskih produktov smo porušili vzorec z ER senzorjem št. 3 iz 1. serije. Slika 62 predstavlja SEM posnetek dela vodnika iz ER senzorja, posnetega z majhno povečavo. Na sliki so označena bolj podrobno analizirana mesta.

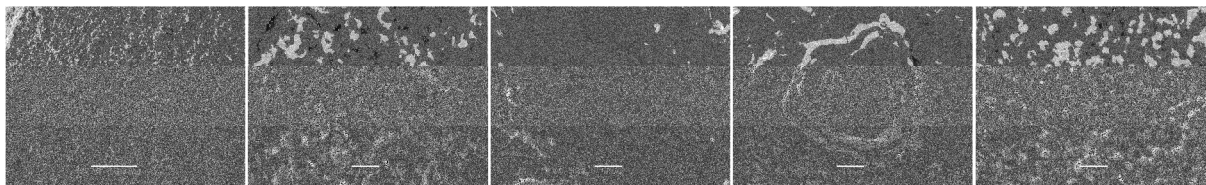


Slika 62: Del vodnika iz uporovnega senzorja št. 3 iz 1. serije, posnetega z elektronskim mikroskopom. Označbe A, B, C, D, E označujejo mesta posneta pod večjimi povečavami

Figure 62: Part of the lead from ER sensor number 3 from 1<sup>st</sup> series. The image is taken with electronic microscope. Areas A, B, C, D, and E are pictured with larger zoom

Slika 63 prikazuje SEM posnetke na različnih izbranih mestih vodnika. Našli smo različne značilne morfologije korozivskih produktov: kompaktna struktura z redkimi razpokami (Slika 63a,c), krogljčne strukture večjega (Slika 63b) in manjšega (Slika 63e) premera ter kompaktne obročaste strukture

(Slika 63d). Vsi najdeni korozijski produkti so železovi oksidi oziroma oksid-hidroksidi. Nekateri vsebujejo tudi sledi kloridov (Preglednica 18).



Slika 63: Korozijski produkti na mestih A, B, C, D, E

Figure 63: Corrosion products on places A, B, C, D, E

Preglednica 18: EDX analize izbranih mest (Slika 62) na vodniku iz ER senzorja

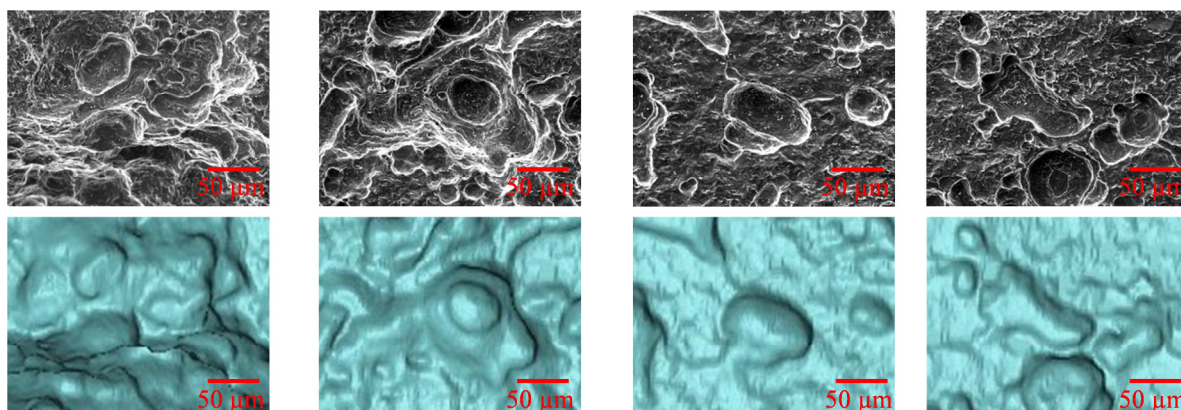
Table 18: EDX analysis (Figure 62) on conductor of ER sensor

Območje	Fe	O	Na	Cl	Al	Si	S
A	33,82	51,55	10,90	2,02	1,34	0,00	0,36
B	33,17	58,90	4,25	2,59	0,79	0,30	0,00
C	32,77	65,02	0,00	0,46	0,80	0,94	0,00
D	25,15	72,13	0,00	2,29	0,43	0,00	0,00
E	21,42	71,78	6,58	0,22	0,00	0,00	0,00

### Korozijske poškodbe

Vodnik iz senzorja št. 2 iz 1. serije smo po končani tomografski preiskavi očistili korozijskih produktov s 50 vol. % raztopino HCl s 3,5 g/l dodanim inhibitorjem urotropina. Po 5 minutni kopeli v tako pripravljene raztopine smo vodnik dobro očistili z etanolom in ga posušili. Na tak način smo ga pripravili za opazovanje korozijskih poškodb pod SEM mikroskopom. Morfologijo korozijskih poškodb smo lahko primerjali s posnetkom istega dela vodnika v tomografu. Tako smo potrdili točnost tomografskih posnetkov, na podlagi katerih smo delali izračun obsega korozijskih poškodb (poglavje 6.2.4.1). Taka primerjava SEM in CT posnetkov korozijskih poškodb je prikazana na sliki 64.





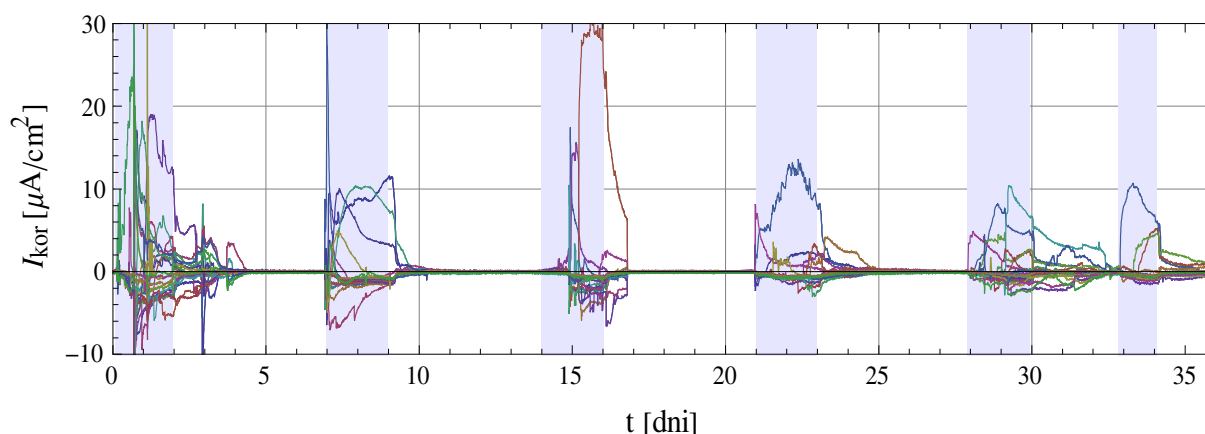
Slika 64: SEM (zgoraj) in tomografski (spodaj) posnetki korozijskih poškodb na očiščenem vodniku ER senzorja št. 2 iz 1. serije

Figure 64: SEM (upper row) and tomographic (lower row) images of corrosion damages on the cleaned ER sensor conductor. Sensor is number 2 from 1<sup>st</sup> series

SEM posnetki korozijskih poškodb razkrivajo predvsem luknjičaste tipe poškodb (pite), ki so značilne za lokalni tip korozije ob prisotnosti kloridov.

### 6.2.5 Meritve z elektrodno mrežo

Na senzorju z vgrajeno sklopljeno mrežo elektrod smo merili parcialne korozijske tokove med 25 elektrodami. Izmerjen pozitivni tok na elektrodi predstavlja anodno aktivnost na elektrodi. Negativni tok pa predstavlja katodno aktivnost na elektrodi. Na sliki 65 je prikazan tokovni odziv elektrodne mreže v času močenja z destilirano vodo (1.-6. cikel). Modra območja na grafu predstavljajo obdobja močenja.

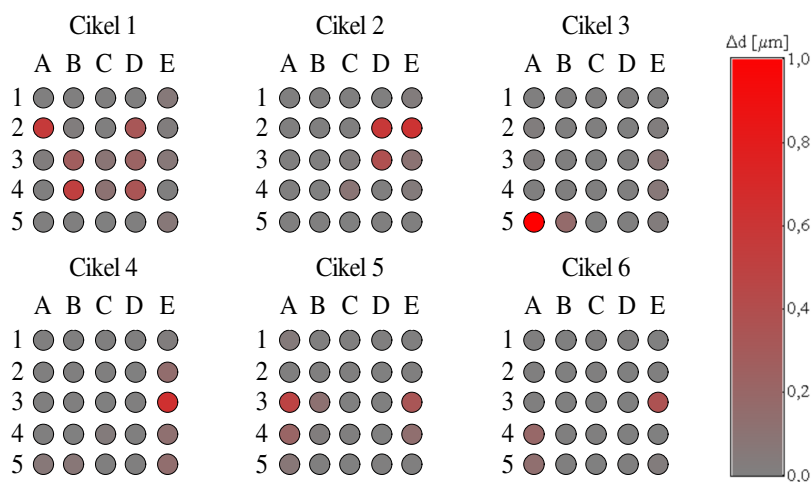


Slika 65: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodni mreži za obdobje močenja z destilirano vodo (1.-6. cikel)

Figure 65: Current response on the coupled electrode grid for a period of wetting with distilled water (1<sup>st</sup> – 6<sup>th</sup> cycle)

Iz slike 65 je razvidno, da so ob vsakem močenju močno povečani tako anodni kot katodni korozijski tokovi. Splošen odziv je v različnih ciklih precej podoben, vendar pa se posamezne elektrode od cikla

do cikla vedejo zelo različno. Tipične izmerjene vrednosti tokov najaktivnejših elektrod v mokrem obdobju so bile med 10 in 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , kar pomeni korozijske hitrosti med 110 in 340  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Tokovni odzivi so bili zelo dinamični, tako da so povprečne korozijske hitrosti posameznih elektrod veliko nižje. Nekaj elektrod v celotnem obdobju izpostavljenosti ni bilo aktivnih, kar še dodatno zniža povprečno korozijsko hitrost celotne izpostavljene površine, ki jo predstavlja vsota površin 25 elektrod.

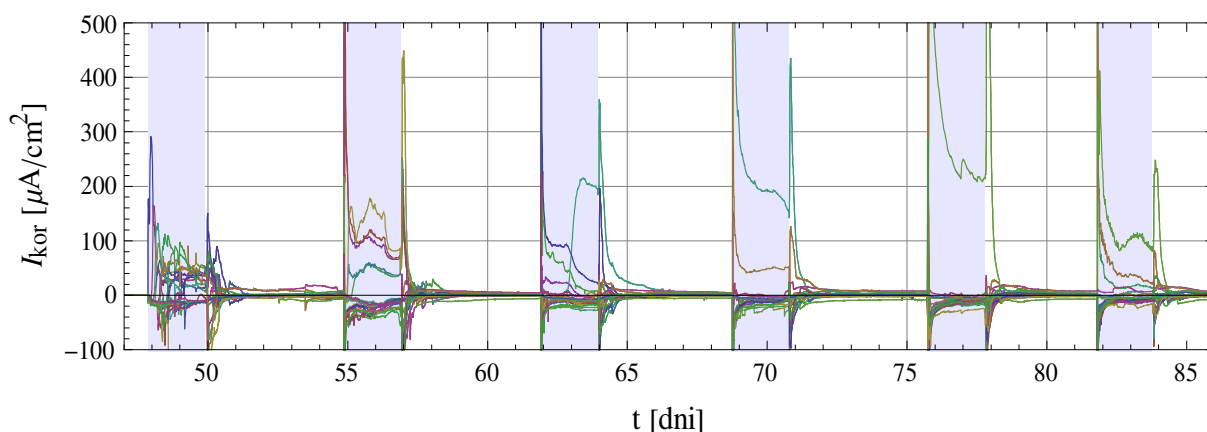


Slika 66: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih, kjer smo vzorec močili z destilirano vodo.

Figure 66: Loss of material in electrodes in each cycle of wetting with distilled water

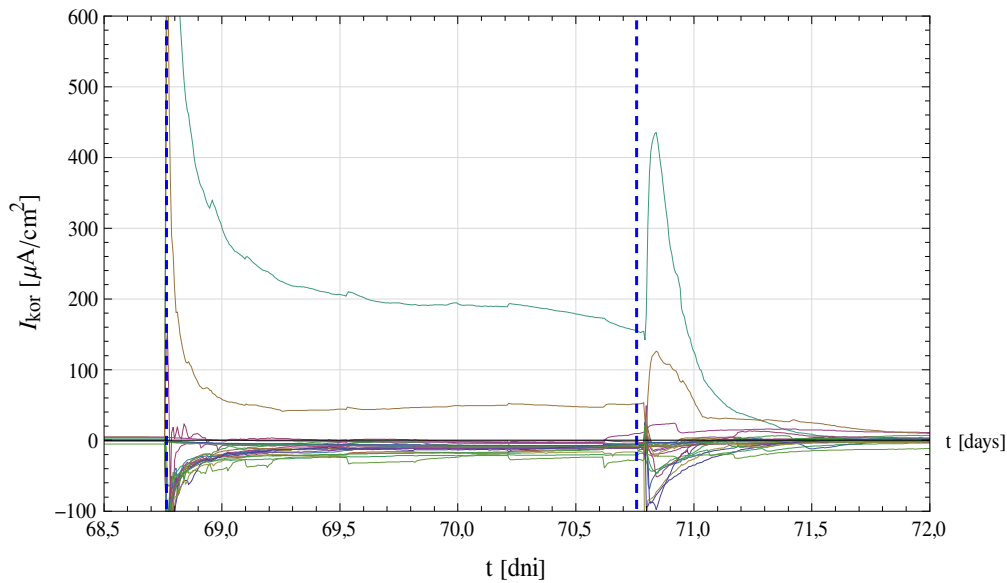
Slika 66 prikazuje izgubo debeline posameznih elektrod v posameznih ciklih močenja z destilirano vodo. Razvidno je, da so bile v različnih ciklih aktivne različne elektrode. Korelacija med aktivnimi elektrodami v nekem ciklu ter aktivnimi elektrodami v prejšnjem ciklu ne obstaja. Opaziti je zgolj eno elektrodo aktivno v več ciklih, in sicer elektrodo E3, ki je bila anodno aktivna v ciklih 4, 5 in 6. Na koncu cikla 6, ko smo tudi prenehali z močenjem z destilirano vodo, je bila najbolj poškodovana elektroda E3 s povprečno izgubo materiala 1,6  $\mu\text{m}$ . Povprečna korozijska hitrost v vseh 6. ciklih najbolj poškodovane elektrode, E3, je bila tako 14  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Povprečna korozijska hitrost celotne izpostavljene površina senzorja (25 elektrod) pa je na koncu cikla 6 znašala 3,2  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Omenjene poškodbe so bile bistveno premajhne, da bi jih lahko dovolj natančno preiskali z mikro-tomografom.

Po končanem 6. ciklu močenja z destilirano vodo smo vzorce začeli močiti s 3,5 % raztopino NaCl. Na sliki 67 je prikazan tokovni odziv elektrodne mreže v času močenja s 3,5 % raztopino NaCl (7.-12. cikel). Izmerjeni tokovi so za red velikosti višji kot v prvih 6 ciklih. Najvišje vrednosti ustaljenih anodnih tokov so bile okoli 200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , kar pomeni korozijske hitrosti okoli 2 mm/leto. V kratkih časovnih intervalih je bilo moč izmeriti tudi precej višje tokovne vrhove z vrednostmi tudi do 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .



Slika 67: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodni mreži za obdobje močenja 3,5 % raztopino NaCl (7.-12. cikel)  
Figure 67: Current response on coupled electrode grid for a period of wetting with 3.5% NaCl solution. (7<sup>th</sup> – 12<sup>th</sup> cycle)

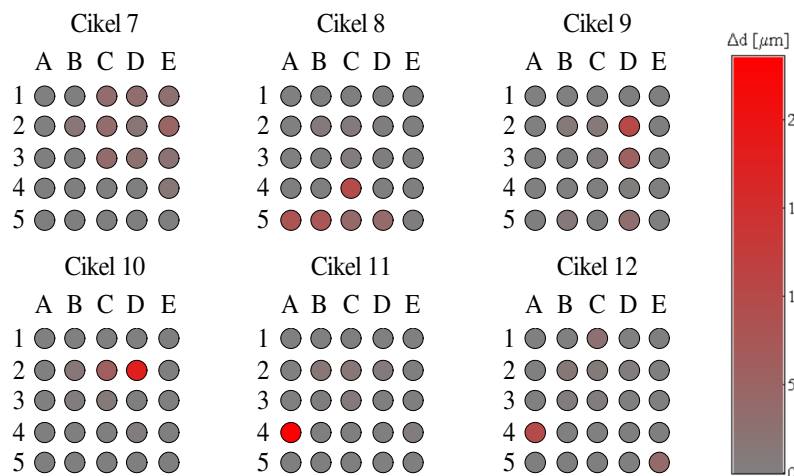
Največje tokovne odzive smo izmerili takoj po politju raztopine na vzorce, ob začetku obdobja močenja (Slika 68). Signal se je potem ustalil po preteku nekaj ur. Visoki tokovni odzivi so se pojavljali tudi po končanem obdobju močenja, ko smo s površine vzorca odstranili preostalo raztopino. Podobno kot v prvih 6 ciklih močenja z destilirano vodo, tudi pri ciklih močenja s kloridi nismo opazili elektrode, ki bi ostala anodno aktivna skozi več zaporednih ciklov močenja. Po drugi strani pa v večini ciklov prevladuje le majhno število (do 3) aktivnih anod skozi celoten čas posameznega cikla močenja, kar nakazuje na bolj lokalno naravo korozijskih procesov v primerjavi s cikli močenja z destilirano vodo. Tokovni odzivi v času sušenja izrazito padejo. Za razliko od močenja z destilirano vodo, ti ne zamrejo popolnoma in ostanejo na relativno visoki vrednosti. Korozijski tokovi na posameznih elektrodah v času sušenja imajo tako vrednosti med 5 in 15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ob prisotnosti kloridov se sposobnost sušenja vzorcev bistveno zmanjša in lokalne korozijske hitrosti ostajajo tudi v obdobju sušenja visoke, med 60 in 170  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .



Slika 68: Tokovni odziv cikla 10. Modri vertikalni črti označujeta začetek oziroma konec močenja z raztopino NaCl

Figure 68: Current response in cycle number 10. Blue lines represent the start and the end of the wetting cycle with NaCl solution

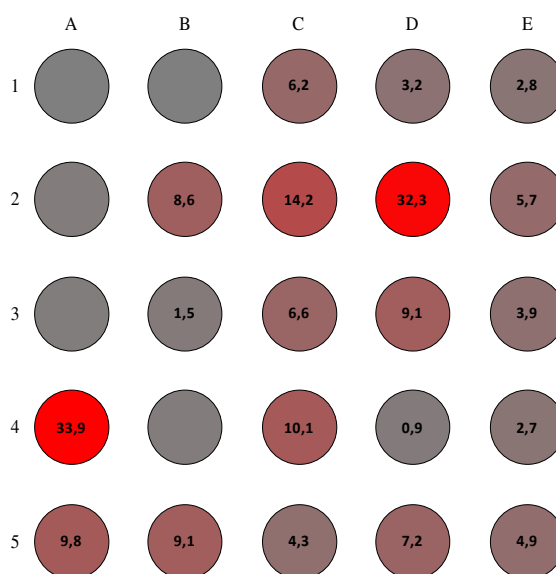
Slika 69 prikazuje izgubo debeline posameznih elektrod v posameznih ciklih močenja s 3,5 % raztopino NaCl. Kot smo že ugotovili, se aktivne elektrode ne ponavljajo znotraj več zaporednih ciklov. Edini izjemi sta elektrodi D2 in A4, ki sta aktivni v 9. in 10. ciklu, oziroma v 11. in 12. ciklu. Povprečna korozijska hitrost najbolj poškodovanih elektrod (D2 in A4) je bila v času močenja s kloridi okoli 290  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Korozijska hitrost celotne izpostavljene površine (25 elektrod) je v zadnjih 6 ciklih znašala 63  $\mu\text{m}/\text{leto}$ , kar je za faktor 20 več, kot v prvih 6 ciklih, ko smo vzorce močili z destilirano vodo.



Slika 69: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih, kjer smo vzorec močili s 3,5 % raztopino NaCl

Figure 69: The loss of material in electrodes in each cycle, where we wetted the sample with 3.5% NaCl solution

Slika 70 prikazuje izgube materiala posameznih elektrod po končani izpostavljenosti (12 ciklov). Vidimo, da je nekaj elektrod popolnoma nepoškodovanih, nekatere pa so utrpeli precejšnje korozijske poškodbe. Povprečne izgube materiala najbolj poškodovanih elektrod po koncu izpostavljenosti so znašale 32,3  $\mu\text{m}$  za elektrodo D2 ter 33,9  $\mu\text{m}$  za elektrodo A4. Obe omenjeni elektrodi sta največje poškodbe utrpeli v dveh zaporednih ciklih izpostave s kloridi. To je razvidno iz slike 69 in slike 67, kjer imata v ciklih 9 in 10 oziroma 10 in 11 elektrodi izrazito visoke anodne tokove (med 200 in 350  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).



Slika 70: Prikaz kumulativnih izgub materiala posameznih elektrod na koncu izpostavljenosti 1. serije (v  $\mu\text{m}$ )

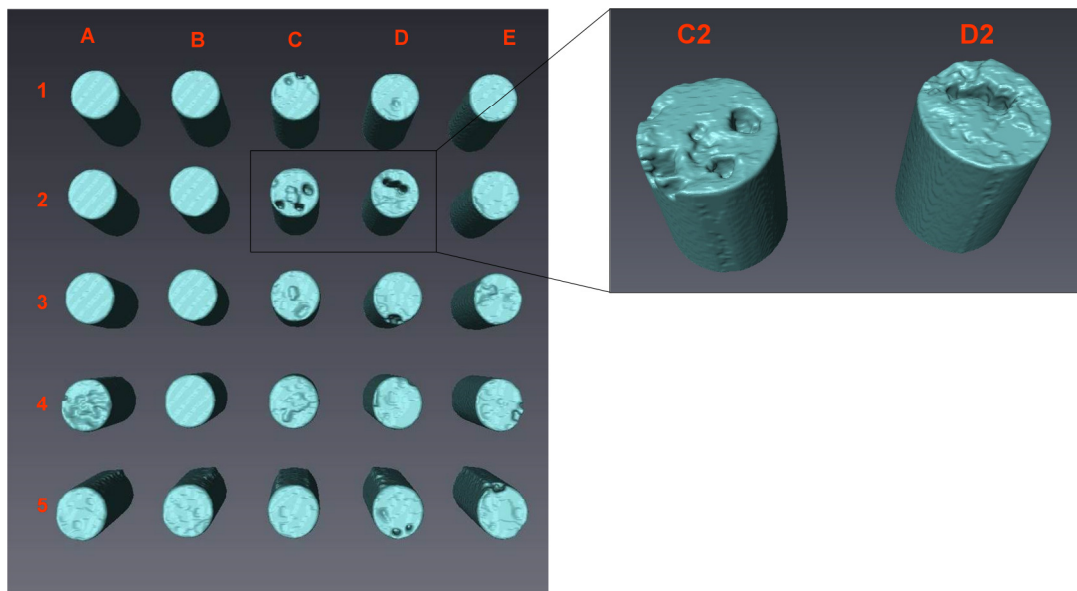
Figure 70: Cumulative loss of material in each electrode in the end of exposure of 1<sup>st</sup> series (in  $\mu\text{m}$ )

#### 6.2.5.1 CT preiskava elektrodne mreže

Vzorec z vgrajeno elektrodno mrežo smo posneli na dva načina. V prvem načinu smo vzorec posneli z manjšo povečavo in na tak način posneli celotno polje 25 vgrajenih elektrod. Dosegli smo prostorsko ločljivost 10  $\mu\text{m}$ . Dobljena slika je bila dovolj dobra za kvalitativno oceno tipa poškodbe in identifikacijo najbolj poškodovanih elektrod. Kasneje smo posneli še posamezne elektrode z večjimi povečavami in dosegli prostorsko ločljivost okoli 4  $\mu\text{m}$ . Tako smo s tomografsko preiskavo lahko natančno izmerili volumen korozijskih poškodb. Posamezno snemanje z visoko ločljivostjo je časovno zamudno, zato smo podrobno preiskali le nekaj izbranih elektrod. Izključili smo tiste, na katerih nismo zaznali večjih poškodb niti z merjenjem parcialnih korozijskih tokov, niti s CT snemanjem z nizko ločljivostjo.

Slika 71 prikazuje 3D rekonstrukcijo tomografskega posnetka elektrodne mreže. Na poškodovanih elektrodah lahko opazimo globoke korozijske poškodbe v obliki luknjic (pitov). Iz posnetkov z visoko ločljivostjo smo lahko identificirali posamezne luknjice in jih dimenzijsko ovrednotili. Najgloblja

luknjica, posneta na elektrodi D2, je v globino zrasla 400  $\mu\text{m}$ . Iz tokovnega odziva te elektrode (Slika 69) je razvidno, da je omenjeni pit rasel 14 dni, torej s povprečno hitrostjo 10 mm/leto.



Slika 71: Tomografski posnetek a) nizke ločljivosti in b) visoke ločljivosti izbranih elektrod na senzorju iz sklopljene elektrodne mreže iz 1. serije

Figure 71: Tomographic image of a) low resolution and b) high resolution of selected electrodes on sensor from coupled electrode grid from 1<sup>st</sup> series

Za vse elektrode, ki smo jih posneli z visoko ločljivostjo, smo z digitalno slikovno analizo izmerili primanjkljaj materiala oziroma obseg korozijskih poškodb. V preglednici 19 je predstavljena primerjava tako dobljenega volumna korozijskih poškodb z meritvami delnih korozijskih tokov. Rezultati meritev se znotraj napak ujemajo pri vseh elektrodah, kar pomeni, da smo z merjenjem tokov na elektrodni mreži dejansko merili ves korozijski tok in nismo imeli anodnih in katodnih mest hkrati na eni sami elektrodi.

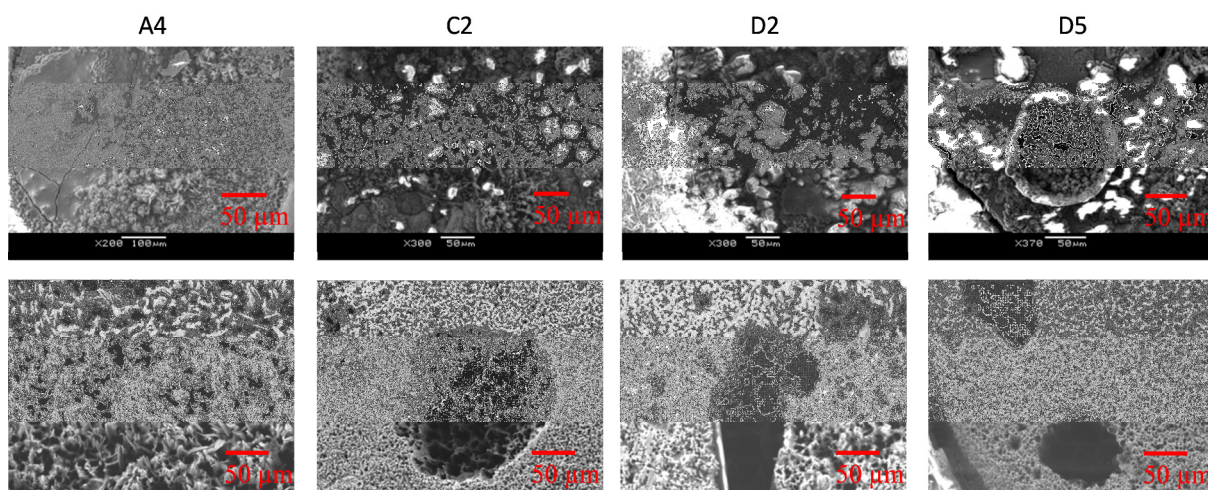
Preglednica 19: Volumen korozijskih poškodb [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] izmerjen s slikovno analizo tomografskih posnetkov in z merjenjem delnih korozijskih tokov na senzorju z elektrodno mrežo 1. serije

Table 19: Volume of corrosion damages [ $10^6 \mu\text{m}^3$ ] measured with analysis of tomographic images and measuring of partial corrosion currents on sensor with 1<sup>st</sup> series electrode array

elektroda	A4	A5	B5	C2	D1	D2	D3
Delni korozijski tok	17,0	4,9	4,6	7,1	1,6	16,2	4,6
Tomografski posnetek	18±5	4±2	3±1	9±2	1.1±0.6	17±1	6±1

### 6.2.5.2 SEM analiza elektrodne mreže

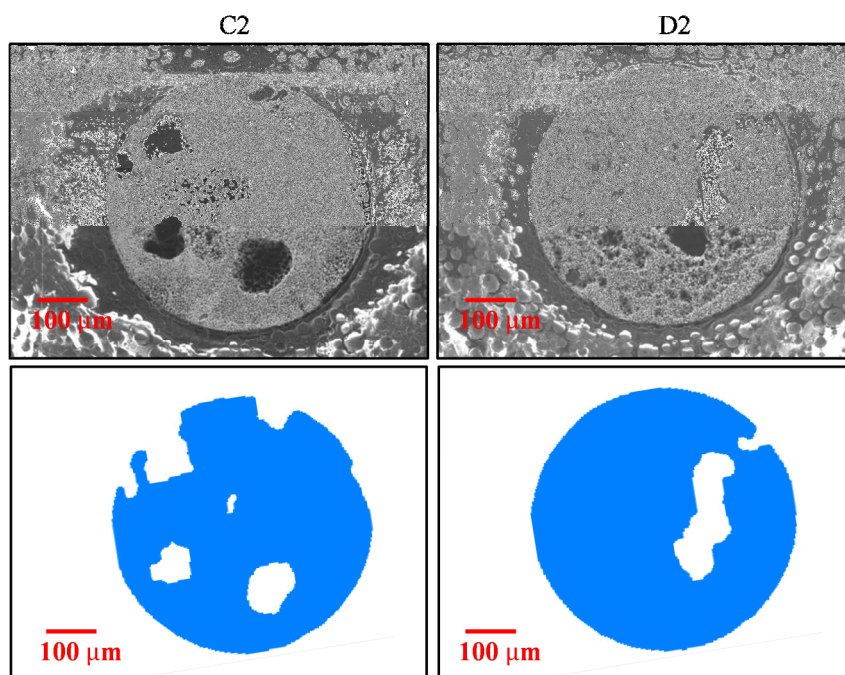
Po izpostavljenosti pospešeni koroziji in po tomografski analizi sensorja z vgrajeno elektrodno mrežo smo prekrivno plast malte skrbno odstranili in naredili SEM analizo korozijskih produktov in korozijskih poškodb (Slika 72) na vseh elektrodah.



Slika 72: SEM posnetki izbranih elektrod A4, C2, D2 in D5 iz 1. serije. Zgoraj so posneti korozijski produkti, spodaj pa korozijske poškodbe očiščenih elektrod

Figure 72: SEM images of the selected electrodes A4, C2, D2 and D5 from 1<sup>st</sup> series. In the upper row we can see corrosion products and in the lower row, we can see the corrosion damage of cleaned electrodes

Na večini elektrod smo pričakovano našli sledi izrazito lokalne korozije v obliki jamic. Velikosti opazovanih jamic so od 50 do nekaj 100 μm. Globine jamic pa s SEM preiskavo seveda ne moremo določiti. Na malo poškodovanih elektrodah smo našli le sledi generalne korozije (Slika 72, elektroda A4). SEM posnetke elektrod smo primerjali s 3D rekonstrukcijami tomografske analize (Slika 73). Dobro ujemanje posnetkov pomeni dober indikator za natančnost tomografske analize, s katero smo korozijske poškodbe kvantificirali (poglavje 6.2.5.1).



Slika 73: Primerjava SEM posnetka in tomografskega posnetka elektrod C2 in D2 iz 1. serije

Figure 73: The tomographic and SEM image comparison of C2 and D2 electrodes from 1<sup>st</sup> series

### 6.3 Izpostavljenost vzorcev pospešeni koroziji – 2. serija

Po obetavnih rezultatih iz prve serije meritev smo se odločili za izvedbo podobnih meritev. Cilj je bil pripraviti enake vzorce, tokrat z bolj kontrolirano globino karbonatizacije, kar nam v prvi seriji ni uspelo (5.1.2). Drugo serijo vzorcev smo že od samega začetka močili s 3,5 % raztopino NaCl. Izpostavljenost vzorcev pospešeni koroziji je trajala 21 zaporednih ciklov, med katerimi so tekle vse že opisane meritve. Del ciklov 18 in 19 s sklopljeno elektrodno mrežo zaradi tehničnih težav ni posnet, vendar manjkajoči rezultati ne predstavljajo pomembne ovire pri interpretaciji rezultatov meritev.

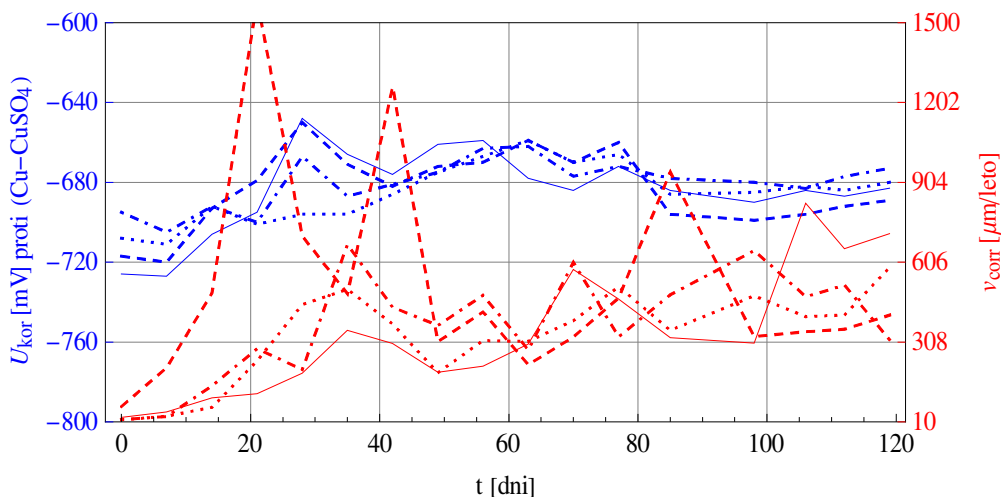
#### 6.3.1 Meritve z galvanostatskim pulzom

Podobno kot v 1. seriji smo z metodo galvanostatskega pulza vzporedno merili 4 vzorce malt z eno vgrajeno armaturno palico. Poleg tega pa smo meritve izvajali na dodatnem vzorcu z vgrajenima dvema armaturnima palicama na različnih globinah. Ena palica je imela 5 mm prekrivne plasti malte, druga pa 20 mm. Shema vzorca je predstavljena na sliki 26b. Ker je bila karbonatizirana samo zgornja plast vzorca, debela 10 mm, smo na tak način lahko opazovali razliko v korozijski aktivnosti med palico v karbonatizirani malti in med palico v malti z visoko pH vrednostjo. Meritve z galvanostatskim pulzom smo na vzorcih iz 2. serije izvajali do vključno cikla 17, kasneje pa ne več zaradi tehnične okvare instrumenta.

Slika 74 z modro krivuljo prikazuje korozijske potenciale, z rdečo pa korozijske hitrosti izmerjene na armaturnih palicah na 4 vzorcih. Podobno kot pri vzorcih iz 1. serije, tudi tokrat nismo opazili trenda v pomiku korozijskega potenciala. Z izjemo vzorca 3, ki pri korozijskih hitrostih kaže velike



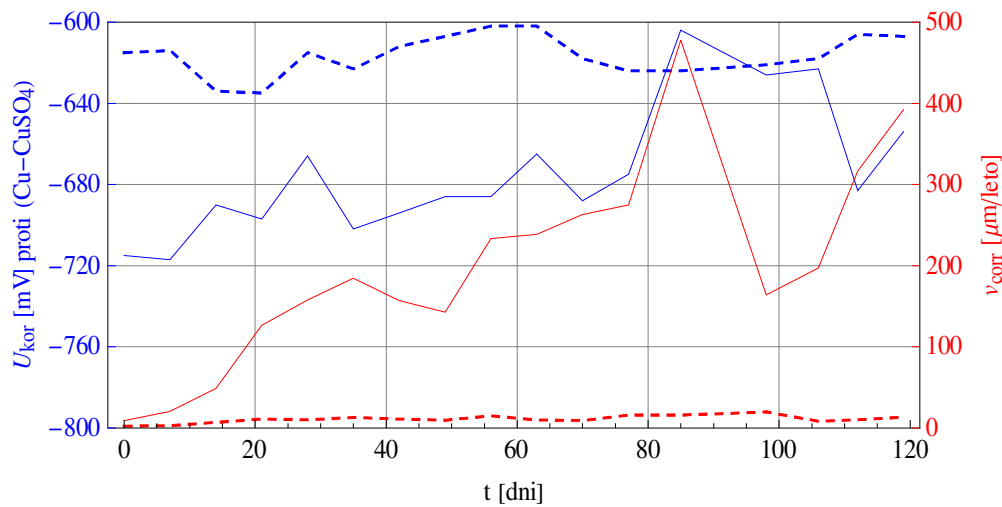
nestabilnosti z visokimi vrhovi, lahko pri vseh ostalih vzorcih opazimo zmeren pozitiven trend pri korozivskih hitrostih. Povprečna korozivska hitrost, izmerjena z metodo galvanostatskega pulza, je sicer znašala 390  $\mu\text{m}/\text{leto}$ , kar je nekoliko manj, vendar primerljivo z meritvami v 1. seriji z isto metodo.



Slika 74: Korozivski potenciali in korozivske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza

Figure 74: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method

Slika 75 predstavlja korozivske potencialne in hitrosti izmerjene na dveh armaturnih palicah, ki smo ju vgradili v isti vzorec na različnih globinah. Z neprekinjeno črto so predstavljene vrednosti za palico s 5 mm prekrivne plasti, s prekinjeno črto pa vrednosti za palico z 20 mm prekrivne plasti. Korozivski potenciali zgornje palice so v povprečju za 60 mV nižje kot potenciali spodnje palice. Še bolj očitna je razlika v izmerjeni korozivski hitrosti. Za palico s tanjšo prekrivno plastjo (zgornja palica) je povprečna korozivska hitrost znašala 200  $\mu\text{m}/\text{leto}$ , za palico z debelejšo prekrivno plastjo v nekarbonatizirani malti pa 11  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .

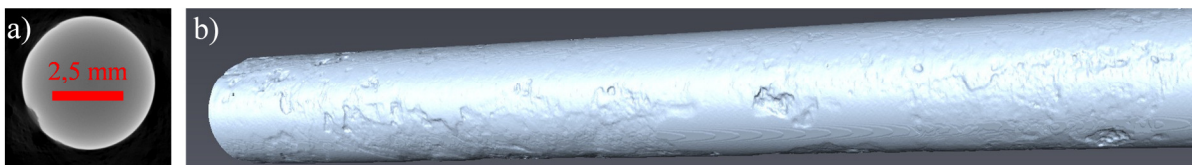


Slika 75: Korozijski potenciali in korozijske hitrosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza na armaturnih palicah z različno prekrivno plastjo

Figure 75: Corrosion potentials and corrosion rates measured with galvanostatic pulse method on rebar rods with different cover layers

### 6.3.1.1 CT preiskava vzorcev

Med vzorci z eno armaturno palico, na katerih smo izvajali meritve z metodo galvanostatskega pulza, smo si za tomografsko analizo izbrali en vzorec. Dosegli smo prostorsko ločljivost 12 μm. Odkrili smo lokalne poškodbe do globine okoli 200 μm (Slika 76). Izračunana povprečna izguba debeline palice po celotnem obdobju izpostavljenosti je znašala 11 μm, povprečna korozijska hitrost pa 28 μm/leto.



Slika 76: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajeno eno armaturno palico. b) 3D rekonstrukcija z vidnimi korozijskimi poškodbami vgrajene palice

Figure 76: a) Cross-section of the specimen with one built-in rod. b) 3D reconstruction with visible corrosion damage of the built-in rod

V drugi seriji smo z metodo galvanostatskega pulza merili tudi vzorec z dvema vgrajenima armaturnima palicama z različnima debelinama prekrivnih plasti. Ker so rezultati pričakovano kazali na veliko razliko v korozijskih hitrostih zgornje in spodnje palice, smo si ta vzorec izbrali za podrobnejšo tomografsko analizo. Na sliki 77 so dobro vidne poškodbe zgornje armaturne palice, medtem ko jih na spodnji ni moč videti. Podrobnejša analiza rezultatov je pokazala, da se je v povprečju premer na spodnji palici stanjšal za manj kot 1 μm, kar pomeni korozijsko hitrost manjšo od 2,4 μm/leto. Zgornja palica je v povprečju izgubila 15 μm, oziroma njena povprečna korozijska hitrost

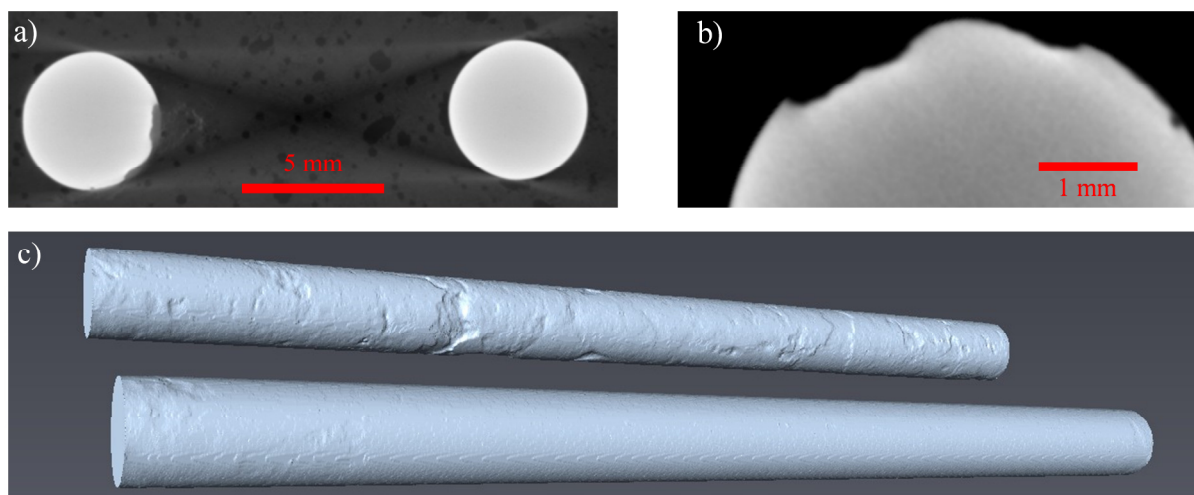
je znašala 35  $\mu\text{m}/\text{leto}$  (Preglednica 20). Korozijske poškodbe zgornje palice tako sovpadajo s poškodbami palice v vzorcu, kjer je bila vgrajena le ena palica, saj sta bili v obeh primerih palici izpostavljeni istim pogojem.

Preglednica 20: Povprečni primanjkljaj premera in povprečne korozijske poškodbe armature, dobljene s tomografsko analizo

Table 20: Average loss of material in diameter and average corrosion damages of rebar based on tomographic analysis

	Poškodba $\Delta d$ [ $\mu\text{m}$ ]	Kor. hitrost $v_{\text{kor}}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]
Zgornja palica	15	35
Spodnja palica	$\leq 1$	$\leq 2,4$

Kot smo že ugotavljali pri vzorcih iz 1. serije, merjenih z metodo galvanostatskega pulza, so tudi v tem primeru dejanske poškodbe (pridobljene s CT analizo) za velikostni red manjše kot tiste dobljene z metodo GP. Ugotovimo pa lahko, da je razmerje med korozijskima hitrostima palice v karbonatizirani malti (zgornja) in palice v nekarbonatizirani malti (spodnja) za oba načina meritve enaka.



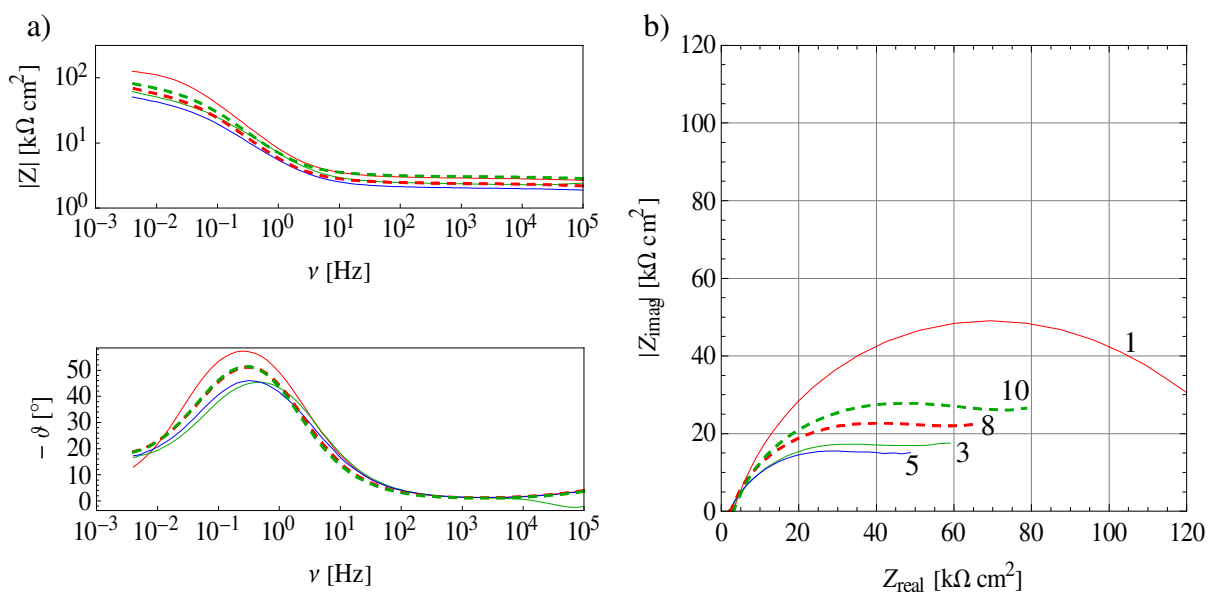
Slika 77: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama (na levi strani je zgornja palica). b) Detajl prečnega prereza armature z lokalno korozijsko poškodbo. c) 3D rekonstrukcija z dobro vidnimi korozijskimi poškodbami zgornje vgrajene palice.

Figure 77: a) Cross-section of the specimen with two built-in rods (on the left side is the upper rod). b) The cross-section of the rod with the local corrosion damage detail. c) 3D reconstruction with clearly visible corrosion damage of the upper built-in rod.

### 6.3.2 Elektrokemijska impedančna spektroskopija

Tudi v drugi seriji izpostavljenosti pospešeni koroziji, kjer so bili vzorci izpostavljeni 21 ciklov močenja in sušenja, smo korozijsko stanje jekla v malti spremljali z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo. Glavna razlika v primerjavi s prvo serijo izpostavljenosti je bila v tem, da smo vzorce že takoj začeli močiti s kloridno raztopino. Na ta način je prišlo do kontaminacije s kloridi že na začetku izpostavljenosti, med dolgotrajno izpostavljenostjo pa smo spremljali potek korozijskih procesov.

Rezultati impedančnih meritev jekla v malti pri različnih časih izpostavljenosti ter pri potencialu odprtega kroga (brez narinjene zunanje napetosti) so prikazani v obliki Bodejevih in Nyquistovih diagramov na slikah 78 in 79. Prikazani impedančni odzivi so bili izmerjeni na drugi dan močenja z raztopino v ciklih 1 do 21. Ker se iz Nyquistovih spektrov ne vidi frekvenčna odvisnost, so rezultati prikazani tudi v obliki Bodejevih diagramov na slikah 78a in 79a.



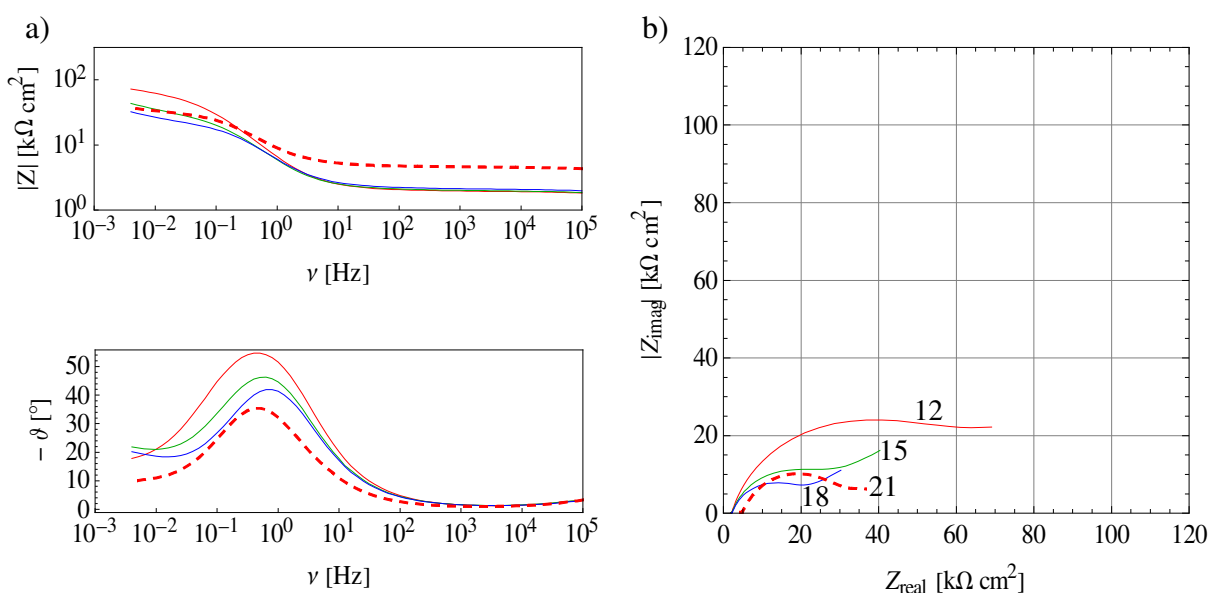
Slika 78: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki a) Bodejevih in b) Nyquistovih diagramov med 1, 3, 5, 8 in 10. tednom izpostavljenosti, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z 3,5 % NaCl

Figure 78: Impedance response of the steel in concrete represented with a) Bode's and b) Nyquist's diagrams between the first, third, fifth, eighth and tenth week of exposure. The responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution

Impedančni odziv jekla v omočenem betonu je pri tem načinu izpostavljenosti drugačen kot v 1. seriji, ki se je začela z močenjem z destilirano vodo. Impedančni odziv je sestavljen iz enega kapacitivnega polkroga z visokofrekvenčnim presekom na abscisni osi. Visokofrekvenčni odziv je pri tej izpostavljenosti drugačen, saj zaradi prisotnosti kloridnih ionov malta postane prevodna, zato je ta presek pomaknjen blizu izhodišča na abscisni osi. Vrednosti se gibljejo med 122 in 290  $\Omega \text{ cm}^2$  in so

neposredno povezane z ohmsko upornostjo betona (IR padec). Te vrednosti so bile v primeru močenja z destilirano vodo zelo visoke, od 2 do 6  $k\Omega\text{ cm}^2$  (poglavje 6.2.3.1).

Rezultati meritev za vzorce iz 2. serije med 11. in 21. tednom izpostavljenosti so prikazani na sliki 79. Pri daljših časih izpostavljenosti se tipičen impedančni odziv spremeni. Pri manjših frekvencah opazimo nizkofrekvenčno premico, ki kaže na procese difuzije v plasti ob elektrodi. Tak odziv opazimo po 12. tednu izpostavljenosti. Impedančni odziv je sestavljen iz visokofrekvenčnega polkroga s presekom na abscisni osi in nizkofrekvenčne premice.



Slika 79: Impedančni odzivi jekla v betonu v obliki a) Bodejevih in b) Nyquistovih diagramov na 12., 15., 18. in 21. teden izpostave, odzivi izmerjeni na 2. dan močenja z 3,5 % raztopino NaCl

Figure 79: Impedance response of the steel in concrete represented with a) Bode`s and b) Nyquist`s diagrams on the 12<sup>th</sup>, 15<sup>th</sup>, 18<sup>th</sup> and 21<sup>st</sup> week of exposure. The responses are measured on the second day of wetting with 3.5% NaCl solution

Impedančne odzive smo tudi v tem primeru prilagajali z uporabo kompleksne nelinearne metode najmanjših kvadratov in uporabo nadomestnega vezja, prikazanega na sliki 50 (poglavje 6.2.3.1). V primeru impedančnih odzivov meritev, izmerjenih po 12. tednu izpostavljenosti, smo meritve prilagajali v frekvenčnem območju, ki predstavlja lastnosti oksidne/pasivne plasti (od 10 kHz do 25 mHz). Nizkofrekvenčni del, ki opisuje difuzijske procese v betonu ob prisotnosti kloridov in korozijskih produktov, pri tem prilagajanju nismo zaobjeli. Tako smo korozijsko hitrost ocenjevali iz polarizacijskih upornosti, pridobljenih po opisanem postopku.

Vrednosti parametra  $n$  pri analizi impedančnih spektrov predstavljenih na slikah 78 in 79 za vse cikle močenja in sušenja se gibljejo med 0,69 in 0,76. Srednja vrednost kapacitivnosti je okoli  $0,7\text{ mF cm}^2$  in se s časom ne spreminja bistveno, kar pomeni, da ostajajo lastnosti korozijske/oksidne plasti

nespremenjene. Iz preglednice 21 pa je razvidno, da se s cikli nižajo vrednosti polarizacijske upornosti, izračunane iz vrednosti  $R_{ox}$  (nadomestna shema na sliki 50).

Vidimo lahko, da je polarizacijska upornost  $R_p$  največja ob prvem merjenju in se postopoma zmanjšuje. V prvih dveh tednih izpostavljenosti ima približno vrednost  $78 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  in se potem postopoma niža do okoli  $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . To kaže na dejstvo, da je korozijska aktivnost, ocenjena iz elektrokemijske impedančne spektroskopije, majhna, z vrednostjo hitrosti korozije okoli  $10 \mu\text{m/leto}$ .

Preglednica 21: Rezultati prilagajanja impedančnih odzivov z uporabo nadomestnega vezja, predstavljenega na sliki 50: polarizacijske upornosti, korozijski tokovi in hitrosti korozije

Table 21: Adjustment results of impedance responses with use of complementary circuit, represented in figure 50: Polarization resistivities, corrosion currents and corrosion rates

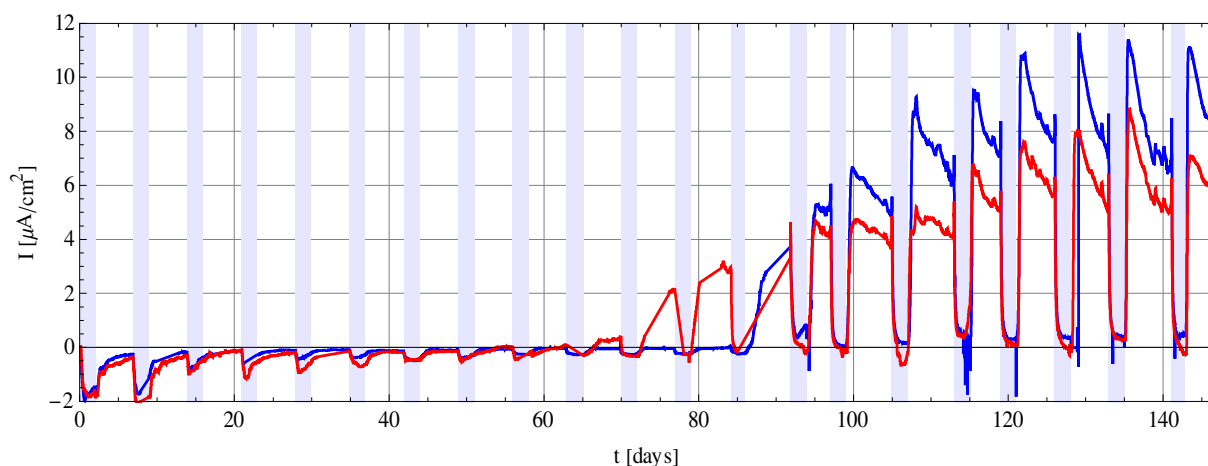
	$R_p$ [k $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$j_{kor}$ [ $\mu\text{A/cm}^2$ ]	$v_{kor}$ [ $\mu\text{m/leto}$ ]
Cikel 1	137	0,19	2,21
Cikel 2	78	0,33	3,86
Cikel 3	62	0,42	4,88
Cikel 4	69	0,37	4,37
Cikel 5	54	0,48	5,60
Cikel 6	60	0,43	5,0
Cikel 7	57	0,46	5,35
Cikel 8	73	0,36	4,16
Cikel 9	82	0,32	3,69
Cikel 10	87	0,30	3,49
Cikel 11		--	--

	$R_p$ [k $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$j_{kor}$ [ $\mu\text{A/cm}^2$ ]	$v_{kor}$ [ $\mu\text{m/leto}$ ]
Cikel 12	75	0,35	4,04
Cikel 13	70	0,37	4,32
Cikel 14	46	0,57	6,63
Cikel 15	43	0,61	7,07
Cikel 16	40	0,66	7,65
Cikel 17	33	0,78	9,03
Cikel 18	30	0,87	10,1
Cikel 19	30	0,87	10,1
Cikel 20	29	0,88	10,3
Cikel 21	33	0,80	9,29

### 6.3.3 Meritve sklopljenega toka

Meritve sklopljenega toka smo tudi v drugi seriji izvedli na dveh vzorcih. Slika 80 prikazuje meritve toka preko  $100 \Omega$  upora. Negativne vrednosti na grafu predstavljajo anodno obnašanje zgornje palice, pozitivne vrednosti pa anodno obnašanje spodnje palice. Do vključno 12. cikla se zgornja armatura obnaša kot anoda. Izmerjeni korozijski tokovi sicer ves čas ostajajo relativno nizki. Vzrok temu je najverjetneje v obstoju anodnih in katodnih mest na isti elektrodi, kar pomeni, da v resnici merimo le majhen delež celotnega korozijskega toka. Po 12. ciklu vse bolj do izraza prihaja anodna aktivnost

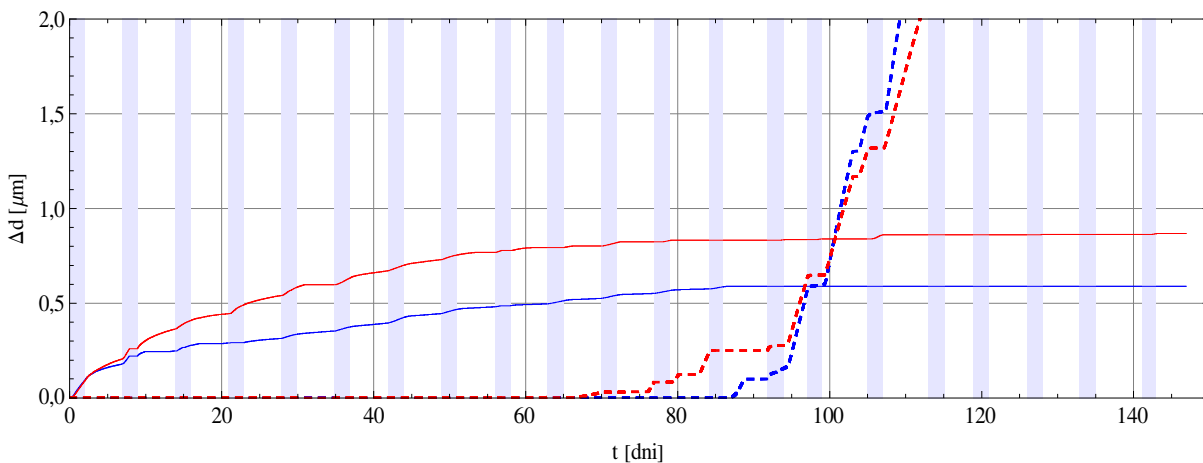
spodnje palice z debelejšo prekrivno plastjo. Tokovi so visoki izključno v obdobju sušenja vzorcev. Malta okoli zgornje palice se posuši zelo hitro po odstranitvi raztopine s površine, medtem ko ostaja okolica spodnje palice vlažna in se suši bistveno počasneje. Zato pride do anodne aktivnosti spodnje palice prav v obdobju sušenja. Tok sicer s časom pada, vendar pa se vzorec ne posuši v petih dneh sušenja. Ker je spodnja palica v malti, ki ni karbonatizirana, pride do iniciacije bistveno kasneje kot pri zgornji palici, zato opisan pojav pride do izraza šele po 13. ciklu.



Slika 80: Meritve sklopljenega toka na dveh vzorcih. Modri intervali označujejo obdobja močenja

Figure 80: Measurements of the coupled current on 2 specimens. The blue intervals represent the periods of wetting

Slika 81 prikazuje kumulativne izgube materiala na palicah, izračunane iz izmerjenih korozijskih tokov. Kot že zapisano, so izgube podcenjene predvsem v primeru zgornjih palic, kjer smo v celotnem obdobju 147 dni izpostavljenosti izmerili pod  $1\ \mu\text{m}$  izgube debeline materiala. Čas iniciacije korozije na spodnjih palicah je okoli  $t=85$  dni za vzorec 1, oziroma okoli  $t=65$  dni za vzorec 2. Po koncu izpostavljenosti smo na spodnjih palicah obeh vzorcev izmerili povprečno izgubo materiala  $\Delta d_1=9,1\ \mu\text{m}$  oziroma  $\Delta d_2=6,8\ \mu\text{m}$ .

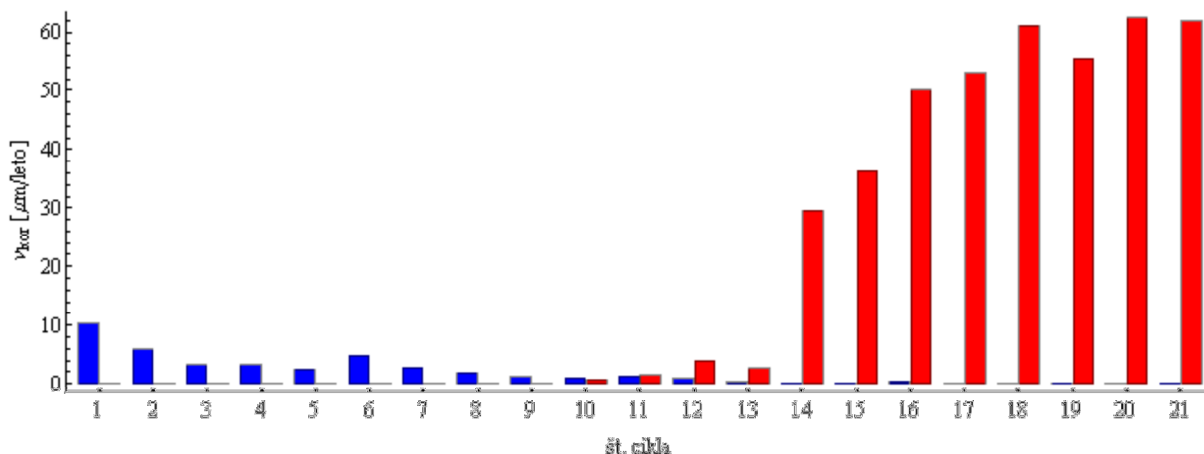


Slika 81: Izguba materiala izračunana iz meritev sklopljenega toka na dveh vzorcih (polna in prekinena črta). Modra črta se nanaša na zgornjo armaturno palico, rdeča pa na spodnjo palico

Figure 81: Loss of material based on the measurement of the coupled current on the two samples (full and dashed line). Blue line represents the upper rod and red line represents the lower rod.

Slika 82 prikazuje povprečne korozijske hitrosti obeh vzorcev v posameznih ciklih, izračunane iz sklopljenih tokov. Modri stolpci predstavljajo korozijske hitrosti zgornje palice, rdeči pa korozijske hitrosti spodnje palice. Očitna je iniciacija korozije na spodnji palici po 12. ciklu. Izmerjena korozijska hitrost na zgornjih palicah je s časom vedno manjša, kar kaže na bolj generalno korozijo, kjer so anodna in katodna mesta na isti palici. Medtem na spodnji palici, ki je v nekarbonatizirani malti, torej v okolju z višjim pH, korozijske hitrosti po 12. ciklu izrazito narastejo in ostajajo zelo visoko. To kaže na izrazito lokalno korozijo v okolju z višjim pH ob prisotnosti kloridov. Podoben pojav so opazili tudi drugi avtorji [94], kateri so opazovali stopnjo lokaliziranosti korozije ob prisotnosti kloridov pri različnih pH vrednostih v vodni raztopini. Pri visokem pH okolju jeklo dobi pasivni film, ki pa ga prisotnost kloridov lokalno poškoduje. Posledica je lokalna korozija. Jeklo v karbonatiziranem betonu pri nizki vrednosti pH izgubi zaščitni pasivni film in je izpostavljeno bolj generalni koroziji.





Slika 82: Povprečne korozijske hitrosti izračunane iz merjenj sklopljenih tokov zgornje (modri stolpci) in spodnje armaturne palice (rdeči stolpci). Prikazani rezultati so povprečne vrednosti obeh vzorcev

Figure 82: Average corrosion rates based on measurements of the coupled currents of the upper (blue bars) and lower rod (red bars). The results are averages of both samples.

V preglednici 22 so prikazane povprečne korozijske hitrosti v celotnem obdobju izpostavljenosti. Očitno so korozijske hitrosti močno podcenjene predvsem v primeru zgornjih palic.

Preglednica 22: Povprečne korozijske hitrosti sklopljenih tokov v 2. seriji

Table 22: Average corrosion rates of coupled currents in 2<sup>nd</sup> series

	Vzorec 1		Vzorec 2	
	Zgornja palica	Spodnja palica	Zgornja palica	Spodnja palica
$v_{kor}$ [µm/leto]	1,5	22,6	2,2	17,0

### 6.3.3.1 CT preiskava vzorcev

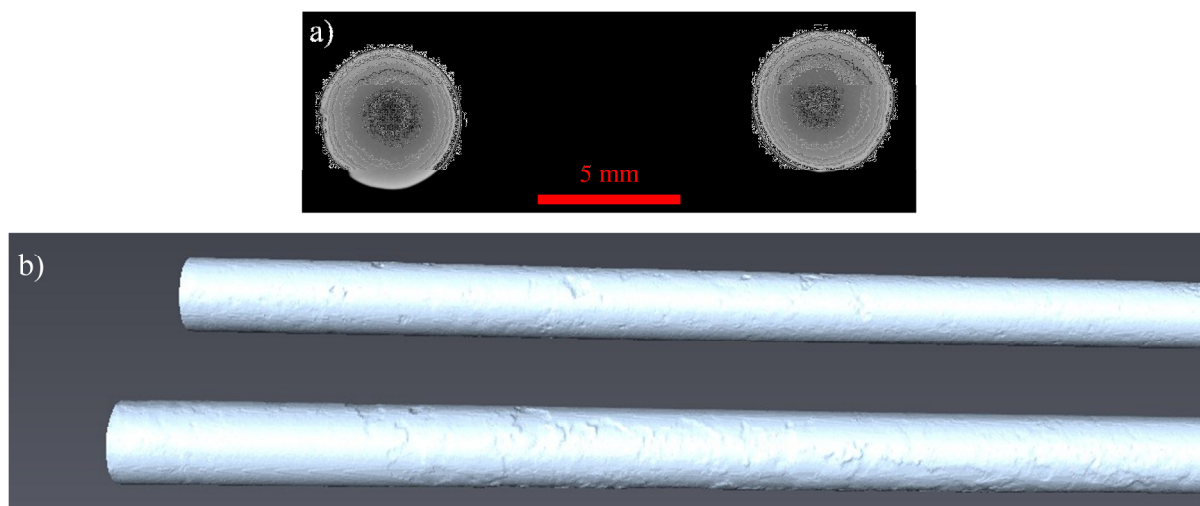
Za tomografsko analizo smo si izmed dveh vzorcev, na katerih smo merili korozijski tok med vgrajenima sklopljenima palicama, iz 2. serije izbrali vzorec št. 1. Kot pri vseh ostalih vzorcih z vgrajenima dvema armaturnima palicama smo dosegli prostorsko ločljivost okoli 25 µm na prostorski element (*voxel*). Na tomografskih posnetkih je vidno (Slika 83) da imata obe palici približno enako obsežne korozijske poškodbe. Iz tomografskih posnetkov smo izračunali primanjkljaj jekla in ugotovili, da je zgornja palica povprečno izgubila 12 µm debeline, spodnja pa 14 µm. Pripadajoče povprečne korozijske hitrosti v obdobju izpostavljenosti so tako 30 za zgornjo, oziroma 34 µm/leto za spodnjo palico (Preglednica 23).

Preglednica 23: Povprečni primanjkljaj premera in povprečne korozijske poškodbe armature, dobljene s tomografsko analizo

Table 23: Average loss of material in diameter and average corrosion damages on rebar based on tomographic analysis

	Poškodba $\Delta d$ [ $\mu\text{m}$ ]	Kor. hitrost $v_{\text{kor}}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]
Zgornja palica	12,1	30
Spodnja palica	13,6	34

Tako smo potrdili, da pri meritvah sklopljenega toka večinski del toka nismo merili, ker so bila anodna in katodna mesta na isti palici. To velja zlasti pri korozijskih procesih na zgornji armaturi palici, ki je bila v okolju z manjšo vrednostjo pH, za kar je bolj značilna generalna korozija, kjer se prepletajo anodna in katodna mesta na majhni površini.

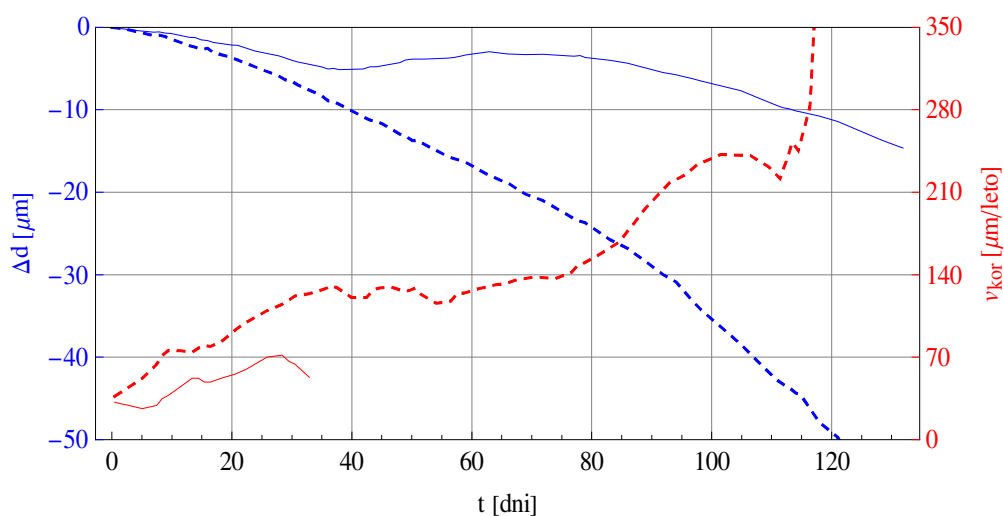


Slika 83: a) Prečni prerez armature vzorca z vgrajenima dvema armaturnima palicama (na levi strani je zgornja palica). b) 3D rekonstrukcija vgrajenih palic z vidnimi korozijskimi poškodbami (zgoraj je prikazana zgornja palica)

Figure 83: The cross-section of the rebar's sample with two built-in rebar rods (on the left side is the upper rod). b) 3D reconstruction of built-in rods with visible corrosion damages (on top is the upper rod)

### 6.3.4 Meritve z ER senzorji

Na enak način kot meritve na električnih uporovnih senzorjih iz 1. serije (poglavje 6.2.4), smo obdelali tudi rezultate ER senzorjev 2. serije. V 2. seriji smo meritve na ER senzorjih izvajali na dveh enako pripravljenih vzorcih.

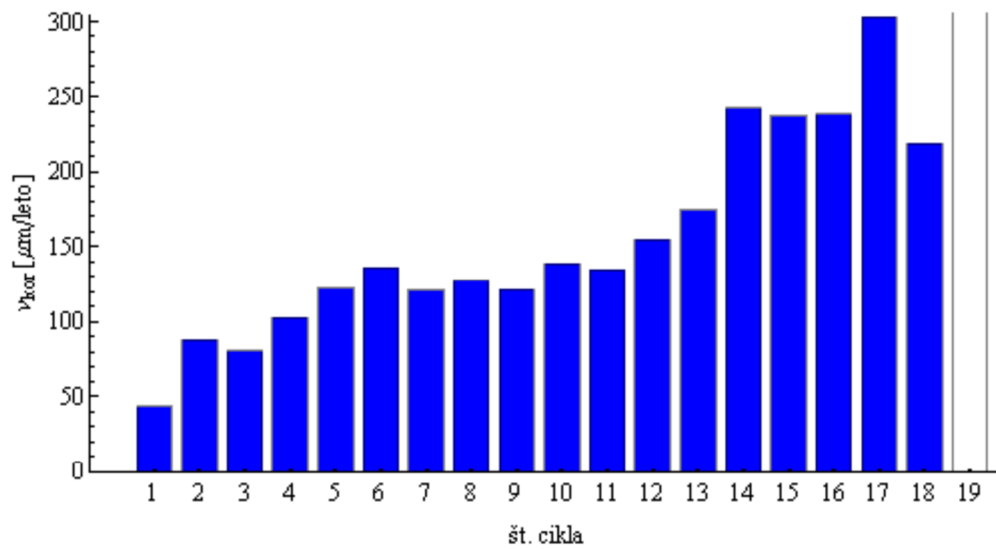


Slika 84: Sprememba debelina (modra) in izračunane korozivske hitrosti (rdeča) za vzorca z vgrajenimi ER senzorji 2. serije

Figure 84: Change of thickness (blue) and calculated corrosion rates (red) for the samples with built-in ER sensors from 2<sup>nd</sup> series

Na sliki 84 so z modrimi krivuljami prikazane izmerjene spremembe debeline jekla na senzorjih iz 2. serije, z rdečimi krivuljami pa izračunane korozivske hitrosti. Po 40. dnevu meritev je vzorec 1 začel kazati znake korozivske aktivnosti zaščitnega dela senzorja. To se kaže v navidezni povečani debelini senzorja oziroma negativni korozivski hitrosti. Do tega pride pri majhnem deležu senzorjev, pri katerih je prišlo do napake v zaščitni plasti iz epoksi premaza. Tak senzor in njegovi nadaljnji rezultati postanejo neuporabni. Na sliki 84 je zato za senzor 1 korozivska hitrost predstavljena le do 33. dneva izpostavljenosti.

Podobno kot pri rezultatih ER senzorjev iz 1. serije, tudi tokrat opazimo trend naraščanja korozivske hitrosti. V 1. ciklu izpostavljenosti smo tako izmerili korozivsko hitrost okoli 50 μm/leto. Do konca izpostavljenosti ta naraste na preko 300 μm/leto. Po 120 dneh izpostavljenosti smo na senzorju beležili stanjšanje jekla za 50 μm, kar pomeni povprečno korozivsko hitrost okoli 145 μm/leto. Na sliki 85 so predstavljene povprečne korozivske hitrosti za posamezne cikle do cikla št. 18. V ciklu 19 pride do lokalne prekorožiranosti na izpostavljenem delu senzorja, kar povzroči odpoved senzorja. V primeru izrazito lokalne korozije dajejo meritve na ER senzorjih precenjene korozivske hitrosti. Po vsej verjetnosti je do take lokalne poškodbe prišlo že po nekaj ciklih izpostave, kar lahko razloži precej višje korozivske hitrosti kot smo jih izmerili v vzorcih iz 1. serije.

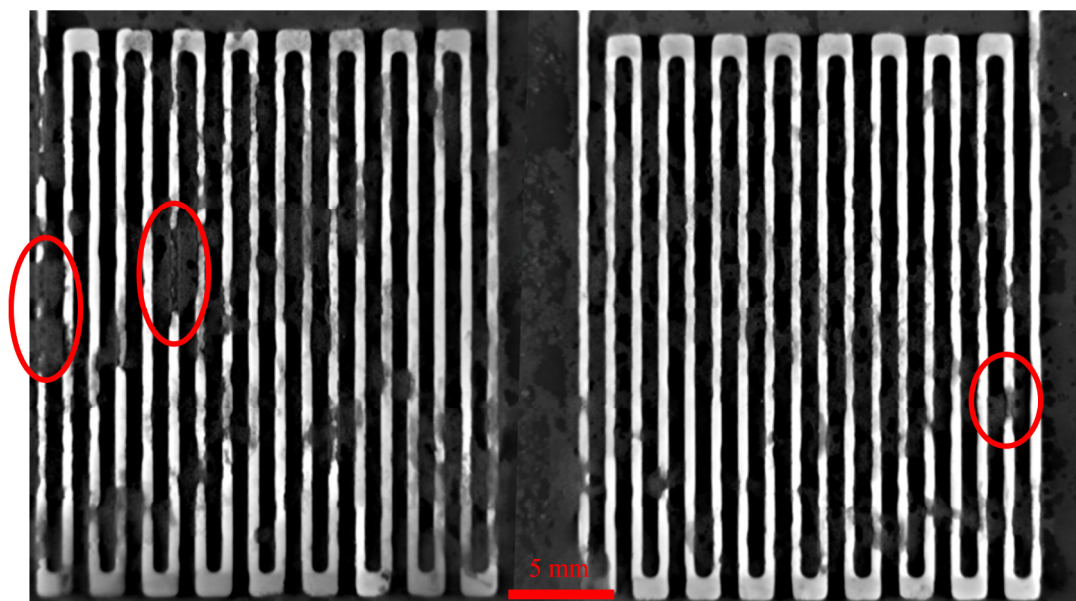


Slika 85: Povprečne korozijske hitrosti izmerjene na ER senzoru v vzorcu 2 za posamezne cikle

Figure 85: Average corrosion rates measured on the ER sensor in sample number 2 for each cycle

#### 6.3.4.1 CT preiskava ER senzorjev

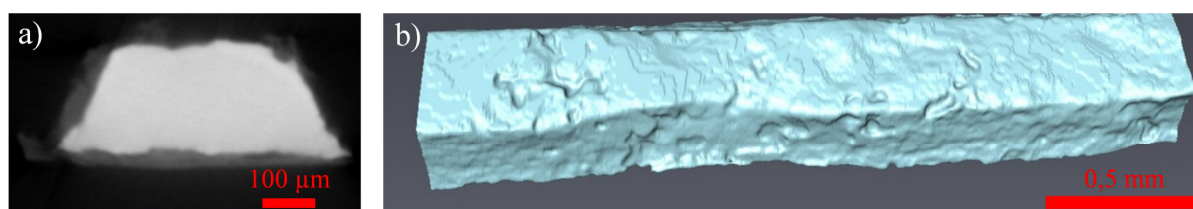
Po končanem obdobju izpostavljenosti smo na električnem uporovnem senzoru iz vzorca 2, kateri je kazal znake lokalne prekorodiranosti, naredili tomografsko preiskavo. Podobno kot z vzorcem iz 1. serije, smo ER vzorec z vgrajenim ER senzorjem sprva posneli v neporušenem stanju, kjer smo dosegli prostorsko ločljivost  $30\ \mu\text{m}$ . Kot smo predvidevali iz rezultatov meritev, se je na tomografskih posnetkih pokazalo, da je senzor na nekaj mestih lokalno zelo poškodovan (Slika 86). Zaradi teh poškodb so meritve proti koncu izpostavljenosti kazale na močno povečano korozijsko hitrost. Senzor je na koncu popolnoma odpovedal zaradi prekinitve električnega stika, kot posledica povečanih lokalnih korozijskih poškodb.



Slika 86: Vzdolžni prerez tomografskega posnetka ER sensorja št. 2 iz 2. serije. Z rdečimi krogi so označeni lokalno prekorodirani deli vezja na sensorju

Figure 86: Tomographic image of the cross-section of the ER sensor number 3 from 2<sup>nd</sup> series. The red circles represent the over corroded places of the sensor`s circuit

Za namen bolj podrobne tomografske analize smo vzorec porušili in analizirali le majhen del vodnika v sensorju dolžine 2,3 mm (Slika 87). Tako majhen del vodnika, ki je v enem sensorju dolg 80 cm, sicer ni reprezentativen, lahko pa nam pove nekaj o korozijskih poškodbah na delu sensorja, kjer ni prišlo do izrazito lokalnih poškodb. Na preiskanem delu vodnika smo s tomografom dosegli prostorsko ločljivost 2  $\mu\text{m}$ . Na poškodovanem vodniku smo po 149 dneh izpostavljenosti izmerili 37 % zmanjšanje volumna materiala, kar po izračunih iz poglavja 5.1.1.2 in iz patenta za ER sensor [19] pomeni efektivno zmanjšanje debeline sensorja 27  $\mu\text{m}$ . Povprečna korozijska hitrost preiskanega dela sensorja v celotnem obdobju izpostavljenosti je tako znašala 65  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .

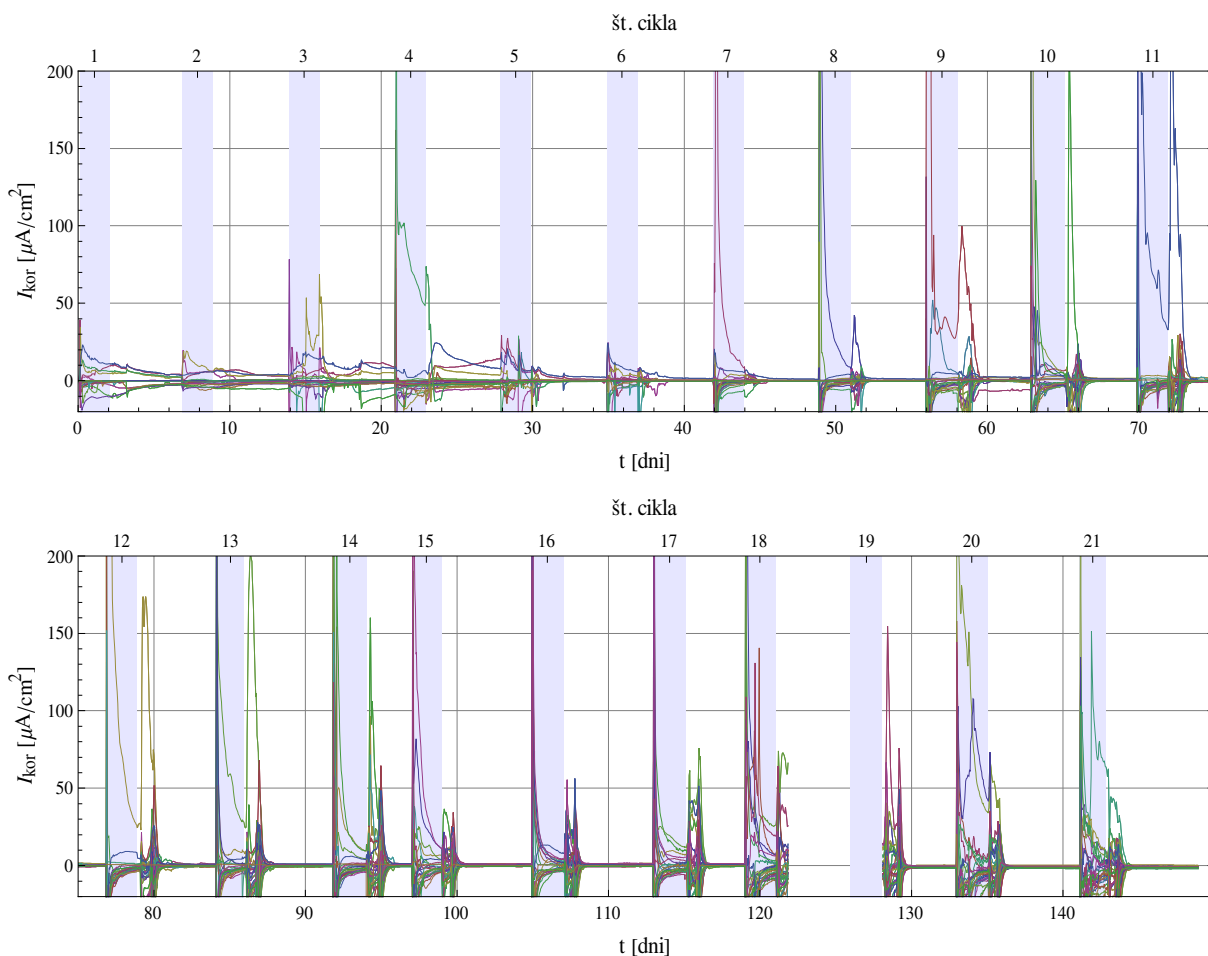


Slika 87: a) Prečni prerez tomografskega posnetka izpostavljenega dela vodnika iz ER sensorja št. 2 iz 2. serije, b) 3D rekonstrukcija posnetega dela vodnika

Figure 87: a) Tomographic image of the cross-section of the exposed part of conductor od ER sensor number 2 from 2<sup>nd</sup> series. b) 3D reconstruction of the pictured part of the conductor

### 6.3.5 Meritve z elektrodo mrežo

Podobno kot v prvi seriji meritev, smo tudi v drugi merili parcialne korozijske tokove med 25 elektrodami. Pozitivni tok, prikazan na sliki 88 pomeni anodno aktivnost na elektrodi, negativni pa katodno aktivnost. Modra območja na grafu predstavljajo obdobja močenja s 3,5 % raztopino NaCl. Med časom  $t=121,9$  dni in  $t=128,1$  dni je zaradi tehničnih težav prišlo do izgube podatkov o vseh izmerjenih tokovih. Zato nam manjkajo podatki za obdobje 6 dni izpostavljenosti. To je relativno malo v primerjavi s celotnim časom izpostavljenosti, ki je trajala 149 dni in izpad ne predstavlja večje napake pri izračunih povprečnih korozijskih hitrosti. Do vključno 6. cikla imamo nekoliko nižjo korozijsko aktivnost in tudi odziv toka takoj po močenju vzorca z raztopino ni tako očiten. Kasneje je ta odziv zelo visok in tudi povprečne korozijske hitrosti dosegajo višje vrednosti. Lokalni odzivi elektrod takoj po močenju vzorca so dosegali vrednosti visoke do  $9 \text{ mA/cm}^2$ , vendar pa so ti odzivi trajali zgolj nekaj minut. Korozijski tokovi najbolj obremenjenih anod so v obdobju močenja sicer imeli tipične vrednosti 50 do  $100 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ , kar pomeni lokalne korozijske hitrosti od 600 do  $1200 \text{ } \mu\text{m/leto}$ .

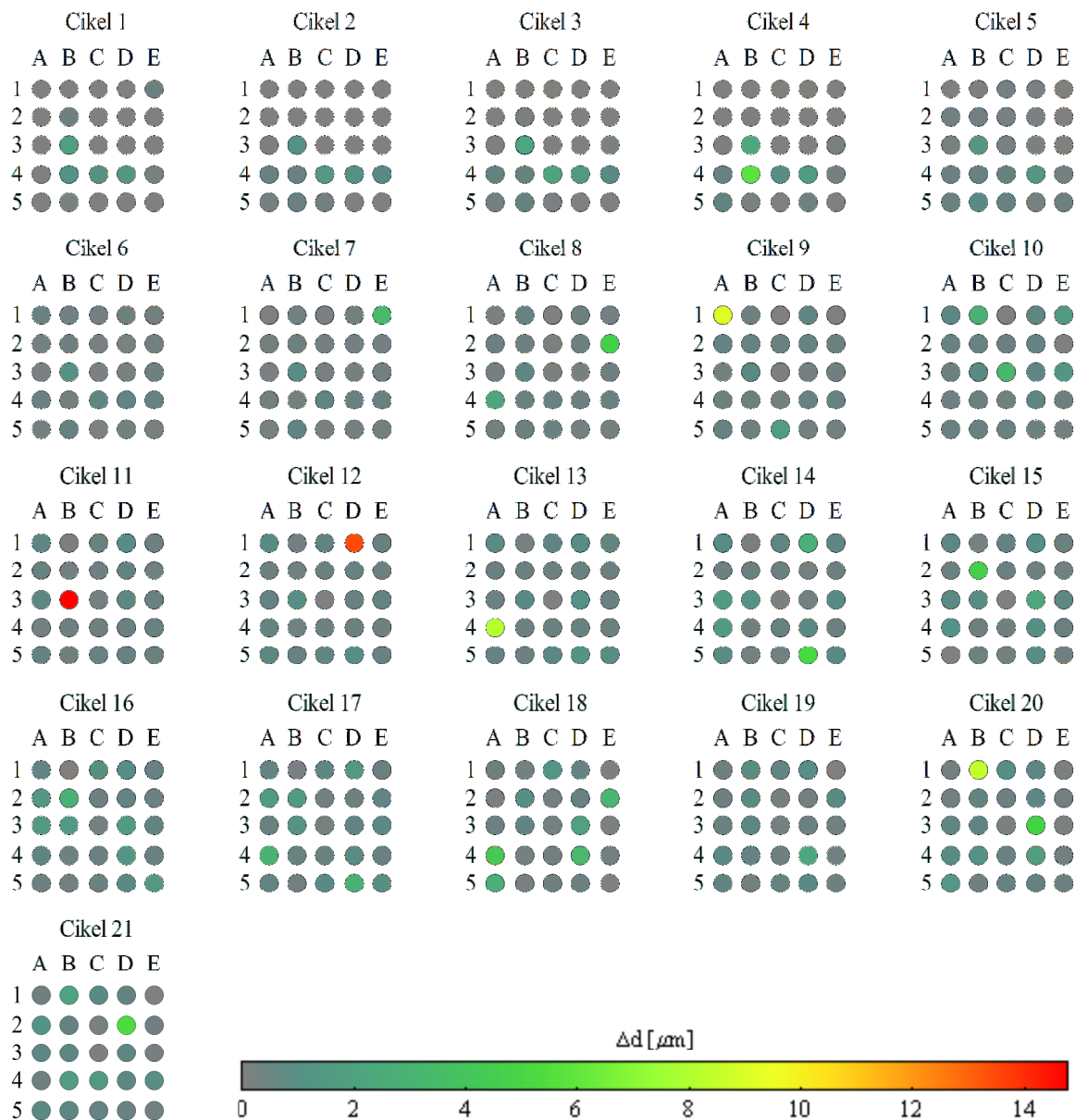


Slika 88: Tokovni odziv na sklopljeni elektrodo mreži za 2. serijo

Figure 88: Current response on the coupled electrode grid for 2<sup>nd</sup> series

Po 7. ciklu je bilo v času močenja le nekaj posameznih elektrod z visokimi korozijskimi tokovi, kar kaže na bolj lokalno naravo korozijskega procesa. Kljub temu ne moremo govoriti o izraziti lokalni koroziji, kjer bi bila anodno aktivna zgolj ena elektroda. Aktivne elektrode se ne ponavljajo znotraj več zaporednih ciklov, kar smo opazili že pri rezultatih iz 1. serije.

Na sliki 89 so prikazane izgube debeline elektrod v posameznih ciklih izpostavljenosti. Vidimo lahko, da je izrazito lokalna korozija prisotna zgolj v ciklih 11 in 12, kjer sta pretežno aktivni le elektrodi B3 in D1. V obdobju močenja sta bili v teh primerih korozijski hitrosti omenjenih elektrod zelo visoki, in sicer 1880  $\mu\text{m}/\text{leto}$  za elektrodo B3 v ciklu 11 ter 1740  $\mu\text{m}/\text{leto}$  za elektrodo D1 v ciklu 12. Pri vseh ostalih ciklih je aktivno večje število elektrod (med 3 in 5). Povprečne korozijske hitrosti na celotni izpostavljeni površini 25 elektrod so bile sicer med 20 in 40  $\mu\text{m}/\text{leto}$ .

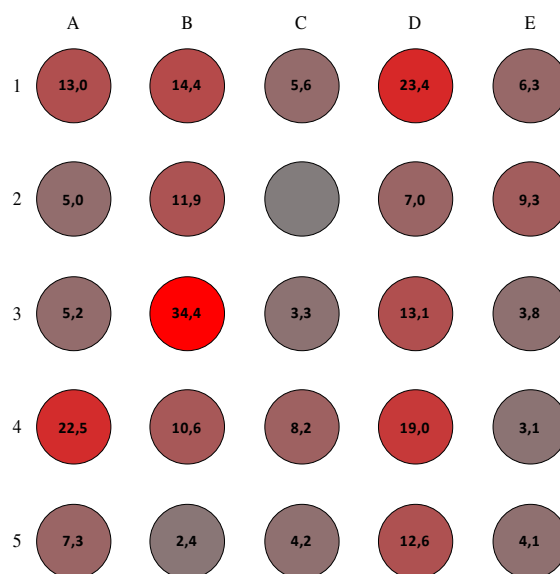


Slika 89: Prikaz izgub materiala posameznih elektrod v posameznih ciklih

Figure 89: Loss of material on electrodes in each cycle

Povprečna korozijska hitrost vseh elektrod v celotnem obdobju izpostavljenosti je znašala  $25,6 \mu\text{m}/\text{leto}$ . Stanje elektrod na koncu izpostavljenosti je bilo podobno kot v prvi seriji. Na sliki 90 se vidi, da so elektrode poškodovane zelo različno. Povprečna izguba materiala najbolj poškodovane elektrode po koncu izpostavljenosti je znašala  $34,4 \mu\text{m}$  za elektrodo B3, ki je bila anodno aktivna v skoraj vseh ciklih, zelo izrazito pa v ciklu 11.



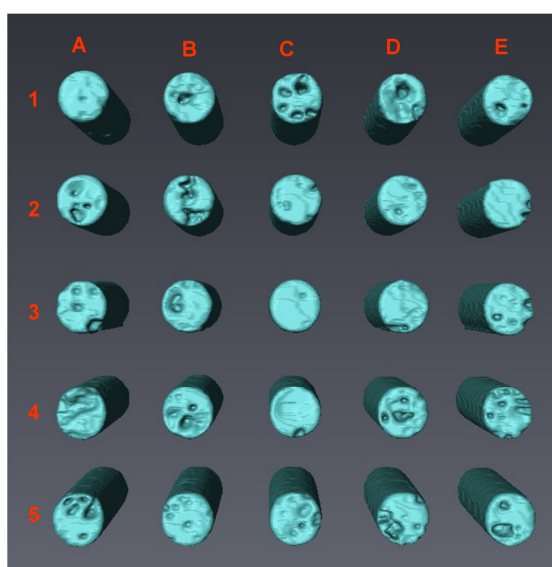


Slika 90: Prikaz kumulativnih izgub materiala posameznih elektrod na koncu izpostavljenosti v 2. seriji (v  $\mu\text{m}$ )

Figure 90: Cumulative loss of material for each electrode on the end of the 2<sup>nd</sup> series of exposure (in  $\mu\text{m}$ )

### 6.3.5.1 CT preiskava elektrodne mreže

Vzorec z vgrajeno elektrodno mrežo iz 2. serije smo zaradi časovno zelo zahtevnega snemanja posneli le z grobo ločljivostjo. Velikost prostorskega elementa je bila tako  $10 \mu\text{m}$ . Dobljena slika je bila dovolj dobra za kvalitativno oceno tipa poškodbe. Na sliki 91 se tako vidijo poškodbe v obliki korozijskih jamic, kar smo videli že na elektrodni mreži iz prve serije meritev.

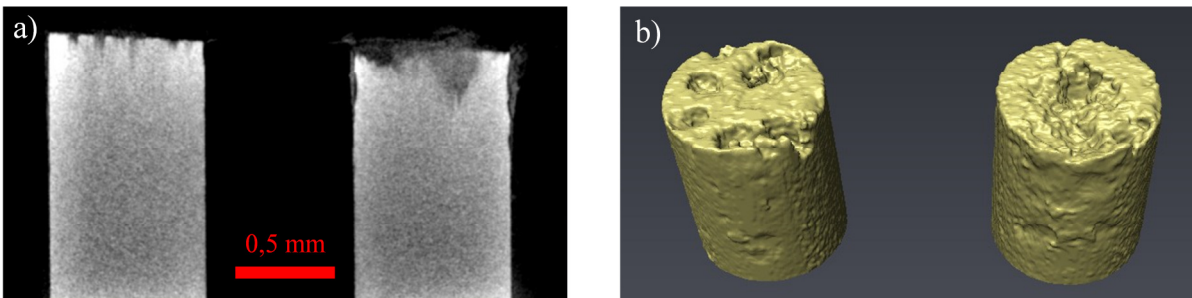


Slika 91: Tomografski posnetek nizke ločljivosti

Figure 91: Tomographic image at low resolution

S primerjanjem tomografskega posnetka s sliko kumulativnih izgub materiala posameznih elektrod (Slika 90) lahko prepoznamo ujemanje obsega poškodb pri nekaterih elektrodah. Po drugi strani pa

nam tomografski posnetek pokaže obsežne poškodbe na nekaterih elektrodah, kjer smo izmerili zanemarljivo malo anodnih tokov. Tako so na primer na elektrodah C1, A4 ali E5 vidne poškodbe v obliki obsežnih korozijskih luknjic. Z merjenjem tokov pa smo na istih elektrodah zabeležili malo anodne aktivnosti. To pomeni, da smo imeli na omenjenih elektrodah anodna ter katodna mesta skupaj, česar v 1. seriji nismo opazili.



Slika 92: Korozijske poškodbe na elektrodah C1 in D1

Figure 92: Corrosion damages on C1 and D1 electrodes

Podrobnejša analiza z višjo prostorsko ločljivostjo ( $4\ \mu\text{m}$ ) je razkrila lokaliziran tip poškodb v obliki luknjičaste korozije (Slika 92). Zaradi zahtevnosti snemanja smo tomografsko analizo z visoko ločljivostjo opravili le na izbranih elektrodah. S primerjavo rezultatov merjenj korozijskih tokov in analize tomografskih posnetkov (Preglednica 24) ugotovimo, da pri določenih elektrodah, kjer so odstopanja največja, nismo posneli ves korozijski tok zaradi obstoja katodnih in anodnih mest hkrati ni isti elektrodi.

Preglednica 24: Volumen korozijskih poškodb [ $10^6\ \mu\text{m}^3$ ] izmerjen s slikovno analizo tomografskih posnetkov in z merjenjem delnih korozijskih tokov na senzorju z elektrodno mrežo iz 2. serije

Table 24: Volume of corrosion damages [ $10^6\ \mu\text{m}^3$ ] measured with analysis of tomographic images and measuring of partial corrosion currents on sensor with 2<sup>nd</sup> series electrode grid

elektroda	A3	A4	B3	B4	C1	C2	D1	D2	D4
Delni korozijski tok	2,6	11,3	17,3	5,3	2,8	0,3	11,8	3,5	9,6
Tomografski posnetek	7,0	23,5	18,1	10,2	10,5	2,2	15,1	3,8	12,4

## 7 DISKUSIJA

Glavni namen doktorskega dela je bil karakterizacija korozijskih procesov jekla v betonu na mikro-nivoju. Pri tem je bila ključna primerjava različnih metod za spremljanje korozijskih procesov, oziroma ocenjevanje obsega in vrste korozijskih poškodb. Korozijski procesi jekla v betonu so v osnovi kombinacija anodnih (odtapljanje jekla) in katodnih (redukcija oksidantov) procesov, ki ju povezuje električni tok (tok elektronov v jeklu, tok ionov v elektrolitu) [9]. Podobno kot v vodnih raztopinah so lahko prisotni tudi sekundarni procesi (hidroliza korozijskih produktov, tvorba oksidne plasti, nastanek dearacijske celice, ipd.), ki korozijski proces lahko pospešijo ali upočasnijo [10]. Bistvena razlika med korozijskimi procesi v raztopinah in korozijo v betonu je v tem, da so anodna in katodna mesta zaradi porozne strukture že v osnovi prostorsko lokalizirana [15]. Poroznost betona tudi bistveno vpliva na transport elektrolita (običajno voda z raztopljenimi ioni) in kisika, kar v veliki meri določa dinamiko korozijskih procesov [16]. Relativno velike lateralne dimenzije armiranobetonskih konstrukcijskih elementov omogočajo, da so v posameznih primerih anodna in katodna mesta lahko precej oddaljena in se posledično dinamiki anodnih in katodnih reakcij med seboj zelo razlikujeta [6]. Zaradi teh značilnosti je interpretacija elektrokemijskih metod pri koroziji jekla v betonu relativno zahtevna in v določenih primerih tudi nezanesljiva. Velika dinamika in tudi avtokatalitičnost procesov dodatno otežujeta interpolacijo meritev v krajših časovnih intervalih, predvsem pa njihovo ekstrapolacijo (modeliranje) v daljšem časovnem obdobju [3, 4]. Neprosojnost betona onemogoča sprotno neinvazivno optično spremljanje nastajanja poškodb, kar zelo otežuje primerjavo rezultatov različnih meritev z dejanskim obsegom in vrsto poškodb med razvojem korozijskih procesov.

Za spremljanje korozije jekla v betonu smo uporabili šest različnih metod, štiri elektrokemijske in dve fizikalni. Elektrokemijske parametre, predvsem korozijski tok, smo spremljali z metodo galvanostatskega pulza (GP), elektrokemijsko impedančno spektroskopijo (EIS), merjenjem sklopljenih tokov med dvema armaturnima palicama (CC) ter merjenjem delnih tokov na sklopljeni elektrodni mreži (CMEA). Geometrijske spremembe jekla med korozijskimi procesi smo spremljali z električnimi uporovnimi senzorji (ER) in rentgensko mikro-tomografijo (CT). Med njimi sta standardni tehniki za spremljanje korozije jekla v betonu le metoda galvanostatskega pulza in merjenje sklopljenih tokov med deli armature. Elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) in električni uporovni (ER) senzorji sta relativno pogosti tehniki v procesni industriji, vendar le redko uporabljeni v betonu [20]. Merjenje delnih korozijskih tokov na sklopljeni elektrodni mreži (CMEA) in rentgenska mikro-tomografijo (CT) sta dejansko novi metodi za spremljanje korozije jekla v betonu, saj sta se na tem področju začeli uporabljati šele pred nekaj leti [21].

Zaradi omejitev posameznih tehnik in ustrezne primerjave rezultatov smo pripravili štiri različne vrste vzorcev malt z vgrajenim jeklom treh različnih tipov. Metalografska analiza je razkrila zelo drobna kristalna zrna v prečni smeri pri jeklu v obliki žice, katero je bilo uporabljeno za meritve delnih

korozijskih tokov na sklopljeni mreži elektrod. To je verjetno razlog za nekoliko večjo korozijsko občutljivost žice v primerjavi z ostalimi vrstami uporabljenih jekel. Klub temu po opravljeni metalografski analizi, ki je razkrila mikrostrukturo posameznih tipov uporabljenih jekel, nismo pričakovali velikih razlik med njihovo korozijsko obstojnostjo. To so potrdili rezultati meritev korozijskih hitrosti uporabljenih jekel. Podobne rezultate je dala tudi elektrokemijska analiza jekel, ki smo jo opravili v ekstrahirani porni vodi karbonatizirane malte. Nekoliko večja dovzetnost za korozijo se je pokazala v primeru žice, medtem ko sta bili drugi dve vrsti jekel zelo enakovredni.

Vzorci smo izpostavili dvema različnima nivojema korozivnega okolja: izmeničnemu močenju in sušenju z vodo, ter močenju s 3,5 % raztopino NaCl, čemur je prav tako sledilo sušenje. V prvi seriji meritev smo prvih 6 ciklov vzorce močili z destilirano vodo, naslednjih 6 ciklov pa s 3,5 % raztopino NaCl. Druga serija meritev je bila časovno daljša in je vsebovala 21 zaporednih ciklov močenja s 3,5 % raztopino NaCl. Po končani izpostavljenosti pospešeni koroziji smo korozijske poškodbe izbranih vzorcev analizirali z elektronskim mikroskopom in z rentgensko mikro-tomografsko metodo (CT). Slednja je omogočala tudi kvantitativno oceno korozijskih poškodb med korozijskimi procesi.

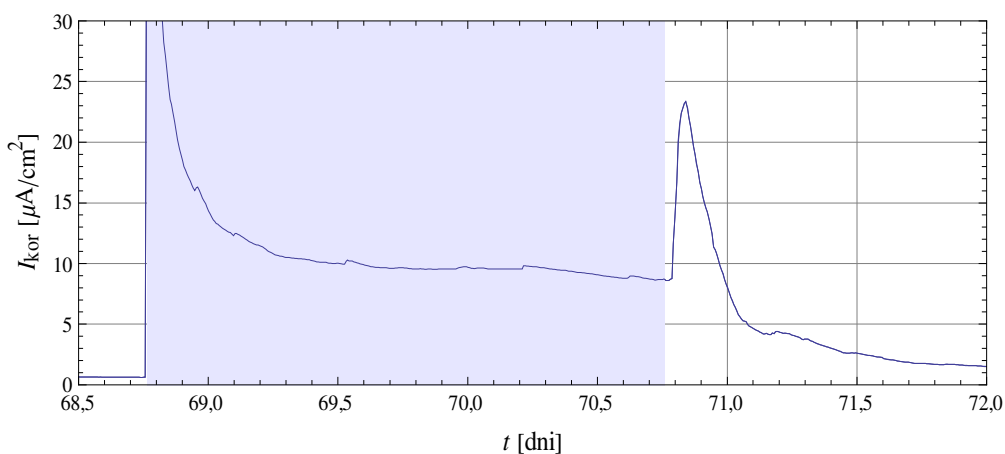
Primerjava rezultatov, pridobljenih z različnimi metodami za spremljanje korozije iz 1. serije meritev je prikazana v preglednici 25. Opazimo lahko, da so vrednosti korozijskih hitrosti, izmerjene z metodo galvanostatskega pulza (GP) v primerjavi z ostalimi meritvami relativno visoke, na drugi strani pa so vrednosti meritev s sklopljenim tokom relativno nizke. Visoki rezultati meritev z metodo galvanostatskega pulza so predvsem posledica dejstva, da so bile meritve izvajane takoj po koncu obdobja močenja. Takrat so namreč korozijske hitrosti precej višje od povprečnih, kar smo tudi ugotovili z meritvami sklopljenih tokov na elektrodni mreži. Na sliki 93 je prikazana vsota anodnih tokov na elektrodni mreži za izbrani cikel močenja s 3,5 % raztopino NaCl. Iz omenjene slike lahko razberemo, da je korozijski tok najvišji na začetku in takoj po koncu obdobja močenja. Predvidevamo, da je drugi razlog relativno visokih vrednosti, izmerjenih z metodo galvanostatskega pulza (GP), napačno modeliranje časovne odvisnosti med elektrokemijskim potencialom in korozijskim tokom: omenjena metoda privzema najbolj enostavno (Randles) nadomestno shemo, ki v določenih primerih verjetno ni ustrezna. Naši rezultati elektrokemijske impedance (EIS) kažejo, da se ob tvorjenju korozijskih produktov poleg osnovne sheme začanja pojavljati dodatni difuzijski člen (Warburgova impedanca, oziroma CPE (*angl. constant-phase element*)). Za ustrezno modeliranje korozijskih procesov jekla v betonu v različnih fazah (pasivnost, iniciacija korozije, intenzivna korozija, tvorjenje korozijskih produktov) bi bila potrebna podrobnejša analiza EIS spektrov, kar presega cilje omenjenega doktorskega dela. Kljub temu smo tako v prvi seriji kot v drugi seriji tudi z GP metodo opazili naraščajoč trend korozijske hitrosti s časom izpostavljenosti. Z omenjeno metodo smo na vzorcu z dvema vgrajenima armaturnima palicama, pri čemer je bila ena v nekarbonatizirani malti (okolje z višjo pH vrednostjo) pokazali, da je metoda zelo uporabna za relativno primerjavo različnih mest korozije. Tako lahko na hiter in preprost način na nekem objektu relativno dobro ocenimo bolj

kritična mesta od drugih. Pri interpretaciji absolutnih vrednosti korozivskih hitrosti pa je pri uporabi zgolj te metode treba biti previden.

Preglednica 25: Povprečne korozivske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ], pridobljene z različnimi metodami za spremljanje korozije jekla v betonu na vzorcih iz 1. serije meritev

Table 25: Average corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ], based on different methods for monitoring steel corrosion in concrete of samples from measuring of 1<sup>st</sup> series

	GP	Elektrodna mreža	ER senzorji	Sklopljen tok	EIS
Destilirana voda	110 ±100	3,2	3–19	1,5	4,4
3,5 % raztopina NaCl	470±200	63	36	2,3	23–180



Slika 93: Vsota anodnih tokov izmerjenih z elektrodno mrežo v 10. ciklu 1. serije meritev (z modro je označeno obdobje močenja s 3,5 % raztopino NaCl, z belo obdobja sušenja)

Figure 93: The sum of anodic currents measured with electrode's grid in 10<sup>th</sup> cycle in the first series of measurements (blue represents the periods of wetting with 3.5 % NaCl solution and white represents the drying period)

Zelo nizki so rezultati meritev sklopljenega toka. Tudi razlike korozivskih hitrosti, ki so bile izmerjene v ciklih močenja z destilirano vodo in v ciklih močenja s kloridi, so precej manjše kot pri ostalih metodah. Glede na meritve s sklopljeno elektrodno mrežo (CMEA) lahko sklepamo, da je glavni vzrok tako nizkih vrednosti porazdelitev anodnih in katodnih mest na elektrodi z veliko površino (15,7 cm<sup>2</sup>): ta niso ločena na zgornjo in spodnjo elektrodo (palico), ampak so razporejena na isti elektrodi, kar onemogoča merjenje celokupnega korozivskega toka [85,88]. Rezultati meritev s sklopljeno elektrodno

mrežo (CMEA), električnimi uporovnimi (ER) senzorji in delno tudi z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo (EIS) so med seboj primerljivi in se večinoma zelo dobro ujemajo tudi z rentgensko mikro-tomografsko (CT) analizo.

V preglednici 26 so zbrani rezultati povprečnih korozijskih hitrosti različnih metod v 2. seriji meritev, kjer smo vzorce že od vsega začetka močili s 3,5 % raztopino NaCl. Izmerjene korozijske hitrosti so primerljive s tistimi iz 1. serije meritev, ko smo vzorce začeli močiti s slanico. Tudi tu lahko opazimo zelo visoke vrednosti korozijskih hitrosti, izmerjenih z metodo galvanostatskega pulza (GP). Podobno kot v 1. seriji meritev, so bile vrednosti izmerjene s sklopljenim tokom zelo nizke. Relativno nizke so tudi vrednosti korozijske hitrosti, izmerjene z elektrokemijsko impedančno spektroskopijo (EIS), česar v 1. seriji meritev nismo opazili. Iz izmerjenih EIS je razvidno, da se s časom izpostavljenosti oblika spektrov spreminja, kar kaže tudi na različni mehanizem korozijskih procesov. Sklepamo lahko, da je primerjava z osnovnim (Randles) modelom neustrezna, zato so nezanesljive tudi izmerjene korozijske hitrosti.

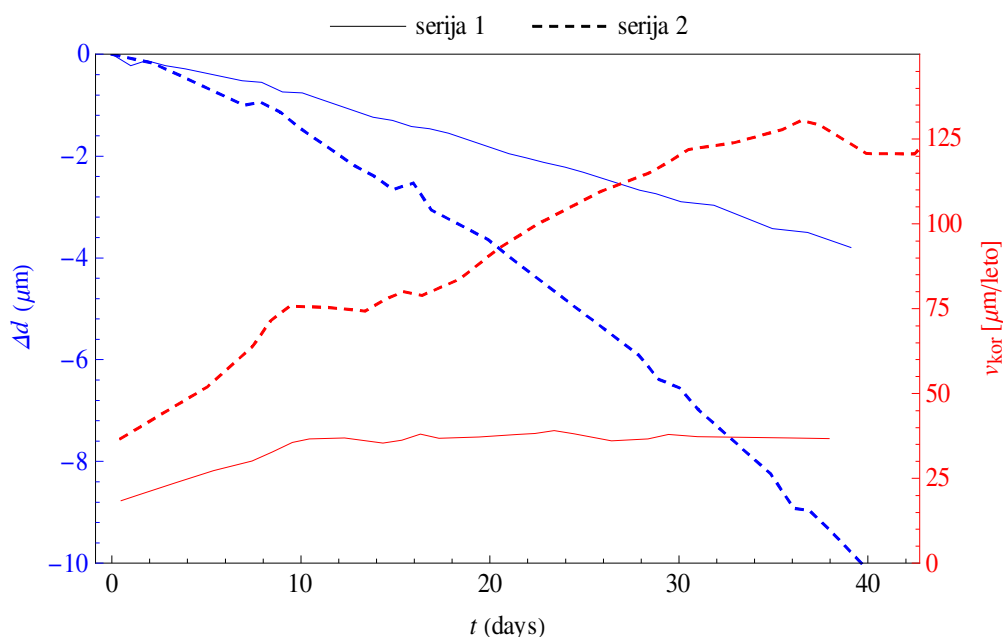
Preglednica 26: Povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ] izmerjene z različnimi metodami v 2. seriji meritev (močenje s 3,5 % raztopino NaCl)

Table 26: Average corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured with different methods in measurement 2<sup>nd</sup> series (wetting with 3.5 % NaCl solution)

GP	Elektrodna mreža	ER senzorji	Sklopljen tok	EIS
390±270	34,4	148*	11	3–10

\*upoštevane so meritve do 18. cikla, po katerem začne senzor zaradi izrazito lokalne poškodbe kazati očitne precenjene vrednosti korozijske poškodbe.

Vrednosti korozijskih hitrosti elektrodne mreže (CMEA) in ER senzorjev so primerljive z rezultati iz ciklov močenja z NaCl raztopino iz 1. serije meritev. Pri ER senzorjih smo po 40 dneh izpostavljenosti v 2. seriji meritev izmerili sicer nekoliko večje korozijske hitrosti (okoli 100  $\mu\text{m}/\text{leto}$ ) kot v 1. seriji meritev (približno 36  $\mu\text{m}/\text{leto}$ ). Slika 94 prikazuje primerjavo sprememb debelin in korozijskih hitrosti v obdobju močenja vzorcev s kloridi iz 1. in 2. serije meritev. Razvidno je, da se korozijske hitrosti ER senzorjev v 1. seriji meritev po 10 dneh izpostavljenosti raztopini s kloridi ustalijo pri približno 36  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Pri ER senzorjih v 2. seriji meritev korozijska hitrost v času 40 dni približno linearno narašča preko vrednosti 100  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . Glavni vzrok za to je najverjetneje v izrazito lokalni poškodbi na senzorju, kar potrjuje tudi njegova kasnejša odpoved.



Slika 94: Povprečne spremembe debeline in korozijske hitrosti ER senzorjev v 1. in 2. seriji meritev (primerjava je narejena zgolj za obdobje močenja vzorcev s kloridi)

Figure 94: Average values of thickness change and corrosion rates of ER sensors in 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> series of measurements (the comparison is done only for the samples, which were wetted with chlorides)

V preglednici 27 so zbrane najvišje povprečne vrednosti izmerjenih korozijskih hitrosti v dvo-dnevnom obdobju močenja. Tudi v tem primeru so najvišje vrednosti izmerjene z metodo galvanostatskega pulza (GP), najnižje pa z metodo sklopljenega toka. Pri spremljanju korozijske hitrosti z ER senzorjem merimo povprečno spremembo debeline in s tem povprečno korozijsko hitrost na celotnem izpostavljenem električnem vodniku senzorja. Rast posameznih korozijskih jamic (*angl. pits*) v začetni fazi na meritev praviloma ne vpliva. Pri intenzivni lokalni koroziji po določenem času velikost lokalne poškodbe prevlada nad enakomerno korozijo, kar se kaže v izrazito velikih izmerjenih korozijskih hitrostih (ER senzor v 2. seriji meritev). Metoda s sklopljeno elektrodno mrežo (CMEA) ima v osnovi relativno visoko prostorsko in tudi časovno ločljivost, zaradi česar smo lahko zaznali zelo visoke lokalne korozijske hitrosti na posameznih elektrodah. Pri močenju z destilirano vodo je največja zabeležena korozijska hitrost na posamezni elektrodi znašala 104 μm/leto, medtem ko je korozijska hitrost med močenjem s kloridi na posamezni elektrodi dosegla vrednosti do 3,4 mm/leto v 1. seriji meritev, oziroma 1,9 mm/leto v 2. seriji meritev. Korozijske hitrosti povprečene na celotno izpostavljeno površino 25 elektrod ostajajo nižje in so primerljive z nekaterimi drugimi metodami. Ugotovimo torej lahko, da je metoda merjenj tokov na sklopljeni elektrodni mreži (CMEA) odlična metoda za spremljanje korozijskih procesov jekla v betonu na mikro-nivoju (spremljanje delnih anodnih in katodnih procesov), kot tudi na makro-nivoju. Spremljanje delnih anodnih in katodnih procesov nam omogoča konstrukcija senzorja z elektrodami z majhno aktivno površino ter občutljiva merilna oprema z visoko frekvenco vzorčenja meritev. Pri dolgoročnem spremljanju (makro-nivo)

korozijske aktivnosti s tovrstnim senzorjem je največja težava ogromna količina podatkov, ki jih je treba učinkovito obdelati. Treba je omeniti, da je princip merjenja sklopljenega toka med deloma armature dejansko enak kot pri CMEA, le da imamo tu običajno bistveno večjo površino elektrod.

Preglednica 27: Maksimalne povprečne korozijske hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ], dosežene znotraj obdobja močenja (2 dni)

Table 27: Maximum corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured in wetting period (2 days)

		GP	Elektrodna mreža*	Elektrodna mreža**	ER senzorji	Sklopljen tok	EIS
1. serija	Destilirana voda	580	14	104	26	12	7,6
	NaCl raztopina	840	195	3400	58	22	180
2. serija	NaCl raztopina	1580	109	1900	240	60	10,3

\*Merjeno na celotni izpostavljeni površini (25 elektrod) \*\*Merjeno na posamezni elektrodi

Metoda galvanostatskega pulza (GP) se v kombinaciji z merjenjem elektrokemijskih potencialov (*angl. potential mapping*) pogosto uporablja na armiranobetonskih objektih za oceno korozijskih hitrosti na izbranih lokacijah. Večkrat je bilo že omenjeno, da smo pri naših eksperimentih s to metodo izmerili precej višje korozijske hitrosti kot z ostalimi tehnikami. Meritve z GP smo izvajali po koncu dvo-dnevnega obdobja močenja. Kot smo ugotovili tudi z drugimi metodami (z metodo s sklopljeno elektrodno mrežo in z metodo s sklopljenim tokom), so bile takrat korozijske hitrosti nekajkrat višje kot povprečje skozi daljše časovno obdobje. V preglednici 28 so zbrane povprečne korozijske hitrosti izmerjene z GP metodo in povprečne korozijske hitrosti, izmerjene v prvi uri po končanem obdobju močenja s sklopljeno elektrodno mrežo (CMEA). Ugotovimo lahko, da so kljub temu, da smo meritve z GP izvajali v času s povišano korozijsko hitrostjo, izmerjene vrednosti še vedno precenjene za en velikostni red. To dokazuje že prej omenjeno domnevo, da vzrok relativno visokih izmerjenih vrednosti ni samo čas izvajanja meritev, temveč tudi neustrezna analiza časovne odvisnosti med elektrokemijskim potencialom in korozijskim tokom.



Preglednica 28: Primerjava korozijskih hitrosti [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ] izmerjenih z metodo galvanostatskega pulza (GP) in povprečne korozijske hitrosti v 1. uri meritev s sklopljeno elektrodno mrežo po koncu obdobja močenja

Table 28: Comparison of corrosion rates [ $\mu\text{m}/\text{year}$ ] measured with galvanostatic pulse (GP) method and average corrosion rate in the first hour of measurements with coupled electrode grid, after the period of wetting

	1. serija		2. serija
	Cikli z destilirano vodo	Cikli z 3,5 % NaCl	3,5 % NaCl
GP	110	470	390
CMEA	9,4	117	30

Predstavljene metode za spremljanje korozije jekla v betonu so različno občutljive za detekcijo korozijskih procesov in z njimi dosegamo različno natančne meritve korozijske hitrosti. Po opravljenih eksperimentih lahko potrdimo, da so za zgodnjo detekcijo korozijskih procesov posebej primerne tiste, s katerimi neposredno merimo korozijski tok (meritve sklopljenega toka, CMEA). Električni uporovni (ER) senzori so zelo natančni za merjenje povprečne korozijske hitrosti, vendar prisotnost izrazite lokalne korozije omeji njihovo zanesljivost skozi daljše obdobje (debelina senzorja se ne sme zmanjšati za več kot približno 30 %). Meritve z galvanostatskim pulzom (GP) so uveljavljene v praksi kot del metodologije za ocenjevanja korozijskega stanja armiranobetonskih objektov. Naši rezultati dokazujejo, da z omenjeno metodo zanesljivo detektiramo začetek korozijskega procesa, previdni pa moramo biti pri interpretaciji samih vrednosti korozijskih hitrosti.

Pri analizi omejitev posameznih merilnih metod se je kot zelo učinkovita pokazala rentgenska računalniška mikrotomografija, ki omogoča neposredno vrednotenje obsega in tipa korozijskih poškodb jekla v betonu (Preglednica 29). Ker je metoda neporušna, je uporabna tudi za spremljanje korozijskih poškodb med samimi korozijskimi procesi. Glavna pomanjkljivost omenjene metode je omejena prostorska ločljivost (razmerje med dimenzijo vzorca in ločljivostjo) in časovna zahtevnost analize (pri večji ločljivosti je čas snemanja lahko več dni). Omenjeni pomanjkljivosti sicer do določene mere lahko zmanjšamo s preišljeno konstrukcijo vzorcev, vendar v vsakem primeru končno omejitev predstavlja velikost vzorca. Rezultati naših raziskav so pokazali, da rentgensko mikro-tomografijo v laboratorijskih razmerah lahko uporabljamo kot osnovno primerjalno metodo pri spremljanju korozije jekla v betonu med samim razvojem procesov in je zato izjemno koristna pri interpretaciji rezultatov drugih (predvsem elektrokemijskih) metod.

Preglednica 29: Primerjava povprečnih korozijskih hitrosti izmerjenih z različnimi metodami in njihova primerjava z rentgensko računalniško mikro-tomografijo (za izračun korozijske hitrosti je upoštevan čas izpostavljenosti z močenjem s kloridi)

Table 29: Comparison of average corrosion rates measured with different methods and their comparison with roentgen computer micro tomography (for corrosion rate calculation the time of chloride wetting exposure is used)

Seriya	Način izpostave	metoda	rezultat metode $v_{kor}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]	rezultat CT $v_{kor}$ [ $\mu\text{m}/\text{leto}$ ]
1. serija	raztopina NaCl	GP	670	48
		Elektrodna mreža	63	70±15
		ER	24-58	55
		Sklopljen tok	2±1	60±18
2. serija	raztopina NaCl	GP	390	31
		Elektrodna mreža	25,6	40
		ER	145*	65
		Sklopljen tok – zg. palica	2±1	30
		Sklopljen tok – sp. palica	20±3	30

\*Ugotovljena izrazito lokalna poškodba

## 8 ZAKLJUČKI

V okviru doktorskega dela smo za karakterizacijo korozijskih procesov jekla v betonu uporabili in primerjali več merilnih metod. Poleg štirih elektrokemijskih tehnik ter spremljanja z električno uporabnimi (ER) senzorji smo za analizo korozijskega stanja po izpostavljenosti pospešeni koroziji uporabili elektronsko mikroskopijo (SEM) in računalniško mikro-tomografijo (CT). S primerjavo rezultatov različnih metod smo med njimi lahko v splošnem ugotovili dobro ujemanje končnega stanja korozijskih poškodb. Pojasnili smo tudi večja odstopanja rezultatov, ki smo jih ugotovili v nekaterih primerih.

Korozijske hitrosti, izmerjene z metodo galvanostatskega pulza (GP), so imele v primerjavi z drugimi metodami višje vrednosti. Metoda je nezanesljiva v smislu absolutnih vrednosti korozijskih hitrosti predvsem v primeru velike kontaminacije betona s kloridi, oziroma pri večjih korozijskih hitrostih, kjer smo izmerili za en velikostni red višje korozijske hitrosti kot z ostalimi metodami. Omenjeno odstopanje je problematično predvsem zato, ker se metoda galvanostatskega pulza (GP) uporablja v praksi za ocenjevanje korozijskega stanja armiranobetonskih objektov. Napačni rezultati lahko podajo zmotno osnovo za izračun preostale življenjske dobe, oziroma za načrtovanje učinkovitih sanacijskih ukrepov. V diskusiji smo ta odstopanja pripisali dvema možnima vzrokoma: določenim pogojem ob izvajanju meritev ter neujemanju privzetega računskega modela z dejanskim korozijskim procesom.

Minimalne vrednosti korozijskih hitrosti smo izmerili s sklopljenim tokom med dvema elektrodama. S CT analizo smo potrdili domnevo, da so bila v teh primerih anodna in katodna mesta prisotna na isti elektrodi, zato smo s to metodo merili le manjši del korozijskega toka. Potrdili smo, da lahko z vgradnjo mreže sklopljenih mikro-elektrod (CMEA), s katerimi matrično merimo sklopljene tokove, zanesljivo spremljamo prostorski in časovni razvoj korozijskih procesov jekla v betonu (*angl. spatio-temporal behaviour*). Z merjenji tokov na posameznih elektrodah torej zaznamo trenutne anodne in katodne aktivnosti, oziroma merimo lokalne korozijske hitrosti v času (*angl. spatio-temporal behaviour*). Z meritvami na mreži sklopljenih elektrod smo ugotovili, da so aktivna korozijska mesta jekla v betonu praviloma lokalna, vendar se s časom spreminjajo oziroma selijo. Na drugi strani ni prisotne hitre izmenjave anodnih in katodnih mest, kar je značilno za enakomerni korozijski proces.

Na elektrodah v malti, kontaminirani s kloridi, smo izmerili maksimalne trenutne lokalne korozijske hitrosti skoraj 2 mm/leto, kljub temu, da so bile povprečne korozijske hitrosti preko celotne površine in časa le nekaj 10  $\mu\text{m}$ /leto. Izrazita dinamika korozijskega procesa med močenjem in sušenjem dokazuje, da so pogoji ob času merjenja vplivali na relativno velike vrednosti, izmerjene z metodo galvanostatskega pulza (GP). Znotraj istega obdobja močenja, ki je trajalo 2 dni, so bile praviloma anodno aktivne le posamezne elektrode, ki pa se v naslednjih močenjih večinoma niso ponavljale. Tako tudi po daljšem času izpostave ni bilo izrazitih kumulativnih poškodb na posameznih elektrodah: najbolj poškodovane elektrode so imele za približno 3-krat večje poškodbe v primerjavi s povprečjem.

Z vgradnjo električnih uporovnih (ER) senzorjev lahko zanesljivo merimo povprečne korozijske hitrosti jekla v betonu. Pri začetni debelini senzorjev 240  $\mu\text{m}$  z ustreznim merjenjem lahko zaznamo spremembo debeline jekla pod 0,1  $\mu\text{m}$  natančno. To pri daljšem merjenju pomeni, da teoretično lahko merimo korozijske hitrosti z ločljivostjo približno 1  $\mu\text{m}/\text{leto}$ . V realnosti korozijske poškodbe nikoli niso popolnoma enakomerne, zato so tudi dejanske natančnosti manjše. Posebej izrazito je to pri višjih vsebnostih kloridov, kjer je večji delež lokalnih poškodb. Zaradi geometrijskih omejitev električni uporovni (ER) senzori ne omogočajo spremljanje hitre časovne dinamike. Kljub temu, da z ER senzori ne dobimo informacije o prostorski porazdelitvi korozijskih procesov, je ta metoda dobra za dolgoročno spremljanje korozijskega stanja nekega objekta.

Rezultati elektrokemijske impedančne spektroskopije (EIS) so bili v splošnem primerljivi z rezultati, dobljenimi z ER senzori. To dokazuje, da tudi EIS omogoča predvsem merjenje poprečne korozijske hitrosti. Opazili smo, da se v določenih primerih poleg osnovnega spektra (Randles) pojavijo še druge časovne konstante. Posebej izrazito je bilo to po daljši izpostavljenosti v malti kontaminirani s kloridi, kjer difuzijski odziv impedance verjetno lahko povežemo s tvorbo poroznih korozijskih produktov. Sklepamo lahko, da so odstopanja od predpostavljenega Randles modela pomembno prispevala k prevelikim vrednostim, izmerjenih z metodo galvanostatskega pulza (GP). Podrobna analiza in modeliranje elektrokemijskih impedančnih spektrov presega namen doktorskega dela.

Rentgenska računalniška mikro-tomografija (CT) se je izkazala kot odlična neporušna metoda za oceno obsega in tipa korozijskih poškodb jekla, vgrajenega v beton. Zato jo v laboratorijskih razmerah lahko uporabljamo kot osnovno primerjalno metodo pri spremljanju korozije jekla v betonu med samim razvojem korozijskih procesov. Na vzorcih smo na neporušen način dosegli prostorsko ločljivost od 12  $\mu\text{m}$  (armaturne palice) do 4  $\mu\text{m}$  (mreža elektrod). Na ER senzoru, katerega vodnik smo vzeli iz cementne malte, smo dosegli ločljivost okoli 1  $\mu\text{m}$ . Z rentgenskim CT snemanjem smo prvi neposredno primerjali rast in obseg korozijskih poškodb in elektrokemijskih meritev: s sklopljenim tokom in mrežo sklopljenih mikro-elektrod (CMEA). Dokazali smo tudi rast lokalnih korozijskih poškodb na ER senzorjih v malti, kontaminirani s kloridi.

Čeprav je bil osnovni namen raziskav v doktorskem delu pojasniti in pravilno interpretirati rezultate različnih merilnih metod, nekatere naše ugotovitve nedvomno predstavljajo prispevek k osnovnemu znanju o korozijskih procesih jekla v betonu. Kot nedvoumen prispevek k znanosti lahko izpostavimo že omenjeno primerjavo med izmerjenimi delnimi tokovi z mrežo sklopljenih mikro-elektrod (CMEA) in računalniško mikro-tomografijo (CT), ki dokazuje, da je osnovni elektrokemijski mehanizem korozijskih procesov jekla v betonu lokalni: anodna in katodna mesta so prostorsko in časovno ločena. Pri spremembi zunanjih pogojev (močenje, sušenje) so spremembe delnih anodnih in katodnih tokov lahko zelo izrazite, vendar hitra izmenjava anodnih in katodnih mest ni prisotna. Omenjeni ugotovitvi sta pomembni tudi za pravilno interpretacijo elektrokemijskih meritev.

Rezultati doktorskega dela bodo uporabni tudi pri nadgradnji sistemov in metodologije za spremljanje stanja armiranobetonskih objektov. Ustrezna postavitve določenih vrst senzorjev in uporaba posameznih merilnih metod je namreč nujna za pravilno karakterizacijo in oceno korozijskih procesov, s tem pa tudi za učinkovito gospodarjenje z objekti.

## 9 LITERATURA

- [1] McCafferty, E. 2010. Introduction to Corrosion Science. New York, Springer: 302 str.
- [2] Revie, R. W., Uhlig, H. H. 2008. Corrosion and Corrosion Control. Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4. Izdaja. New Jersey, Wiley Interscience: 441 str.
- [3] Cox, R. N. (ur.), Cigna, R. (ur.), Vennesland, O. (ur.), Valente, T. (ur.). 1997. COST 509. Corrosion and protection of metals in contact with concrete. Final report. Brussels, European Commission: 148 str.
- [4] Cigna, R. (ur.), Andrade, C. (ur.), Nuernberger, U. (ur.), Polder, R. (ur.), Weydert, R. (ur.), Seitz, E. (ur.). 2003. COST 521 action. Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures. Final Report. Luxembourg, European Communities: 238 str.
- [5] Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R. B. 2004. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: 392 str.
- [6] Broomfield, J. 1997. Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair. London, E & FN Spon: 240 str.
- [7] Tutti K. 1983. Corrosion of Steel in Concrete. Report No. 4. Stockholm, Swedish Cement and Concrete Research Institute.
- [8] Schweitzer, P. A. 2006. Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals. Second Edition. Florida, Taylor & Francis: 752 str.
- [9] Page, C. L. 1975. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. Nature, 258, 5535: 514–515.
- [10] Hope, B. B., Page, J. A., Ip, A. K. C. 1986. Corrosion Rates of Steel in Concrete. Cement and Concrete Research, 16, 5: 771–781.
- [11] Angst, U.M., Elsener, B., Larsen, C.K., Vennesland, Ø. 2011. Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. Corrosion Science, 53, 11: 1451–1464.
- [12] Šajna, A., Legat, A., Bjegović, D., Kosec, T., Stipanović, I., Serdar, M., Kuhar, V., Gartner, N., Pardi, L., Augustynski, L. 2009. Recommendations for the use of corrosion resistant reinforcement. Brussels, FEHRL: 56 str.
- [13] Bautista, A., Blanco, G., Velasco, F., Martí'nez, M. A. 2007. Corrosion performance of welded stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. Construction and Building Materials, 21, 6: 1267–1276.

- [14] García-Alonso, M. C., Escudero, M. L., Miranda, J. M., Vega, M. I., Capilla, F., Correia, M. J., Salta, M., Bennani, A., González, J. A. 2007. Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete. *Cement and Concrete Research*, 37, 10: 1463–1471.
- [15] Alonso, C., Andrade, C., Gonzales, J. A. 1988. Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. *Cement and Concrete Research*, 18, 5: 687–698.
- [16] Glass, G.K., Page, C.L., Short, N.R. 1991. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. *Corrosion Science*, 32, 12: 1283–1294.
- [17] Elsener, B. 2005. Corrosion rate of steel in concrete – Measurements beyond Tafel law. *Corrosion Science*, 47, 12: 3019-3033.
- [18] Sathiyarayanan, S., Natarajan, P., Saravanan, K., Srinivasan, S., Venkatachari, G. 2006. Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique. *Cement and Concrete Composites*, 28, 7: 630-637.
- [19] Legat, A., Kuhar, V. 2008. Senzor, naprava in postopek za ugotavljanje hitrosti korozije kovinske armature v armiranobetonskih konstrukcijah. Patent: SI 22559 (A), 2008-12-31. Ljubljana, Urad RS za intelektualno lastnino: 66 str.
- [20] Legat, A. 2007. Monitoring of steel corrosion in concrete by electrode arrays and electrical resistance probes. *Electrochimica Acta*, 52, 27: 7590–7598.
- [21] Beck, M., Goebbels, J., Burkert, A., Isecke, B., Bäbler, R. 2010, Monitoring of corrosion processes in chloride contaminated mortar by electrochemical measurements and X-ray tomography. *Materials and Corrosion*, 61, 6 475–479.
- [22] Martínez, I., Andrade, C. 2009. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensor in concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, 31, 8: 545–554.
- [23] Wu, J., Wu, W. 2010. Study on wireless sensing for monitoring the corrosion of reinforcement in concrete structures. *Measurements*, 43, 3: 375–380.
- [24] Qiao, G., Sun, G., Hong, Y., Qui, Y., Ou, J. 2011. Remote corrosion monitoring of the RC structures using the electrochemical wireless energy-harvesting sensors and networks, *NDT&E International*, 44, 7: 583–588.
- [25] Andrade, C., Keddah, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C., Rangel, C. M., Takenouti, H. 2001. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta*, 46, 24–25: 3905-3912.
- [26] Serdar, M., Žulj, L. V., Bjegović, D. 2013. Long-term corrosion behaviour of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment. *Corrosion Science*, 69: 149–157.

- [27] Feliu, S., González, J. A., Miranda, J. M., Feliu, V. 2005. Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. *Corrosion Science*, 47, 1: 217–238.
- [28] Christodoulou, C., Goodier, C. I., Austin, S. A., Webb, J., Glass, G. 2012. On-site transient analysis for the corrosion assessment of reinforced concrete. *Corrosion Science*, 62: 176–183.
- [29] Searson, P. C., Dawson, J. L. 1988. Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 135, 8: 1908–1915.
- [30] Legat, A., Zevnik, C. 1993. The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions. *Corrosion Science*, 35, 5–8: 1661–1666.
- [31] Cottis, R. A., Al-Ansari, M. A., Bagley, G., Pettiti, A. 1998. Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Studies. *Materials Science Forum*, 289–292: 741–754.
- [32] Kovač, J., Alaux, C., Marrow, T. J., Govekar, E., Legat, A. 2010. Correlations of electrochemical noise, acoustic emission and complementary monitoring techniques during intergranular stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 52, 6: 2015–2025.
- [33] Legat, A., Leban, M., Bajt, Ž. 2004. Corrosion processes of steel in concrete characterized by means of electrochemical noise. *Electrochimica Acta*, 49, 17–18: 2741–2751.
- [34] Videm, K. 1998. Field and Laboratory Experience with Electrochemical Methods for Assessing Corrosion of Steel Concrete. *Materials Science forum*, 289–292: 3–14.
- [35] Qiao, G., Xiao, H., Sun, G. 2001. Identification of the reinforcing steel's corrosion state in RC beams based on electrochemical sensor. *Sensor Review*, 31, 3: 218–227.
- [36] Raupach, M., Schiessl, P. 2001. Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures. *NDT & E International*, 34, 6: 435–442.
- [37] Tan, Y. J. 1991. The effects of inhomogeneity in organic coatings on electrochemical measurements using a wire beam electrode: Part I. *Progress in Organic Coatings*, 19,1 : 89–94.
- [38] Tan, Y. J. 1994. A new crevice corrosion testing method and its use in the investigation of oil stain, *Corrosion*, 50, 4: 266–269.
- [39] Fei, Z., Kelly, R. G., Hudson, J. L. 1996. Spatiotemporal patterns on electrode arrays. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 49: 18986–18991.
- [40] Lunt, T. T., Brusamarello, V., Scully, J. R., Hudson, J. L. 2000. Interactions among localized corrosion sites investigated with electrode arrays. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 6: 271–274.



- [41] Yang, L., Sridhar, N., Pensado, O., Dunn, D. S. 2002. An In-situ Galvanically Coupled Multielectrode Array Sensor for Localized Corrosion. *Corrosion*, 58, 12: 1004–1014.
- [42] Yang, L., Sridhar, N., Brossia, C. S., Dunn, D. S. 2005. Evaluation of the coupled multielectrode array sensor as a real-time corrosion monitor. *Corrosion Science*, 47, 7: 1794–1809.
- [43] Budiansky, N. D., Bocher F., Cong, H., Hurley, M. F., Scully, J. R. 2007. Use of coupled multi-electrode arrays to advance the understanding of selected corrosion phenomena. *Corrosion*, 63, 6: 537–554.
- [44] Sun, X. 2005. Real-time corrosion monitoring in soil with coupled multielectrode sensors. Conference Paper No. 05381. Proceedings of the NACE Corrosion Conference 2005, Houston, April 3-7, 2005.
- [45] Sun, X., Yang, L. 2006. Real-Time Monitoring of Crevice Corrosion Propagation Rates in Simulated Seawater using Coupled Multielectrode Array Sensors. Conference Paper No. 06679. NACE Corrosion 2006, San Diego, March 12-16, 2006: 16 str.
- [46] Wang, W., Jenkins, P. E., Ren, Z. 2012. Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture. *Corrosion Science*, 57: 215–219.
- [47] Yu, H., Caseres, L. 2012. An embedded multi-parameter corrosion sensor for reinforced concrete structures. *Materials and Corrosion*, 63, 11: 1011-1016.
- [48] Sprules, E.S. 1992. Electrical resistance of wires used as a corrosion rate monitor. ASTM Special Technical Publication, 1148: 11–20.
- [49] Cai, J. P., Lyon, S. B. 2005. A mechanistic study of initial atmospheric corrosion kinetics using electrical resistance sensors. *Corrosion Science*, 47, 12: 2956–2973.
- [50] Česen, A., Kosec, T., Legat, A. 2013. Characterization of steel corrosion in mortar by various electrochemical and physical techniques. *Corrosion Science*, 75: 47–57.
- [51] Landis, E. N., Keane, D. T. 2010. X-ray microtomography. *Materials Characterization*, 61, 12: 1305–1316.
- [52] Knight, S. P., Salagaras, M., Trueman, A. R. 2011. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminium alloys using X-ray tomography. *Corrosion Science*, 53, 2: 727–734.
- [53] Babout, L., Janaszewski, M., Marrow, T. J., Withers, P. J. 2011. A method for the 3-D quantification of bridging ligaments during crack propagation. *Scripta Materialia*, 65, 2: 131–134.
- [54] Lozano-Perez, S., Rodrigo, P., Gontard, L. C. 2011. Three-dimensional characterization of stress corrosion cracks. *Journal of Nuclear Materials*, 408, 3: 289–295.

- [55] Babout, L., Marrow, T. J., Engelberg, D., Withers, P. J. 2006. X-ray microtomographic observation of intergranular stress corrosion cracking in sensitised austenitic stainless steel. *Materials Science and Technology*, 22, 9: 1068–1075.
- [56] Biroasca, S., Buffiere, J. Y., Garcia-Pastor, F. A., Karadge, M., Babout, L., Preuss, M. 2009. Three-dimensional characterization of fatigue cracks in Ti-6246 using X-ray tomography and electron backscatter diffraction. *Acta Materialia*, 57, 19: 5834–5847.
- [57] Neff, D., Harnisch, J., Beck, M., L'Hostis, V., Goebbels, J., Meinel, D. 2011. Morphology of corrosion products of steel in concrete under macro-cell and self-corrosion conditions. *Materials and Corrosion*, 62, 9: 861-871.
- [58] Ghahari, S. M., Davenport, A. J., Rayment, T., Suter, T., Tinnes, J. P., Padovani, C., Hammos, J. A., Stampanoni, M., Marone, F., Mokso, R. 2011. In situ synchrotron X-ray micro-tomography study of pitting corrosion in stainless steel. *Corrosion Science*, 53, 9: 2684-2687.
- [59] Vehovar, L. 1991. Korozija kovin in korozijsko preizkušanje. Ljubljana, samozaložba: 390 str.
- [60] Landolt, D. 2007. Corrosion and surface chemistry of metals. Lousanne, EFPL Press: 400 str.
- [61] Korb, L.J. 1987. Metals Handbook. Ninth edition. Volume 13 – Corrosion. Novelty, ASM: 1415 str.
- [62] Bentour, A., Diamond, S., Berke, N. S. 1997. Steel Corrosion in Concrete. London, E & FN Spon: 208 str.
- [63] SIST EN 206-1:2003. Beton - 1.del: Specifikacija, lastnosti, proizvodnja in skladnost.
- [64] CEB 1992. Design Guide for Durable Concrete Structure. London, Thomas Telford Services Ltd: 112 str.
- [65] Ann, K. Y., Song, H. W., 2007. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 49, 11: 4113–4133.
- [66] Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K., Vennesland Ø. 2009. Critical chloride content in reinforced concrete - A review. *Cement and Concrete Research*, 39, 12: 1122–1138.
- [67] Legat, A., Doleček, V. 1995. Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise. *Corrosion*, 51, 4: 295–300.
- [68] 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 str.
- [69] Kosec, T., Milošev, I. 2004. Korozijski procesi, vrste korozije in njihove zaščite. *Vakuumist* 24, 1–2: 26–38.

- [70] Song, G. 2000. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*, 22, 6: 407–415.
- [71] Scully, J. R. (ur.), Silverman, D. C. (ur.), Kendig, M. W. (ur.). 1993. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. Philadelphia, ASTM International: 480 str.
- [72] Li, S. Y., Kim, Y. G., Jung, S., Song, H. S., Lee, S. M. 2007. Application of steel thin film electrical resistance sensor for in situ corrosion monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120, 2: 368–377.
- [73] RILEM TC 154-EMC. 2003. Recommendations of RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Half-cell potential measurements - Potential mapping on reinforced concrete structures. *Materials and Structures*, 36: 461–471.
- [74] ASTM C 876-09. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
- [75] Duffó, G. S., Farina, S. B., Giordano, C.M.. 2009. Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures. *Electrochimica Acta*, 54, 3: 1010–1020.
- [76] Morris, W., Vico, A., Vazquez, M., de Sanchez, S. R. 2002. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, 44, 1: 81–99.
- [77] Morris, W., Vico, A., Vazquez, M. 2004. Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. *Electrochimica Acta*, 49, 25: 4447–4453.
- [78] Polder, R. B. 2001. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation. *Construction and Building Materials*, 15, 2-3: 125–131.
- [79] Raupach, M., Dauberschmidt, C., Wolff, L. 2006. Monitoring the Moisture Distribution in Concrete Structures. V: Alexander, M. G. (ur.), Beushausen, H.-D. (ur.), Dehn, F. (ur.), Moyo, P. (ur.). *Proceedings of the International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting (ICCRRR)*, Cape Town, South Africa, 21-23 November, 2005. London, Taylor & Francis, p. 166–167.
- [80] Marques, P. F., Chastre, C., Nunes, A. 2013. Carbonation service life modelling of RC structures for concrete with Portland and blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 37: 171–184.
- [81] EN 14630:2007-01. Products and systems for the protection and repair of concrete structures – Test methods – Determination of carbonation depth in hardened concrete by phenolphthalein method.
- [82] SIST EN 196-2:2005. Metode preskušanja cementa - 2. del: Kemijska analiza cementa.

- [83] Climent, M. A., de Vera, G., Viqueira, E. 2001. Bit shape geometric considerations when sampling by dry drilling for obtaining chloride profiles in concrete. *Materials and Structures*, 34, 3: 150–154.
- [84] Montemor, M. F., Alves, J. H., Simoes, A. M., Fernandes, J. C. S., Lourenço, Z., Costa, A. J. S., Appleton, A. J., Ferreira, M.G.S. 2006. Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, 28, 3: 233–236.
- [85] Climent-Llorca, M. A., Viqueira-Pérez, E., López-Atalaya, M. M. 1996. Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete. *Cement and Concrete Research*, 26, 8: 1157-1161.
- [86] Legat, A., Šajna, A., Mladenovič, A., Strupi-Šuput, J., Bernard, J., Kuhar, V., Gartner, N., Kosec, T., Česen, A., Kranjc, A., Škerl, M., Bras, V. 2011. Metodologija spremljanja stanja in razvoja poškodb armiranobetonskih pregrad in kovinskih zabojujnikov za najverjetnejši tip 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: 204 str.
- [87] SIST EN 10270-1:2012. Jeklena žica za vzmeti - 1. del: Patentirana hladno vlečena nelegirana jeklena žica za vzmeti.
- [88] Polder, R. B., Alonso, M. C., Cleland, D. J., Elsener, B., Proverbio, E., Vennesland, Ø., Raharinaivo, A. 2010. COST action 534. New Materials, Systems, Methods and Concepts for Prestressed Concrete Structures. Brussels, COST: 368 str.
- [89] Tait, W. S. 1994. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists. Bridge City, ZDA, PairODocs Publications: 138 str.
- [90] Babić, R., Metikoš-Huković, M., Lončar, M. 1999. Impedance and photoelectrochemical study of surface layers on Cu and Cu–10Ni in acetate solution containing benzotriazole. *Electrochimica Acta*, 44, 14: 2413–2421.
- [91] Atkins, P.W. 1998. Physical Chemistry, Sixth Edition. Oxford, Oxford University Press: 1014 str.
- [92] Brusic, V., Frisch, M. A., Eldridge, B. N., Novak, F. P., Kaufman, F. B., Rush, B. M., Frankel, G. S. 1991. Copper Corrosion With and Without Inhibitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 138, 8: 2253–2259.
- [93] Lubelli, B., van Hees, R. P. J., Brocken, H. J. P. 2004. Experimental research on hygroscopic behaviour of porous specimens contaminated with salts. *Construction and Building Materials*, 18, 5: 339–348.

[94] Tan, Y., Aung, N. N., Liu, T. 2012. Evaluating localised corrosion intensity using the wire beam electrode. *Corrosion Science*, 63: 379–386.

[95] ASTM G 109. Test Method for determining the Effects of Chemical Admixtures on the Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments.