

Razvoj metode za određivanje djelotvornosti organskih inhibitora korozije armature u betonu

Ivana Šoić¹, Sanja Martinez¹, Ivana Lipošćak², Boris Mikšić³

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska

²Cortec Corporation, Hrvatska

³Cortec Corporation, SAD

Corresponding author: Ivana Šoić, soic.ivana@gmail.com

Razvoj metode za određivanje djelotvornosti organskih inhibitora korozije armature u betonu

Sažetak

U radu se po prvi puta ispituje primjenjivost elektrokemijske impedancijske spektroskopije u ćeliji s čeličnom pločom prekrivenom slojem betona s dodatkom klorida i inhibitora, konstruiranoj u skladu s normom HRN EN ISO 16773. Mjerenje je omogućilo kvantificiranje štetnog utjecaja klorida i zaštitne djelotvornosti inhibitora, razumijevanje mehanizma i praćenje vremenske ovisnosti inhibitorskog djelovanja, te vizualni pregled površine metala nakon mjerjenja. Rezultati su usklađeni sa zamišljenom fizikalnom slikom i ukazuju na primjenjivost metode.

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

Abstract

This paper, studies, for the first time, the applicability of electrochemical impedance spectroscopy in a cell consisting of steel plate covered by a concrete layer containing chlorides and inhibitor, constructed in accordance with HRN EN ISO 16773. The measurements have enabled quantification of chloride action and inhibitor efficiency, understanding of mechanism and time dependence of inhibitory activity, and visual inspection of metal surface after measurement. The results are consistent with the presumed physical model and point to the applicability of the method.

Key words: corrosion, reinforcement, concrete, EIS, migrating inhibitor, chlorides, efficiency

1. Uvod

Korozija betonskog čelika i čelika za armiranje najčešći je uzrok prijevremenog propadanja i skraćivanja uporabnog vijeka armirano – betonskih konstrukcija [1]. U normalnim uvjetima eksploatacije, beton ne predstavlja agresivan koroziski okoliš za čelik. Korozija čelika u betonu javlja se ako beton nije prikladne kvalitete, ako konstrukcija nije ispravno oblikovana za izlaganje agresivnim uvjetima, ako je okolina agresivnija od one predviđena projektom ili ako se promijenila tijekom životnog vijeka konstrukcije.

Ugrađeni čelik je u novim betonskim konstrukcijama u potpunost zaštićen; pH porne vode je visok i samo je mala količina klorida u betonu ukoliko nisu korišteni materijali kontaminirani kloridima [2]. Prema normi HRN EN 206:2016 [3], maksimalna dozvoljena količina klorida je 0,4% u odnosu na masu cementa. Bez obzira na polazno stanje, nakon određenog vremena uvjeti u betonu mogu postati pogodni za nastanak korozije. Fizička barijera zaštitnog sloja betona nije savršena zbog njegove porozne strukture i postojećih mikro pukotina koje dopuštaju prodor agresivnih tvari koji zatim uzrokuju propadanje pasivnog sloja na armaturi [4].

Volumen koroziskih produkata je četiri do šest puta veći od volumena čelika iz kojeg su produkti nastali. Ovo povećanje volumena uzrokuje vlačna naprezanja u betonu i kada ta naprezanja nadmaše dopuštenu vlačnu čvrstoću betona, zaštitni sloj se ošteti pucanjem, mrvljenjem ili odlamanjem. Osim gubitka zaštitnog sloja, armirano-betonska konstrukcija može se oštetiti uslijed smanjenja poprečnog presjeka čelika i gubitka veze između betona i čelika. Kloridima uzrokovana korozija čelika za armiranje je glavni uzrok korozije u betonu širom svijeta, te iziskuje velika ulaganja u održavanje ili obnovu [1, 5].

Inhibitori korozije se godinama uspješno koriste u naftnoj i procesnoj industriji [6]. Njihova upotreba kao dodataka betonu je manje proširena, iako inhibitori korozije predstavljaju jednu od najefikasnijih i najjednostavnijih metoda za kontrolu korozije u armirano betonskim konstrukcijama. Za razliku od tehnika koje su usmjerene na sprječavanje prodiranja agresivnih tvari u beton ili na odvajanje armature od korozivnog okoliša prilikom izgradnje konstrukcije, inhibitori mogu pružiti zaštitu od korozije i na novim i na postojećim konstrukcijama, kada su agresivne tvari već prisutne ili čak kada je koroziski proces već započeo. Primjena inhibitora korozije u betonu je predviđena normom HRN EN 1504-9 [7], kao metoda zaštite br. 11.3. Među zaštitnim tehnikama u navedenoj normi, inhibitori se ističu kao metoda zaštite zato što utječu izravno na koroziski proces [2]. Norma predviđa dva načina primjene inhibitora, umiješavanjem u beton ili naknadnom primjenom na površini betona. Naknadnu primjenu omogućuju migrirajući inhibitori korozije (MCI[®]) bazirani na amino tehnologiji (aminoalkoholi i aminokarboksilati), koji se nutar betona kreću pomoću kapilarnih sila i migriraju kroz strukturu pora betona do površine metala [8,9]. Ostali dijelovi norme HRN EN 1504, daju opis i prihvatljive vrijednosti svojstava specifičnih proizvoda i sustava za zaštitu i popravak betonskih konstrukcija. Norma HRN EN 1504-9 eksplicitno navodi da ne postoji odgovarajuća norma navedenog niza, koja se odnosi na primjenu inhibitora za beton, pa treba odrediti djelotvornost inhibitora prije specificiranja njegove primjene. Stoga je od izuzetnog značaja razvoj pouzdane metode za ispitivanje inhibitorske djelotvornosti u betonu.

Projektiranje i planiranje održavanja i obnavljanja betonskih konstrukcija zahtijevaju kontrolu kvalitete, odnosno pouzdane tehnike kojima se može odrediti djelotvornost i neškodljivost predviđenih mjera zaštite betona od degradacije [5]. Jedina do sada normirana metoda koja se primjenjuje za ispitivanje djelotvornosti inhibitora korozije u betonu ASTM-G109 [10] zasniva se na mjerenu potencijala armature i struje koroziskih makročlanaka, te zahtijeva dugotrajno vrijeme izlaganja i ne daje brojčanu vrijednost inhibitorske djelotvornosti. U ovom radu po prvi su puta za ocjenu djelotvornosti inhibitora korozije u betonu primijenjene konstrukcija elektrokemijske čelije i metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), opisane nizom normi HRN EN ISO 16773-1 do 4 [11-14]. Te su norme, izdane 2014. godine, originalno razvijene za mjerenu zaštitnih svojstva organskih premaza visoke otpornosti ($>10^9 \Omega \text{ cm}^2$), ali je područje njihove primjene u najnovijem izdanju iz 2016. godine prošireno na uzorke s prevlakama manjih otpornosti, te na nezaštićene metalne uzorke. Među prednostima EIS metode važno je istaknuti korištenje izmjeničnog naponskog signala vrlo male amplitude koji izaziva protok malih struja ne uništavajući pritom ispitivanu metalnu površinu, te mogućnost karakterizacije električnih svojstava i površine metala kao i sloja betona na toj površini [15]. Zbog nedestruktivnosti EIS, mjerena je moguće ponavljati tijekom vremena, te pratiti koroziski ponašanje čelika izazvano koroziskim svojstvima samog betona, prodorom agresivnih tvari u beton,

kao i umiješavanjem ili migracijom inhibitora korozije u beton. Na taj je način moguće simulirati različite situacije koje se javljaju u praksi i značajno smanjiti vrijeme eksperimenta.

U ovom radu ispitivana je efikasnost tri vrste komercijalnih organskih inhibitora umiješanih u beton zajedno s kloridima. Cilj rada je bio razvoj nove metode kojom će se moći dokazati djelotvornost inhibitora korozije, te pomoći razumijevanju inhibicije korozije armature kroz vremensko praćenje promjena unutar samog betona i na granici faza čelik-beton, izazvanih primjenom inhibitora.

2. Eksperimentalni dio

Uzorci su pripremani korištenjem Q-PANEL uzorka od ugljičnog čelika veličine $0,02 \times 2 \times 3,5"$ koji su služili kao radna elektroda i simulirali armaturu unutar betona. Stakleni cilindri fiksirani su na površinu čelika pomoću Poly Max® Original Express, univerzalnog vodootpornog ljepila, te su poslužili kalupi za pripravljeni mort. Fotografija i shematski prikaz čelije nalaze se na slikama 1 a) i b).

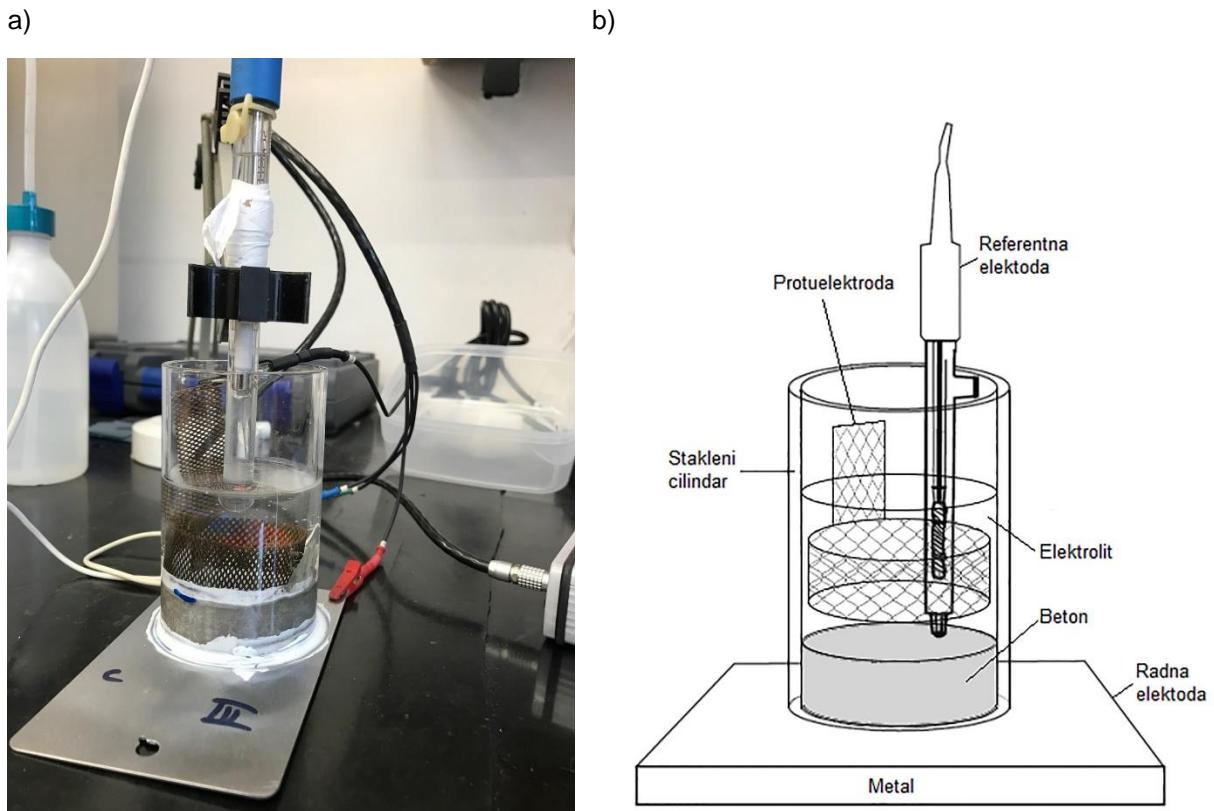
Mort je pripravljan prema normi HRN EN 196-3:2009 – postupak 2 [16], upotrebom Portland cementa, agregata veličine do 4 mm i vodovodne vode. Pripravljana su po tri uzorka od svakog sastava (Tablica 1).

Tablica 1. Sastav uzoraka

uzorak	voda	pjesak	cement	1% klorida	inhibitor
C	+	+	+	-	-
C+NaCl	+	+	+	+	-
INH A	+	+	+	+	+
INH B	+	+	+	+	+
INH C	+	+	+	+	+

Korišteni inhibitori su organski migrirajući inhibitori u dalnjem tekstu označeni kao INH A, B i C, korozije koji sadrže kombinaciju aminoalkoholnih soli karboksilnih kiselina na bazi vode i kojima je osnovna svrha zaštita betonskog čelika od korozije [8]. Umiješani u beton, migriraju prema armaturi gdje na površini metala formiraju monomolekularni sloj koji inhibira reakciju korozije i na anodnim i na katodnim površinama korozionih članka. Ispitivani inhibitori su neškodljivi za okoliš i ne zahtijevaju sigurnosne mjere rukovanja. Zbog svojih svojstava, inhibitor INH C može uzrokovati produljenje vremena stvrđivanja betona, dok inhibitori INH A i INH B ne utječu na vrijeme stvrđivanje, te se često koriste kod reparaturnog morta.

Uzorci morta pripravljeni su u omjeru voda/cement 0,5. Veći omjer voda/cement koristi se za pripremu visoko poroznog morta kako bi se osiguralo da korozija započne u vremenu u kojem se provodi eksperiment, a još važnije, kako bi se odredilo da li korištena zaštitna sredstva zaista štite u onim dijelovima konstrukcije u kojima je nehotice prisutan tako veliki omjer vode/cementa. Mort se koristi umjesto betona jer površina ispitivanog čelika nije dovoljna za omogućavanje korištenja grubljeg agregata [17]. Nakon pripreme, očvršćivanje uzorka je trajalo 7 dana. Potom su Poly Max® Original Express masom zabrtvjeni rubovi između morta i stakla kako bi se izbjegle greške zbog prodora elektrolita između dva materijala. Uzorci su odstajali dodatnih 7 dana, nakon čega je u svaku čeliju dodano 100 mL zasićenog kalcij hidroksida sa dodatkom 1% NaCl. Uzorci su pokriveni prozirnom folijom kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita u vremenu između mjerjenja. Mjerjenje je provođeno tijekom 76 dana i to nakon 6, 23, 33, 54 i 76 dana.



Slika 1. Prikaz a) fotografija i b) shematski prikaz elektrokemijske mjerne čelije.

3.1. Elektrokemijska mjerena

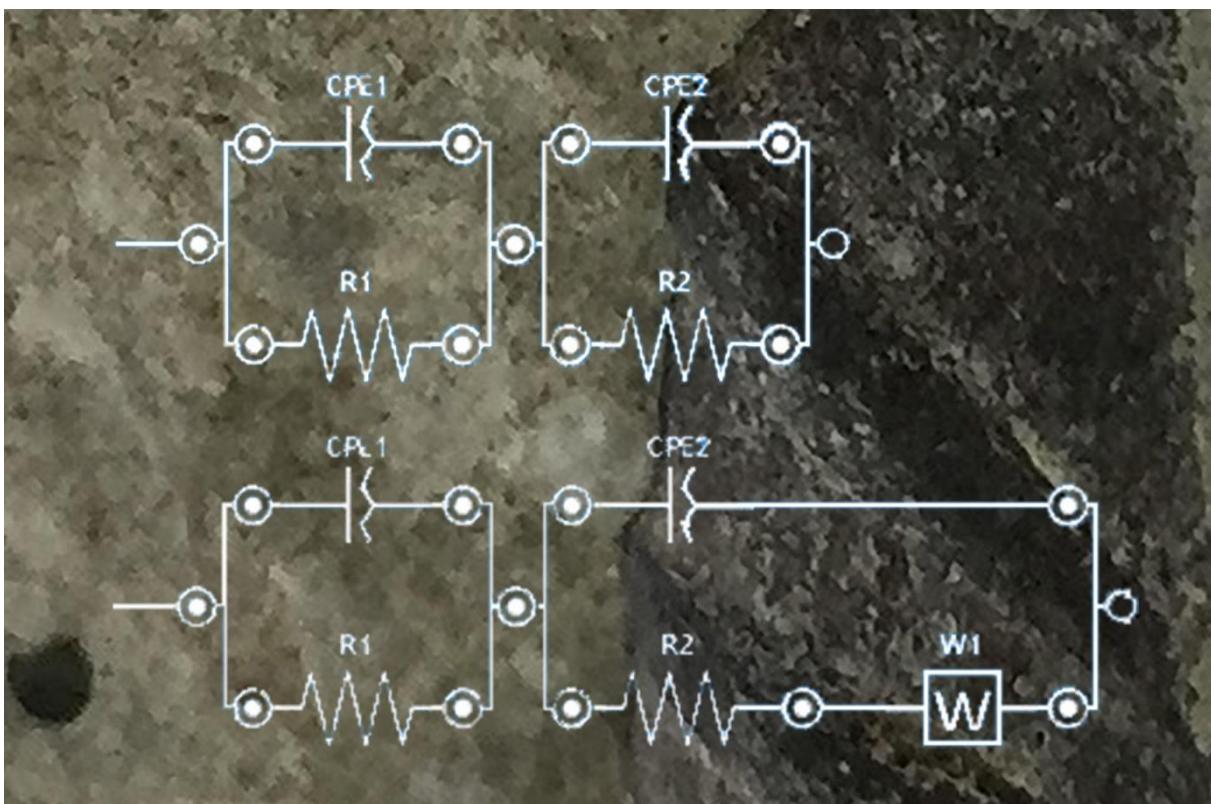
Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provodila su se pomoću troelektrodnog sustava koji je obuhvaćao prethodno opisanu radnu elektrodu, mrežicu od nehrđajućeg čelika kao protuelektrodu, te SCHOTT B3510+ kalomel referentnu elektrodu, koristeći uređaj PalmSens 3 sa softverom PSTrace. Elektrolit je bila zasićena otopina kalcijevog hidroksida s 1% natrij klorida.

Korozijski potencijal se očitavao neposredno prije EIS mjerenja. Amplituda izmjeničnog naponskog signala kod EIS metode je bila 0.05 V, dok se frekvencija kretala od 10mHz do 50kHz.

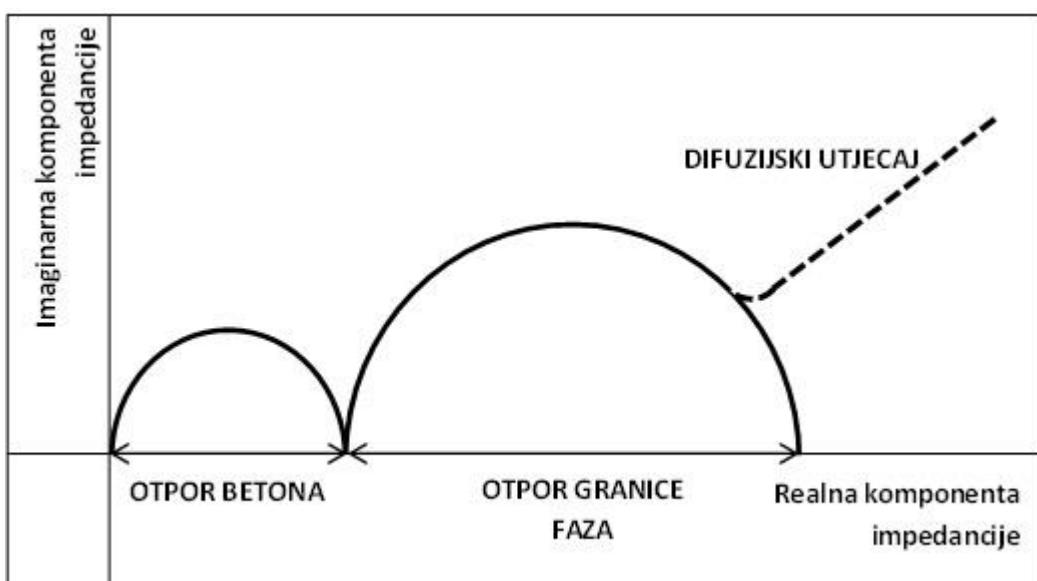
4. Rezultati i rasprava

4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

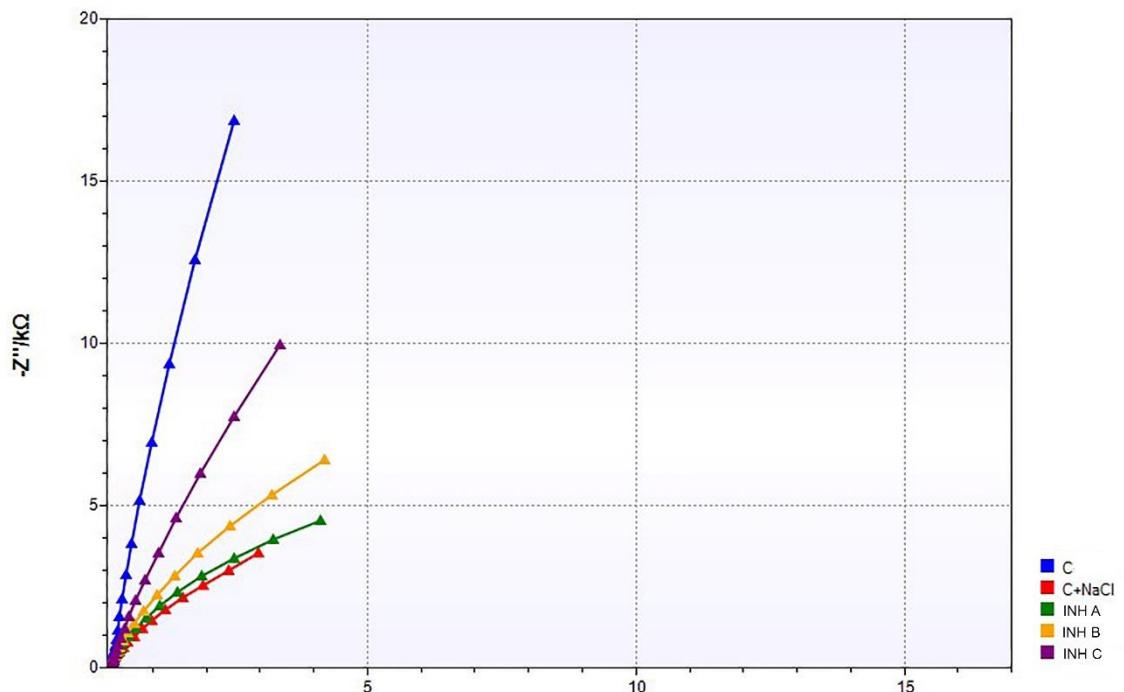
Svi impedancijski spektri interpretirani su pomoću ekvivalentnih krugova na slici 2., koji se smatraju pogodnim za armaturu u betonu i mortu [17]. Predloženi ekvivalentni električni krug sastoji se od dva serijski spojena kruga koji se sastoje od konstantno-faznog elementa (CPE) i otpornika (R) u paralelnom spoju. Prvi, visokofrekventni, paralelni krug se može pripisati dielektričnim svojstvima betona [18], dok se drugi, niskofrekventni, paralelni krug pripisuje granici faza između betona i čelika. Dio rezultata interpretiran je sa ekvivalentnim električnim krugom koji osim već navedenog, sadrži i Warburgov element koji predstavlja difuzijski utjecaj na reakciju redukcije kisika koja se odvija dovoljnom brzinom da bude pod difuzijskom kontrolom, što ukazuje na aktivnu koroziju [19].



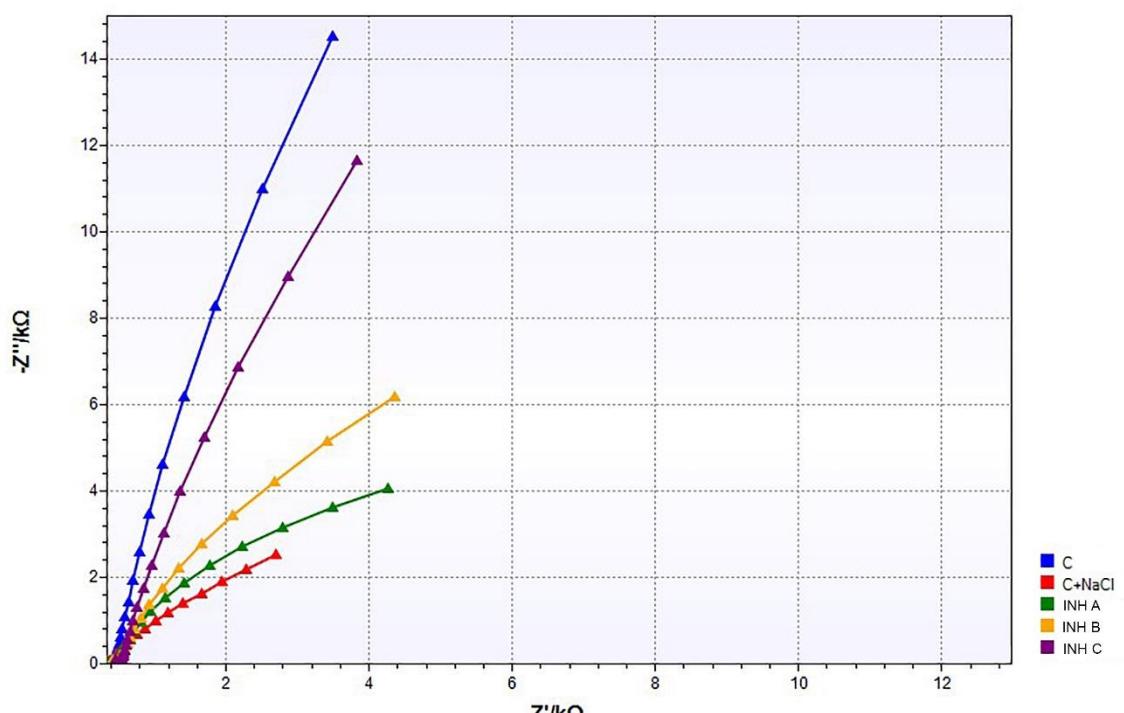
Slika 2. Električni ekvivalentni krugovi korišteni za impedancijska mjerena



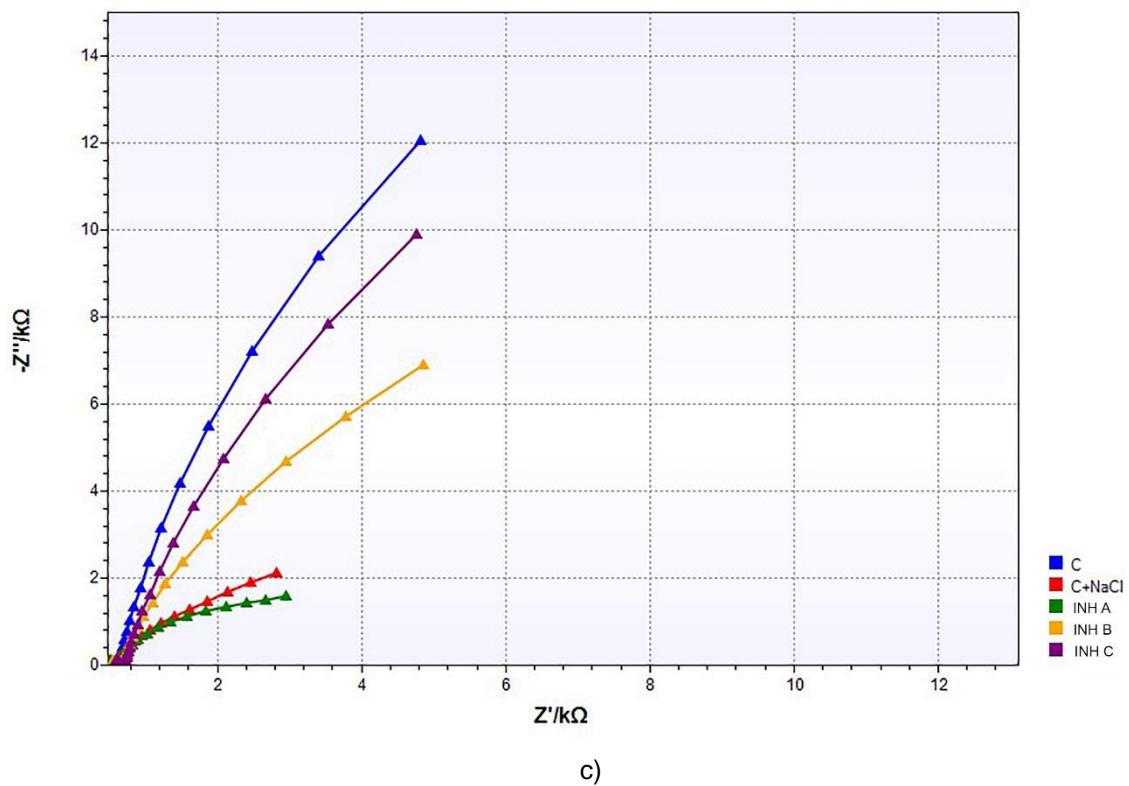
Slika 3. Shematski prikaz impedancijskog spektra u kompleksnoj ravnini.



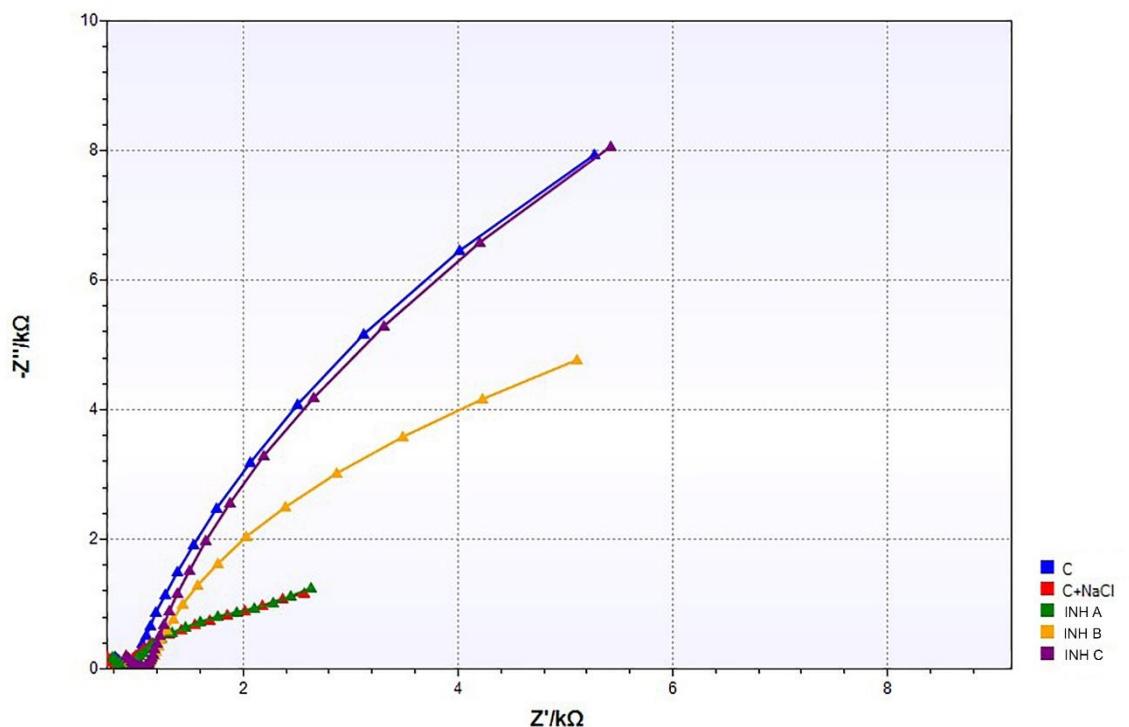
a)



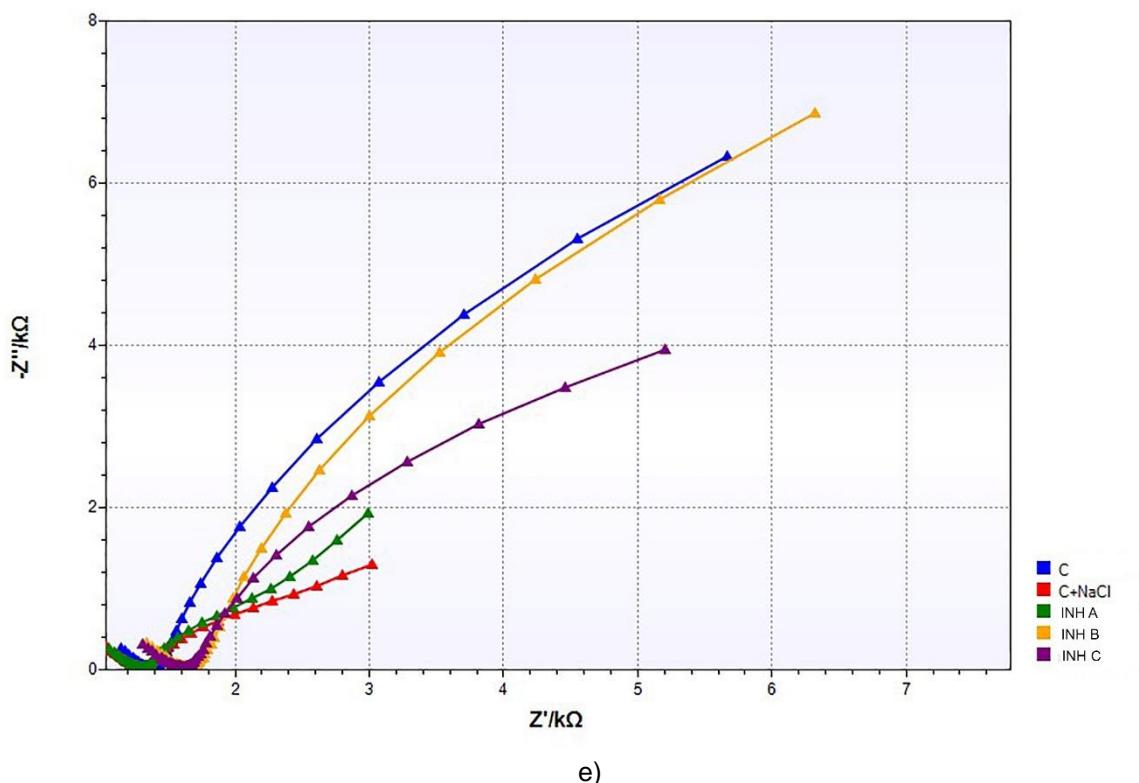
b)



c)



d)

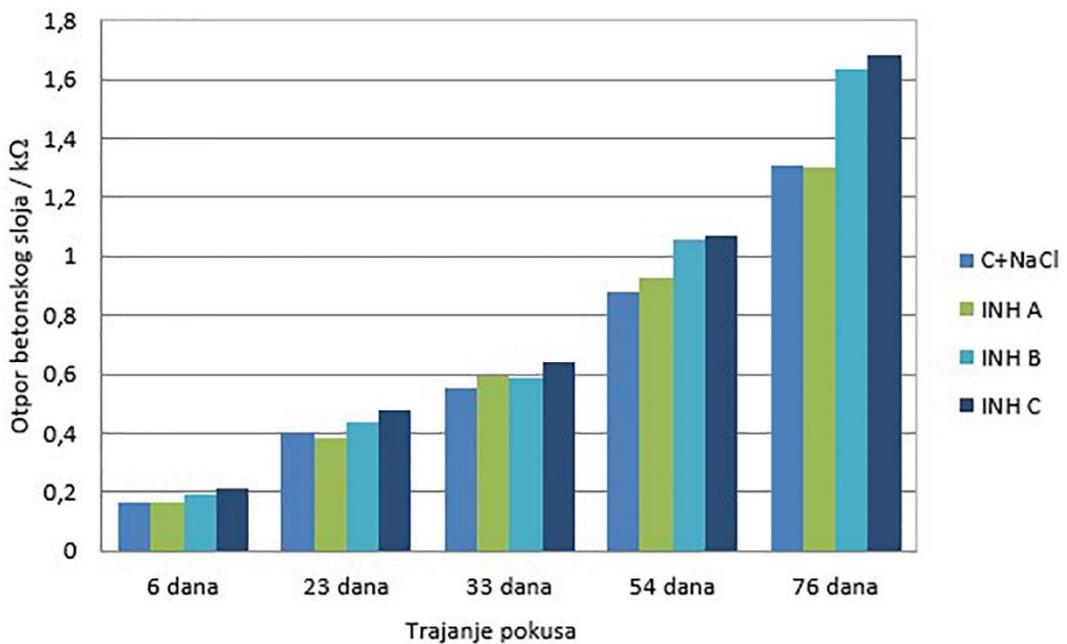


Slika 4. Nyquistovi prikazi za različite sustave nakon: a) 6 dana b) 23 dana, c) 33 dana, d) 54 dana i e) 76 dana.

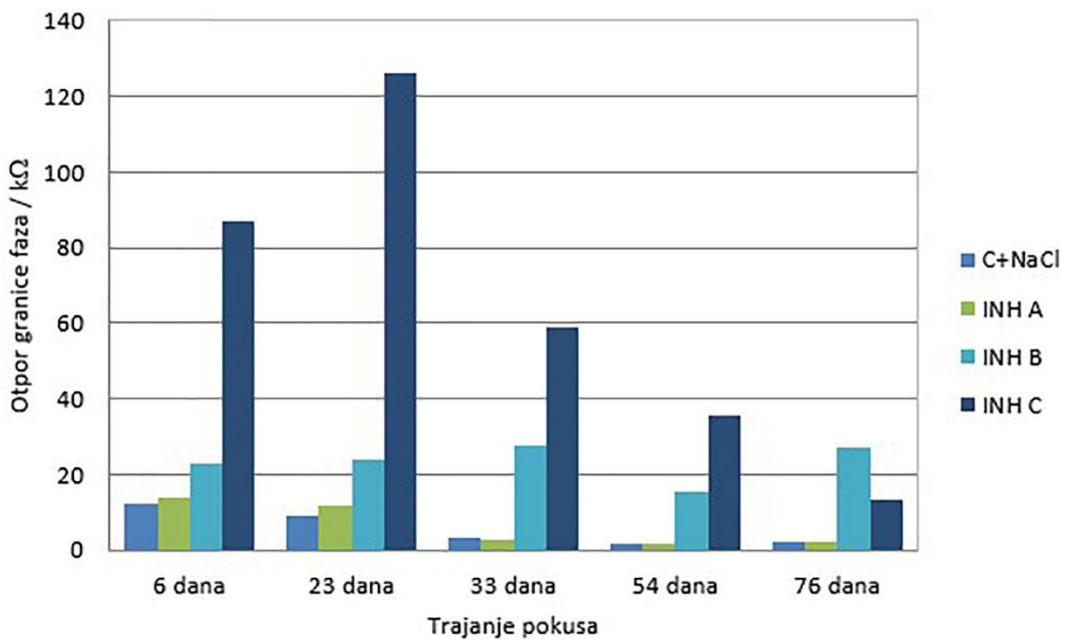
U slučaju gornjeg ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 2, impedancijski graf u kompleksnoj ravnini (puna crta na slici 3) poprima oblik dva polukruga, u visoko i niskofrekventnom području. U slučaju donjeg ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 2, drugi polukrug završava skretanjem i pravocrtnim rastom impedancije pri niskim frekvencijama (isprekidana crta na slici 3).

Promjer niskofrekventnog impedancijskog polukruga koji se dobiva na temelju modela ekvivalentnih krugova, ukazuje na otpor koroziji granice faza čelik/beton [19]. Promjer visokofrekventnog impedancijskog polukruga, ukazuje na otpor betonskog sloja. Na slikama 4 a) do e) koje prikazuju rezultate mjerjenja, su vidljivi samo dijelovi polukrugova, a parametri modela dobivaju se prilagodbom modela podacima mjerjenja. Iz impedancijskih spektara prikazanih na slici 4, vidljivo je da najveću impedanciju granice faza ima uzorak bez dodatka (C), a najmanju uzorak s NaCl bez inhibitora (C+NaCl). Srednje impedancije zamjećuju se kod uzorka s INH C i INH B, dok od inhibiranih uzorka, najmanje vrijednosti impedancije ima uzorak s inhibitorom INH A. Impedancija svih uzorka mijenja se u vremenu. Uzorci s INH B i INH C, tijekom cijelog ispitivanja zadržavaju relativno visoke vrijednosti impedancije. Uzorak s dodatkom INH B pri zadnjem mjerenu, poprima impedanciju vrlo blisku onoj uzorka bez klorida. Difuzijski utjecaj dolazi do izražaja samo kod sustava bez inhibitora s kloridima kod svih vremena izlaganja i kod sustava s inhibitorom A i kloridima, za duža vremena izlaganja ≥ 33 dana. Isti uzorci imaju tokom cijelog ispitivanja vrlo niske vrijednosti impedancije. Opisano ponašanje impedancije na granici faza čelik/beton može se vidjeti iz histograma na slikama 5 i 6.

Zadržavanje visoke impedancije tijekom ispitivanja i odsutnost difuzijske kontrole korozijske reakcije ukazuje na inhibiciju korozije od strane ispitivanih dodataka betonu INH B i INH C. Može se reći da dodatak djelotvornog inhibitora betonu uvelike poništava štetno djelovanje klorida.



Slika 5. Grafički prikaz promjene otpora betonskog zaštitnog sloja u ovisnosti o trajanju pokusa.



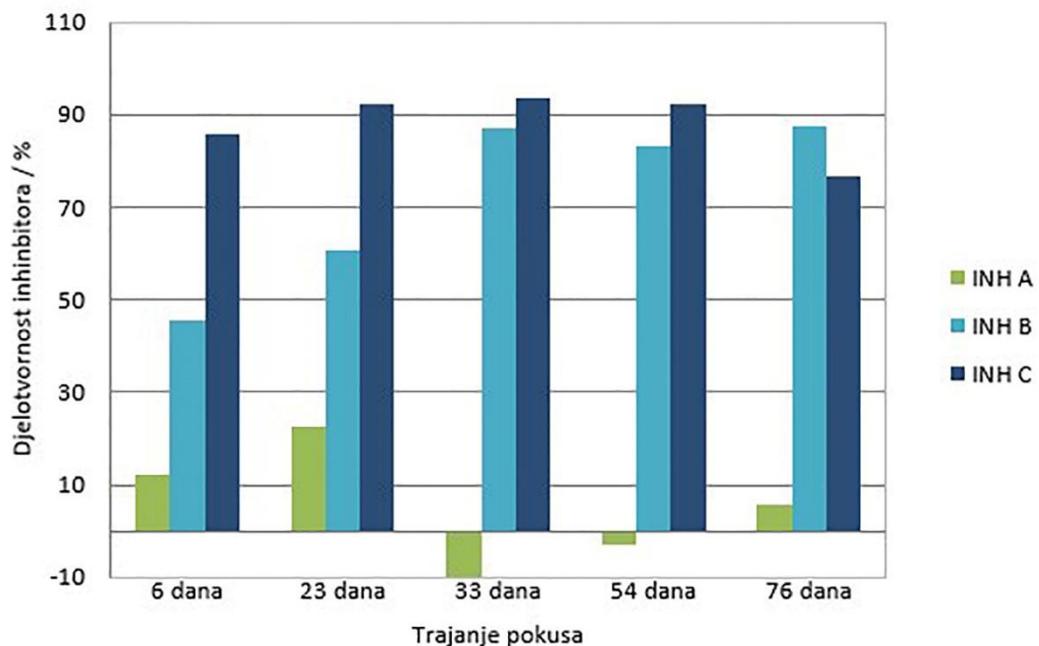
Slika 6. Grafički prikaz promjene otpora na granici faza u ovisnosti o trajanju pokusa.

Histogram na slici sliči 5. pokazuje promjenu otpora betonskog zaštitnog sloja koji se povećava s vremenom. Vrijednosti otpora betonskog sloja uzoraka su bliske, no zadnje mjerjenje pokazuje izrazito povišenje otpora za uzorak s inhibitorima INH B i INH C.

Usporedbom histograma na slici 5. koji prikazuje otpor betonskog sloja i histograma na slici 6 koji prikazuje otpor granice faza čelik/beton, vidi se da ukupnim otporom dominira otpor granice faza, te se stoga može uzeti da taj otpor odražava i djelovanje inhibitora [19, 20, 21]. Sustavi s dodatkom INH B i INH C pokazuju izrazito visok otpor granice faza čelik/beton koji je znatno viši od otpora kontrolnog

uzorka bez inhibitora, a s dodatkom klorida. Inhibitor B ima relativno konstantan otpor granice faza, koji je također znatno viši od onog kontrolnog uzorka.

Valja naglasiti da uzorak bez inhibitora i klorida, čiji otpori nisu prikazani na slikama, ima vrlo visok početni otpor granice faza od 506200Ω koji se tijekom eksperimenta značajno smanji, na 22690Ω . S druge strane, otpor betonskog sloja uzorka bez inhibitora i klorida usporediv je s onim ostalih uzoraka i raste tokom eksperimenta, sa 165 na 1428Ω . Ovakvo ponašanje komponenti impedancije ukazuje na ispravnost interpretacije modela ekvivalentnih krugova.



Slika 7. Grafički prikaz djelotvornosti korištenih inhibitora u vremenu od dodatka elektrolita

Djelotvornost inhibitora izračunata je prema jednadžbi:

$$\eta = \frac{R_0^{-1} - R_{INH}^{-1}}{R_0^{-1}} \quad (1)$$

gdje je otpora granice faza čelik/beton u sustavu bez inhibitora označen s R_0 , a u sustavu s inhibitorom s R_{INH} . Iz histograma koji sadrži izračunate djelotvornosti sustava s inhibitorima (slika 7) vidljivo je da su inhibitori INH B i INH C vrlo djelotvorni u sprječavanju korozije čelične podloge, te da ta se njihova djelotvornost s prolaskom vremena ustaljuje. Djelotvornost INH A, za razliku one INH B i C, oscilira oko nule. Oscilacije se mogu objasniti pasivacijom i depasivacijom dijelova površine, što je karakteristično za ponašanje čelične površine u djelomično pasivirajućem okolišu. Vrijednost djelotvornosti usrednjena tijekom cijelog perioda ispitivanja iznosi 90,9% za INH C, 70,9% za INH B i 5,6% za INH A. Vidi se da se relativno stabilne vrijednosti za visoko djelotvorne inhibitore B i C postižu već nakon 33 dana, što omogućuje skraćivanje vremena provedbe eksperimenta. To je vrijeme mnogo kraće od onoga koje je uobičajene potrebno za provedbu metode ASTM-G109.

4.3. Izgled uzorka nakon mjerena



Slika 8. Tipični izgled čeličnih pločica nakon uklanjanja cilindara s betonom i izlaganja korozivnom okolišu. Redom su s lijeva na desno, prikazani su uzorak: bez klorida, s kloridima te s kloridima i inhibitorom A, B i C.

Neposredno nakon završetka mjerena, površina čelika prekrivena je bijelo-sivim slojem koji odražava pasivaciju čelika, koja je rezultat kontakta s betonom u kojem se nalazi porna voda visokog pH. Iz slike 7. vidljiv je izgled površine metala nakon završetka mjerena i dvotjedne izloženosti korozivnom okolišu s oko 50% RH. Na djelomično pasiviranoj površini dolazi do stvaranja aktivno pasivnog koroziskog članka što potiče koroziju nezaštićenih dijelova površine. Uočava se izražena korozija na uzorku s dodatkom klorida i bez inhibitora, te nešto manja na uzorku bez dodatka inhibitora i klorida. Uzorak s dodatkom INH A također pokazuje znakove korozije, dok su ostala dva uzorka ostala nepromijenjena. Vizualno se zamjećuje razlika u jednolikosti i debljini sivo-bijelog sloja na površini metala. Sloj je homogeniji i deblji kod uzorka sa inhibitorima INH B i INH C, dok je najlošiji kod uzorka bez inhibitora. Vizualni izgled uzorka u dobroj je korelaciji s rezultatima impedancijskih mjerena.

5. Zaključak

U ovome radu istraživana je mogućnost za ispitivanje djelotvornosti inhibitora korozije armature u betonu prilagodbom normirane metode HRN EN ISO 16773, zahtijevanoj svrsi. Specifična konstrukcija mjerne ćelije omogućila je: (i) dobivanje impedancijskih spektara iz kojih je moguće zaključiti o mehanizmu, (ii) djelotvornosti i (iii) vremenskoj ovisnosti djelovanja inhibitora te je (iv) po završetku mjerena moguće napraviti vizualni pregled površine metala.

Ispitana su tri potencijalna inhibitora korozije. Na temelju istraživanja može se zaključiti da je migrirajući inhibitor INH C najdjelotvorniji u inhibiciji korozije (srednja vrijednost djelotvornosti je 90,9%), te se njegova djelotvornost ne mijenja značajno u vremenu. INH B također ima visoku stabilnu djelotvornost srednje vrijednosti 70,9%, a posljednje mjerenje pokazuje gotovo identično ponašanje sustava s kloridima i INH B i sustava s čistim mortom, bez dodatka natrij klorida. Inhibitor INH A pokazuje povećanje djelotvornosti na početku mjerena do oko 20%, no kasnije mu djelotvornost pada, da bi se na kraju mjerena ponovno povećavala (srednja vrijednost djelotvornosti je 5,6%).

Utvrđeno je da se prisutnost klorida u betonu najviše odražava na otpor granice faza betona i čelika, odnosno upravo na mjestu gdje djeluje koroziski inhibitor. Brzina ispitivanja kao i mogućnost kvantifikacije inhibitorske djelotvornosti, glavne su prednosti ispitivane metode pred uvriježenom metodom ASTM-G109, koja najvjerojatnije zbog svoje sporosti i svoje kvalitativne prirode nije pronašla mjesto u europskoj normizacijskoj praksi.

Literatura

- [1] Yoon-Seok C., Jung-Gu K., Kwang-Myong L., *Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete*, Corrosion Science 48, pp. 1733–1745, 2006.
- [2] Böhni H., *Corrosion in reinforced concrete structures*, 1st edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp.1-7, 9-14, 190, 191, 195, 196, 205, 206, 2005.
- [3] HRN EN 206:2016 Beton -- Specifikacija, svojstva, proizvodnja i sukladnost (EN 206:2013+A1:2016)
- [4] Youping L., *Modeling the Time-to-Corrosion Cracking of the Cover Concrete in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures*, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia, dissertation, pp. 1, 7, 12, 1996.
- [5] Ukrainczyk N., *Predviđanje korozije armature u betonu pri maritimnim uvjetima pomoću živčevne mreže*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, Zagreb, 2004.
- [6] Hansson C.M., Mammoliti L., Hope B.B., *Corrosion inhibitors in concrete – Part I: The principles*, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 12, pp. 1775–1781, 1998.
- [7] HRN EN 1504-9 *Proizvodi i sustavi za zaštitu i popravak betonskih konstrukcija -- Definicije, zahtjevi, kontrola kvalitete i vrednovanje sukladnosti -- 9. dio: Opća načela za uporabu proizvoda i sustava (EN 1504-9:2008)*
- [8] Cortec Corporation, <https://www.cortecvci.com/Publications/Brochures/MCIBrochure/MCI.pdf> pristup 19.09.2017.
- [9] Miksic B. A., *Improving Durability of Infrastructure with Migratory Corrosion Inhibitors (MCI[®])*, FNACE, handbook, 2014.
- [10] ASTM G109 - 07(2013) *Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments*
- [11] HRN EN ISO 16773:2016 *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 1. dio: Nazivi i definicije (ISO 16773-1:2016; EN ISO 16773-1:2016)*
- [12] HRN EN ISO 16773:2016 *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 2. dio: Prikupljanje podataka (ISO 16773-2:2016; EN ISO 16773-2:2016)*
- [13] HRN EN ISO 16773:2016 *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima – 3. dio: Obradivanje i analiza podataka iz slijepih ćelija (ISO 16773-3:2016; EN ISO 16773-3:2016)*
- [14] HRN EN ISO 16773:2017 *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima -- 4. dio: Primjeri spektra polimerom prevučenih uzoraka (ISO 16773-4:2017; EN ISO 16773-4:2017)*
- [15] Montemor M.F., Simões A.M.P., Salta M.M., *Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS*, Cement & Concrete Composites 22, pp. 175 – 185, 2000.
- [16] HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena (EN 196-3:2016)
- [17] Trépanier S.M., Hope B.B., Hansson C.M., *Corrosion inhibitors in concrete Part III. Effect on time to chloride-induced corrosion initiation and subsequent corrosion rates of steel in mortar*, Cement and Concrete Research 31, pp. 713-718, 2001.
- [18] Monticelli C., Frignani A., Trabanelli G., *A study on corrosion inhibitors for concrete application*, Cement and Concrete Research 30, pp. 635-642, 2000.
- [19] Trabanelli G., Monticelli C., Grassi V., Frignani A., *Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete*, Cement and Concrete Research 35, pp. 1804– 1813, 2005.

[20] Chaparro W. A., Ruiz J. H. B., Gómez R. J. T., *Corrosion of reinforcing bars embedded in alkali-activated slag concrete subjected to chloride attack*, Materials Research 15, no.1 (2011)

[21] da Silva F. G., Liborio J. B. L., *A study of steel bar reinforcement corrosion in concretes with SF and SRH using electrochemical impedance spectroscopy*, Materials Research 9, no.2 (2006)