

	<p>SVEUČILIŠTE U ZAGREBU GRAĐEVINSKI FAKULTET Zavod za materijale <i>UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF CIVIL ENGINEERING</i> <i>Department for materials</i></p> <p>LABORATORIJ ZA MATERIJALE LABORATORY FOR MATERIALS</p> <p>Fra Andrije Kačića Miošića 26, HR-10 000 Zagreb Tel.: 00385 1 4639 440, E-mail: ivan.gabrijel@grad.unizg.hr www.grad.unizg.hr</p>	
---	---	--

Klasa: 644-01/21-15/24
Urbroj: 251-64-15-23-7
Zagreb, 14. srpnja 2023.

EKSPERTIZA O UTJECAJU DODATKA MCI-2006 NS U CEMENTU NA SVOJSTVA CEMENTA I BETONA

Broj izvještaja: 150-01/22

Naručitelj:	Cortec Corporation 4119 White Bear Parkway St. Paul, MN 55110
Voditelj laboratorija za materijale:	Izv. prof. dr. sc. Ivan Gabrijel, dipl. ing. građ.
Suradnici pri ispitivanju:	Izv. prof. dr. sc. Marijana Serdar, dipl. ing. građ. dr. sc. Ivana Carević, dipl. ing. građ. Matea Flegar, mag. ing. aedif. Kiran Ram Porikam Poil, mag. ing. aedif.
Predstojnica Zavoda za materijale:	Prof. dr. sc. Ivana Banjad Pečur, dipl. ing. građ.



Sadržaj

1	UVOD	3
2	UTJECAJ INHIBITORA NA SVOJSTVA CEMENTA.....	4
2.1	Metode ispitivanja i priprema uzoraka	5
2.2	Rezultati ispitivanja	7
2.2.1	Ispitivanje na razini cementa.....	7
2.2.2	Ispitivanje cementne paste u svježem stanju.....	8
2.2.3	Ispitivanje topline hidratacije	10
2.2.4	Ispitivanje mehaničkih svojstava	13
2.3	Zaključak o utjecaju inhibitora na cement	16
3	UTJECAJ INHIBITORA NA SVOJSTVA BETONA	17
3.1	Metode ispitivanja i priprema uzoraka	17
3.2	Ispitivanja betona u svježem stanju	19
3.3	Ispitivanja betona u očvrslom stanju	19
3.3.1	Tlačna čvrstoća	19
3.3.2	Vodonepropusnost	19
3.3.3	Migracija klorida	20
3.3.4	Plinopropusnost	21
3.3.5	Karbonatizacija	22
3.3.6	Smrzavanje i odmrzavanje.....	23
3.3.7	Ispitivanja korozije.....	24
3.4	Rezultati ispitivanja na razini betona	25
3.4.1	Rezultati ispitivanja betona u svježem stanju	25
3.4.2	Rezultati tlačne čvrstoće	26
3.4.3	Rezultati vodonepropusnosti	26
3.4.4	Rezultati migracije klorida	27
3.4.5	Rezultati plinopropusnosti	28
3.4.6	Rezultati karbonatizacije	28
3.4.7	Rezultati smrzavanja i odmrzavanja	29
3.4.8	Rezultati korozijskog ispitivanja	32
3.5	Zaključak o utjecaju inhibitora u cementu na svojstva betona	36
4	ZAKLJUČAK I PREPORUKE	37
5	LITERATURA.....	38



1 UVOD

Na temelju zahtjeva Naručitelja tvrtke Cortec Corporation provedeno je ispitivanje utjecaja kemijskog dodatka MCI-2006 NS (oznaka u tekstu: inhibitor) na svojstva cementa i betona. Naručitelj je dostavio kemijski dodatak za beton MCI-2006 u Laboratorij za materijale, Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, dok je sve ostale materijale za pripremu uzoraka osigurao Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Cilj ekspertize je sustavno dokazati utjecaj kemijskog dodatka dodanog direktno u cement na relevantna svojstva cementa i betona, nužna za primjenu takvog cementa u građevinskoj industriji. Za potrebe ekspertize ispitivanja se provode na dvije razine (Tablica 1):

- 1) razina cementa – usporedba cementa s dodatkom MCI-2006 NS s uobičajenim cementima prema normi *HRN EN 197-:1 2012 Cement -- 1. dio: Sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti cementa opće namjene* [1],
- 2) razina betona – usporedba betona pripremljenog s cementom s dodatkom MCI-2006 NS s referentnim betonom za morski razred okoliša (XS) prema normi HRN EN 206.

Tablica 1. Pregled eksperimentalnog plana na razini cementa i betona

RAZINA CEMENTA				RAZINA BETONA			
Materijali	Inhi-bitor	Ispitivanje	Norma	Materijali	Inhi-bitor	Ispitivanje	Norma
CEM II/B-LL 42,5 N	0,5 % na masu cem.	Kemijska analiza	HRN EN 196-2:2013	CEM II/B-LL 42,5 N	0,1 % / 0,25 % / 0,5 % na masu cem.	Temperatura	HRN EN 12350-1:2019
		Sadržaj slobodnog vapna	HRN EN 451-1:2017			Konzistencija slijeganjem	HRN EN 12350-2:2019
Finoća		HRN EN 196-6:2019	Gustoća			HRN EN 12350-6:2019	
Gustoća		ASTM C 188	Sadržaj zraka			HRN EN 12350-7:2019	
Toplina hidratacije		HRN EN 196-11:2019	Tlačna čvrstoća			HRN EN 12390-3:2019	
Normirana konzistencija		HRN EN 196-3:2016	Vodopropusnost			HRN EN 12390-8:2019	
Vrijeme vezivanja		HRN EN 196-3:2016	Migracija klorida			HRN EN 12390-18:2021	
Postojanost volumena		HRN EN 196-3:2016	Karbonatizacija			HRN EN 12390-12:2020	
Tlačna čvrstoća		HRN EN 196-1:2006	Plinopropusnost			RILEM TC116-PCD	
						Smrzavanje i odmrzavanje	HRN CEN/TS 12390-9:2006
						Ubrzana korozija sa ciklusima	ASTM G109 – 07
						Ubrzana korozija vanjskim izvorom struje	HRN EN 480-14

2 UTJECAJ INHIBITORA NA SVOJSTVA CEMENTA

Za potrebe ispitivanja utjecaja praškastog materijala MCI-2006 NS kao dodatak cementu korištene su četiri različite vrste cementa CEM II i CEM III različitih proizvođača u Republici Hrvatskoj:

- Portland cement s dodatkom vapnenca CEM II/B-LL 42,5 N proizvođača Holcim,
- Portland cement s miješanim dodatkom zguze i silicijskog letećeg pepela CEM II/A-M (S-V) 42,5 N proizvođača Nexa,
- Portland cement s miješanim dodatkom vapnenca CEM II/A-LL 42,5 R proizvođača Holcim,
- Miješani cement sa zgurom CEM III/A 42,5 N LH proizvođača Cemex,

Čija denominacija je dana u Tablici 2. U konzultaciji s Naručiteljem, CEM I 42,5 R proizvođača Holcim zamijenjen je cementom CEM II/B-LL 42,5 N proizvođača Holcim zbog njegove široke dostupnosti na tržištu.

Prema tehničkom listu, MCI-2006 je praškasti dodatak betonu, koji djeluje kao inhibitor korozije za zaštitu metalne armature u betonskim konstrukcijama. Prema tehničkom listu preporučena doza inhibitora je 0,6 kg/m³ betona. Budući da je ideja projekta koristiti inhibitor kao mineralni dodatak u cementu, postotak preporučene doze inhibitora izražen je kao udio mase cementa. Za klasični beton s 300 - 350 kg cementa po m³ betona preporučena doza inhibitora iznosila bi oko 0,2 % na masu cementa. Kako bi se utvrdio utjecaj praškastog materijala MCI-2006 NS kao dodatka cementu na svojstva cementa, ispitivanja su se provela na navedenim cementima sa i bez dodatka inhibitora MCI-2006 NS, dodanog u značajnijoj dozi od 0,5 % dodatka na masu cementa.

Tablica 2. Oznake cementa korištenih u ekspertizi

Br	Oznaka	Tip cementa	Proizvođač cementa	Dodatak inhibitora	Opis
1	CEM II/B-LL 42,5 N	CEM II/B-LL 42,5 N	HOLCIM	-	Portland cement s vapnencem, normalnog porasta čvrstoće
2	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	HOLCIM	-	Portland cement s vapnencem, ubrzanog porasta čvrstoće
3	CEM II/A-M(S-V) 42,5 N	CEM II/A-M(S-V) 42,5 N	NEXE	-	Portland cement sa zgurom i letećeg pepela iz ugljena, normalnog porasta čvrstoće
4	CEM III/A 42,5 N LH	CEM III/A 42,5 N LH	CEMEX	-	Portland cement s zgurom, niža toplina hidratacije
5	CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5 %	CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5 % MCI-2006 NS	HOLCIM	0,5 % na m_{cementa}	Portland cement s vapnencem, normalnog porasta čvrstoće i 0,5% dodatka inhibitora
6	CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5 %	CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5 % MCI-2006 NS	HOLCIM	0,5 % na m_{cementa}	Portland cement s vapnencem, ubrzanog porasta čvrstoće i 0,5% dodatka inhibitora
7	CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5 %	CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5 % MCI-2006 NS	NEXE	0,5 % na m_{cementa}	Portland cement s zgurom i letećeg pepela iz ugljena, normalnog porasta čvrstoće i 0,5% dodatka inhibitora
8	CEM III/A 42,5 N LH + 0,5 %	CEM III/A 42,5 N LH + 0,5 % MCI-2006 NS	CEMEX	0,5 % na m_{cementa}	Portland cement s zgurom, niža toplina hidratacije i 0,5% dodatka inhibitora

2.1 Metode ispitivanja i priprema uzoraka

Za potrebe ispitivanja utjecaja praškastog kemijskog dodatka MCI-2006 NS u cementu provedena su ispitivanja na razini cementa, cementne paste i na razini morta. Praškasti materijal MCI-2006 NS dodao se cementu kao 0,5 % na masu cementa gdje je homogenizacija dodanog materijala i cementa rađena mljevenjem 60 sekundi u laboratorijskom mlinu za obradu finih praškastih uzoraka Matest A091-02.

Određivanje kemijskog sastava cementa zasniva se na analiziranju masenih udjela (mas. %) pojedinih oksida u praškastom materijalu. Kemijski sastav cementa i gubitak žarenjem ispitan je prema normi HRN EN 196-2:2013 Metode ispitivanja cementa -- 2. dio: Kemijska analiza cementa [2]. Sadržaj slobodnog vapna određen je prema normi HRN EN 451-1:2017 Metoda ispitivanja letećeg pepela -- 1. dio: Određivanje sadržaja slobodnoga kalcijevog oksida [3] dok je gustoća cementa određena pomoću Le Chatelierove tikvice u skladu s normom za određivanje gustoće cementa ASTM C 188 [4].

Finoća mliva određena je prema normi HRN EN 196-6:2019 Metode ispitivanja cementa -- 6. dio: Određivanje finoće [5] sijanjem strujanjem zraka na situ 63 μm . Toplina hidratacije cementnih pasta određena je korištenjem uređaja TAM kalorimetar prema normi HRN EN 196-11:2019 Metode ispitivanja cementa -- 11. dio: Toplina hidratacije -- Postupak izotermalne kondukcijske kalorimetrije [6]. Izrađena je mješavina na način da je 50 g cementa miješano je s 20 g deionizirane vode 2 minute gdje je omjer vode i veziva 0,4 za svaku vrstu cementa. Za potrebe ispitivanja potrebno je koristiti po dva uzorka za svaku vrstu veziva: ispitni uzorak i referentni uzorak. Masa ispitnog uzorka cementne paste je 10 g. Prije početka ispitivanja svi materijali bili su kondicionirani na temperaturi $20 \pm 0,05$ °C.



Normirana konzistencija, vrijeme vezivanja i postojanost volumena određena su u skladu s normom HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena [7]. Za potrebe pripreme uzoraka pasta korišteni su cementi dani u Tablici 2 i vodovodna voda temperature 20 ± 2 °C. Mješavine su napravljene upotrebom 500 g cementa i 125 g vode u skladu s HRN EN 196 – 3 [7]. Ispitivanje normirane konzistencije provelo se pomoću Vicatovog aparata sa standardnim valjkom (promjer 10 mm, normirane težine). Vrijeme vezivanja određeno je upotrebom uređaja za automatsko ispitivanje vremena vezivanja marke ToniSET one/two model 7302/0063, dok je kontrola postojanosti volumena ispitivana korištenjem Le Chatelierovim prstenovima. Tlačna čvrstoća cementa ispitana je na mješavinama morta pripremljenima prema normi HRN EN 196-1:2006 Metode ispitivanja cementa -- 1. dio: Određivanje čvrstoće [8]. Sastav morta i skladištenje materijala prije uporabe u skladu je s navedenom normom koja određuje da maseni odnos komponenti CEN standardnog pijeska, cementa i vode bude 3 : 1 : 0,5. Svaka serija morta sadržavala je 1350 ± 5 g pijeska, 450 ± 2 g cementa te 225 ± 1 g vode. Ispitana svojstva i norme po kojima su provedena ispitivanja prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Popis ispitivanja na razini cementa/cementne paste/morta

Ispitivanje	Svrha ispitivanja	Norma
Kemijska analiza cementa	Sadržaj oksida, gubitak žarenjem – sukladnost sa zahtjevima za cemente	HRN EN 196-2:2013 Metode ispitivanja cementa -- 2. dio: Kemijska analiza cementa
Sadržaj slobodnog vapna	Utjecaj praškastog dodatka na rizik od bubrenja tijekom očvršćivanja	HRN EN 451-1:2017 Metoda ispitivanja letećeg pepela -- 1. dio: Određivanje sadržaja slobodnoga kalcijevog oksida
Finoća	Utjecaj dodatka na ukupnu raspodjelu veličine čestica cementa	HRN EN 196-6:2019 Metode ispitivanja cementa -- 6. dio: Određivanje finoće
Gustoća	Utjecaj dodatka na gustoću, koja se uzima u obzir kod proračuna sastava betona	ASTM C 188 Gustoća hidrauličkog cementa
Toplina hidratacije	Utjecaj dodatka na tijek reakcije hidratacije te na ukupnu toplinu hidratacije	HRN EN 196-11:2019 Metode ispitivanja cementa -- 11. dio: Toplina hidratacije -- Postupak izotermalne kondukcijske kalorimetrije
Normirana konzistencija	Utjecaj dodatka na ukupnu potrebu cementa za vodom	HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena
Vrijeme vezivanja	Utjecaj dodatka na početak i kraj vezanja u ovisnosti o dodanoj količini dodatka	HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena
Postojanost volumena	Eliminiranje eventualnog povećanog rizika od nepostojanosti volumena cementa s dodatkom	HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena
Tlačna čvrstoća	Utjecaj različite količine dodatka na mehanička svojstva cementa	HRN EN 196-1:2006 Metode ispitivanja cementa -- 1. dio: Određivanje čvrstoće



2.2 Rezultati ispitivanja

2.2.1 Ispitivanje na razini cementa

U Tablici 4 dani su rezultati fizikalnih i kemijskih svojstava različitih cemenata u usporedbi s cementom CEM II/B-LL 42,5 N s 0,5 % MCI-2006 NS na masu cementa. Vidljivo je kako je s dodatkom MCI-2005 na masu CEM II/B-LL 42,5 N cementa nema odstupanja u kemijskim i fizikalnim svojstvima cementa, te da nema promjena u sastavu koje bi uzrokovala neprihvatanje po normi HRN EN 197-1.

Tablica 4. Kemijska i fizikalna svojstva cementa

mas. %	CEM II/B-LL 42,5 N	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/A-M(S-V) 42,5 N	CEM III/A 42,5 N LH	CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5%	Kemijski zahtjevi prema normi HRN EN 197-1
LOI, 950°C	10,6	7,9	2,77	2,83	10,7	≤5,0 % za CEM I i CEM III
SO ₃	3,05	3,08	3,35	2,67	3,04	≤3,5 % za 42,5 N; ≤4,0 % za 42,5 R
Cl ⁻	/	/	0,033	0,067	/	≤0,1 %
CaO	63,63	62,32	55,64	55,22	63,59	
MgO	1,34	1,43	3,06	3,42	1,31	
Fe ₂ O ₃	2,63	2,74	2,89	1,97	2,63	
Al ₂ O ₃	4,5	4,7	6,47	6,95	4,55	
SiO ₂	23,26	24,16	23,08	24,56	23,3	
pucolanski oksidi	30,39	31,6	32,44	33,48	30,48	
MnO	0,03	0,79	0,28	0,236	0,03	
Na ₂ O	0,65	0,56	0,24	0,28	0,65	
K ₂ O	0,87	0,95	0,83	0,7	0,87	
Alkalije	1,22	1,19	0,79	0,74	1,22	
P ₂ O ₅	0,08	0,07	/	/	0,08	
TiO ₂	<0,01	<0,01	/	/	<0,01	
gustoća, g/cm ³	3,21	3,12	2,67	2,95	3,04	
Finoća mliva, %	1,74	0,52±0,07	1,98±0,8	2,89±0,05	1,96	



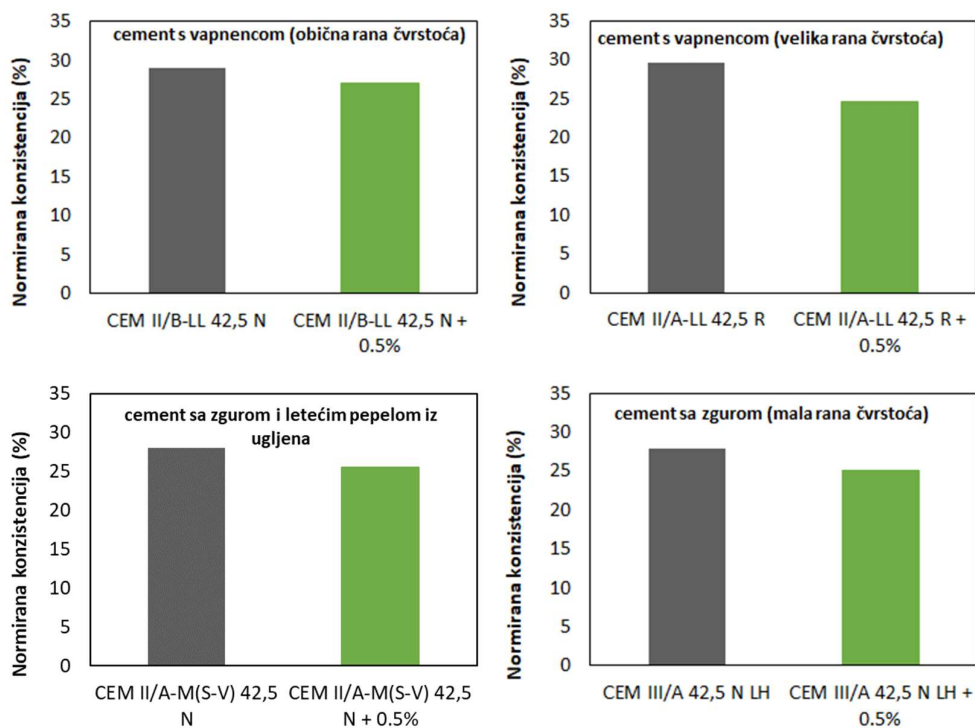
2.2.2 Ispitivanje cementne paste u svježem stanju

U Tablici 5 prikazani su rezultati ispitivanja normirane konzistencije, vremena vezivanja i postojanosti volumena ispitanih pasta u cilju utvrđivanja mogućnosti primjene MCI-2006 NS kao dodatka cementu. Osim na cementu CEM II/B-LL 42,5 N proizvođača Holcima, ispitivanja normirane konzistencije i vremena vezivanja su se provela i na cementima CEM II/A-LL 42,5 R proizvođača Holcima, CEM II/A-M(S-V) 42,5 N proizvođača NEXE d.d. i CEM III/A 42,5 N LH proizvođača CEMEX kako bi se utvrdio utjecaj inhibitora na različite cemente s različitim dodatcima (zgura, vapnenac i leteći pepeo), Slika 1 i Slika 2. Zgura, vapnenac i leteći pepeo iz ugljena najčešći su dodatni materijali koji se koriste u proizvodnji miješanih cemenata.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja na cementnim pastama

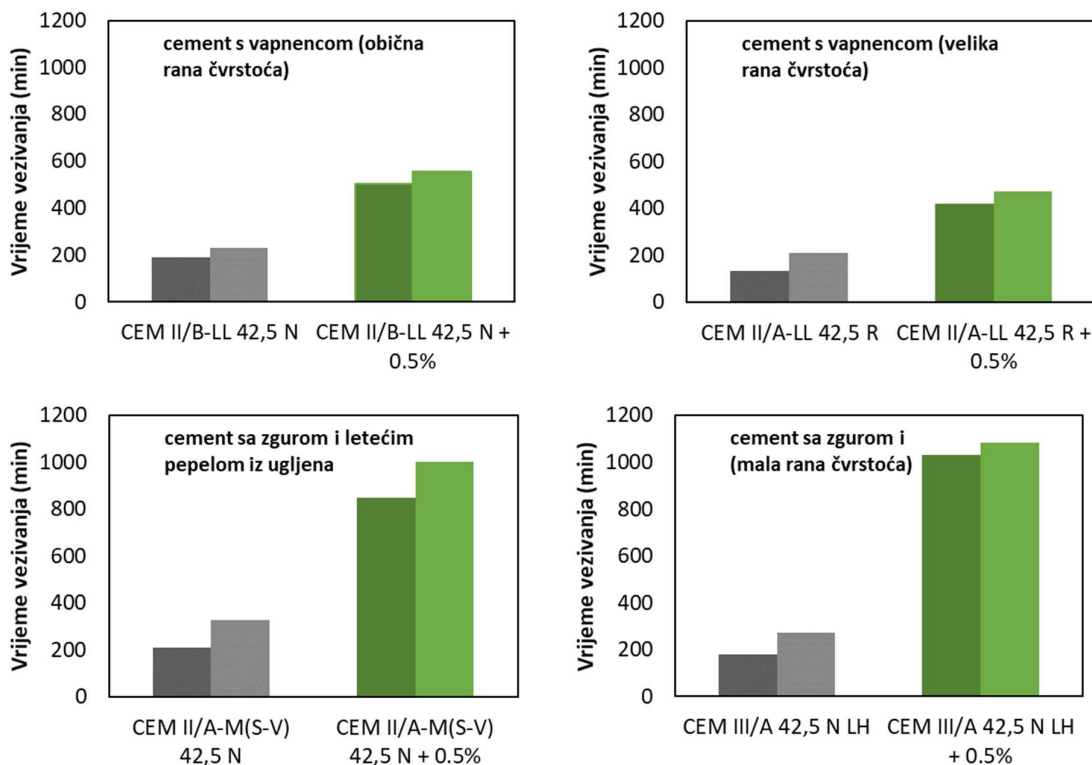
Oznake mješavina	Normirana konzistencija (%)	Početak vremena vezivanja (min.)	Kraj vremena vezivanja (min.)	Postojanost volumena (mm)	
CEM II/B-LL 42,5 N	29,0	190,5	231,5	0,80	
CEM II/A-LL 42,5 R	29,7	135,0	210,0	0,41	
CEM II/A-M(S-V) 42,5 N	28,0	210,0	325,0	0,93	
CEM III/A 42,5 N LH	27,9	180,0	270,0	0,09	
CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5%	27,0	504,5	556,0	0,41	
CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5%	24,6	421,0	473,0	/	
CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5%	25,5	848,5	1002,0	/	
CEM III/A 42,5 N LH + 0,5%	25,1	1032,0	1084,0	/	
Zahtjevi prema normi HRN EN 197-1					
Razred čvrstoće	42,5 L	/	≥ 60	/	≤ 10
	42,5 N				
	42,5 R				

Prema dobivenim rezultatima nema značajnih odstupanja rezultata normirane konzistencije ispitivanih cemenata. Sve mješavine s dodatkom inhibitora imaju smanjenu potrebu za vodom i veću obradljivost, Slika 1. To je najviše uočeno korištenjem cementa s dodatkom vapnenca i velike rane čvrstoće (cement CEM II/A-LL 42,5 R proizvođača Holcima) čija potreba za vodom se smanjuje za 17 % s dodatkom inhibitora u odnosu na mješavinu bez inhibitora.



Slika 1 Normirana konzistencija za: a) CEM II/B-LL 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora ; b) CEM II/A-LL 42,5 R bez i s dodatkom inhibitora; c) CEM II/A-M(S-V) 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora; d) CEM III/A 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora

Zahtjev prema normi HRN EN 197-1 [1] za minimalno početno vrijeme vezivanja od 60 minuta zadovoljavaju sve ispitane mješavine, Slika 2. Vidljivo je da dolazi do produljenja početnog vremena vezivanja u slučaju dodatka inhibitora kod svih cementata. Najmanje značajno produljenje vremena vezivanja je u slučaju cementata s vapnencem, dok je najznačajnije produljenje vremena vezivanja uočeno kod cementata sa zgurom.



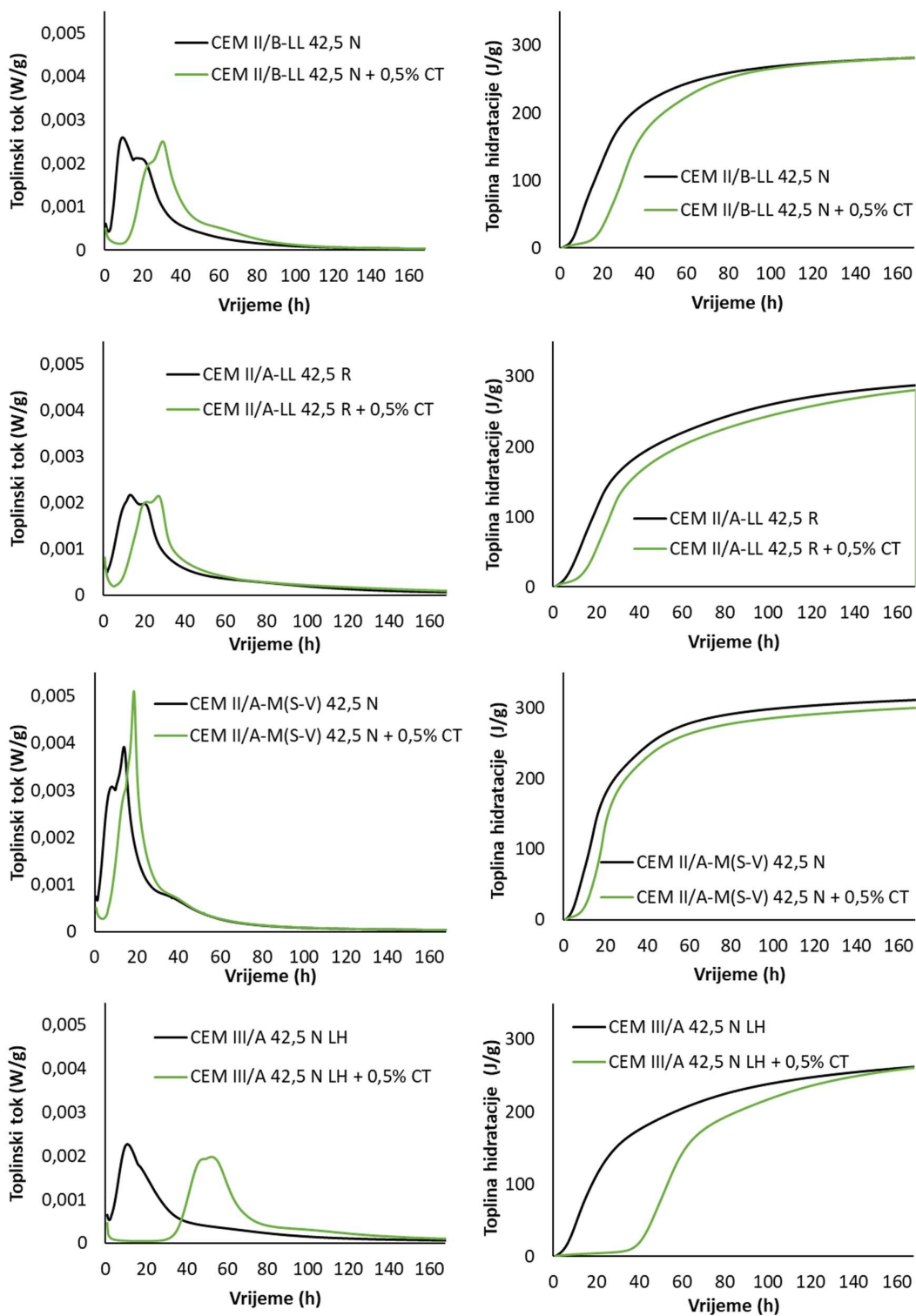
Slika 2 Početak i kraj vezanja za: a) CEM II/B-LL 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora ; b) CEM II/A-LL 42,5 R bez i s dodatkom inhibitora; c) CEM II/A-M(S-V) 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora; d) CEM III/A 42,5 N bez i s dodatkom inhibitora

Dimenzijska stabilnost jedno je od važnijih svojstava koje doprinosi trajnosti betonskih elemenata. Pojavom pukotina omogućen je prodor agresivnih tvari iz okoliša i posljedično smanjenja trajnosti konstrukcija [9]. Na osnovi rezultata ispitivanja postojanosti volumena sve ispitane mješavine cementne paste zadovoljavaju kriterij razmaka između krajeva igala Le Chatelierovih prstenova od maksimalno 10 mm prema normi HRN EN 197-1 [1]. Jednako tako mješavina s dodatkom inhibitora u referentnom cementu CEM II/B-LL 42,5 N nije pokazala značajniju promjenu dimenzionalne stabilnosti.

2.2.3 Ispitivanje topline hidratacije

Slika 3 prikazuje rezultate razvoja topline hidratacije i razvoja toplinskog toka za cemente sa i bez dodatka inhibitora korištenjem metode izotermalne kalorimetrije. Hidratacija cementa je egzotermna reakcija koja se odvija u više faza: (1) brzi početni procesi; (2) induksijsko razdoblje; (3) razdoblje ubrzanja; (4) razdoblje retardacije i (5) dugotrajne reakcije [10].

U Tablici 6 dan je pregled toplina hidratacije u određenim vremenskim intervalima, vrijeme u satima do pojave maksimalnog toplinskog toka, kao i vrijednost maksimalnog (najvećeg) vrha krivlje toplinskog toka.



Slika 3 Razvoj toplinskog toka u vremenu cementa sa (zelena linija) i bez inhibitora (crna linija) – slike lijevo; Razvoj topline hidratacije u vremenu cementa sa (zelena linija) i bez inhibitora (crna linija) – slike desno, za različite cimente

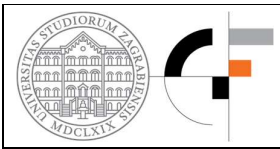


Prema dijagramima vidljivo je da sa dodatkom inhibitora u sve vrste cementa dolazi do odgode pojave razdoblja ubrzanja hidratacije što je u korelaciji s vrijednostima vremena vezivanja. Ova pojava je najizraženija u mješavini na bazi cementa CEM III/A 42,5 N LH (Slika 3) gdje je i početak vezivanja 1032 minute, odnosno 473 % odgođeno vezivanje u odnosu na mješavinu bez inhibitora. Dodatno je uočena smanjena početna toplina hidratacije za sve mješavine s inhibitorom u odnosu na one bez inhibitora. Razdoblje retardacije povezuje se reakcijom aluminatne faze (C_3A) i predstavlja dodatno stvaranje etringita [11] koja se na krivulji toplinskog toka pojavljuje kao dodatni pik. Uočljivo je da u slučaju mješanja inhibitora sa cementima koji sadrže leteći pepeo od ugljena i zgure (CEMII/A-M(S-V) 42,5 N) značajno izražen pik aluminatne faze (C_3A). Bez obzira na odgodu razdoblja ubrzanja hidratacije, tijekom 7 dana oslobođena je jednaka toplina hidratacije kod cementa s inhibitorom i iste vrste cementa bez inhibitora.

Prema HRN EN 197-1 [1], za cemente s malom ranom čvrstoćom i nižom toplinom hidratacije (oznaka: LH) mora biti zadovoljen kriterij od 270 J/g nakon 7 dana mjerenja, što je zadovoljeno za mješavine na bazi cementa CEM III/A 42,5 N LH bez (263,50 J/g) i s dodanim inhibitorom (260,60 J/g).

Tablica 6. Vrijednosti mjerenja topline hidratacije izotermalnom kalorimetrijom

Oznaka uzorka	CEM II/B-LL 42,5 N		CEM II/A-LL 42,5 R		CEM II/A-M(S-V) 42,5 N		CEM III/A 42,5 N LH	
	Bez inhibitora	0,5%	Bez inhibitora	0,5%	Bez inhibitora	0,5%	Bez inhibitora	0,5%
Toplina nakon 1 sata (J/g)	0,543	0,493	0,618	0,722	0,691	0,466	0,587	0,369
Toplina nakon 1 dana (J/g)	158,62	99,50	145,67	83,02	191,57	172,01	136,63	5,10
Toplina nakon 3 dana (J/g)	248,52	247,87	237,20	217,25	268,05	272,93	221,71	179,43
Toplina nakon 7 dana (J/g)	277,73	282,39	285,37	280,64	290,96	299,87	263,50	260,60
Vrijeme do pojave prvog vrha krivulje (h)	8,67	25,43	12,98	27,05	14,17	18,78	10,34	52,34
Najveći vrh krivulje (mW/g)	2,440	3,217	2,306	2,153	3,802	5,111	2,355	1,968



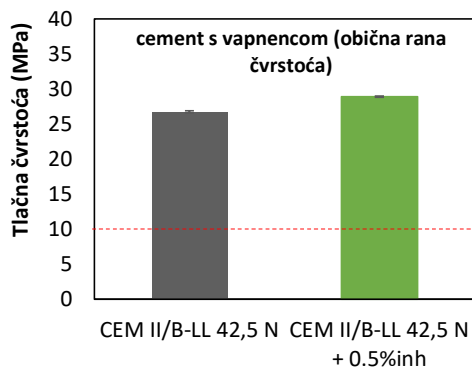
2.2.4 Ispitivanje mehaničkih svojstava

Tlačna čvrstoća cemenata bez i s dodatkom inhibitora nakon 2 dana i nakon 28 dana je u tablici (Tablica 7.), te je prikazana na slikama (Slika 4 i Slika 5). Prema kriterijima danim u normi HRN EN 197-1 [1], rana tlačna čvrstoća mora biti veća ili jednaka 10 MPa nakon 2 dana za cimente koji imaju oznaku N (obična rana čvrstoća) ili R (visoka rana čvrstoća). Svi cementi sa ili bez inhibitora zadovoljavaju zadani kriterij za tlačnu čvrstoću nakon 2 dana za cimente oznake N ($\geq 10,0$ MPa), odnosno oznake R ($\geq 20,0$ MPa). Usporedbom vrijednosti mješavina sa i bez inhibitora vidljivo je da dodatkom inhibitora u cimente koje sadrže vapnenac postoji lagani porast rane tlačne čvrstoće za 8 % (CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5%) i 3 % (CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5%) u odnosu na mješavine CEM II/B-LL 42,5 N i CEM II/A-LL 42,5 R. U mješavinama cementa s dodatkom zgure i letećeg pepela ili samo zgure s inhibitorom postoji lagani trend smanjenja rane tlačne čvrstoće 16 % (CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5%) i 30 % (CEM III/A 42,5 N LH + 0,5%) u odnosu na mješavine bez inhibitora (CEM II/A-M(S-V) 42,5 N i CEM III/A 42,5 N LH).

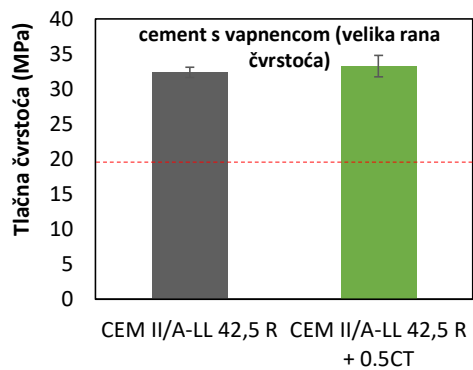
Nakon 28 dana tlačna čvrstoća mora biti veća ili jednaka 42,5 MPa, odnosno manja ili jednaka 62,5 MPa prema kriteriju danim u normi HRN EN 197-1 [1]. Uvažavajući standardnu devijaciju, sve mješavine osim mješavine u kojoj je inhibitor dodan u cement CEM III/A 42,5 N LH, zadovoljavaju dan kriterij. Kao i u slučaju kod rane tlačne čvrstoće u mješavinama cementa sa dodatkom zgure i letećeg pepela ili samo zgure sa inhibitorom postoji lagani trend smanjenja tlačne čvrstoće nakon 28 dana za 5 % (CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5%) i 14 % (CEM III/A 42,5 N LH + 0,5%) u odnosu na mješavine bez inhibitora (CEM II/A-M(S-V) 42,5 N i CEM III/A 42,5 N LH). Mješavina CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5% ima za 14 % manju tlačnu čvrstoću nakon 28 dana u odnosu na mješavinu CEM II/A-LL 42,5 R dok jedino mješavina CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5% pokazuje trend laganog porasta tlačne čvrstoće za 5 % u odnosu na mješavinu CEM II/B-LL 42,5 N.

Tablica 7. Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće i čvrstoće na savijanje na cementnim mortovima

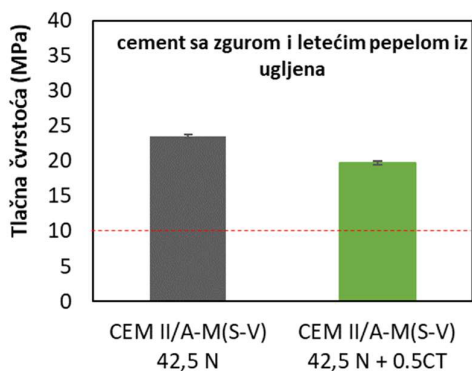
Oznaka morta	Tlačna čvrstoća (MPa)		Standardna devijacija tlačne čvrstoće (MPa)		Čvrstoća na savijanje (MPa)		Standardna devijacija čvrstoća na savijanje (MPa)	
	2 dana	28 dana	2 dana	28 dana	2 dana	28 dana	2 dana	28 dana
CEM II/B-LL 42,5 N	26,74	41,88	0,16	1,22	3,31	8,15	0,07	0,20
CEM II/A-LL 42,5 R	32,38	54,18	0,75	0,93	4,76	5,99	0,11	0,51
CEM II/A-M(S-V) 42,5 N	23,49	46,99	0,33	3,46	5,44	6,95	0,38	0,29
CEM III/A 42,5 N LH	20,16	48,23	0,14	1,15	4,10	6,61	0,14	0,33
CEM II/B-LL 42,5 N + 0,5%	28,89	44,11	0,10	0,16	3,30	8,28	0,04	0,33
CEM II/A-LL 42,5 R + 0,5%	33,27	46,51	1,52	3,13	3,66	7,56	0,07	0,65
CEM II/A-M(S-V) 42,5 N + 0,5%	19,66	44,58	0,28	1,47	3,15	5,91	0,45	0,68
CEM III/A 42,5 N LH + 0,5%	14,21	41,40	0,29	2,62	1,56	8,56	0,27	0,48
Zahtjevi prema normi HRN EN 197-1								
42,5 N	$\geq 10,0$	$\geq 42,5;$ $\leq 62,5$	/	/	/	/	/	/
42,5 R	$\geq 20,0$	$\geq 42,5;$ $\leq 62,5$	/	/	/	/	/	/



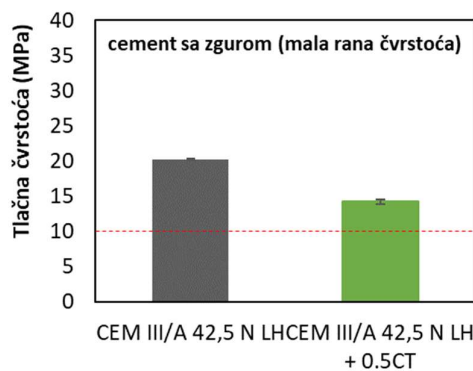
a)



b)

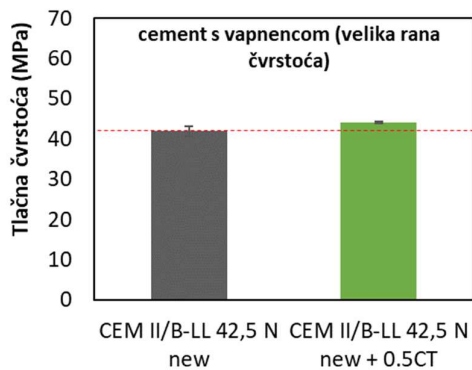


c)

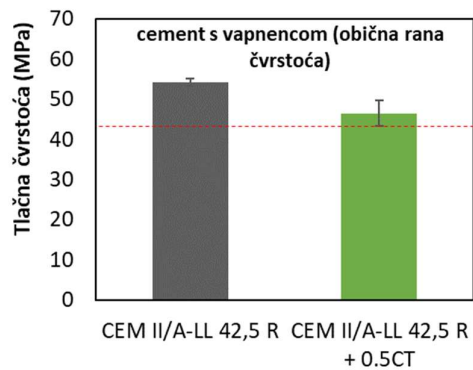


d)

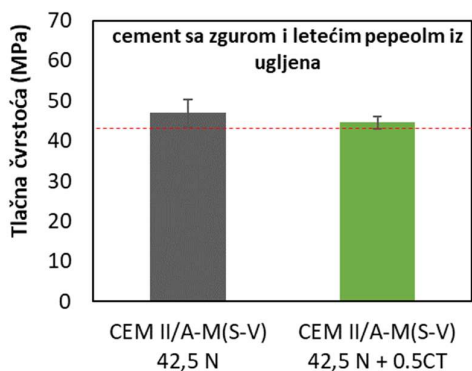
Slika 4 Tlačna čvrstoća nakon 2 dana: a) portland cement s vapnencem (normalnog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora ; b) portland cement s vapnencem (ubrzanog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora; c) portland cement sa zgurom i letećeg pepela iz ugljena (normalnog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora; d) portland cement s zgurom (niža toplina hidratacije) bez i s dodatkom inhibitora



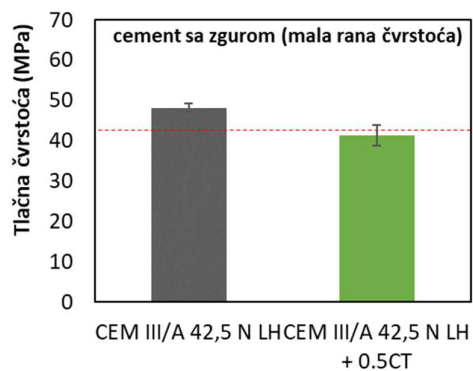
a)



b)



c)



d)

Slika 5 Tlačna čvrstoća nakon 28 dana: a) portland cement s vapnencem (normalnog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora ; b) portland cement s vapnencem (ubrzanog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora; c) portland cement sa zgurom i letećim pepelom iz ugljena (normalnog porasta čvrstoće) bez i s dodatkom inhibitora; d) portland cement s zgurom (niža toplina hidratacije) bez i s dodatkom inhibitora



2.3 Zaključak o utjecaju inhibitora na cement

Ispitivanja na razini cementa provedena su na najzastupljenijim cementnima na tržištu Republike Hrvatske – cementima s dodatkom vapnenca, zgure i letećeg pepela. Za ispitivanje je odabrana značajna količina inhibitora MCI-2006 NS (0,5 % na masu cementa), kako bi bilo kakav utjecaj inhibitora na svojstva cementa bio uočljiv. Provedena ispitivanja su u skladu s nizom normi za ispitivanje cementa prema europskim normama, te predstavljaju ispitivanja koje cementi moraju proći prije stavljanja na europsko tržište.

Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da **dodatak inhibitora u značajnom udjelu od 0,5 % na masu cementa ne uzrokuje odstupanja u kemijskim i fizikalnim svojstvima cementa u odnosu na cimente dostupne na tržištu, te da nema promjena u sastavu koje bi uzrokovale neprihvaćanje cementa s dodatkom inhibitora po normi HRN EN 197-1.**

Dodatak značajne količine inhibitora ne uzrokuje značajna odstupanja rezultata normirane konzistencije ispitivanih cementa. Dodatak inhibitora u količini od 0,5 % na masu cementa uzrokuje kod sve četiri vrste cementa smanjenu potrebu za vodom i veću obradljivost u odnosu na isti cement bez inhibitora. Najizraženije smanjenje potrebe za vodom je uočeno kod cementa s dodatkom vapnenca. Iz rezultata normirane konzistencije može se zaključiti da **inhibitor ima blago svojstvu smanjenja potrebe za vodom kod svih ispitanih cementa, odnosno djeluje kao blagi plastifikator odnosno superplastifikator.** Najznačajnije smanjenje potrebe za vodom zabilježeno je kod cementa s vapnencem.

Zahtjev prema normi HRN EN 197-1 za minimalno početno vrijeme vezivanja od 60 minuta zadovoljavaju svi cementi s dodatkom značajne količine inhibitora. Dapače, **dodatak značajne količine inhibitora u cimente (0,5% na masu cementa) uzrokuje produljenje početnog vremena vezivanja kod svih ispitanih cementa.** Najmanje značajno produljenje vremena vezanja je u slučaju cementa s vapnencem, dok je najznačajnije produljenje vremena vezanja uočeno kod cementa sa zgurom, koji su već po sebi sporo vezujući i imaju smanjenu toplinu hidratacije.

Sve ispitane mješavine cementne paste pokazuju volumensku stabilnost prema kriterijima prema normi HRN EN 197-1. **Dodatak značajne količine inhibitora cementu CEM II/B-LL 42,5 N ne uzrokuje promjenu dimenzionalne stabilnosti cementa.**

Svi cementi s dodatkom značajne količine inhibitora zadovoljavaju kriterij za tlačnu čvrstoću nakon **2 dana za razred tlačne čvrstoće cementa 42,5 N ($\geq 10,0$ MPa), odnosno 42,5 R ($\geq 20,0$ MPa).** Dodatkom inhibitora u cimente koje sadrže vapnenac zabilježen je lagani porast rane tlačne čvrstoće, dok je kod cementa s dodatkom zgure i letećeg pepela ili samo zgure zabilježen lagani pad rane tlačne čvrstoće u odnosu na cimente bez inhibitora. U slučaju 28 dnevne čvrstoće, **svi cementi s dodatkom značajne količine inhibitora, osim CEM III/A 42,5 N LH, zadovoljavaju kriterij za tlačnu čvrstoću nakon 28 dana za razred tlačne čvrstoće cementa 42,5 ($\geq 42,5$ MPa).**

Na temelju svih provedenih ispitivanja na razini cementa **predlaže se korištenje inhibitora u cementnima s dodatkom vapnenca**, poput cementa CEM II/B-LL 42,5 N i CEM II/A-LL 42,5 R. U ovoj vrsti cementa dodatak značajne količine inhibitora ima isključivo pozitivan utjecaj: smanjenje potrebe za vodom za istu obradljivost, blago usporavanje vezanja te blago povećanje tlačne čvrstoće nakon 2 i 28 dana, dok sva ostala fizikalna i kemijska svojstva cementa ostaju nepromijenjena s dodatkom inhibitora. **Nastavak ispitivanja na razini betona provodi se dalje samo na cementu CEM II/B-LL 42,5 N kao referentnom cementu s dodatkom 0,1 %, 0,25 % i 0,5 % inhibitora.**



3 UTJECAJ INHIBITORA NA SVOJSTVA BETONA

Kako bi se utvrdio utjecaj dodatka MCI-2006 NS dodanog u cement na svojstva betona, provedena su ispitivanja mehaničkih svojstva i svojstava trajnosti betona, te korozijska svojstva armature u betonu pripremljenom s Portland cementom s dodatkom vapnenca CEM II/B-LL 42,5 N proizvođača Holcim (u nastavku: CEM II) te s istim betonom s tri različite količine dodatka MCI-2006 NS: 0,1 %, 0,25 % i 0,5 % na masu cementa. S obzirom da je osnovni razlog dodavanja dodatka MCI-2006 NS povećanje otpornosti na koroziju, referentna mješavina betona s kojom se uspoređuje utjecaj dodatka je mješavina prema normi HRN EN 206 [12] za razred okoliša XS – djelovanje klorida iz mora, bez dodatka MCI-2006 NS. Ciljani razred tlačne čvrstoće betona je C30/37.

3.1 Metode ispitivanja i priprema uzoraka

Sastav betona projektiran je prema metodi apsolutnog volumena na način da zadovolji minimalne kriterije zadanog razreda izloženosti. Za potrebe ispitivanja pripremljene su četiri mješavine betona: referentna mješavina (CEM II/B-LL 42,5 N) te tri mješavine dodavanja dodatka MCI-2006 NS u količinama 0,1 %, 0,25 % i 0,5 % inhibitora na masu cementa. U svim mješavinama je korištena masa cementa 340 kg i vodocementni omjer 0,5, dok se praškasti materijal MCI-2006 NS umiješao u cement prije miješanja betona. Kao agregat korišten je drobljeni vapnenački kamen s najvećim zrnom od 16 cm. Kumulativni granulometrijski sastav proračunao se prema preporučenoj graničnoj krivulji A (Izraz 1).

$$A = 50 \left(\frac{d}{d_m} + \sqrt{\frac{d}{d_m}} \right) \quad (1)$$

Gdje je :

d – otvor sita (mm)

d_m – najveće zrno agregata (mm)

Dodatno, za potrebe dokazivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje, izrađene su još dvije mješavine s dodatkom minimalne preporučene količine aeranta, referentna (CEM II/B-LL 42,5 N_{Air}) te mješavina sa 0,1 % dodatka MCI-2006 NS (CEM II/B-LL 42,5 N + 0,1%_{Air}) u koje je dodano 0,2 % aeranta i 0,05 % superplastifikatora na masu cementa. Korišteni kemijski dodaci su: Sika Luftporenbildner LPS A-94 te Sika ViscoCrete – 5380 I.

Provedena ispitivanja betona u svježem i očvrslom stanju i norme po kojima su ispitivanja provedena navedeni su u Tablici 8.

Tablica 8. Korištene metode ispitivanja betona u svježem i očvrslom stanju.

Ispitivanje	Svrha ispitivanja	Norma
Temperatura	Utjecaj dodatka na osnovno svojstvo betona u svježem stanju	HRN EN 12350-1:2019 Ispitivanje svježega betona -- 1. dio: Uzorkovanje i uobičajena oprema
Konzistencija	Utjecaj dodatka na osnovno svojstvo obradivosti betona u svježem stanju	HRN EN 12350-2:2019 Ispitivanje svježega betona -- 2. dio: Ispitivanje slijeganjem
Gustoća	Utjecaj dodatka na osnovno svojstvo betona u svježem stanju	HRN EN 12350-6:2019 Ispitivanje svježega betona -- 6. dio: Gustoća

Sadržaj zraka	Utjecaj dodatka na osnovno svojstvo betona u svježem stanju	HRN EN 12350-7:2019 Ispitivanje svježega betona -- 7. dio: Sadržaj pora -- Tlačne metode
Tlačna čvrstoća	Utjecaj različitih količina dodatka na osnovno svojstvo betona u očvrslulom stanju	HRN EN 12390-3:2019 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 3. dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka
Vodopropusnost	Utjecaj različitih količina dodatka na osnovno trajnosno svojstvo betona, propisano u gotovo svim razredima okoliša	HRN EN 12390-8:2019 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 8. dio: Dubina prodora vode pod tlakom
Migracija klorida	Utjecaj različitih količina dodatka na prodor klorida u betonu za potrebe primjene cementa u okolišu XS prema normi HN EN 206-1	HRN EN 12390-18:2021 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 18. dio: Određivanje koeficijenta migracije klorida
Karbonatizacija	Utjecaj različitih količina dodatka na otpornost betona na ubranu karbonatizaciju, za potrebe primjene cementa u okolišu XC prema normi HRN EN 206 – ispituje se na referentnoj mješavini i na mješavini s najvećom dodanom količinom dodatka MCI 2006 NS	HRN EN 12390-12:2020 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 12. dio: Određivanje otpornosti betona na karbonatizaciju -- Metoda ubrane karbonatizacije
Plinopropusnost	Utjecaj različitih količina dodatka na plinopropusnost betona, za potrebe primjene cementa u okolišu XC prema normi HRN EN 206 – ispituje se na referentnoj mješavini i na mješavini s najvećom dodanom količinom dodatka MCI 2006 NS	RILEM TC116-PCD: permeability of concrete as a criterion of its durability. Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 32, April 1999, pp 174-179
Smrzavanje i odmrzavanje	Eliminiranje eventualnog povećanog rizika od ljuštenja prilikom smrzavanja i odmrzavanja, za potrebe primjene cementa u okolišu XF2 prema normi HRN EN 206 – ispituje se na referentnoj mješavini i na mješavini s najvećom dodanom količinom dodatka MCI 2006 NS	HRN CEN/TS 12390-9:2006 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 9. dio: Otpornost na smrzavanje i odmrzavanje – Ljuštenje (28 ciklusa)
Ubrzana korozija sa i bez dodanih klorida ciklusima sušenja i vlaženja	Određivanje učinkovitosti dodatka u inhibiciji korozije izlaganjem simuliranom morskom okolišu – dugotrajno ispitivanje	Umjesto Adaptirane norme HRN EN ISO 9227 korištena norma ASTM G109 – 07 Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments
Ubrzana korozija vanjskim izvorom struje	Određivanje učinkovitosti dodatka u inhibiciji korozije umjetno ubrzanim procesom korozije primjenom potencijala	Adaptirana norma HRN EN 480-14



3.2 Ispitivanja betona u svježem stanju

Konzistencija slijeganjem se ispituje prema HRN EN 12350-2:2019 [13]. U kalup oblika krnjeg stošca ugradi se beton do jedne trećine visine, te se zbija metalnom šipkom koja slobodno pada 25 puta. Isti postupak se ponavlja za drugu i treću trećinu. Nakon zbijanja se odiže kalup te se postavlja pored uzorka. Na kalup se postavlja ravnalo koje mora sezati do iznad uzorka te se očitava za koliko se uzorak slegao. Temperatura svježeg betona određuje se prema normi HRN EN 12350-1:2019 [14]. Temperatura se mjeri na dubini ne manjoj od 5 cm. Gustoća svježeg betona ispituje se prema normi HRN EN 12350-6:2019 [15]. Posuda poznatog volumena (V) se izvaži i tako se odredi masa (m_1). Uzorak se ugrađuje i zbija u posudi. Posuda s ugrađenim betonom se izvaži i odredi se masa (m_2). Gustoća svježeg betona računa se prema izrazu:

$$\rho_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad (2)$$

gdje je:

ρ_b - gustoća svježeg betona, (kg/m³)

m_1 - masa posude, (kg)

m_2 - masa posude i masa uzorka betona u posudi, (kg)

V - volumen posude, (m³)

Rezultati ispitivanja se uspoređuju s proračunskom gustoćom svježeg betona.

Određivanje sadržaja pora porometrom propisano je normom HRN EN 12350-7:2019 [16]. Rad porometra zasniva se na Boyle-Mariotteovom zakonu. Uzorak betona ugradi se u posudu do potpune zbijenosti. Nakon ugradnje, posuda se zatvori, a međuprostor između uzorka betona i komore na poklopcu ispuni se vodom. Zatim se u tlačnoj komori na poklopcu pomoću pumpe poveća tlak u posudi. Otvaranjem ventila na porometru izjednači se pritisak u komori i u posudi, u kojem su jedini stlačivi dio pore zraka u betonu. Sadržaj zraka očitava se na manometru porometra.

3.3 Ispitivanja betona u očvrslom stanju

3.3.1 Tlačna čvrstoća

Tlačna čvrstoća se određuje prema normi HRN EN 12390-3:2019 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 3. dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka [17] na kockama dimenzija 150 x 150 x 150 mm. Ispitivanje se provodi u starosti uzoraka betona 28 dana. Za ispitivanje se koristi hidraulička preša u kojoj se uzorci centriraju i opterećuju na tlak okomito od smjera ugradnje. Tlačna čvrstoća se izračuna preko formule:

$$Q = \frac{F}{A} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (3)$$

gdje je F sila pri slomu uzorka, a A površina uzorka na koju se nanosi sila.

3.3.2 Vodopropusnost

Ispitivanje dubine prodora vode pod tlakom provedeno je prema normi HRN EN 12390-8:2019. Vodopropusnost se definira kao sposobnost protjecanja tekućina pod određenim pritiskom kroz taj materijal. Kod betona velike gustoće, najbrži način za određivanje vodopropusnosti je metoda ispitivanja prodiranjem vode pod tlakom. Voda se pod određenim tlakom pušta u ćeliju tijekom normom definiranog vremenskog perioda. Na kraju ispitivanja, uzorci se cijepaju radi određivanja dubine prodora vode. Ispitivanje se provodi na tri uzorka. Oprema za ispitivanje obuhvaća uređaj za

ispitivanje dubine prodiranja vode koji dovodi vodu pod konstantnim tlakom od 5 bara, u trajanju od 72 ± 2 h na gornju ili donju površinu uzorka. Kao rezultat prodiranja vode uzima se srednja vrijednost od tri uzorka. Rezultat se bilježi u milimetrima. Norma *HRN 1128:2007 Smjernice za primjenu norme HRN EN 206-1* [18] propisuje razrede vodopropusnosti (VDP 1, VDP 2, VDP 3) prema dopuštenom prosječnom prodoru vode kroz uzorak.



Razred vodopropusnosti	Najveći dopušteni prodor vode, mm
VDP1	50
VDP2	30
VDP3	15

Slika 6 Uređaj za ispitivanje dubine prodiranja vode pod tlakom te granične vrijednosti najvećeg prodora vode za različite razrede vodonepropusnosti prema HRN 1128:2007

3.3.3 Migracija klorida

Mjerenje migracije klorida se izvodi prema *HRN EN 12390-18:2021 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 18. dio: Određivanje koeficijenta migracije klorida*. Ova metoda ispitivanja primjenjuje se za utvrđivanje koeficijenta migracije klorida na bazi nestacionarnog ispitivanja, a namijenjena je za ispitivanje na uzorcima starosti najmanje 28 dana. Uzorci se ugrađuju u kalupe oblika valjka promjera 100 mm i visine 200 mm te se nakon 24 sata raskalupljuju i stavljaju u vlažnu komoru do dana ispitivanja. Uzorci moraju biti bez šupljina i vidljivih pukotina. Na dan ispitivanja uzorci se pile na tri manja valjka promjera 100 mm i visine 50 mm. Uzorci se stavljaju u eksikator i vakumiraju 3 sata. Nakon vakumiranja dodaje se otopina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ te se nastavlja kondicioniranje još 1 sat. Kada je vakumiranja gotovo uzorci ostaju u otopini minimalno 18 sati. Nakon postupka pripreme uzorci se stavljaju u ćelije gdje se jedna strana ćelije ispuni 10%-tnom otopinom NaCl, a druga 0,3 M NaOH (12g/l) tako da mrežice ćelija budu prekrivene. Ćelije s uzorcima spajaju se na uređaj prikazan na slici 7, te se preko računala kontrolira izvor struje i temperatura. U uzorke se pušta struja od 30 V te se nakon 10 minuta prekida ispitivanje i očitavaju se vrijednosti napona kojima će se odrediti trajanje ispitivanja i voltaža na kojoj će se ispitivati. Struja se u uzorak pušta da bi kloridi brže migrirali iz jedne u drugu posudu. Po završetku ispitivanja uzorci se lome na dva jednaka dijela i špricaju 0,1 M otopinom srebro nitrata. Nakon 15 minuta, na dijelu gdje su prodrli kloridi otopina će reagirati te će uzorak pobijeliti. Prodor klorida mjeri se pomičnim mjerilom na udaljenosti od 10 mm. Dobiveni koeficijent migracije klorida pokazuje otpor prodoru klorida ispitanog uzorka. Važno je naglasiti da se koeficijent dobiven ovom metodom ne može direktno usporediti s koeficijentom difuzije klorida dobivenim drugim metodama. Ovaj način ispitivanja klorida predstavlja gibanje iona pod utjecajem vanjskih električnih polja, odnosno gibanje iona ili molekula iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije. Koeficijent difuzije izračunava se prema izrazu, dok su kriteriji za ocjenu otporan betona dani u Tablici 9:

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(23+T)h}{(U-2)t} \left(x_d - 0.0239 \sqrt{\frac{(273T)Lx_d}{U}} \right) \quad (4)$$

gdje je:

- D_{nssm} – koeficijent difuzije klorida, $\times 10^{-12}$ [m²/s]
- U – apsolutna vrijednost primijenjenog napona, [V]
- T – prosječna vrijednost temperature otopine, [°C]
- L – debljina uzorka, [mm]
- x_d – prosječna dubina prodora klorida, [mm]
- t – trajanje testa, [h]



Slika 7 Uređaj za ispitivanje migracije klorida

Tablica 9 Kriterij plinopropusnosti prema preporukama literature [19]

Difuzija klorida (m ² /s)	Otpor betona na prodor klorida
$< 2 \times 10^{-12}$	Vrlo dobar
$2 - 8 \times 10^{-12}$	Dobar
$8 - 16 \times 10^{-12}$	Srednji
$> 16 \times 10^{-12}$	Nedovoljan

3.3.4 Plinopropusnost

Plinopropusnost se definira kao sposobnost protjecanja plinova pod određenim pritiskom kroz materijal. Protok plina kroz uzorak ovisi o : razini tlakova, ispitivanoj gustoći, gustoći i količini otvorenih pora, te viskoznosti plina kojim se ispitivao uzorak. Ispitivanje se izvodi tako da se mjeri protok plina na izlazu iz uzorka, te se na temelju dobivenih rezultata proračunava koeficijent plinopropusnost. Ispitivanje plinopropusnosti betona provedeno je prema preporukama RILEM TC116-PCD. Uzroci za



ispitivanje plinopropusnosti su valjci dimenzija $d=100\pm 5$ mm i $h=50\pm 5$ mm. Uzorci se vade iz kalupa, te se njeguju 28 dana. Zatim se stavljaju u sušionik na temperaturu $110\pm 5^\circ\text{C}$ do konstantne mase. Ispitivanje se provodi uređajem za određivanje plinopropusnosti SO 2000H. Plin pod tlakom ispušta se kroz uzorak te se mjeri vrijeme prolaza mjehurića plina kroz manometar s tekućinom. Specifični koeficijent plinopropusnosti (m^2) računa se prema izrazu, dok su kriteriji za ocjenu otpora betona dani u Tablici 10:

$$\mu = \eta \cdot \frac{h}{A} \cdot \frac{1}{\Delta p} \cdot q_v \cdot k_v \quad (\text{m}^2) \quad (5)$$

Gdje je:

η –dinamička viskoznost plina pri temperaturi ispitivanja (Pas)

h – debljina uzorka (m)

A - ispitna površina uzorka (m^2)

Δp - razlika tlakova na površini uzorka (Pa)

q_v -količina plina koja je prošla kroz uzorak (m^3/s)

k_v -korekcijski faktor za uklanjanje hlapljenja vode; koristi se samo kad se strujanje zraka mjeri istiskivanjem vode; njegova vrijednost se mijenja ovisno o temperaturi zraka pa za 16°C iznosi 0,982, a za 24°C iznosi 0,971.

Tablica 10. Kriterij plinopropusnosti prema preporukama literature [19]

Koeficijent plinopropusnosti ($\times 10^{-18} \text{m}^2$)	Otpornost betona
>1000	Vrlo mala
300 - 1000	Mala
100 - 300	Srednja
30 - 100	Velika
< 30	Vrlo velika

3.3.5 Karbonatizacija

Dubina karbonatizacije određuje se prema normi *HRN EN 12390-12:2020 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 12. dio: Određivanje otpornosti betona na karbonatizaciju -- Metoda ubrzane karbonatizacije*. Posljedica reakcije betona sa CO_2 je smanjenje alkaliniteta otopine u porama, odnosno smanjenje lužnatosti betona. Dubina karbonatizacije, stoga se može odrediti korištenjem otopine za indicaciju lužnatosti. Za ovo ispitivanje koristi se otopina od 0,8 g praha fenolftaleina otopljenog u 70 ml etanola i 30 ml destilirane vode. Takva otopina pokazuje promjenu boje u rasponu od pH 8 do pH 11 čime se oboja dio uzorka koji nije pod utjecajem karbonatizacije, dok je karbonatizirani dio neobojan. Otpornost na djelovanje karbonatizacije ispituje se na uzorcima prizme, kocke ili valjaka koji se nakon ugradnje 24 h njeguju prekriveni u laboratorijskim uvjetima. Prilikom vađenja iz kalupa uzorci se stavljaju u vodenu kupelj do 28 dana starosti, nakon čega se kondicioniraju u komori kontrolirane klime (relativna vlažnost $65\pm 5\%$, $20\pm 2^\circ\text{C}$) dodatnih 14 dana. Uzorci se tada stavljaju u komoru za karbonatizaciju sa dotokom ugljikovog dioksida tako da se održavaju slijedeći uvjeti propisani normom: koncentracija ugljikovog dioksida zauzima $3,0 \pm 0,5\%$ volumena zraka, relativna vlažnost zraka je $57 \pm 3\%$, a temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Za ovo ispitivanje ugrađeni su po 2 uzorka prizme dimenzija $100 \times 100 \times$



300 mm po mješavini koji su stavljeni u komoru za karbonatizaciju a dubina karbonatizacije mjerila se na svakom od dva uzorka nakon 7, 28 i 70 dana u komori. Nakon svakog razdoblja izlaganja iz svake prizme odlamao se uzorak debljine 50 mm mehaničkim uređajem za cijepanje dok bi se ostatak prizme vratio u komoru. Odlomljena strana uzorka očisti se od prašine i pošprica otopinom indikatora. Dubina karbonatizacije mjeri se na 3 do 5 točaka na svakom rubu uzorka. Rezultat mjerenja je srednja vrijednost svih mjerenja u određenoj starosti uzorka zaokružen na najbližih 0,1 mm.

Prirast karbonatizacije računa se prema formuli:

$$d_K = a + K_{AC}\sqrt{t} \quad (6)$$

gdje je:

d_K – srednja vrijednost dubine karbonatizacije za pojedinu starost uzorka [mm]

a – sjecište regresijske linije na ordinatnoj osi [mm]

K_{AC} – razvoj stope karbonatizacije [$\text{mm}/\sqrt{\text{dan}}$]

t – vrijeme koje je uzorak proveo u komori, dan

3.3.6 Smrzavanje i odmrzavanje

Ispitivanje otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje provodi se prema normi *CEN/TS 12390-9:2006 Ispitivanje očvrsluloga betona -- 9. dio: Otpornost na smrzavanje i odmrzavanje – Ljuštenje*. Ispitivanje za svaku mješavinu provodi se na 4 uzorka, svaki uzet iz jedne od četiri kocke dimenzije stranica 150 mm. Nakon ugradnje uzorci se čuvaju prekriveni 24 h na temperaturi zraka od 20 ± 2 °C. do 7 dana starosti uzorci se njeguju u vodi temperature 20 ± 2 °C nakon čega se prebacuju u komoru kontrolirane klime (relativna vlažnost 65 ± 5 %, 20 ± 2 °C) do ispitivanja. U starosti od 21 dana, iz kocke ispili se uzorak debljine (50 ± 2) mm okomit na gornju površinu kako bi ispitna površina proizašla iz središnjeg dijela kocke (Slika 8). Nakon piljenja, uzorak se mjeri i vraća u komoru tako da se ispitna površina polaže vertikalno i s međusobnim razmakom od 50 mm. U starosti (25 ± 1) dan uzorci se smještaju u gumene kalupe te se površine uzorka u doticaju s kalupom ispuni silikonom kako bi se osigurala nepropusnost izložene površine uzorka (Slika 8). U starosti od 28 dana, na ispitnu površinu uzorka nanosi se sloj deionizirane vode visine 3 mm, odnosno 67 ml. Takva resaturacija izvodi se u trajanju od 72 ± 2 sata na 20 ± 2 °C s konstantnim održavanjem sloja vode na površini. Ispitivanje uzoraka započinje u starosti od 31 dana. Najranije 15 minuta prije polaganja uzorka u škrinju, deionizirana voda se zamjenjuje sa 67 ml sredstva za smrzavanje. Oprema za ispitivanje otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje je u skladu s normom HRN EN 12390-2:2010 Uzorci se ispituju u ciklusima od 7 ± 1 , 14 ± 1 , 28 ± 1 dana u fazi odmrzavanja. Jedan ciklus traje 24 sata, a raspon temperatura iznosi – 22 do + 24°C. Oljušteni materijal pokupi se s površine koristeći se kistom i vodom te se stavlja na sušenje. Potom se na površinu uzorka stavlja 67 ml novog sredstva za odmrzavanje te se vraća u škrinju. Nakon svakog ciklusa mjeri se masa oljuštenog i osušenog materijala. Izračunava se S_n , kumulativna količina oljuštenog materijala po površini nakon n ciklusa prema izrazu:

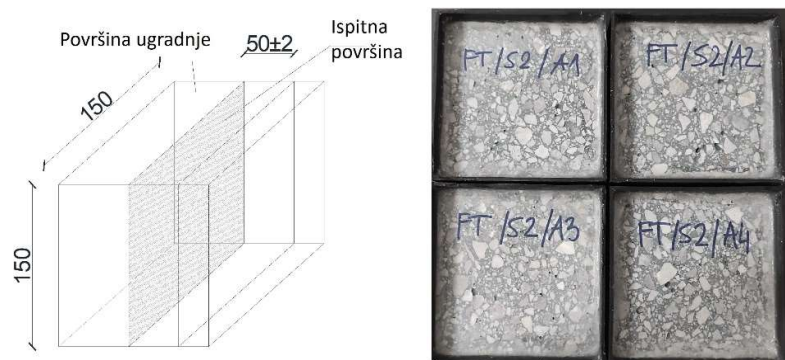
$$S_n = \frac{m_{s,n}}{A} \cdot 10^3 \text{ (kg/m}^2\text{)} \quad (7)$$

gdje je:

S_n – masa oljuštenog materijala s površine nakon n-tog ciklusa, kg/m^2 ,

$m_{s,n}$ – kumulativna masa oljuštenog materijala nakon n-tog ciklusa,

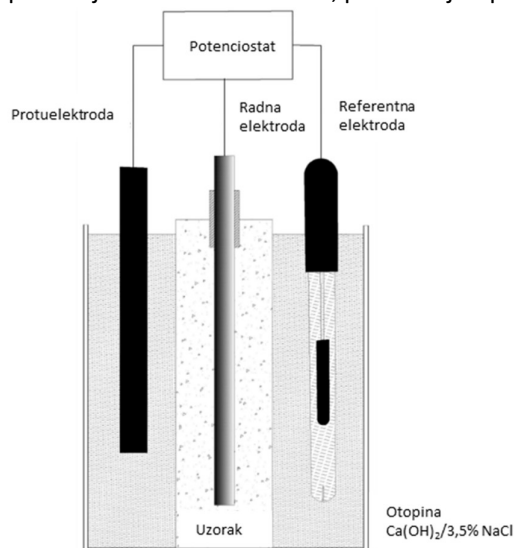
A – izložena površina, m^2 .



Slika 8 Priprema uzoraka za ispitivanje smrzavanja i odmrzavanja prema normi CEN/TS 12390-9:2006

3.3.7 Ispitivanja korozije

Određivanje učinka dodatka MCI-2006 NS na osjetljivost armature na koroziju provedeno je prema normi HRN EN 480-14:2007 za referentnu mješavinu (CEM II), te mješavine s 0,10, 0,25, 0,5 % dodatka MCI-2006 NS na masu cementa. Ova norma služi za detektiranje eventualnih negativnih učinaka koje pojedini dodatci mogu imati na rizik od korozije u betonu. Zbog toga se prema normi uzorak ispituje u pasivnoj okolini. No kako bi se dokazala učinkovitost inhibitora, potrebno je ispitivanje provoditi u agresivnom mediju. Zbog toga je učinkovitost dodatka u inhibiciji korozije provedeno korištenjem adaptirane norme HRN EN 480-14:2007. Pripremljena su po tri uzorka iz svake mješavine: referentna mješavina (CEM II), te mješavine s 0,10, 0,25, 0,5 % dodatka MCI-2006 NS na masu cementa. Shematski prikaz korištene troelektrodne ćelije vidljiv je na Slici 9. Uzorci se prvo uranjaju u otopinu 3,5% NaCl na 24 sata, a zatim se spajaju s višekanalnim potencijostatom Bio-Logic SA kako je opisano u normi EN 480-14:2007. Kako bi se ubrzala korozija uzorak je polariziran potencijostatski na 1 V vs SCE te se u vremenu mjerila promjena struje. Umjesto trajanja od 24 sata kao što je navedeno u normi, čelična armatura u uzorku se polarizira dok god se ne zabilježi nagli porast u iznosu struje, što označava početak korozijskog procesa. Osim polariziranja na 1 V vs SCE, napravljen je i set uzoraka za ispitivanje s polariziranjem na slabijem potencijalu od 500 mV vs SCE, pri čemu je ispitivanje značajnije duže trajalo.



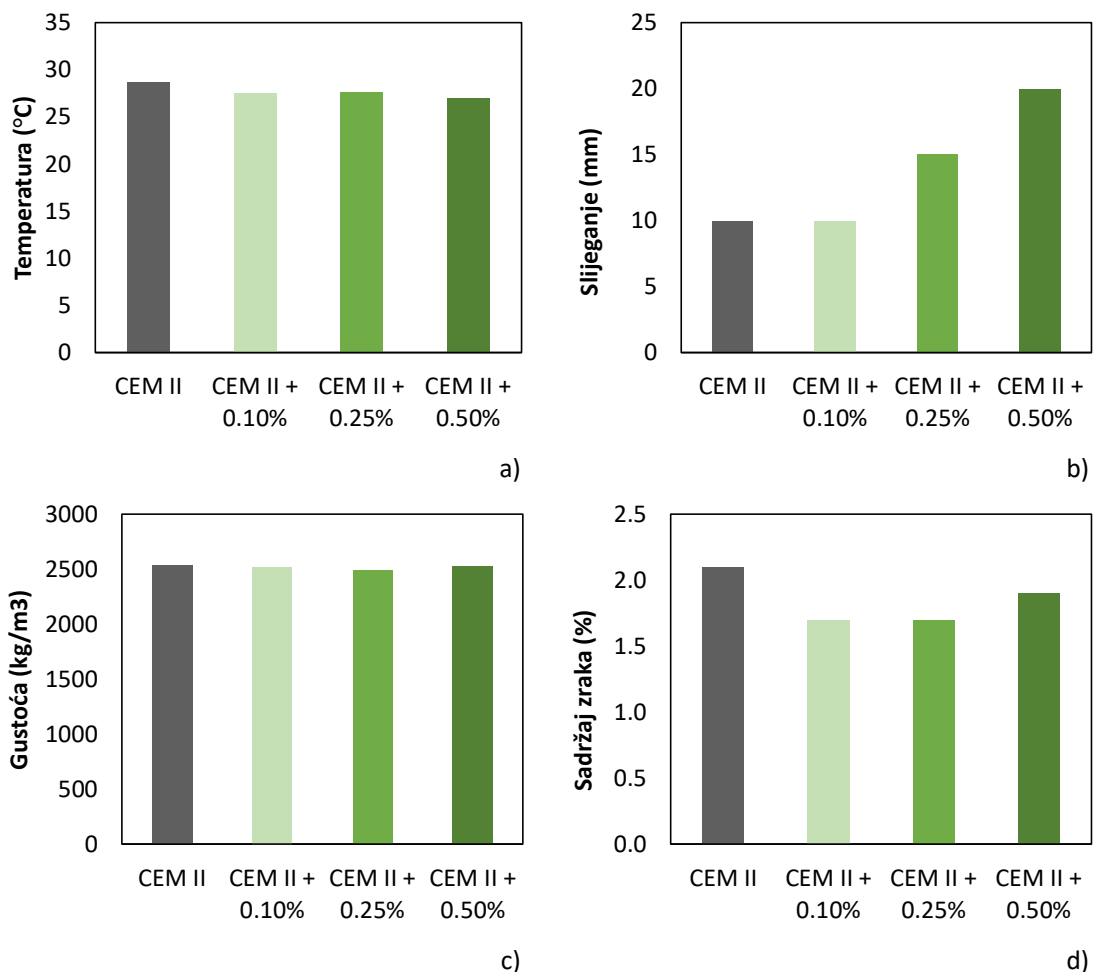
Slika 9 Shematski prikaz postavki ispitivanja

U dogovoru sa naručiteljem, ispitivanje ubrzane korozije sa i bez dodanih klorida u ciklusima sušenja i vlaženja nije rađeno prema ponuđenoj normi HRN EN ISO 9227 već prema američkom standardu *ASTM G109 – 07 Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments*. Uzorci su pripremljeni prema navedenoj normi, te se ciklički vlaže i suše, uz periodičko mjerenje korozijskog potencijala.

3.4 Rezultati ispitivanja na razini betona

3.4.1 Rezultati ispitivanja betona u svježem stanju

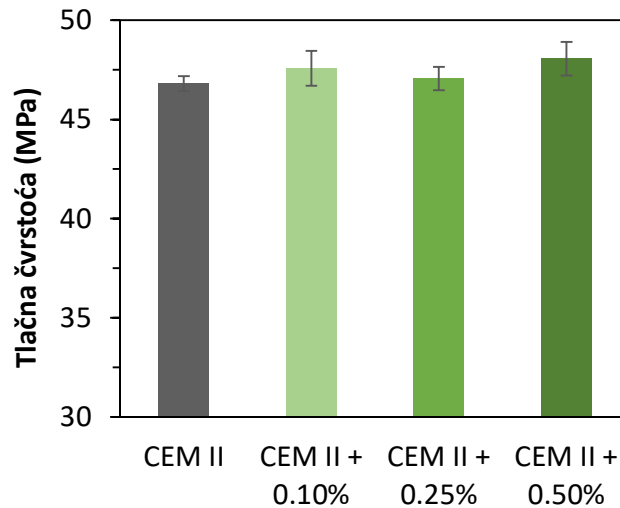
Rezultati mjerenja svojstava betona u svježem stanju (Slika 10) prikazuju da povećavanje udjela dodatka MCI-2006 NS utječe na pojedina svojstva, no taj utjecaj nije jednoznačan. Gustoća svježeg betona s i bez dodatka približno je jednaka, oko 2500 kg/m^3 . Temperatura te sadržaj zraka nešto su manji kod mješavina s dodatkom MCI-2006 NS. Najveći utjecaj dodatka vidljiv je kod ispitivanja konzistencije slijeganjem. Povećanjem udjela dodatka MCI-2006 NS povećava se i slijeganje svježeg mješavine što znači da se povećava obradivost. Ovi rezultati utjecaja inhibitora na obradivost su u suglasnosti s rezultatima dobivenim na razini cementa. Vidljivo je također da udio inhibitora od 0,1 % na masu cementa ne utječe značajno na konzistenciju betona.



Slika 10 Rezultati ispitivanja betona u svježem stanju a) temperatura, b) konzistencija slijeganjem, c) gustoća i d) sadržaj zraka

3.4.2 Rezultati tlačne čvrstoće

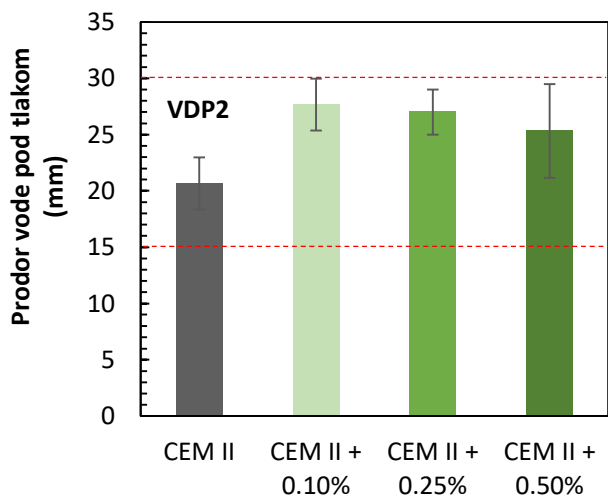
Rezultati i standardne devijacije ispitivanja očvrsnulog betona s i bez dodatka MCI-2006 NS prikazani su u nastavku. Ispitivanje tlačne čvrstoće ukazuje na povoljan utjecaj dodatka MCI-2006 NS jer se povećanjem udjela dodatka povećava i srednja vrijednost tlačne čvrstoće u odnosu na referentnu mješavinu (CEM II). Slika 11 prikazuje rezultate ispitivanja tlačne čvrstoće kocaka nakon 28 dana njegovanja. Svi uzorci zadovoljavaju zadani razred čvrstoće, sa čvrstoćom od 46,80 MPa uzorak CEM II ima najmanju vrijednost, CEM II + 0,1 % dodatka i 0,25 % dodatka daju slične vrijednosti, 47,57 i 47,06 MPa, dok 0,50 % dodatka daje najveću zabilježenu vrijednost od 48,06 MPa.



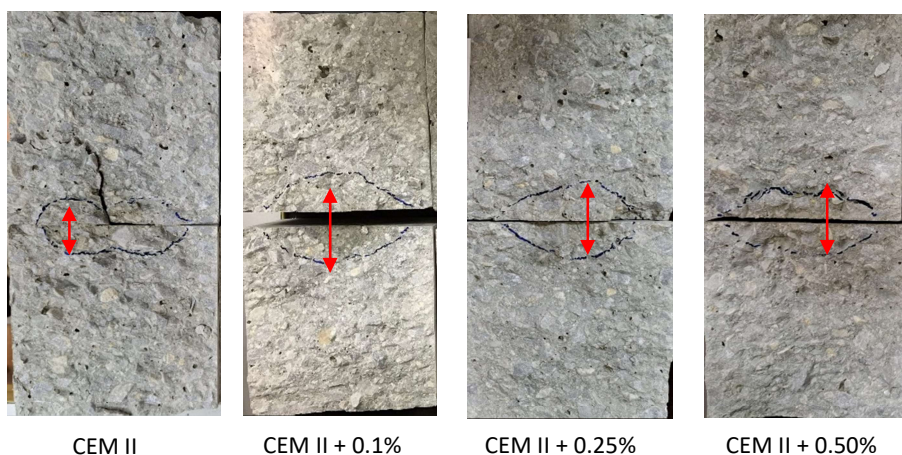
Slika 11 Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće betona

3.4.3 Rezultati vodopropusnosti

Slika 12 prikazuje rezultate ispitivanja prodora vode pod tlakom. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da dodatak MCI-2006 NS povećava vodopropusnost betona, odnosno povećava prodor vode kroz uzorak u odnosu na referentnu mješavinu. No prema kategorizaciji propisanoj u HRN 1128:2007, s prosječnim prodorom vode između 15 i 30 mm, sve mješavine bile bi smještene u isti razred vodopropusnosti - VDP 2. Iako je najveći prosječni prodor vode dobiven za mješavinu s 0,10% dodatka, uzimajući u obzir devijaciju u rezultatima može se zaključiti da različiti udjeli dodatka MCI-2006 NS daju približno jednake rezultate prodora vode pod tlakom te da svi betoni, bez obzira na dodatak inhibitora spadaju u istu kategoriju vodopropusnosti.



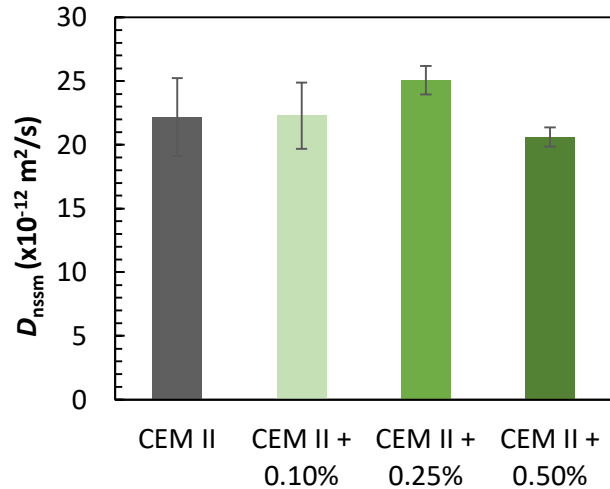
Slika 12 Rezultati ispitivanja vodonepropusnosti betona



Slika 13 Obilježavanje dubine prodora vode pod tlakom za svaku mješavinu

3.4.4 Rezultati migracije klorida

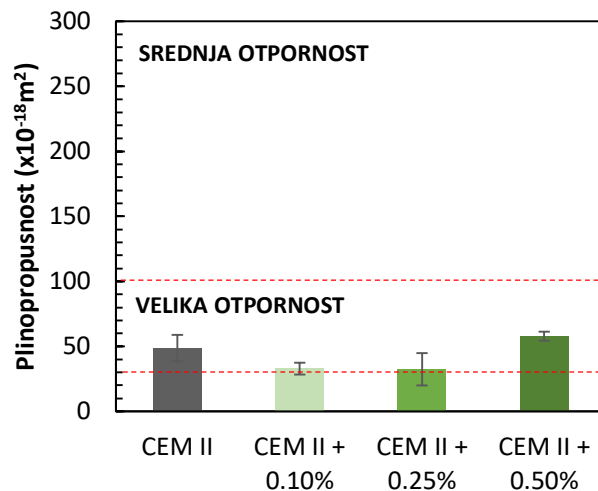
Mjerenjem prodora klorida na uzorcima starosti 28 dana dobivene su vrijednosti koeficijenta migracije D_{nsms} prikazanog na Slici 14. Mješavina s 0,10 % dodatka daje približno jednake rezultate kao i referentna mješavina. Pozitivan utjecaj inhibitora MCI-2006 NS vidljiv je s najvećim udjelom dodatka, CEM II+0,50 % kod kojeg je koeficijent migracije najniži. Odstupanje u rezultatima vidljivo je kod mješavine s 0,25 % dodatka gdje je rezultat mjerenja migracije klorida nešto veći od referentne mješavine.



Slika 14 Rezultati ispitivanja migracije klorida betona

3.4.5 Rezultati plinopropusnosti

Rezultati mjerenja plinopropusnosti dani su na Slici 15. Prosječne vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti s dodatkom inhibitora od 0,10 i 0,25 % na masu cementa manje su od referentne mješavine, dok je mješavina sa 0,50 % inhibitora dala nešto veće vrijednosti. Bez obzira na razlike u rezultatima, sve mješavine spadaju u istu kategoriju otpornosti na prodor plina, te se mogu okarakterizirati kao betoni s velikom otpornošću na prodor plina [19].

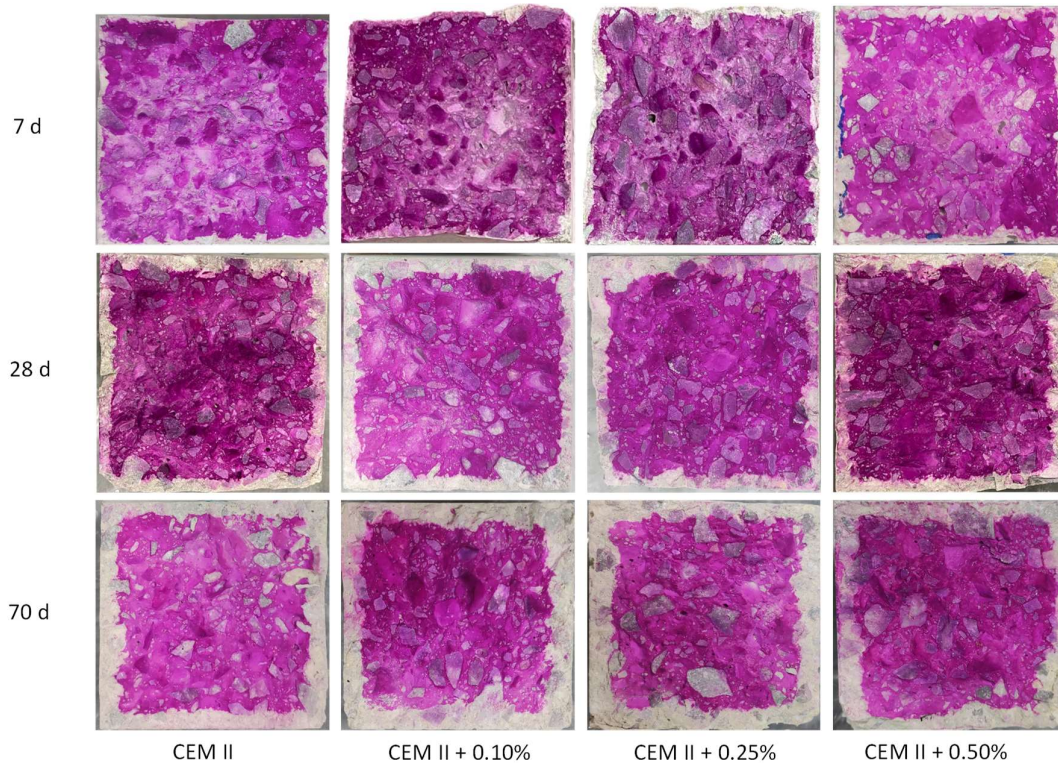


Slika 15 Rezultati ispitivanja plinopropusnosti betona

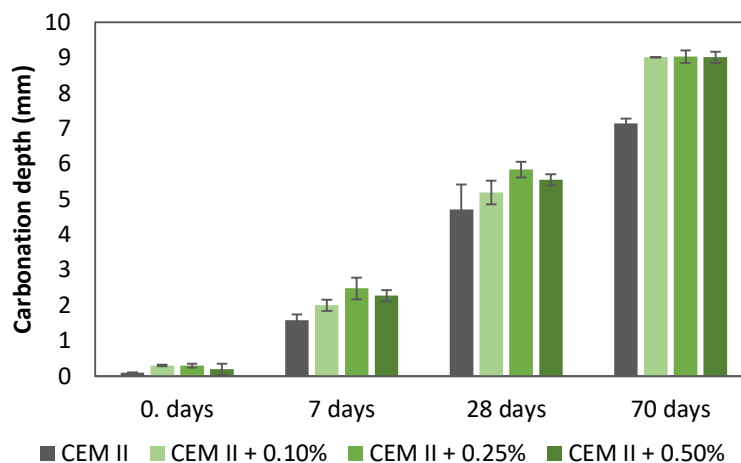
3.4.6 Rezultati karbonatizacije

Ispitivanje dubine karbonatizacije prikazano je na Slici 16. Do 28 dana izloženosti ubrzanoj karbonatizaciji uzorak s 0,25 % inhibitora pokazuje najveću dubinu prodora karbonatizacije dok se nakon 70 dana otpornost na karbonatizaciju izjednačuje za sve uzorke s dodatkom. Najveći pad

otpornosti na karbonatizaciju vidljiv je nakon produljenog djelovanja ubrzane karbonatizacije (70 dana), kada je razlika između rezultata referentne mješavine i mješavina s dodatkom inhibitora najveća.



Slika 16 Mjerenje dubine karbonatizacije nakon 7, 28 i 70 dana u komori za karbonatizaciju

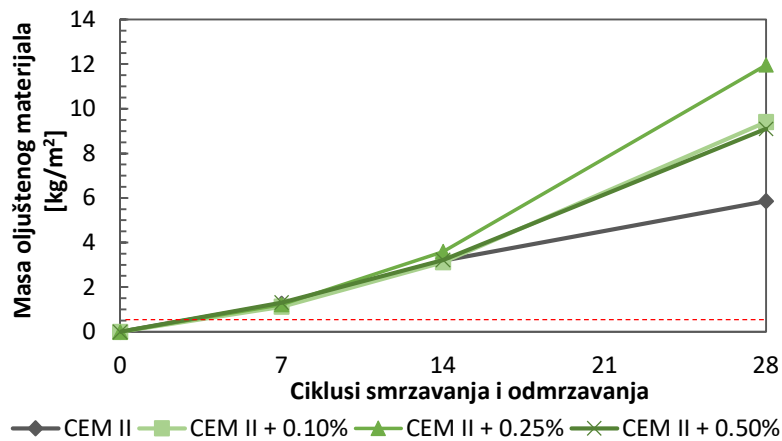


Slika 17 Rezultati ispitivanja dubine karbonatizacije

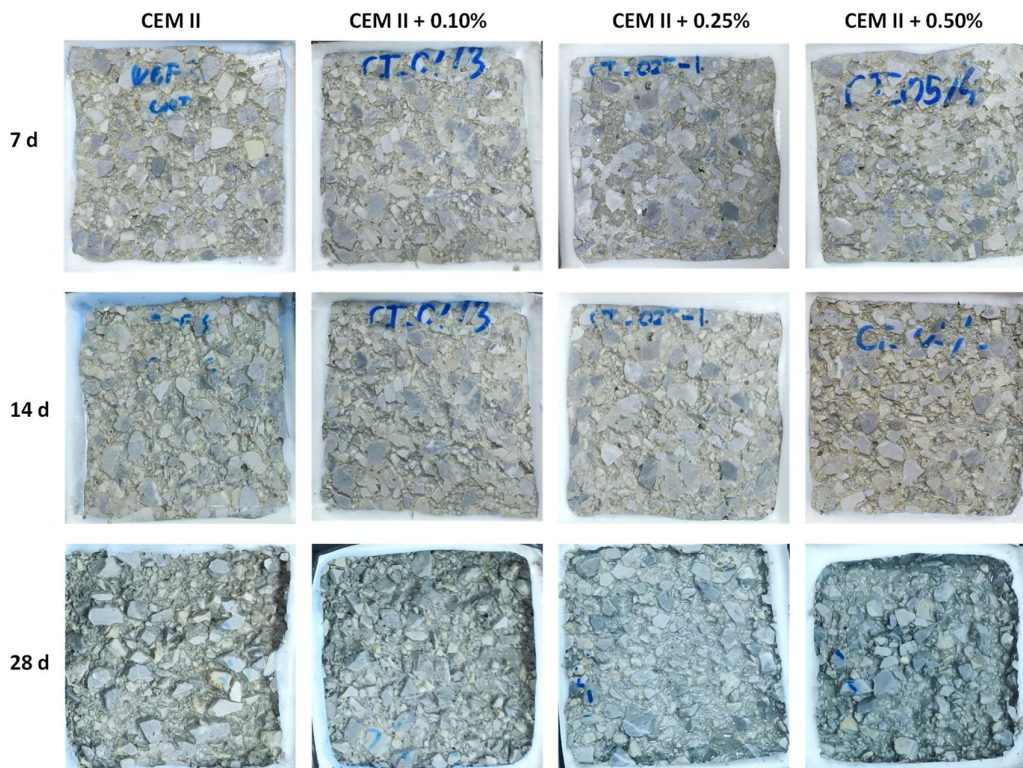
3.4.7 Rezultati smrzavanja i odmrzavanja

Rezultati ispitivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje kroz 28 ciklusa prikazani su na Slici 18. Vidljivo je da dodatak MCI-2006 NS u prvih 14 ciklusa nema značajan utjecaj na ponašanje betona.

Nakon 14. ciklusa, dolazi do značajnije degradacije betona, pri čemu je ljuštenje malo značajnije nego u slučaju betona bez dodatka inhibitora. Prema HRN CEN/TS 12390-9:2006 normi za razred okoliša XF2 prosječna vrijednost ljuštenog materijala nakon 28 ciklusa ne smije biti veća od $0,5 \text{ kg/m}^2$. Niti jedna mješavina nije zadovoljila ovaj kriterij. Slike uzoraka tijekom ciklusa smrzavanja i odmrzavanja prikazane su na slikama (Slika 19). Vidljivo je da svi uzorci prolaze kroz proces ljuštenja tijekom smrzavanja i odmrzavanja.



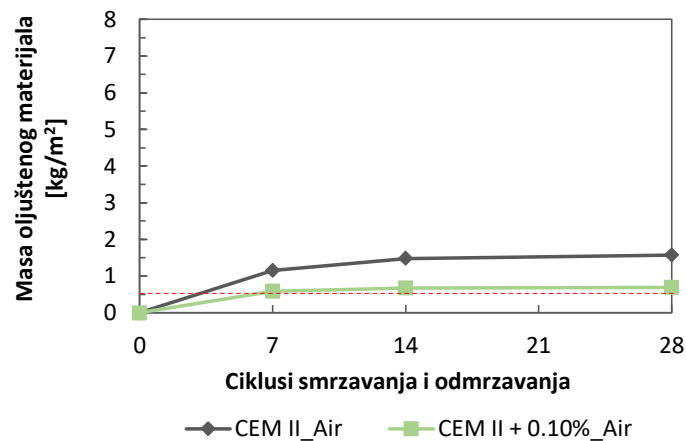
Slika 18 Rezultati ispitivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje



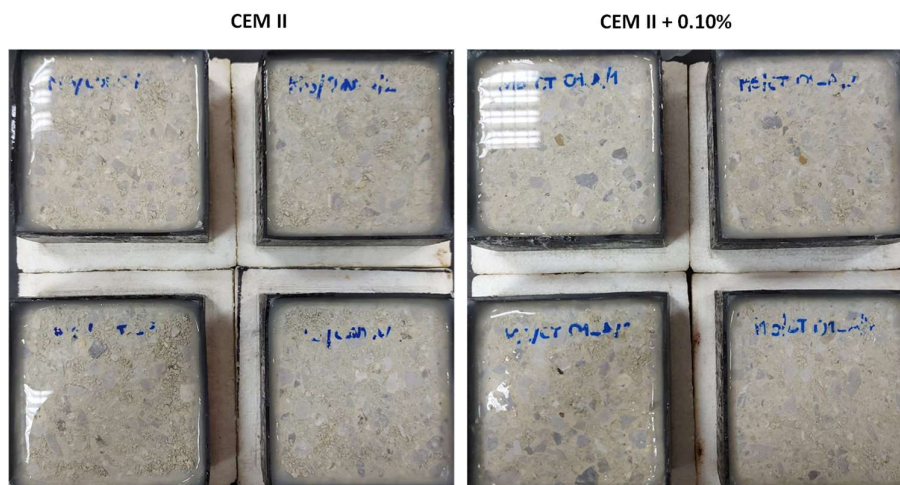
Slika 19 Uzorci tijekom ispitivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje

S obzirom da niti referentna niti mješavine s inhibitorom nisu zadovoljile zahtjev za razred okoliša XF2, ponovljeno je ispitivanje s dodatkom aeranta i superplastifikatora. Nužno je napomenuti da klasični betoni uglavnom imaju slabu otpornost na smrzavanje i odmrzavanja. Ako se projektira betonska građevina koja će tijekom uporabnog vijeka prolaziti cikluse smrzavanja i odmrzavanja, beton mora sadržavati kemijski dodatak aerant, koji značajno poboljšava otpornost betona na smrzavanje i odmrzavanje. Kako bi se provjerio utjecaj inhibitora u betonima kojima je dodan aerant (koji su aerirani), napravljen je dodatni set uzoraka s dodatkom aeranta (CEM II_Air) i s dodatkom inhibitora u količini od 0,1 % na masu cementa i aeranta (CEM II+0,1 %_Air).

Rezultati ispitivanja smrzavanja i odmrzavanja aeriranog betona mješavina CEM II i CEM II + 0,10 % inhibitora prikazani su na Slici 20. Doziranje minimalne preporučene količine aeranta uvelike utječe na otpornost smrzavanja i odmrzavanja obje mješavine. Iako kriterij kumulativne količine ljuštenog materijala od 0,5 kg/m² i dalje nije zadovoljen, dokazano je da dodatak MCI-2006 NS poboljšava učinkovitost aeranta i kod aeriranih betona poboljšava otpornost betona na smrzavanje i odmrzavanje u usporedbi s referentom mješavinom bez inhibitora.



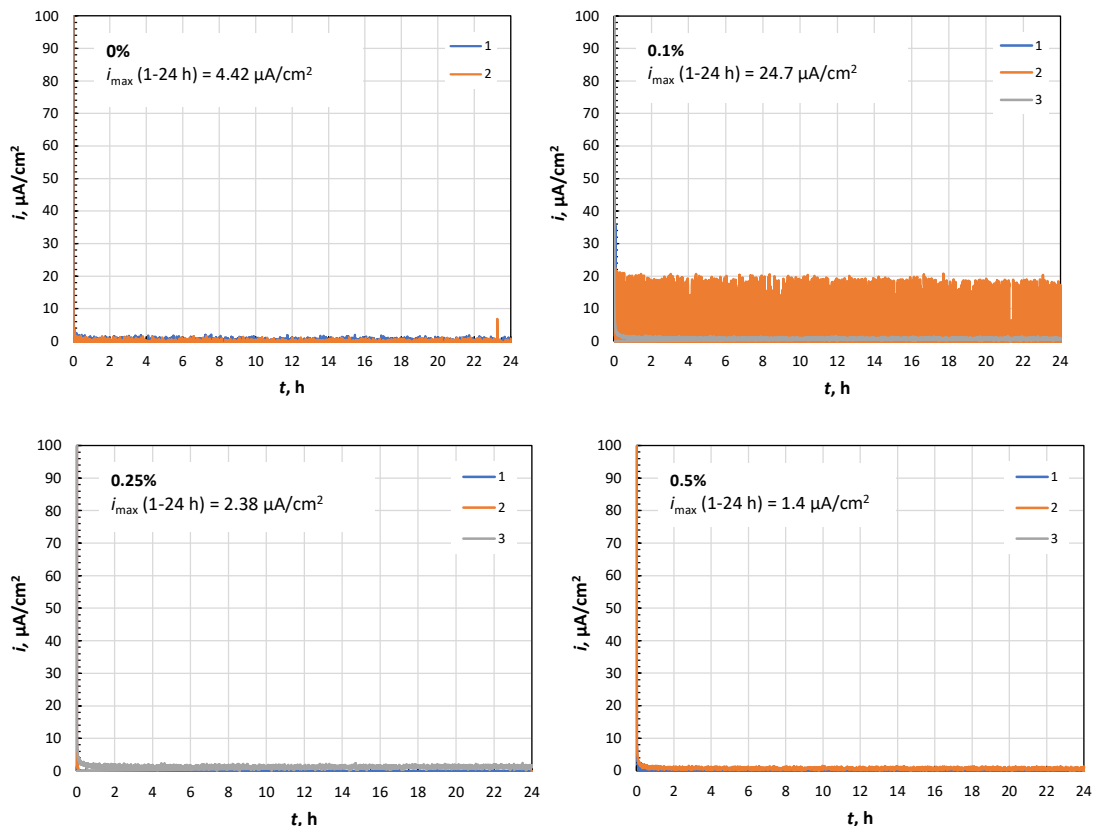
Slika 20 Rezultati ispitivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje mješavina sa dodatkom aeranta



Slika 21 Uzorci tijekom ispitivanja otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje s dodatkom aeranta u beton bez i s inhibitorom (ispitana samo mješavine s 0,1 % inhibitora)

3.4.8 Rezultati korozijskog ispitivanja

Na Slici 22 prikazani su rezultati ocjene osjetljivosti armature na koroziju s dodatkom inhibitora MCI-2006 NS u udjelima 0,1 %, 0,25 % i 0,5 %. Ispitivanja su provedena u pasivnoj otopini zasićenog kalcij hidroksida prema normi HRN EN 480-14. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da je u slučaju svih mješavina struja mala, što ukazuje na mali rizik od korozije. Moguće je primijetiti da je u slučaju dodatka od 0,1% struja nešto veća u odnosu na referentnu mješavinu bez dodatka inhibitora. Suprotno tome, s dodatcima 0,25 % i 0,5 % inhibitora dolazi do dodatnog smanjenja struje tijekom potenciostatke anodne polarizacije. Iznosi struja prikazani su na dijagramima.



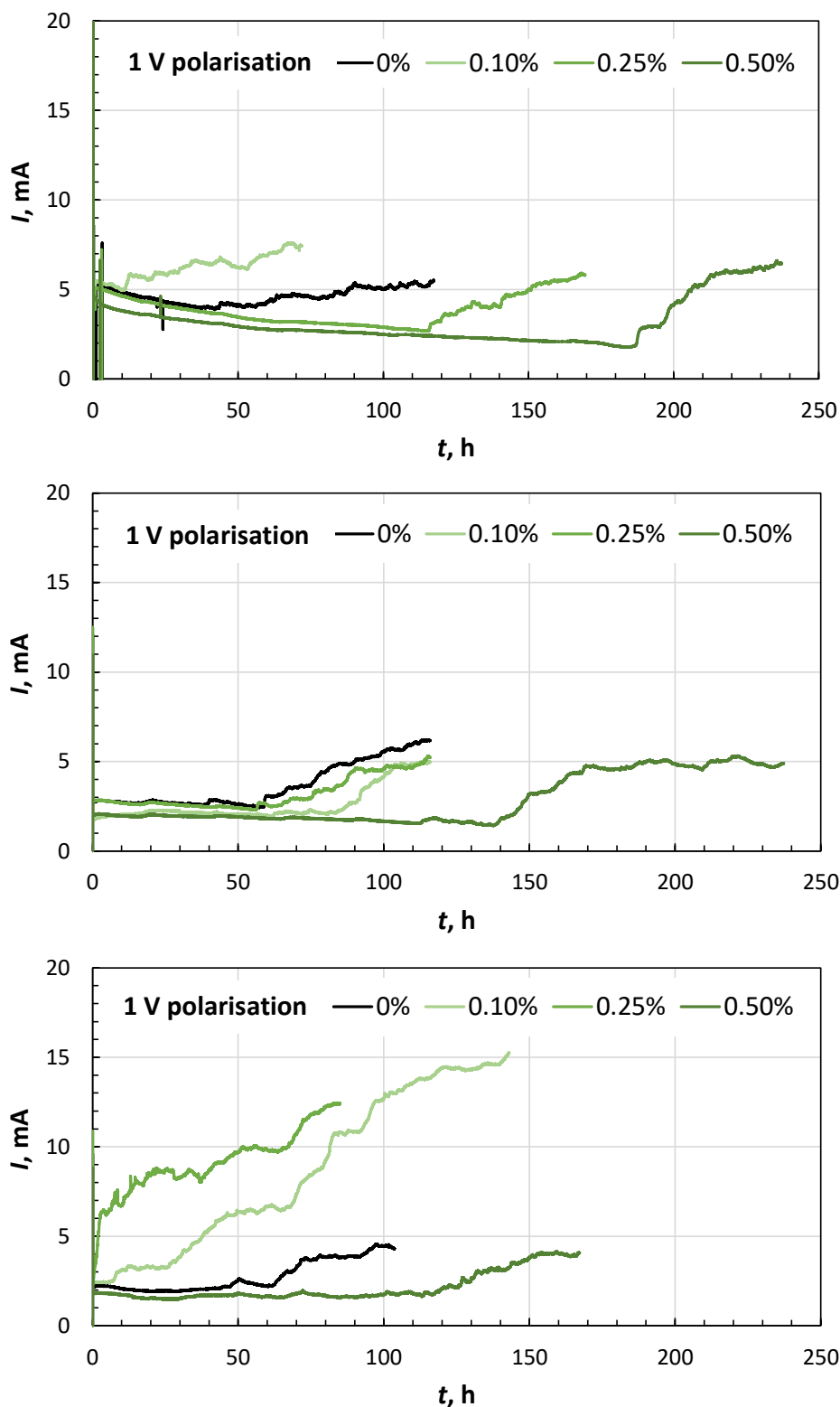
Slika 22 Mjerenje struje tijekom potenciostatske polarizacije prema normi HRN EN 480-14

U nastavku su prikazani rezultati ubranog korozijskog ispitivanja. Ispitivanja su provedena potenciostatskom andonom polarizacijom, osiguravajući polarizaciju radne elektrode na 1 V vs SCE, uz kontinuirano praćenje struje. Postupak je djelomično pratio normu HRN EN 480-14, no u odnosu na normu korišten je veći potencijal, te duže trajanje ispitivanja.

Na slikama su prikazani setovi uzoraka, koji su jednaki period bili izloženo 3,5 % otopini NaCl prije ispitivanja. Kako je zbog ograničenog broja kanala na potenciostatu i dugog trajanja ispitivanja bilo nemoguće ispitati sve uzorke istovremeno, uzorci su ispitivani u setovima od po jedan uzorak od svake mješavine. Na svakom dijagramu u nastavku prikazani su uzorci svake mješavine koji su bili tijekom cijelog vremena ispitivanja u jednakim uvjetima. Nakon što je prvi set uzoraka korodirao, setovi su zamijenjeni te je postavljen drugi set uzoraka koji je sačinjen od jednog uzorka iz svake mješavine. Uzorci prikazani na prvom dijagramu su dakle ukupno bili kraće izloženi kloridnoj otopini prije

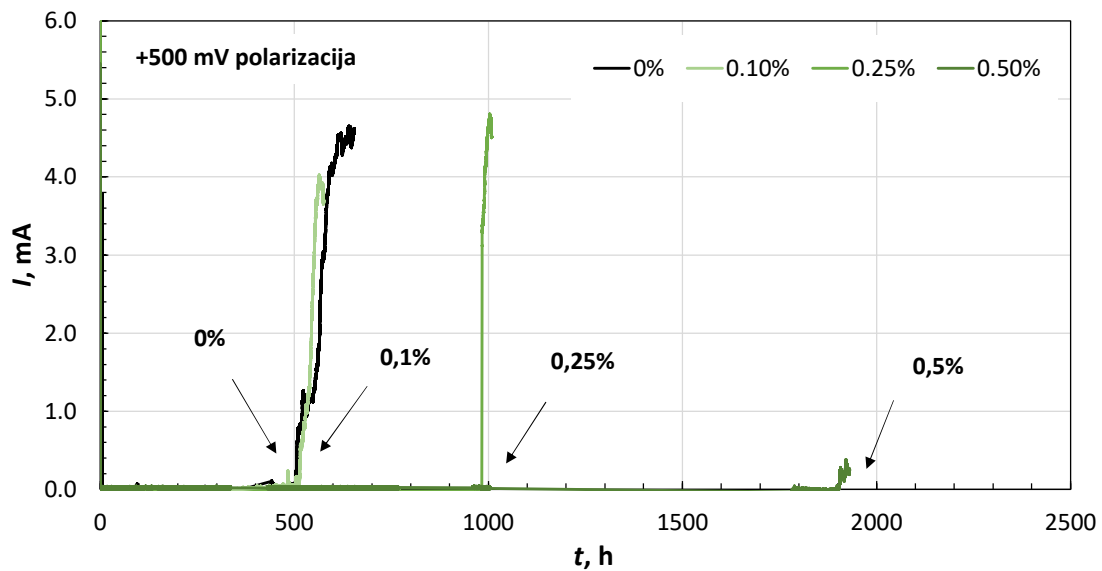
ispitivanja, u odnosu na uzorke trećeg seta koji su dok nije završilo ispitivanje prvog i drugog seta uzoraka bili kontinuirano izloženi kloridnoj otopini.

Iz rezultata je vidljivo da udio inhibitora od 0,1 % na masu cementa nema značajan utjecaj na usporavanje korozijskog procesa. U slučaju drugog seta uzoraka, uzorci s udjelom inhibitora od 0,1% na masu cementa imaju određeno djelovanje na usporavanje korozije (50 sati do pojave korozije u slučaju betona bez inhibitora, u odnosu na 80 sati u slučaju betona s 0,1 % inhibitora na masu cementa). No u slučaju prvog i trećeg seta uzoraka, uzorci s udjelom od 0,1 % inhibitora na masu cementa korodirali su čak i ranije nego referentna mješavina bez inhibitora. U slučaju dodatka inhibitora od 0,25 % vidljivo je usporavanje korozijskog procesa kod prvog seta uzorka (40 sati do pojave korozije u slučaju betona bez inhibitora, u odnosu na 115 sati u slučaju betona s 0,25 % inhibitora na masu cementa). No u slučaju drugog i trećeg seta uzoraka pozitivan utjecaj dodatka u količini od 0,25 % na masu cementa je izostao. Konačno, samo je dodatak inhibitora u količini od 0,5% na masu cementa u svim setovima uzoraka jednoznačno pokazao značajno produljenje vremena pojave korozije. U slučaju prvog seta uzoraka vrijeme do pojave korozije za uzorak s 0,5 % inhibitora na masu cementa produljeno je 4,75 puta, u slučaju drugog seta uzoraka 2,55 puta, te u slučaju trećeg seta uzoraka 2,4 puta.



Slika 23 Potencijostatska anodna polarizacija uzoraka na 1000 mV vs SCE tijekom vremena uz praćenje struje (nagli porast struje označava vrijeme pojave korozije)

U prethodnim ispitivanjima korišten je potencijal polarizacije od 1 V, što je rezultiralo pojavom značajne korozijske struje. Kako bi se osiguralo da rezultati ispitivanja nisu pod utjecajem značajnog ubrzavanja korozije i nerealno velikih iznosa korozijske struje, ispitivanje je ponovljeno na setu od tri uzorka po svakoj mješavini, koji su polarizirani potencijalom od 500 mV vs SCE. Ovakvom polarizacijom uzrokovane su korozijske struje ispod $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, što se u literaturi definira kao struja koja se može pojaviti na realnim konstrukcijama. No ovako blaga polarizacija značajno produljuje vrijeme ispitivanja, koje je kod nekih uzoraka trajalo skoro 3 mjeseca. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici. Iz rezultata je vidljivo da je u slučaju uzorka s dodatkom inhibitora od 0,1 % na masu cementa vrijeme pojave korozije jednako kao i kod uzorka bez inhibitora (500 sati u slučaju obje mješavine). U slučaju dodatka inhibitora od 0,25 % na masu cementa, vrijeme pojave korozije produljeno je u odnosu na uzorak bez inhibitora za 2 puta (500 sati za mješavinu bez inhibitora i 1000 sati za mješavinu s 0,25 % inhibitora). Konačno, kod uzorka s dodatkom 0,5 % inhibitora na masu cementa vrijeme pojave korozije je produljeno u odnosu na mješavinu bez inhibitora za 3,8 puta.



Slika 24 Potenciostatska anodna polarizacija uzoraka na 500 mV vs SCE tijekom vremena uz praćenje struje (nagli porast struje označava vrijeme pojave korozije)



3.5 Zaključak o utjecaju inhibitora u cementu na svojstva betona

Provedena ispitivanja na razini betona imala su svrhu detektirati eventualne utjecaje inhibitora korozije na svojstva betona koja se uobičajeno propisuju u fazi projektiranja betonskih građevina i kontroliraju u fazi izvođenja. Sva ispitivanja provedena su na betonu pripremljenom s cementom s dodatkom vapnenca CEM II/B-LL 42,5 N proizvođača Holcim, te s istim betonom s tri različite količine dodatka MCI-2006 NS: 0,1 %, 0,25 % i 0,5 % na masu cementa. Iz provedenih ispitivanja moguće je zaključiti da je utjecaj inhibitora na beton u svježem stanju značajan jedino na obradljivost betona i to u količinama iznad 0,1 %. **S dodatkom inhibitora iznad 0,1 % povećava se obradljivost betona te se smanjuje potreba za vodom betona za istu obradljivost.** Ovi rezultati utjecaja inhibitora na obradivost su u suglasnosti s rezultatima dobivenim na razini cementa.

Dodatak inhibitora **utječe na blago povećanje tlačne čvrstoće betona u odnosu na referentnu mješavinu bez inhibitora.** Povećanje tlačne čvrstoće s dodatkom inhibitora nije značajno i iznosi svega oko 3%. U pogledu trajnosnih svojstava, sva svojstva betona bez i s inhibitorom (bez obzira na količinu dodanog inhibitora) spadaju u isti razred otpornosti – pri ispitivanju vodopropusnosti svi betoni spadaju u razred VDP2, plinopropusnosti u razred velike otpornosti na prodor plina, a migracije klorida u razred slabe otpornosti na kloride. **Inhibitor dodan u bilo kojoj od tri ispitivane količine nema značajan utjecaj na trajnosna svojstva betona.**

U pogledu otpornosti na karbonatizaciju, **dodatak inhibitora nema značajn utjecaj na otpornost betona na karbonatizaciju.** Svi pripremljeni betonu su također slabe otpornosti na smrzavanje i odmrzavanje. Kod primjene u betonima kod kojih je potrebna otpornost na smrzavanje i odmrzavanje nužna je primjena aeranta, te su ispitivanja **dokazala kompatibilnost inhibitora s aerantom, te određeno poboljšanje učinkovitosti aeranta u kontroliranju ljuštenja prilikom smrzavanja i odmrzavanja uz prisustvo inhibitora korozije.**

Iz provedenih elektrokemijskih ispitivanja osjetljivosti čelične armature na koroziju potenciostatskom polarizacijom može se zaključiti da **inhibitor ne utječe na povećanje osjetljivosti čelične armature na koroziju prema normi HRN EN 480-14:2007.** Iz rezultata ispitivanja modificiranom metodom HRN EN 480-14, u kojoj je povećan potencijal polarizacije te produljeno vrijeme ispitivanja, moguće je zaključiti da je **pri velikim ubrzanjem korozije (1 V polarizacija) jedino beton s dodatkom 0,5 % inhibitora na masu cementa pokazao značajno usporavanje vremena pojave korozije.** Kod manjih ubrzanja korozijskog procesa (500 mV polarizacija) beton s dodanih **0,25 % inhibitora na masu cementa** pokazuje **učinkovitost usporavanja vremena pojave korozije,** dok beton s dodanih **0,5 % inhibitora na masu cementa** pokazuje **najznačajniju učinkovitost usporavanja vremena pojave korozije.** Dodatak 0,1% inhibitora na masu cementa nije pokazao učinak na usporavanje vremena pojave korozije.

4 ZAKLJUČAK I PREPORUKE

Iz svih provedenih ispitivanja na razini cementa i na razini betona, moguće je zaključiti da dodatak MCI-2006 NS dodan u značajnom udjelu od 0,5 % na masu cementa uzrokuje povećanje obradljivosti cementne paste i betona, te usporava vezanje. Usporavanje vezanja je značajnije kod cementa na bazi zgre i letećeg pepela, koji sami po sebi već imaju sporije vezanje i sporiji prirast čvrstoće. Usporavanje vezanja je najmanje značajno u slučaju cementa s dodatkom vapnenca.

Dodatak inhibitora u cimente s vapnencom također utječe na blago povećanje tlačne čvrstoće cementa i betona, u slučaju cementa posebno rane 2-dnevne čvrstoće. Dodatak inhibitora niti u jednom od ispitanih udjela ne utječe značajno na trajnosna svojstva betona (vodonepropusnost, plinopropusnost, migracija klorida, karbonatizacija). Svi betoni s dodatkom inhibitora spadaju u isti razred otpornosti na trajnosna djelovanja kao i beton pripremljen s cementom bez inhibitora. U slučaju smrzavanja i odmrzavanja dokazan je kompatibilnost inhibitora i aeranta (dodatka za povećanje otpornosti betona na smrzavanje i odmrzavanje).

Elektrokemijskim ispitivanjem metodom potenciostatske polarizacije dobiveno je da kod velikog ubrzavanja korozije jedino udio od 0,5 % inhibitora na masu cementa usporava vrijeme pojave korozije u odnosu na beton s cementom bez inhibitora. Pri manjem ubrzavanju korozije učinkoviti kod usporavanja korozije su udjeli od 0,25 % i 0,5 % inhibitora na masu cementa. Dodatak od 0,25 % inhibitora na masu cementa usporava koroziju oko 2 puta, dok dodatak od 0,5 % inhibitora na masu cementa oko 4 puta.

Na temelju svih provedenih ispitivanja i donesenih zaključaka preporuka je da se inhibitor MCI-2006 NS koristi u miješanim cementima s vapnencem, te da se koristi u količini od 0,5 % na masu cementa. Na taj način dolazi do učinkovitog usporavanja brzine korozije, uz poboljšanje obradljivosti i mehaničkih svojstava betona, te uz zadržavanje svih ostalih trajnosnih svojstava unutar iste kategorije otpornosti kao i kod cementa bez inhibitora. U slučaju cementa sa zgurom i letećim pepelom, dolazi do usporavanja vezanja, što može biti od interesa u vrućim klimama i kod transportnih betona. Za takve primjene potrebna su dodatna ispitivanja utjecaja na koroziju.



5 LITERATURA

- [1] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 197-1:2012. Cement -- 1. dio: Sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti cementa opće namjene, 2012. p. 1–39.
- [2] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 196-2:2013 Metode ispitivanja cementa -- 2. dio: Kemijska analiza cementa (EN 196-2:2013), 2013. p. 74.
- [3] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 451-1:2017 Metoda ispitivanja letećeg pepela -- 1. dio: Određivanje sadržaja slobodnoga kalcijeveg oksida (EN 451-1:2017), 2017. p. 7.
- [4] ASTM International. :ASTM C188-17, Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement, West Conshohocken, PA; 2017.
- [5] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 196-6:2019 Metode ispitivanja cementa -- 6. dio: Određivanje finoće (EN 196-6:2018), 2019. p. 18.
- [6] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 196-11:2019 Metode ispitivanja cementa -- 11. dio: Toplina hidratacije -- Postupak izotermalne kondukcijske kalorimetrije (EN 196-11:2018), 2019. p. 18.
- [7] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 196-3:2016 Metode ispitivanja cementa -- 3. dio: Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena (EN 196-3:2016), 2016. p. 14.
- [8] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 196-1:2016 Metode ispitivanja cementa -- 1. dio: Određivanje čvrstoće, 2016. p. 36.
- [9] Neubauer CM., Jennings HM., Garboczi EJ. :Mapping drying shrinkage deformation in cement based materials, *Cem Concr Res*, 1997;27:1603–12.
- [10] Karen Scrivener., Snellings R., Lothenbach B. :A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials,. 1st Editi. CRC Press; 2017. 540 p.
- [11] Snellings R., Scrivener KL. :Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future, *Mater Struct*, 2016;49(8):3265–79.
- [12] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 206:2016 Beton -- Specifikacija, svojstva, proizvodnja i sukladnost, 2016. p. 103.
- [13] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 12350-2:2009 Ispitivanje svježega betona -- 2. dio: Ispitivanje slijeganjem (EN 12350-2:2009), 2009.
- [14] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 12350-1:2019 Ispitivanje svježega betona -- 1. dio: Uzorkovanje i uobičajena oprema (EN 12350-1:2019), 2019. p. 9.
- [15] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 12350-6:2009 Ispitivanje svježega betona -- 6. dio: Gustoća (EN 12350-6:2009), 2009.
- [16] Hrvatski zavod za norme. :HRN EN 12350-7:2009 Ispitivanje svježega betona -- 7. dio: Sadržaj pora -- Tlačne metode (EN 12350-7:2009), 2009.
- [17] EN 12390–3:2019. :Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens,
- [18] HRN 1128. :Beton - Smjernice za primjenu norme HRN EN 206-1,
- [19] Ukrainczyk V., Bjegovic D. :Testing of construction materials in the assurance system of concrete structures durability, In: Simovic V, editor. Construction yearbook '95, Croatian society of civil engineers; 1995. p. 209–85.