

**KOLOFONUN BETONARME ÇELİĞİ KOROZYONUNA ETKİLERİNİN
TAHRİBATSIZ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Selda EMRE ÜNCÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2006
ANKARA**

Selda EMRE ÜNCÜ tarafından hazırlanan KOLOFONUN BETONARME ÇELİĞİ KOROZYONUNA ETKİLERİNİN TAHRİBATSIZ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tülin KIYAK
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Abbas AKSÜT (A.Ü.)

Üye : Prof. Dr. Metin ARSLAN

Üye : Doç. Dr. Tülin KIYAK (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Osman ŞİMŞEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Tarih : 13/10/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selda EMRE ÜNCÜ

Selda EMRE ÜNCÜ tarafından hazırlanan KOLOFONUN BETONARME ÇELİĞİ KOROZYONUNA ETKİLERİNİN TAHRİBATSIZ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tülin KIYAK
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Abbas AKSÜT (A.Ü.)

Üye : Prof. Dr. Metin ARSLAN

Üye : Doç. Dr. Tülin KIYAK (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Osman ŞİMŞEK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Tarih : 13/10/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selda EMRE ÜNCÜ

**KOLOFONUN BETONARME ÇELİĞİ KOROZYONUNA ETKİLERİNİN
TAHRİBATSIZ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Selda EMRE ÜNCÜ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 2006

ÖZET

Bu çalışmada, boya sanayinde katkı maddesi olarak kullanılan kolofonun, çelik ve betonarme çeliği korozyonu üzerindeki etkileri betonarme çeliği korozyonu için yeni deneysel yaklaşımlar önerilerek araştırılmıştır.

Çalışmada NaCl çözelti ortamlarında kolofon katkılı beton içindeki çelik elektrodun korozyon davranışları araştırılmıştır. Bu bulgular beton kaplama içinde olmayan çelik elektrotların farklı pH'larda kolofonlu ve kolofonsuz sulu ortamlardaki korozyon davranışları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular, birbirleriyle ve korozyona uğrayan yüzey görüntüleri ile beraber değerlendirilmiştir. % 3 tuzlu su içinde bekletilen betonarme örneklerinin korozyon özellikleri, ADP (açık devre potansiyeli), $E_{i=0}$ (korozyon potansiyelleri), EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi), kronoamperometri, kronoklonometri ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak 71 gün boyunca belirli periyotlarda takip edilmiştir. Uygulanan bu farklı teknikler arasında betonarme korozyonu açısından benzer eğilimleri ve sonuçları ortaya çıkaran en uygun deneysel yönler tartışılmıştır.

Sonuç olarak kolofonun yapışkan özelliği ile betonun gözeneklerini kapatmasından dolayı su ve çeşitli kimyasalların yapıya girişini ve çeliğe difüzyonunu engelleyerek korozyonu yavaşlatıcı bir etki gösterdiği

belirlenmiştir. Bununla beraber kolofonun yüzey oksit filminin çözünmesini hızlandırarak, beton içerisindeki çeliğin korozyonunu artırma eğiliminde olduğu da görülmüştür.

Bu araştırmalar sırasında, çeşitli çimento tiplerinin betonarme korozyonuna etkisinin açıkça görülebileceği ve birbirini destekleyen elektrokimyasal yöntemler önerilmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.080
Anahtar Kelimeler : Korozyon, Betonarme Korozyonu, Kolofon
Sayfa Adedi : 96
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tülin KIYAK

**THE INVESTIGATED OF COLOPHONY ON CONCRETE CORROSION
WITH ELECTROCHEMICAL METHODS**

(M.Sc. Thesis)

Selda EMRE ÜNCÜ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2006

ABSTRACT

In this study, the effects of colophony which is used in paint industry as ingredient, on the corrosion of concrete and steel were investigated. The colophony may have binder and inhibition effect for corrosion in rigid concrete structure. It was thought that the physical performans of concrete may be affected by using colophony as an additive. Also at this study, novel approximations and interpretation of experimental data were suggested for the investigation of corrosion feature of steel in concrete.

By the aim, corrosion properties of concrete prepared by adding 3 % NaCl and various amount colophony into the mixing water, and of steel electrode in colophony solutions which contains 0.1 M NaCl at pH=12 ve pH=6 media were examined electrochemically. Experimental results were utilized together with surface morphology. Corrosion properties of concrete samples in the 3 % salt solution were monitored throughout 71 days in the specified periods by using OCP (open cycle potential), EIS (electrochemical impedance spectroscopy), cronoamperometry, cronoqulemetry and cyclic voltametry techniques.

It is observed that the colophony inhibited the corrosion of concrete by means of barrying water and various chemicals due to the tapping pores of concrete, and

but also increase the solubility of surface oxide film to increase very much corrosion of steel in concrete.

Science Code : 201.1.080

Key Words : Corrosion, Concrete Corrosion, Colophony

Page Number: 96

Adviser : Doç. Dr. Tülin KIYAK

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her aşamasında daima destek ve yardımcı olan, ilgisini hiç esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Tülin KIYAK'a, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yapı Eğitimi Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Osman ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyerek her türlü fedakarlığı gösteren babama, anneme ve kardeşime, yüksek lisans çalışmalarımdaki destek ve sabrından dolayı eşime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Betonarme.....	3
2.1.1. Betonun korozyonu.....	3
2.1.2. Betonarme çeliğinin korozyonu.....	3
2.1.3. Betonarme demirlerinin korozyonunun elektrokimyasal mekanizması.....	6
2.2. Kolofon.....	7
2.3. Kaynak Araştırması.....	8
2.4. Betonarme Korozyonuna Etki Yapan Faktörler.....	13
2.4.1. Karbonatlaşma.....	13
2.4.2. Klorür iyonu etkisi.....	14
2.4.3. Beton pH değerinin etkisi.....	16
2.4.4. Nemin etkisi.....	16

Sayfa

2.4.5. Oksijen difüzyonunun etkisi.....	16
2.4.6. Beton kalitesi.....	17
2.4.7. Pas payı.....	18
2.4.8. İnhibitör etkisi.....	19
2.5. Metallerin Korozyona Uğrama Nedenleri.....	19
2.6. Korozyon Çeşitleri.....	20
2.6.1. Galvanik korozyon.....	20
2.6.2. Seçimli korozyon.....	20
2.6.3. Genel korozyon.....	21
2.6.4. Aralık korozyonu.....	22
2.6.5. Kabuk altı korozyonu.....	22
2.6.6. Erozyonlu korozyon.....	22
2.6.7. Çukur korozyonu.....	23
2.6.8. Tane sınırları korozyonu (Kristaller arası korozyon).....	23
2.6.9. Gerilmeli korozyon çatlama (Stres korozyonu)	24
2.6.10. Hidrojen kırılabilirliği.....	24
2.7. Korozyonun Önlenmesi.....	25
2.7.1. Malzeme seçimi.....	25
2.7.2. Dizayn.....	25
2.7.3. Kaplama, boyama ya da asıl metal üzerine bir başka metali kaplama.....	26
2.7.4. Çözeltinin daha az koroziv hale getirilmesi.....	26
2.7.5. Katodik koruma.....	27

	Sayfa
2.7.6. Anodik koruma	28
2.7.7. İnhibitör kullanarak korozyonun önlenmesi.....	28
2.8. Ohm kanununun betonarme çeliğine uygulanması ve elektrokimyasal ölçüm teknikleri.....	30
2.8.1. Beton demirinin paslanan miktarının bulunmasında faraday yasasının uygulanması ve inhibitörün koruma yüzdesinin bulunması.....	30
2.9. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler.....	31
2.9.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi.....	31
2.9.2. Çizgisel polarizasyon (Polarizasyon direnci) yöntemi.....	33
2.9.3. Potansiyodinamik metodu.....	35
2.9.4. Dönüşümlü polarizasyon.....	35
2.9.5. Galvanik eşleşme.....	36
2.9.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	37
3. MATERYAL VE METOT.....	38
3.1. Materyal.....	38
3.1.1. Çimento.....	38
3.1.2. Agrega.....	38
3.1.3. Karışım suyu.....	38
3.1.4. Kolofon.....	41
3.1.5. Betonarme çeliği (Çalışma elektrotu)	42
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	43
3.2.1. Potansiyostat /galvanostat cihazı.....	43

Sayfa

3.2.2. Korozyon hücresi.....	43
3.2.3. Referans elektrot.....	44
3.2.4. Karşı elektrot.....	45
3.2.5. Yüzey fotoğraflarının takibi.....	45
3.3. Metot.....	46
3.3.1. Elektrokimyasal ölçümler için numune üretimi.....	47
3.3.2. Betonarme çeliğinde elektrokimyasal korozyon belirlemede temel prensip.....	48
3.3.3. Betonarme çeliğinde elektrokimyasal korozyon parametrelerinin belirlenmesinde üç elektrotlu ölçüm teknikleri (galvanostatik, potansiyostatik, potansiyodinamik yöntemler)	49
3.3.4. Tahribatsız korozyon testleri.....	50
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Elektrokimyasal Bulgular.....	53
4.2. Kolofonun Çelik Korozyonuna Etkileri.....	54
4.2.1. pH=12 ortamında kolofonun çelik korozyonuna etkileri.....	55
4.2.2. pH=6 ortamında kolofonun çelik korozyonuna etkileri.....	58
4.3. Kolofonun Betonarme Çeliği Korozyonuna Etkileri.....	61
4.3.1. Kolofon katkılı betonarme numunelerin sulu ortamdaki korozyonunun serbest korozyon koşullarında tahribatsız elektrokimyasal yöntemler ile incelenmesi.....	69
4.3.2. Kimyasal çevresi değişen betonarme numunelerin korozyon özelliklerinin tahribatsız elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi.....	71
4.3.3. Kolofonun betonarme çeliği korozyonuna etkisinin tahribatlı elektrokimyasal yöntemler ile incelenmesi: aşırı polarizasyon etkisi.....	79
4.4. Lokalize Korozyon Mekanizması, Otokatalitik Etki.....	83

Sayfa

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
5.1. Betonarme Çeliklerinin Korozyonunu Belirlemede Uygulanan Yöntem ile İlgili Sonuçlar ve Öneriler.....	89
5.2. Kolofonun Yumuşak Çeliğe Doğrudan Etkisi ile İlgili Sonuç.....	90
5.3. Kolofonun Beton İçindeki Çelik Korozyonuna Etkileri ile İlgili Sonuç ve Öneriler.....	90
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Çimentonun fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri.....	39
Çizelge 3.2. Agregaların fiziksel özellikleri.....	40
Çizelge 3.3. Agregata tane dağılımı.....	40
Çizelge 3.4. Kolofonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	41
Çizelge 3.5. Deneyleerde kullanılan betonarme çeliğın kimyasal bileşimi.....	43
Çizelge 3.6. Üretilen betonların malzeme miktarları (1 m ³ için).....	47
Çizelge 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun korozyon potansiyellerinin ($E_{i=0}$) ve korozyon akımlarının (i_{cor}) kolofon miktarına karşı değişimleri.....	57
Çizelge 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötür ortamdaki çelik elektrodun korozyon potansiyellerinin ($E_{i=0}$) ve korozyon akımlarının (i_{cor}) kolofon miktarına karşı değişimleri.....	61
Çizelge 4.3. % 3 NaCl ortamında farklı betonarme numunelerine ait çeliklerinin -1,3 V ile 0,5 V arasında 3 mV/sn tarama hızında polarizasyonları sonucunda oluşan elektrokimyasal ve diğer fiziksel parametrelerin beton cinsine göre değişimleri.....	82
Çizelge 4.4. % 3 NaCl ortamında farklı betonarme numunelerine ait çeliklerinin -1,3 V ile 0,7 V arasında 3 mV/sn tarama hızında polarizasyonları sonucunda oluşan elektrokimyasal ve diğer fiziksel parametrelerin beton cinsine göre değişimleri.....	83
Çizelge 5.1. 200 ml % 3 NaCl ortamında A ve B koşullarında bekleyen betonarme numunelere ait açık devre koşullarında yüzeyden geçen ortalama yük miktarları ve oranları.....	91

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Demir metalinin sulu çözeltiler içindeki korozifliği.....	5
Şekil 2.2. Sodyum klorürün korozyon hızı üzerindeki etkisi.....	15
Şekil 2.3. Demir üzerinde elektriksel dirence neden olan filmler.....	30
Şekil 2.4. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	32
Şekil 2.5. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	34
Şekil 2.6. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	36
Şekil 3.1. Kullanılan agreganın tane dağılımı eğrisi.....	41
Şekil 3.2. Kullanılan betonarme çeliğin boyutları.....	42
Şekil 3.3. Betonarme bloğun hazırlanması.....	48
Şekil 3.4. % 3'lük NaCl içeren ortamda katkılı ve katkısız betonarme bloklarının korozyon özelliklerinin ölçülmesinde kullanılan düzenek.....	49
Şekil 3.5. Şekil 3.4'deki düzenekte farklı numuneler için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi.....	50
Şekil 3.6. Serbest korozyon sırasında Şekil 3.4'deki düzenekte elde edilen açık devre potansiyellerindeki korozyon akımlarının zamana göre değişimi.....	51
Şekil 3.7. Şekil 3.4'deki düzenekte E_{ADP} değerinden $\pm 3,5$ mV'luk potansiyel farkları ile oluşturulan (tahribatsız) anodik-katodik polarizasyon eğrileri.....	51
Şekil 3.8. Şekil 3.4'deki düzenekte elde edilen empedans grafikleri.....	52
Şekil 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun açık devre potansiyelinin (SCE'ye göre), kolofon miktarına ve zamana göre değişimleri.....	55

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun elektrokimyasal gürültü genliklerinin zamana göre değişimleri.....	56
Şekil 4.3. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.4. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun yarı hücre potansiyelinin, kolofon miktarına karşı değişimleri.....	59
Şekil 4.5. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun elektrokimyasal gürültü genliklerinin kolofon miktarına göre değişimleri.....	59
Şekil 4.6. Betonsuz çeliklerde akım gürültü genliklerinin kolofon miktarına bağlı değişimi.....	60
Şekil 4.7. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.8. % 3 NaCl ortamındaki çeşitli betonarme numunelerinin (üçer adet) üç elektrotlu sistem ile elde edilen açık devre potansiyellerinin (ADP) günlere ve çimento tipine göre değişimleri (elektrokimyasal yöntem).....	63
Şekil 4.9. Şekil 4.8 koşullarında tahribatsız elektrokimyasal yöntemle elde edilen korozyon potansiyellerinin günlere göre değişimi.....	64
Şekil 4.10. Şekil 4.8'deki potansiyel verilerinin elektrokimyasal gürültü ölçüm tekniğine göre düzenlenmiş hali a) % 0, b) % 0,5, c) % 1, d) % 1,5 kolofon katkılı betonarme numuneleri.....	65
Şekil 4.11. % 3 NaCl ortamındaki polarizasyon dirençlerini (korozyon direnci, Rp) günlere göre değişimi.....	67
Şekil 4.12. Beton çözeltisine ait empedans ölçümlerinde Zi (ohm·cm ² ; imajinel direnç) değerlerinin minimum olduğu Zr (ohm·cm ² ; reel direnç) değerlerinin günlere göre değişimi.....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Şekil 4.8’de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği tüm açık devre potansiyel değer dağılımının ve tüm korozyon potansiyel değer dağılımının örnek cinsine göre değişimi.....	69
Şekil 4.14. Şekil 4.8’de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği tüm polarizasyon dirençleri (korozyon direnci, Rp) dağılımının örnek cinsine göre değişimi.....	69
Şekil 4.15. Şekil 4.8’de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği tüm empedans (eis) dağılımının örnek cinsine göre değişimi.....	70
Şekil 4.16. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki korozyon potansiyel dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi.....	71
Şekil 4.17. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki polarizasyon dirençlerinin dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi.....	72
Şekil 4.18. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki empedans (eis) dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi.....	73
Şekil 4.19. Aynı numune gruplarının farklı sürelerde ve farklı ortamlarda beklemesi sonucunda elde edilen Rp değerlerinin çimento türüne göre değişim ve dağılımları	74
Şekil 4.20. Aynı numune gruplarının bekleme süresi ve ortama göre korozyona uğrama eğilimlerinin beraber değerlendirilmesi.....	75
Şekil 4.21. % 3 NaCl ortamındaki dengedeki açık devre potansiyelinde yüzeyden geçen net korozyon yüklerinin, çimento çeşidine göre değişimi.....	75
Şekil 4.22. Serbest korozyon koşullarında 40 gün suda bekledikten sonra ardı ardına 7 ve 10 gün rutubet etkisinde kalan betonarme numunelerde elde edilen anodik ve katodik yüzey yükü değerlerinin, çevre değişimine ve numune cinsine göre düzenlenmiş grafikleri.....	76

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. % 3 NaCl ortamındaki (s1): 40 gün suda, (h1): 7 gün, (h2): 10 gün rutubet ortamında; (s2): Tekrar suda ve (p1): Aşırı polarizasyondan sonraki açık devre potansiyellerinin çimento çeşidine göre değişimi.....	78
Şekil 4.24. % 3 NaCl ortamında 40 gün suda, 7 ve 10 gün arayla havada bekletilen çeşitli betonarme numunelerinin -1,3 V ile 0,5 V aralığında polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	79
Şekil 4.25. Aşırı polarize edilen numunelerin (Şekil 4.24), ikinci defa 0,7 V'a kadar polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	80
Şekil 4.26. Çeşitli betonarme numunelerin tuzlu su ve havada bekletildikten sonra üç elektrotlu sistemde -1,3 V ile 0,5 V arasında 3 mV/sn tarama hızı ile elde edilen katodik anodik polarizasyon eğrilerinin oluşturduğu potansiyel duvarı grafiği.....	81
Şekil 4.27. Şekil 4.25'den elde edilen potansiyel duvarı grafiği, (a1): Katodik düşük polarizasyon bölgesi, (b1): Katodik aşırı polarizasyon bölgesi, (a2): Anodik düşük polarizasyon bölgesi, (b2): Katodik aşırı polarizasyon bölgesi.....	81
Şekil 4.28. Betonarme çeliği korozyonunun şematik anlatımı ve çukur oluşumu.....	86
Şekil 4.29. Ortam değişiminin çukur oluşumuna etkisi; a, b ve c oluşum mekanizmasının sudaki, d ve e ise havadaki gösterimi.....	87

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Potansiyostat cihazı.....	43
Resim 3.2. Korozyon hücresi.....	44
Resim 3.3. Referans elektrot.....	44
Resim 3.4. Karşı elektrodun şeması.....	45
Resim 3.5. Trinoküler metal foto mikroskobu.....	46
Resim 3.6. Betonarme numune üretimi.....	47
Resim 3.7. Üretilen betonarme numuneler için hazırlanan kalıp düzeneği.....	47
Resim 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamında 5 gün bekletilen 2 cm ² yüzey alanlı yumuşak çelik elektrotların 400 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri.....	58
Resim 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamda 5 gün bekletilen 2 cm ² yüzey alanlı yumuşak çelik elektrotların 400 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E	Potansiyel, V
I	Akım, A·s
R_{film}	Tuzlu su içindeki beton ortamında demir üzerinde oluşan filmin direnci, ohm
R_{beton}	Beton direnci, ohm
E_k	Katodik tepkimenin denge potansiyeli,
E_a	Anodik tepkimenin denge potansiyeli
E_{cor} (E_{i=0})	Korozyon potansiyeli, V
i_{cor}	Korozyon akımı, A/cm ²
W	Ağırlık kaybı, mg/ cm ²
A	Numune yüzeyi, cm ²
d	Yoğunluk, gr/cm ³
R_p	Polarizasyon direnci, ohm·cm ²
(dE/di)_{i→0}	Polarizasyon eğrisinin eğimi
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi
R	Gaz sabiti, 8,314 J·K ⁻¹ mol ⁻¹
T	Mutlak sıcaklık, °K
α_a	Anodik transfer katsayıları
α_c	Katodik transfer katsayıları
Z	İlgili elektrot tepkimesi için elektron sayısı

Simgeler	Açıklama
F	Faraday sabiti, 96500 kulon/1mol e ⁻
Δm	Kütle değişim miktarı, gr
n	Korozyon reaksiyonu sırasında alınan-verilen elektron sayısı
M_k	Metalin atom gramının kütlesi, gr/mol
Δt	Süre, s
X_c	Kapasitans
X_L	İndüktans
Z'	Reel impedans
Z''	Kompleks impedans
ΔE_{PG}	Potansiyel genliği, mV
eis	Empedans, ohm·cm ²
μA	Mikroamper
μV	Mikrovolt
K0	Katkısız betonarme numunesi
K1	Çimentoda % 0,5 kolofon içeren betonarme numunesi
K2	Çimentoda % 1 kolofon içeren betonarme numunesi
K3	Çimentoda % 1,5 kolofon içeren betonarme numunesi
Kısaltmalar	Açıklama
ADP	Açık devre potansiyeli
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
TS	Türk Standartları
PÇ	Portland Çimento

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir [1].

Korozyon olayı endüstrinin her alanında kendini gösterir. Atmosfere açık alanlarda bulunan tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, makineler, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, akla gelebilecek her türlü metalik sanayi ürünü korozyon ile sürekli olarak karşı karşıyadır. Korozyon nedeniyle beklenenden daha kısa süre içinde işletim dışı kalan kalifiye metalik malzemeler, sanayileşmenin maliyetini büyük ölçüde artırmakta ve büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır [1].

Korozyon kayıpları ülkelerin gayri safi milli hasılatının yaklaşık %3,5-4,4'ü kadardır. 1986 yılında ABD'deki korozyon kaybı 90 milyar dolar/yıl olarak hesaplanmıştır. Bu değer korozyonla mücadelenin henüz yetersiz olduğu ülkemizde daha büyük olması beklenmektedir. Korozyon kayıplarının ancak belli bir yüzdesini (yaklaşık % 30'a kadar) önlemek mümkün olabilmektedir [1].

20.yy'dan sonra hızla artan betonlaşma, günümüzde betonarme hasarlarının da önemini giderek artırmıştır. Bilinçsiz yapılaşma, buzlanmaya karşı aşırı tuz kullanımı vb. betonarme korozyonunun yıkıcı etkisini artırmış ve depreme bile gerek kalmadan yapılar çökmeye başlamıştır. Gerek stratejik açıdan gerekse hayati açıdan önemi olan yapıların bu tür hasarlar sonucu zarar görmesi ve yeniden yapmak için sarf edilecek para ve zamanın büyüklüğü yapı hasarlarının göz ardı edilmemesi gereken ciddi problemler olduğunu vurgulamaktadır [1]. Korozyona sebep olan etkiler, çevrenin yalnızca kimyasal özelliğine bağlı olmayıp mekanik ve fiziksel de olabilmektedir. Betonarme yapılar, uzun süre dayanıklı olmaları için servis ömrü boyunca karşılaşacakları çeşitli etkiler tahmin edilerek tasarlanmalıdır [2]. İnsanoğluna tehdit oluşturması yanında hem madde, hem de enerji kaybına neden olan korozyonu

tümüyle engellemek olanaksızdır, ancak yavaşlatılabilir [3].

Bu çalışmada, boya sanayinde katkı maddesi olarak kullanılan kolofonun, çelik ve betonarme çeliği korozyonu üzerindeki etkileri betonarme çeliği korozyonu için yeni deneysel yaklaşımlar önerilerek araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Betonarme

Betonarme; beton ve TS 708'e uygun çeliğin betondan sıyrılmayacak bir biçimde birleşmesiyle oluşan ve beraber çalışan kompozit yapı malzemesidir [4].

Betonun çekme dayanımını ve yük taşıma kapasitesini artırmak, aynı zamanda çok katlı yapı elemanı üretmek amacıyla üretilmiş demir donatılı betona betonarme denir. Donatı ile betonun birleşimine yani yapışmasına aderans denir. Betonla donatının aderansını zayıflatan en büyük faktörlerden birisi de korozyondur [4].

2.1.1. Betonun korozyonu

Betonun korozyonuna çoğunlukla dış ortamdaki agresif ögeler neden olurlar. Bunun yanında betonu oluşturan bileşenlerin de bazı durumlarda (alkali-agrega reaktivitesi gibi) tepkimelere girmesi olasıdır. Bu tür iç korozyon olayları dış ortama bağlı olarak şiddetlenebilir.

Betonun doğal kimyasal zararlara karşı dayanıklı olması için yeterli kimyasal dayanıma (dayanıklılığa) sahip olması istenir.

Beton çeşitli zararlı etkiler altında bir takım kimyasal reaksiyonlar nedeniyle sahip olduğu mukavemeti zamanla kaybedebilir. Bu durumda yapı, betonun maruz kaldığı kuvvetlere dayanamamanın bir sonucu olarak, kısmen veya tamamen yıkılır [5].

2.1.2. Betonarme çeliğinin korozyonu

Yapılarda korozyonun baş göstermesi için ortam çok önemlidir. Korozyon için elektrolitik iletkenlik yanında elektron akışını sağlayacak bir elektriksel iletkenliğin de bulunması gereklidir. Betonarme elemanlar, gözenekli yapıları ve çatlak oluşumuna olanak vermeleri sebebiyle bünyelerinde su bulundurlar. Bu durum

uygun bir elektrolitik ortamın oluşmasına sebep olmaktadır. Elektrik iletkenliği sağlayan betonarme çeliğinin kendisidir. Böyle bir ortamda betonarme çeliğindeki demir elektron vererek ayrılır. Böylece korozyon başlamış olur. Demirin elektron verdiği bölge anotur [2].

Demirden kopan elektronların gideceği yer katottur. Katot oksijen ve su bakımından zengin bölgedir. Oksijen ve su buraya pas payına kadar ulaşan çatlaklar ve izole olmayan yani birbirlerine kılcal olarak bağlı olan boşluklar sayesinde dışarıdan gelir. Betonun içindeki su da oksijen içermekle beraber olayın ilerlemesi bakımından yetersizdir. Bu yüzden dışarıdan bir etki gerekir. Kalitesiz bir betonda bu gibi çatlaklar ve boşluklar fazla olacağı için anot ve katot birbirlerine çok yakın olabilir. Kaliteli betonda ise boşluk ve çatlak daha az olacaktır. Kaliteli betonda anot ve katot yakın olabileceği gibi birbirlerinden uzakta da olabilir. Bu korozyonun biraz daha yavaş ilerlemesine sebep olur.

Böylece demir, hidroksit olarak demir hidroksite dönüşürken bir hacim artışı olur. Ortamda demir hidroksit kolayca su olarak yine hacimce genişleyebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda ilk demir hacminin 6-7 misli bir hacim artışı olabilir. Betonarme çeliğini koruyan pas payı tabakası bu sebepten dolayı çatlayarak kopma ve parçalanmalara neden olabilir.

Betonarme çeliği içinde bulunduğu pH değeri yüksek ortamda ($pH > 12$) üzeri bir oksit tabakası ile kaplıdır. Bu sayede anot ve katot oluşumunu engeller. Ortamın pH değeri 8-9-10 gibi değerlere düşünce beton içine girebilen zararlı maddeler çeliğin oksit tabakasını zedeler. Bu maddelerin başında klor iyonları gelir [2]. Bu iyonlar beton içine şu şekilde nüfus edebilir;

a. Karışım suyu başta olmak üzere agrega, katkı ve çimentodan taze betona çok yüksek oranda klor girmesine neden olur. Taze betonda bulunan yüksek klor iyonları çimento hamuruna bağlansalar bile, karbonasyon sonucu açığa çıkabilirler.

b. Donatının korunmasız muhafaza edilmesi ve bu yüzden demirlerin rüzgar ile

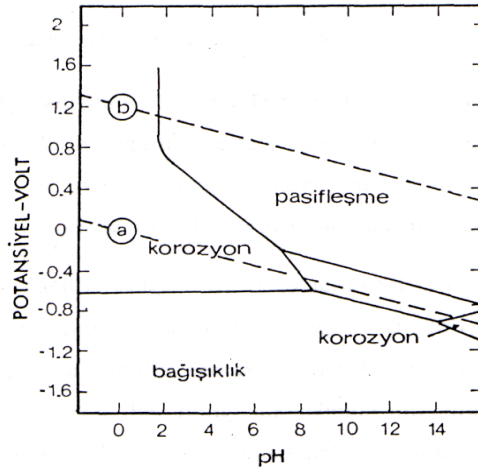
sürüklenen klor iyonu içeren tuzlar ile kaplanabilmeleridir.

c. Deniz suyu veya klor iyonu içeren suların kürede kullanılmasıdır.

d. Düşük pas payı, yüksek su/çimento oranı gibi özelliklere sahip kalitesiz betonların dökülmesi, bunun sonucunda tuzlu yeraltı suları ve havadaki klor iyonlarının betona difüze olabilmesidir. Ayrıca deniz yapılarında, denizden gelen klor iyonları da ayrı bir tehlike oluşturmaktadır [6].

Demir - su sisteminde korozyon

Demirin sulu çözeltiler içindeki korozyonu ve pasif bölgeleri, elektrolitin pH değeri ve elektrot potansiyeline bağlı olarak açıklanabilir. Bu konuda Pourbaix, termodinamik hesaplamalara dayanan grafikler ortaya koymuştur (Şekil 2.1).

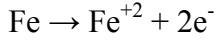


Şekil 2.1. Demir metalinin sulu çözeltiler içindeki korozyonluğ [7].

Diyagramda başlıca üç bölge mevcuttur:

1. Korozyon Bölgeleri: Diyagramda iki korozyon bölgesi bulunmaktadır.

a) pH'ın 9'dan küçük, elektrot potansiyelinin -0,65 V (SHE)'dan daha pozitif olduğu bölge. Bu bölgede şu reaksiyonlar olmaktadır.



b) pH değerinin 14'den büyük ve elektrot potansiyelinin -0,8 ile -1,2 V (SHE) arasında olduğu bölge. Burada şu reaksiyon gerçekleşmektedir.

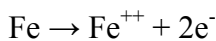


2. Bağışıklık Bölgesi: Demir elektrot potansiyelinin -0,65 V (SHE)'dan daha negatif olduğu bölgedir. Bu bölgede demir korozyona uğramaz ve pH'dan bağımsızdır. Bu durum, katodik koruma yöntemiyle korozyonu önlemenin temel ilkesini oluşturur.

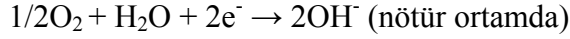
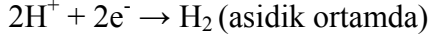
3. Pasiflik Bölgesi: Bu bölgede, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumuyla metal yüzeyinde bir oksit film oluşur. Oluşan bu film, metal ile elektrolit arasındaki teması keserek, korozyon reaksiyonunu durdurur. Ancak herhangi bir sebeple, bu film kırılırsa korozyon yeniden başlar. Bu nedenle pasif hal korozyonu önlemede kesin bir çözüm değildir [3].

2.1.3. Betonarme demirlerinin korozyonunun elektrokimyasal mekanizması

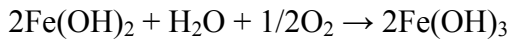
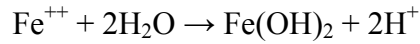
Demirin beton içindeki korozyon mekanizması ana prensipler itibariyle elektrolit içindeki korozyona benzer karakterdedir. Betonun heterojen yapısı nedeniyle farklı elektrokimyasal etkiler oluşmaktadır. Bu etkiler sonucu, betonarme demirlerinin çeşitli bölgeleri arasında elektro potansiyel farklar meydana gelmektedir. Böylece, oluşan galvanik korozyon hücrelerinde daha negatif elektro potansiyelli bölgeler anot olarak çözünmektedir.



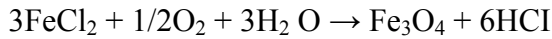
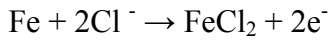
Anot reaksiyonunda oluşan elektronlar metal üzerinden taşınarak katoda gider ve orada aşağıdaki iki reaksiyondan birini oluşturur.



Anodik ve katodik reaksiyonlardan sonra demir $\text{Fe}(\text{OH})_2$ haline dönüşür [3]. Betonun yüksek alkali özelliği nedeniyle betonarme içindeki çelik kısa sürede pasifleşmektedir. Diğer taraftan atmosferden sulu ortamda bulunan beton içerisine difüzlenecek oksijen hızı da sınırlı olduğundan betonarme çeliğinin pratik olarak korozyona uğramadığı kabul edilir [8, 9].



Eğer ortamda yeterli miktarda Cl^- iyonu varsa anot reaksiyonu,



şeklinde yürür. Reaksiyon sonunda serbest kalan Cl^- iyonu, anot reaksiyonunda kullanılarak, demirin pasifliğini bozar ve sürekli korozyona sebebiyet verir [10].

2.2. Kolofon

Kolofon, yapısında bire bir oranında abiyetik asit bulunduran doğal bitki zamkıdır. Kolofonun bağlayıcı (yapıştırıcı) etkisi ile oluşturacağı sıkı yapılı betonun betonarme çeliğinin korozyonunu yavaşlatabileceği düşünülmüştür.

Kolofon, boya ve vernik sanayinde kullanılmasının yanısıra bazı tür sabunların imalinde, kağıdın kolajında, cila, macun, mürekkep, mühür mumu, kauçuk, sentetik reçine, elektrik yalıtım malzemeleri, dökümhane maçalarına ait bağlayıcı maddeler ve biracı zifti için de önemli bir hammaddedir. Çam ağacının bol olduğu yerler üretim yerleridir. Kolofon üretiminde iki etkili temel faktör vardır. Bunlardan birincisi iklim (hava) koşulları bir diğeri de deniz aşırı isteklerdir. Kolofon yapımında kullanılan oleoresinler büyümek için ılıman iklime ihtiyaç duyarlar bu da ne çok kurak ne de çok yağmurlu olma durumudur.

Dünyanın farklı kısımlarında kolofon yapımında farklı reçineler kullanılmaktadır. Çin, kolofon yapımında oleoresin kullanılmaktadır. Dünyada yaklaşık 400,000-500,000 MT/yıl kolofon satılmaktadır. Bunun yaklaşık 60,000 MT/yıl miktarı Çin'de üretilmektedir [11].

Kolofon aşağıdaki proseslerle elde edilir;

1. Uçucu terpenik ürünlerin ayrılmasıyla (terebentin ispiertosu ve benzeri terpenimsi çözüntüler). Bu olay, çam ve diğer kozalaklı ağaçlardan sağlanan yağ reçinemsî diğer maddenin damıtılması sırasında gerçekleşir (çam reçinesi, beyaz reçine, biraz reçinesi).
2. Çam ağacının kökünden elde edilen çözücü ekstraksiyonuyla
3. Tall oil'in (kağıt endüstrisinin bir yan ürünü) damıtılmasıyla elde edilir [12].

Kolofonun imalatı sırasında elde edilen yardımcı maddeler;

- a) Tasfiye toprağı : Tabiî ham reçinenin % 1'i
- b) Okzalik asit : Tabiî ham reçinenin % 1'i
- c) Tuz : Tabiî ham reçinenin % 0,5'i kadardır [13].

2.3. Kaynak Araştırması

Teorik prensipleri açıklıkla bilinmesine rağmen, arazi koşullarında korozyonun elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmesi ve korozyon hızının kontrolü büyük

güçlükler çıkarmaktadır. Bu güçlükler, betonun farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Literatürde, betonarme demirlerinin korozyonunu incelemek için iki farklı deney yöntemi kullanılmıştır.

1. Gerçek beton ortamında yapılan deneyler
2. Beton yerine buna eşdeğer kabul edilen doygun kalsiyum hidroksit çözeltisi kullanılarak yapılan deneyler

Hausman, (1967), 400 adet demir çubuğu klorür iyonu içeren ve içermeyen doygun kalsiyum hidroksit çözeltisi içinde deneye tabi tutmuştur. Doymun oksijen ortamında 12 gün süreyle çeliğin korozyon potansiyelini ölçerek şu sonuçlara varmıştır.

1. Çelik pasifleştikçe korozyon potansiyeli düşmektedir.
2. Klorürlü ortamda 7 gün sonra pasif tabaka, klorür iyonları tarafından kırılmakta ve korozyon hızla başlamaktadır.
3. Korozyona uğrayan çelikle uğramayan arasında -300 mV'luk bir potansiyel fark oluşmaktadır.
4. Korozyon, katotta yeterli miktarda oksijen ve klorür iyonu sağlanmadıkça oluşmamaktadır.
5. Korozyonun oluşabilmesi için, beton içindeki klorür konsantrasyonu en az 700 ppm (1,6 kg Cl/m³ beton) olmalıdır [14].

Hausman, (1964), yapmış olduğu çalışmada, beton içindeki çeliklerin, betonun Omik direnci nedeniyle korunduğunu, normal halde çeliklerin katodik korumaya ihtiyacı olmadığını belirlemiştir [15].

Griffin, (1967), deniz suyu ile temas etmekte olan betonarme demirlerinin korozyonunu incelemek üzere, 20 adet beton üzerine her gün 5 dakika tuzlu su püskürtmüştür. Beton bloklarda çatlama görülünceye kadar deneylerine devam etmiştir. Deneylerinin sonunda, beton içinde çimento miktarı ve beton kalınlığı arttıkça, korozyon hızının azaldığı sonucuna varmıştır. 2,5 cm'lik pas payının

yetersiz kaldığını, pas payının 2,5-15 cm aralıklarında olması gerektiği, bazı durumlarda 15 cm'lik pas payının dahi yetersiz kalabileceğini öne sürmüştür [16]. Shalon ve Raphael, (1971), beton karışımının 0,6 kg su/kg çimento oranında olduğu klorür içermeyen rutubetli ortamda, betonarme demirlerinin korozyonunu ağırlık kaybı yöntemiyle tayin etmiş ve korozyon hızının 0,01-0,12 mil/yıl olduğunu ortaya koymuşlardır [17].

Scott, (1965), beton blokları 7 gün süreyle rutubetli ortamda beklettikten sonra, % 1 NaCl içeren çözelti içine koymuştur. Betonarme demirlerine bir dış akım uygulayarak, elde ettiği polarizasyon eğrilerini yorumlayarak şu sonuçlara varmıştır:

1. Ortamda oksijen olmadığı sürece, korozif maddeler bulunsa bile korozyon olayı gerçekleşmemektedir.
2. Beton, betonarme demirlerini bir kabuk halinde örtmekte ve oksijenin, rutubetin, anyonların çelik yüzeyine temasını güçleştirmektedir. Bu nedenle beton, betonarme demirleri için iyi bir koruyucu rolü oynamaktadır.
3. Doygun kireç çözeltisi korozif ortam olarak beton yapısına çok benzemektedir. Betonun çeliği koruma etkisi, çimento klinkerinin hidrolizi sonucu oluşan Ca(OH)_2 'den ileri gelmektedir.
4. Betonarme demirlerine anodik olarak +0,64 V (SCE), katodik olarak -1,00 V (SCE)'den daha fazla polarize edecek şekilde dış akım uygulanırsa, anot ve katotta sırasıyla hidrojen ve oksijen çıkışı gözlenmektedir.
5. Katodik koruma, betonarme demirleri için genellikle gerekmemektedir. Ancak yapı potansiyeli -0,65 V (SCE) ile -0,75 V (SCE) aralığında kalmak şartıyla, beton kaplamanın bozuk olduğu bölgelerde uygulanabilir [18].

Locke ve Simon, (1980), 0,4 kg su/çimento oranındaki beton blokların, rutubetli ortamda çeliğin korozyon hızını üç elektrot yöntemi ile ölçmüşlerdir. Hiç klorür

iyonu içermeyen örneklerle, içinde ağırlıkça % 1'e kadar NaCl içeren farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler içerisindeki betonarme demirlerinin korozyon hızını 0,08-5,66 mil/yıl olarak saptamışlardır [19].

Wheat ve Eliezer, (1985), potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemler kullanarak, betonarme demirlerinin korozyon potansiyelinin (E_{cor}) zamana göre değişimini incelemişlerdir. Genel olarak, korozyon potansiyelinin pozitifliği çeliğin pasifliğini, negatifliği ise çeliğin aktifliğini gösterdiğini belirtmişlerdir. Her zaman doğru olmamakla beraber, korozyon potansiyeli -300 mV (SCE)'dan daha negatif değerlerde çeliğin aktif halde, daha pozitif değerlerde ise pasif halde olduğunu ortaya koymuşlardır [20].

Stratfull, (1987), deniz suyu ile temas eden köprü ayaklarının korozyonunu araştırmak için, tuzlu su ile temas eden betonarme demirlerinin korozyonunu potansiyel ölçümleri ile incelemiştir. Ölçümler sonunda, anodik bölgelerin oluşmasında yüksek rutubet ve yüksek tuz konsantrasyonunun en önemli etken olduğunu saptamıştır. Betonarme demirlerini korozyondan korumak için beton porozitesinin minimum, pas payının ise maksimum olması gerektiğini ortaya koymuştur [21].

Mozer ve arkadaşları, (1965), korozyon olayını, katodik reaksiyonun kontrol ettiği sonucuna varmışlardır. Ayrıca beton içindeki farklılıkların da (nem, tuz konsantrasyonu, havalandırma vb.) çok önemli bir etken olduğunu belirtmişlerdir [22].

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrotun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler, çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır [23].

Gelişigüzel olan bu değişimler, aralık korozyonu [24] ve çukur korozyonunun meydana gelmesi [25, 26] gibi olaylar için incelenmiştir. İster elektrot dıştan polarize edilsin, isterse açık devre koşullarında bulunsun akım veya potansiyeldeki bu

titreşimlerin kaynağı, yüzeyde oluşan mikro korozyon hücreleri ve aynı yüzeyde yürüyen reaksiyonların farklı bölgelerde farklı hızlarda yürümesidir.

Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimler için elektrokimyasal gürültü ifadesi kullanılmaktadır.

Son yıllarda elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine başlatılmış bu çalışmalar, Iverson'un 1968'de yapmış olduğu bir çalışmaya dayanır. Iverson; Pt, Al, Mg, Fe, yumuşak çelik ve Zn gibi çeşitli elektrotları kendileri ile galvanik eşleştirme yaptığında, aralarında ölçtüğü potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Al ve Mg'da 100 μ V'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde etmiştir. Fe, çelik ve Zn genliği 50-60 μ V arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimli ölçümler vermektedir. İki Pt elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar küçüktür.

Iverson'a göre titreşimlerin nedeni, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların farklı yerlerde lokalize olması sonucu yüzeydeki farklı yerlerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yüklü yerler arasındaki yük geçişi potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olur. Iverson, yük ve potansiyeldeki oynamaların korozyon olayının bir karakteristiği olduğunu kabul ettiğinden korozyonun incelenmesinde kullanılabileceğini öne sürmüştür [23].

Elektrokimyasal gürültü, korozyon sırasında korozyon potansiyelinin üzerine gözlenebilir. Bu gürültüyü kantitatif olarak korozyon hızına bağlayabilmek için çalışmalar başlatılmıştır [35].

Bertocci [27] pasif filmin parçalanması, çukur oluşumu ve transpasiflik olaylarını potansiyostatik koşul altında akım-zaman eğrilerindeki gürültü spektrumunu analiz etmiştir. Yukarıda sayılan olaylardaki pasiflik, transpasiflik, çukur oluşumu potansiyellerinde ölçülen gürültü genlikleri karakteristik olarak farklı bulunmuştur.

Hladky ve Dawson [26, 28] NaCl çözeltisinde, çukur ve aralık korozyonuna uğrayan alüminyumda her 10-15 dk'da yaklaşık 0,1 mV genlikli gürültü sinyali kaydetmiştir. Bu sırada elektrotun potansiyeli sürekli 20-50 mV kadar azalmış, daha sonra eksponansiyel olarak yükselmiştir. Potansiyel azalırken gürültü sinyalinin kaydedilmesi bir çukurun açılması ve daha sonra potansiyelin yükselmesi çukurun iyileşmesi (pasifleşmesi) ile açıklanmıştır.

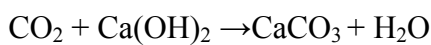
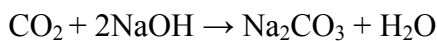
P.C. Searson da [26] yumuşak çeliğin Ca(OH)_2 ile doymuş CaCl_2 çözeltisinde açık devre potansiyelini kaydetmiştir. Analiz için kararlı gelişigüzel olayların temel özelliklerini belirlemek için kullanılan istatistik fonksiyonları kullanarak gürültünün standart sapması ile mpy (yılda mil olarak aşınma) olarak ağırlık kaybından hesaplanan korozyon hızı arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir.

P.C. Searson ayrıca doymuş kalomel elektrot, Ag/AgCl elektrotu ve Cu/CuSO₄ elektrotlarını da incelemiştir. Bunun için iki eşdeğer elektrot kullanmıştır. Kalomel elektrot 10 μV genlikli, frekansı yüksek değişimler göstermiştir. Ag/AgCl potansiyelindeki oynama birkaç μV 'dur. Cu/CuSO₄ elektrotu, iki elektrot arasında bir değişim göstermiştir.

2.4. Betonarme Korozyonuna Etki Yapan Faktörler

2.4.1. Karbonatlaşma

Havada % 0,03 oranında karbondioksit gazı mevcuttur. Karbondioksit gazı beton içindeki hidroksitler ile reaksiyona girerek, karbonatları oluşturur.



Bu reaksiyonlar sonucu betondaki alkali ortam zayıflar. Betonun ve donatıyı dış etkilerden koruyan bu alkalinitedir. Beton içindeki alkalinitenin azalması demek

çimentonun çelik üzerinde oluşturduğu oksit tabakasının zayıflaması demektir. Bunun sebebi, sodyum hidroksit çözünebilme yeteneği daha az olan Na_2CO_3 'e dönüştüğünden çeliğin pasivasyonu açısından gerekli alkaliniteyi sağlamak için ortama yeterli miktarda sodyum verememesidir. Dış yüzeyler ile hava doğrudan temas halindedir. İlk temastan sonra bu yüzeyler hemen karbone olurlar. Kapiler boşluklardan ilerleyen karbondioksit içeren hava betondaki hidroksiller ile reaksiyona girer. İçerideki karbondioksit harcandığı için betonun içindeki hava ile dışarıdaki hava arasında bir konsantrasyon farkı doğar. Böylece dışarıdaki karbondioksit yine betona girmiş olur. Karbondioksit girişi düzenli bir konsantrasyon sağlanınca son bulur. Karbonasyonun beton içindeki sınırları keskin bir şekilde bellidir. Çünkü karbondioksit, karbonasyona uğramamış bölgeye ancak bütün hidroksiller karbonatlara dönüştürüldükten sonra girebilir [2].

2.4.2. Klorür iyonu etkisi

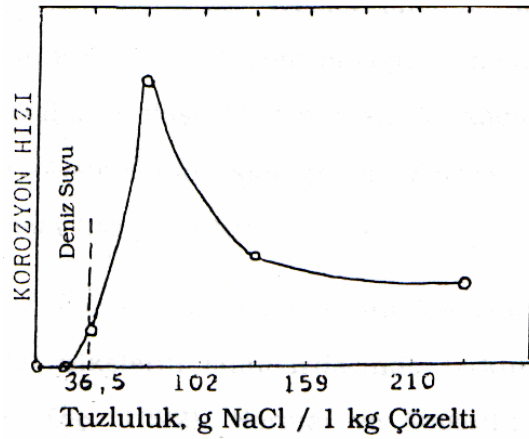
Betonarme yapılarda ciddi hasar yol açan, serbest haldeki klorür iyonlarıdır. Klorürlerin difüzyonuna katyonların da önemli etkisi vardır, örneğin iki değerlikli katyonlarla birleşen klorürün difüzyon katsayısı, tek değerlikli katyonlarla birleşenlerden daha büyüktür [29].

Yeryüzü ve yeraltı suları klorür tuzları yönünden çok zayıf iken deniz suyunda tuz miktarı daha fazladır. Beton yapıya klorürler değişik yollardan geçebilir. Bunlar [30];

- CaCl_2 gibi priz-hızlandırıcı katkılardan,
- Beton yapımında kullanılan deniz kumundan veya tuzlu ortamdan elde edilmiş olan agregalardan,
- Kışın betonun üzerindeki buzlanmanın çözülmesi için kullanılan sodyum klorür veya kalsiyum klorür gibi tuzlardan,
- Deniz suyundan,
- Denize yakın bölgelerdeki sisten [31].

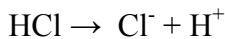
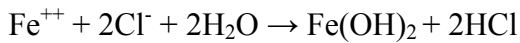
Karma suyunda toplam Cl⁻ iyonları 500 ppm'i geçmedikçe zararlı etkisi olmadığı belirtilmektedir. Klorür tuzları çimento içindeki bileşenlerle etkileşerek büyük hacimli tuzları meydana getirir. Klorür tuzunun cinsine göre bu ürünler değişmektedir. Kalsiyum klorür su içinde az miktarda bulunursa prizi çabuklaştırmak suretiyle mukavemet artışını hızlandırır. Fakat kalsiyum klorür miktarı fazla olan sular çimentolar için zararlıdır. Magnezyum klorürün su içindeki konsantrasyonu % 5 -15 arasında olduğunda betonu tahrip eder [32].

Çözelti içinde tuz konsantrasyonu arttıkça, korozyon hızı artar. Bu artış NaCl konsantrasyonu 75 g NaCl/kg çözelti değerinde maksimuma ulaşır. Bundan sonra tuz konsantrasyonu arttığı halde korozyon hızının azaldığı görülür (Şekil 2.2). Bunun nedeni tuz konsantrasyonunun fazla olması durumunda oksijen çözünürlüğünün azalmasıdır, çözelti içinde yeteri miktarda oksijenin bulunmaması korozyon hızını düşürür. Ancak beton içinde tuz konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı artar [10].



Şekil 2.2. Sodyum klorürün korozyon hızı üzerindeki etkisi [16].

Klor iyonları, betonarme demirlerinin üzerindeki pasif oksit filminin kırılmasına ve korozyonun daha kısa sürede başlamasına neden olmaktadır [3].



2.4.3. Beton pH değerinin etkisi

Taze betonun pH değeri 12,5-13 civarındadır. Betondaki yüksek alkalinite portland imentosundaki C_3S ve C_2S ana bileşenlerinin hidratasyonu sonucunda ortaya çıkan kalsiyum hidroksitler tarafından sağlanmaktadır.

pH derecesi yüksek olan beton, içinde gömülü elik çubukları korozyona karşı koruyabilecek çok iyi bir malzemedir. Betonun içine sızan sulardaki tuzların ve karbonatlaşmanın etkisiyle zamanla betondaki pH değerinde azalma olabilmektedir. Betonun pH değerinin 9-10 gibi sayılara düşmesiyle, elik üzerindeki koruyucu oksit filmi kırılmakta, beton içindeki çeliği korozyona karşı koruyamaz duruma gelmektedir [31].

2.4.4. Nemin etkisi

Korozyon olayının gerçekleşmesi için mutlak surette suyun bulunması gerekir. Su beton içine girerken, genellikle beraberinde korozif etkenleri de taşıır. Klorür iyonu beton bünyesine su ile birlikte girmektedir. Beton nemi, beton içine oksijen difüzyonu açısından son derece önemlidir. Betonun doygun nemli olması halinde, beton içine oksijen ve karbondioksit girmesi son derece güçleşmektedir.

Beton nemi, betonun elektriksel iletkenliği açısından da önemli bir etkindir. Beton direnci, başlangıçta çok düşüktür. Ancak, beton zamanla kurudukça beton direnci artar. Beton direncinin 50,000-70,000 ohm.cm'den büyük olduğu durumlarda, betonarme demirlerinin korozyonu ihmal edilecek kadar azdır. Yapılan son çalışmalar, beton direncinin 100,000 ohm.cm'den büyük olduğu durumlarda klorür ve oksijen olmasına rağmen korozyon hızının çok düşük olduğunu göstermiştir [10].

2.4.5. Oksijen difüzyonunun etkisi

Beton içindeki çeliğin korozyonu, katotda oksijen indirgenmesi reaksiyonu ile yürür. Bu nedenle korozyon hızı, beton içine difüzlenen oksijen hızına bağlıdır. Beton

bünyesine oksijen girişi engellenebilirse, korozyon tamamıyla önlenir [33].

Betonarme demirlerinde farklı miktarda hava alması durumunda, az hava alan bölgeler anot, çok hava alan bölgeler katot olur. Bu durumda şiddetli derecede korozyon gerçekleşir. Beton içine oksijen difüzyonu kuru betonlarda daha hızlıdır. Oksijen, beton içinde suda çözülmüş halde bulunur [34].

2.4.6. Beton kalitesi

Çimentolu sistemlerin dayanıklılığı iç ve dış etkilere bağlıdır. İç etkilerden beton içerisinde bulunan maddelerin bağlayıcı madde üzerinde yaptıkları reaksiyonlar sonucunda meydana gelen değişimler anlaşılmaktadır. İç etkilerden bir kısmı çimentonun kendisine, bir kısmı beton üretiminde kullanılan suya, bir kısmı da agregalara ait bulunmaktadır. Çimentonun içinde bulunan zararlı maddeler doğrudan doğruya hacim sabitliğini bozan maddelerdir. Bunlar CaO, MgO ve SO₃'tür. Çimento içerisinde belirli değerden daha fazla bulunuyorsa zararlı etki gösterir.

Betona etki eden dış etkiler ise bulunduğu zemin ortamı (sülfatlı zeminler, bataklık çamuru, endüstri atığı, dolgu zeminler vb.) ile zemin suyunda çözülmüş olan çeşitli iyonlardır (Cr, SO₄, Na⁺, Ca⁺², Mg⁺² vb.).

Beton içine zararlı iyonların girişi betonun porozitesi ile ilişkilidir. Pasta geçirgenliğini etkileyen önemli faktörler;

- Su/çimento oranı (W/C)
- Kür süresinin kuruma derecesi

W/C oranının artmasıyla geçirgenlik de artmaktadır [35]. Kurumadan sonra meydana gelen daralmalardan dolayı jel duvarlarında oluşan çatlaklar, bundan dolayı kapiler oluşumları ve bu yarıklara sıvıların kolayca nüfuz edebilmesi nedeniyle kuruma ile birlikte geçirgenlik artar. Pastanın geçirgenliğini etkileyen faktörler beton için de geçerlidir. Bunların dışında aşağıdaki faktörler de betonun geçirgenliğini etkiler;

- Çimento bileşenleri
- Agreganın maksimum boyutu
- Dökme homojenliği
- Sıkıştırma derecesi
- Agreganın derecelenmesi
- Çimento tipi

Çimento bileşenlerindeki artış betonun geçirgenliğini düşürmektedir. Çimentolardaki karmaşık bileşen miktarları, hidrasyonun gelişme seyrini değiştirmeleri ve şişme olaylarına neden olmalarından dolayı etkindirler. Hidrasyon hızının zamanla gelişmesi geçirimsizliğin zamanla azalmasına yol açar. İri agrega olarak kırmataş değil de doğal malzeme yani çakıl kullanılırsa geçirimsizliği az beton elde edilir. Diğer taraftan beton üretiminde kullanılacak agregaların porozitesinin küçük olması gerekir [8, 9].

Beton kalitesinde, kullanılan çimento cinsi büyük önem taşır. Normal portland çimentosu yerine, puzolanlı çimentonun kullanılması korozyon açısından daha faydalıdır. Puzolanlar, çimento klinker bileşiklerinin hidrolizi sonucu oluşan kalsiyum hidroksitle birleşerek, beton boşlukları içinde kristalize olur. Böylece beton boşluk yüzdesi ve permeabilitesi büyük ölçüde azalır [3].

2.4.7. Pas payı

Betonarme demirlerini korozyondan korumak için gerekli olan minimum beton kalınlığına pas payı denir [3]. Çelik çubukların üzerindeki örtü kalınlığının artması, çelik çubuğa kadar sızan su, oksijen, klor gibi maddelerin daha az olmasına neden olmaktadır.

Pas payının derinliği hiçbir zaman kullanılan çelik çubuğun çapından veya betonda yer alan en büyük agrega tane büyüklüğünden az olmamalıdır [31].

2.4.8. İnhibitör etkisi

Korozyon hızını yavaşlatan kimyasal maddelere inhibitör denir. Çeliğin korozyonunu önlemede birçok organik ve inorganik katkı maddeleri kullanılmaktadır [3].

Bazı inhibitörlerin (sodyum nitrit, kalsiyum nitrit gibi) yan etkileri de olabilmektedir. Betonun prizi gecikebilmekte, dayanımı biraz düşebilmekte ve çok miktarda kullanıldıkları takdirde alkali-agrega reaksiyonunun oluşması kolaylaşabilmektedir [31].

2.5. Metallerin Korozyona Uğrama Nedenleri

Demir, alüminyum, çinko, bakır, nikel ve bunların alaşımları nemli ve oksijenli ortamlarda termodinamikçe kararsız olduklarından, böyle ortamlarda paslanırlar.

Metallerin kararlılığı, çevreleri ve bu metallerle çevre arasındaki bölgede oluşan olaylarla belirlenir. Metal yüzeyinin dayanıksız olma nedeni ara bölgede yük aktarılma tepkimeleridir. Normal atmosfer koşullarında metal yüzeyinde ince bir nem tabakası vardır. Bu nem tabakası içinde CO₂ çözüldüğü için elektrolit, iletken gibi davranır. Bu nem katmanının deniz atmosferinde daha iletken olmasının nedeni, NaCl tuzunun çözülmüş halde bulunmasındandır. Bu durum kıyı bölgelerinde korozyonun daha fazla olmasına neden olur. Endüstri bölgelerinde ise nem filminde SO₂'de çözülmüş halde bulunacağı için korozyon daha da artar. Metalin imalatı sırasında oluşan iç gerginlikler veya yapıların homojen olmaması, nem filmindeki derişim farkları yerel anot ve katot bölgeleri oluşturarak korozyonun başlamasına neden olur. Az soy olan metal kısmında aşınma oluşur. Korozyona uğrayan metal üzerinde yerel katot ve anot bölgelerinin oluşmasına korozyonun yerel pil teorisi denir [3].

Bütün metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşmek eğilimindedir. Doğada bulunan mineraller, metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halidir. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline

getirilirler. Ancak çoğu metal element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan bileşikleri haline dönüşmek eğilimindedirler. Bu nedenle korozyon olayları kendiliğinden yürür ve üretimlerinde harcanan enerji boşa gider [1].

2.6. Korozyon Çeşitleri

2.6.1. Galvanik korozyon

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında bir potansiyel farkı oluşur. Bu iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandıklarında ya da birbirilerine temas ettirildiklerinde oluşan potansiyel farkı dolayısıyla elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyon hızı, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine bağlıdır.

Galvanik korozyonla savaşmak ya da korozyonu azaltmak için çeşitli yollar izlenir ya da uygulamalar yapılır. Bu uygulamaları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.
- Küçük anot – büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.
- Ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir.
- Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (katodik koruma).
- Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanması için daha kalın yapılır [1].

2.6.2. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tür korozyona en iyi örnek pirinç alaşımıdır.

Çinko bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır.

Pirinç, yaklaşık % 70 bakır ve % 30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko oranı arttıkça alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyona daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonunda, alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de çözünerek korozyona uğrar. Çinko çözeltide iyonları halinde kalırken, bakır katodik indirgenme ile yeniden metal haline geçer. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı sadece yüzeyde kalmaz. Poröz yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler.

Dezinfikasyon korozyonunu önlemek için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini % 15'in altında tutmaktır. Eğer pirinç içine % 1 oranında kalay katılacak olursa korozyon direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı inhibitör etkisi yapar [1].

2.6.3. Genel korozyon

En az korkulan korozyon türüdür. Uzun süreler için hesaplanabilecek ortalama korozyon hızının her yönde aynı olduğu kabul edilebilir. Eşit dağılımın başlıca nedeni anodik ve katodik alanların devamlı yer değiştirmesidir. Genel korozyonun yararlı bir işlem olarak kullanılabilirdiği haller de vardır. Örneğin, çeliğin sıcak haddelenmesi esnasında yüzeyinde meydana gelen oksit tabakalarının uzaklaştırılmasında yararlandığımız yol bu tür korozyon koşulunun gerçekleştirebildiği kimyasal işlemlerdir. Genel korozyonun zararlı bulunduğu haller enderdir. Elektrolitik kaplama işleminde kaplanan metalin korozyon

ürünleri ile kirlenerek istenen düzgünlük ve parlaklığa ulaşamaması bu tür etkiler için örnektir [36].

2.6.4. Aralık korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar, genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintiler, cıvata ve başlarının altındaki aralıklar ile ilgilidir. Bu nedenle bu tip korozyonlara aralık korozyonu bazen de birikinti korozyonu ya da conta korozyonu denir [37].

2.6.5. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon türü kabuk altının rutubetli olması ve kabuk altının yeterince oksijen almadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığından çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur [1].

2.6.6. Erozyonlu korozyon

Metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanmasına erozyonlu korozyon denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve metalin çözünmesi ya da aşınması söz konusudur. Metal yüzeyinden metal iyon olarak çözünebilir ya da katı korozyon ürünleri oluşturur. Bu korozyon ürünleri de mekanik olarak yüzeyden uzaklaşır. Birçok durumlarda erozyon korozyonu beklenilmeyen kısa bir sürede kendini gösterir. Bunun nedeni korozyon testlerinin durgun koşullar altında yapılması sırasında erozyon etkisinin göz önüne alınmamış olmasıdır.

Metal ya da alaşımların çoğu erozyon korozyonuna karşı duyarlıdırlar. Birçoğunun korozyon duyarlılıkları yüzeylerinde oluşan bir tür filme (pasiflik) bağlıdır [37].

2.6.7. Çukur korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikler, çukurlar oluşursa bu tip korozyona çukur korozyonu (pitting) ya da karıncalanma denir. Bu çukurlar küçük ya da büyük olabilirler, ama genellikle küçüktürler. Bu çukurlar bazen birbirlerine uzak bazen de birbirlerine çok yakındırlar. Birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü yüzey görüntüsü verirler.

Çukur korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Çoğu kez çukurları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kaplanması nedeniyle çok güç olur. Ayrıca nicel olarak ölçmek ve çukur korozyonu yayılma derecesini karşılaştırmak da güçtür. Çünkü aynı koşullar altında çukurların sayısı ve büyüklüğü değişir. Çukur korozyonu, yerel ve şiddetli olması ve çoğu kez biranda ortaya çıkması nedeniyle tehlikeli bir korozyon türüdür [37].

2.6.8. Tane sınırları korozyonu (Kristaller arası korozyon)

Paslanmaz krom ve krom-nikel çelikleri ile alüminyum-bakır alaşımlarında gözlediğimiz korozyon türüdür. Krom ve krom-nikel çeliklerinde karbür çökelişi ile önemli ölçüde krom kaybeden tane sınırları asıl krom zenginliğini koruyan tane içleri yanında anodik tutuma geçerek hızla çözünürler. Tane sınırları boyunca bozulmuş bir parça metalik ses verme özelliğini tamamen yitirdiği gibi parmaklar arasında toz haline getirilebilecek ölçüde de dayanıksızdır. Normal usullerle toz haline getirilmesi zor olan bazı malzemelerin tane sınırları korozyonu ile işleme terk edilmeleri yararlanılan bir yoldur [36].

2.6.9. Gerilmeli korozyon çatlaması (Stres korozyonu)

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin, amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonu taneler arası yapıda olabileceği gibi taneler üstü yapıda da olabilir.

Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bazı perçin boşluklarında kostiğin buharlaşması sonucu konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir [1].

2.6.10. Hidrojen kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı $H + H \rightarrow H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdaki uzaklaşır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkanı olmadığından metal boşluklarında

büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir [1].

2.7. Korozyonun Önlenmesi

2.7.1. Malzeme seçimi

Malzeme seçimi malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu seçilmelidir. İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için kullanılabilir değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik farklılıkları da çok önemlidir. Her malzeme için nelerin hangi koşullarda korozyon olabileceği araştırılmalıdır. Seçilecek malzemenin ekonomik değeri de çok önemlidir [31].

2.7.2. Dizayn

Bir malzeme hemen yanındaki diğer malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Bunun için ya bağlantıları izole contalarla ayırmak ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Bağlantılar kaynak çürütmesine, aralık korozyonuna vb. ortam hazırlayacak biçimde olmamalıdır.

Üst kısımda su birikintisi oluşması, dipte (özellikle kazanlarda) tam boşalmanın sağlanmaması ve elektriksel koruma uygulanacak sistemlerde potansiyelin homojen dağılmaması korozyon için risk faktörleridir ve dizayn aşamasında bunlar göz önünde bulundurulmalıdır [31].

2.7.3. Kaplama, boyama ya da asıl metal üzerine bir başka metali kaplama

Beton geçirimsizliğini arttırarak klorür iyonlarının beton bünyesine girişi azaltılabilir. Geçirimsizlik beton yüzeyine sürülen ve gözenekleri kapatan organik maddeler veya üzerine kaplanan su geçirmez ince plastik membranlar ile sağlanabilir. Betona batırılmış çelikler kaplandığında (betona gömülmeden önce) koruma olmaktadır. Beton blokların dıştan boyanması ve çeliklerin kaplanması korozyondan koruma için çok etkili olmaktadır [38].

2.7.4. Çözeltinin daha az koroziye hale getirilmesi

Metal/ortam ara yüzeyinde yürüyecek kimyasal tepkimeler çözelti içinde bulunan ve metal yüzeyinde adsorplanan iyon ya da moleküllerle gerçekleşir. Yüzeyde adsorplanan bu iyon ya da moleküller metalin potansiyelini değiştirerek çözünmesine katkı yaparlar. Çözelti içindeki koroziye bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması için katotta; Hidrojen indirgenmesi, oksijen indirgenmesi ve indirgenebilecek bir başka bileşenin indirgenmesi gerçekleşir.

Hidrojen indirgenmesi pH yükseltılarak denetlenebilir. pH denetimi sistemin özelliği gereği yapılamıyorsa ortama eklenebilecek inhibitörler yardımı ile hidrojen indirgenmesi için gerilim arttırılabilir. Çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için ısıtma, vakum yapma, kimyasal madde ekleme, oksijenin sisteme girmeden önce parçalanmasını sağlamak üzere katalizör üzerinden geçirme gibi uygulamalar vardır.

Gerek oksijen gerekse karbondioksitin ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlamak üzere ortama başka kimyasalların eklenmesi ortamda iletkenliğin artmasını ve yeni sorunları meydana getirecektir.

Korozyonu önlemek için yapılacak olan metal/ortam ara yüzeyinin denetim işi, pasif yöntemlerle veya aktif yöntemlerle sağlanabilir. Pasif yöntemlerle yapılacak korumalarda, yüzeyin kaplanması ya da boyanması gibi örtme yapılabileceği gibi ortamdaki koroziye iyonların etkilerini zayıflatıcı ve yüzeyin ince moleküler bir film

tabakası ile kaplanmasını sağlayacak inhibitör uygulamaları da yapılabilir. Bu işlem sırasında metal potansiyeli de metalin çözünmesini zorlaştıracak yöne kayar ve çözünme için gerekli aşırı gerilim artar. Böyle bir potansiyel kontrolü çözeltiye eklenen katkılarla yapılabildiği gibi dışarıdan uygulanan potansiyel ile de sağlanabilir. Katodik koruma ve anodik koruma olarak gerçekleştirilir [31].

2.7.5. Katodik koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Korozyona uğrayan M metali;



tepkimesine göre çözünürken katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır [33].

Katodik koruma köprülerde, liman kazıklarında, garaj zeminlerinde ve klorürlü ortama maruz kalan beton yüzeylerinde kullanılmaktadır [30].

Asidik çözeltiler için yüksek bir akım uygulamak gerektiğinden ekonomik olmayacağı için katodik koruma uygulaması yoluna gidilmez. Eğer mutlaka gerekli ise, metal yüzeyine uygun bir kaplama yapılarak akım ihtiyacı azaltılır.

Doğal sular ve zeminler gibi nötral ortamlarda katodik reaksiyon hidrojen çıkışı şeklinde değil de, çözülmüş oksijenin redüksiyonu ile yürür. Bu durumda çeliğin korozyon hızı, metal yüzeyine oksijen difüzyon hızının kontrolü altındadır. Su içinde oksijenin difüzyon hızı çok yavaş olduğundan, nötral ortamlarda çeliğin korozyon hızı da oldukça düşüktür.

Durgun sular içinde oksijen difüzyonu daha yavaş ve korozyon hızı daha da küçüktür. Ayrıca durgun sular içinde oluşan korozyon ürünleri metal üzerinde çökerek kabuk oluşturur ve bu kabuk korozyon hızında büyük ölçüde azalmalara neden olur [39].

Katodik koruma uygulamalarında karşılaşılabilecek problemlerin en önemlilerinden birisi kaçak akımlar nedeniyle oluşabilecek girişim olayı ile çevredeki diğer yapıların etkilenmesidir. Korunan yapı yüzeyinde bazı kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Örneğin söz konusu katodik reaksiyon hidrojenin indirgenme reaksiyonu ise meydana gelen hidrojen gazının zararlı etkileri olabilir. Metalde kabarcıklanmaya ve kaplamaların kalkmasına neden olabilir. Bazı metallerde içeriye nüfus eden hidrojen eğer metal gerilim altında ise çatlamaya neden olabilir. Katodik reaksiyon sonucu hidroksil iyonlarının oluşması ve alkalitenin yükselmesi de sorun yaratabilir.

Katodik reaksiyonların doğurduğu sorunlar bilhassa sistem aşırı koruma altında ise ortaya çıkar. Bu nedenle gereksinim duyulan miktarda akım kullanılmalı, fazlasından kaçınılmalıdır [40].

2.7.6. Anodik koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızını azaltması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, yüzeyde dirençli ve düzgün bir film oluşturarak metalin daha ileri korozyonunu engeller. Uygulanan anodik pasif potansiyel ile oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir [41].

2.7.7. İnhibitör kullanarak korozyonun önlenmesi

Beton hazırlanırken katılan inhibitörler donatı korozyonunu kontrol altına alır. Bu amaçla kullanılan bazı inhibitörler kromatlar, fosfatlar, nitritler, organik esaslı inhibitör karışımları vb. [30]. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan bir malzeme kullanmak yerine bazı halde ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur tipi korozyona karşı en ekonomik çözüm yoludur [6]. Bazı inhibitörler yüzeyi sadece örter, bazıları yüzeyde kapatıcı bir tabakanın oluşmasına yardımcı olur, bazıları da korozif

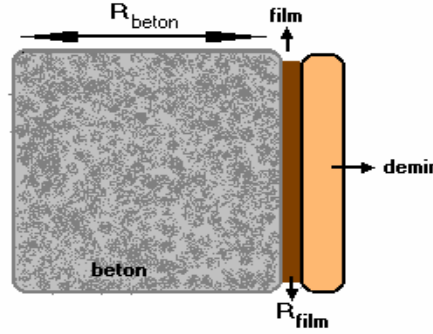
bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini artırır. Etkinin biçimi yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır. Söz konusu koşullar çok değişken olduğundan, kullanılacak inhibitör türü de farklıdır. Asitli ortamlarda herhangi bir oksit ya da hidroksit tabakası yoktur. Tüm korozif bileşenler yüzeye kolayca ulaşır metalle etkileşir. Moleküllerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu, yapıları ve yük dağılımları ile ilgili olup bazılarının metal yüzeyinde aktif çözünme merkezlerinde adsorpsiyonu gerçekleşirken, bazıları bunun aksine katodik alanlarda adsorplanırlar. Bazı moleküller ise yüzeyde bölge ayırmaksızın kapatıcı etki yapar.

Nötür ortamlarda kullanılacak inhibitörler ortam pH'nın gereği bir miktar OH⁻ iyonları ile birlikte metal yüzeyinde adsorplanmak zorundadır. OH⁻ iyonları, metal hidroksitlerin çözünürlük çarpımına ulaşıldığında yüzeyde bir çökeltinin oluşumunu sağlar. Bu çökeltiler yüzeyi kısmen koruduğu için kullanılacak inhibitör bu çökeltilerin arasında boşlukları doldurup, porları tıkayıcı bir görev üstlenerek hidroksit çökeltilerinin koruyuculuğunu artırır. Bu tür inhibitörlere oksit fazı inhibitörü denir ya da inhibitör çökeltiye katılmayarak çökeltinin daha çok ve daha koruyucu olması sağlanır. pH arttıkça hidroksit çökeltileri de artacağından inhibitörün etkisi bu çökeltilerin koruyucu etkisini arttıracaktır.

Ortamda bulunan aktif iyonlar (Cl⁻ gibi) korozyonu hızlandırırken kullanılacak inhibitörler aktif iyonun yüzeyde adsorpsiyonunu zorlaştırmalıdır ya da Cl⁻ gibi iyonların pasif metaller üzerinde çukur korozyonunu önlemek üzere kullanılacak inhibitörler, metalin potansiyelini çukur korozyonuna karşı dirençli bölgede tutabilecek tür ve miktarda olmalıdır. Bu amaçla kullanılacak inhibitörlerin çoğu yüzeyin pasifleşmesini sağlayan ve anodik inhibitör diye adlandırılan türdendir. Ortamın pH'ı metalin yüzey koşullarını ve kullanılacak inhibitörün tür ve etkinliğini belirleyeceğinden önemlidir.

İnhibitör konsantrasyonu da önemli parametrelerden birisidir. Yüzeyin oksitle kaplanmasını sağlayan anodik inhibitörler için derişim mutlaka belirli bir sınır değerinin üzerinde olmalıdır. Bu sınır değere kadar korozyon hızlanır. Daha sonra yüzey kapanarak pasifleşir ve korozyon hızı küçülür [31].

2.8. Ohm Kanununun Betonarme Çeliğine Uygulanması ve Elektrokimyasal Ölçüm Teknikleri



Şekil 2.3. Demir üzerinde elektriksel dirence neden olan filmler

Ohm yasasına göre;

$$E = I \times R \quad (2.1)$$

E; potansiyel, I; akım, R; direnç şeklinde tanımlanır.

$$E = I \times (R_{\text{film}} + R_{\text{beton}}) \quad (2.2)$$

Burada;

R_{film} ; Tuzlu su içindeki beton ortamında demir üzerinde oluşan filmin direnci

R_{beton} ; Beton direnci [3].

2.8.1. Beton demirinin paslanan miktarının bulunmasında faraday yasasının uygulanması ve inhibitörün koruma yüzdesinin bulunması

Bir elektrokimyasal pilde, elektrotlarda toplanan madde miktarı, devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılıdır.

$$Q = i \times t \quad (2.3)$$

Bir elektroliz devresinden bir Faradaylık akım (96485 kulon=1 mol elektronun yükü) geçtiği zaman, her elektrotta 1 eşdeğer gram madde açığa çıkar.

$$m = \frac{A}{e} \cdot \frac{Q}{96485} \quad m = \frac{A.i.t}{e.96485} \quad (2.4)$$

Q : Devreden geçen yük miktarı (kulon)

i : Akım şiddeti (amper)

t : Zaman (sn)

A : Mol kütlesi (gr/mol)

e : Tesir değeri

Deney sırasında 3 dk'lık sürelerde geçen akımlar ölçülüp, bu akımlar kıyaslanarak inhibitör etkinliği değerlendirilmiştir [3].

$$\frac{m_{katkılı}}{m_{normal}} = \frac{\frac{A}{e} \cdot \frac{Q_{katkılı}}{96485}}{\frac{A}{e} \cdot \frac{Q_{normal}}{96485}} = \frac{Q_{katkılı}}{Q_{normal}} \quad (2.5)$$

Inhibitörün koruma yüzdesinin bulunması:

$$\% \text{ koruma} = \frac{m_{normal} - m_{katkılı}}{m_{normal}} \times 100 \quad (2.6)$$

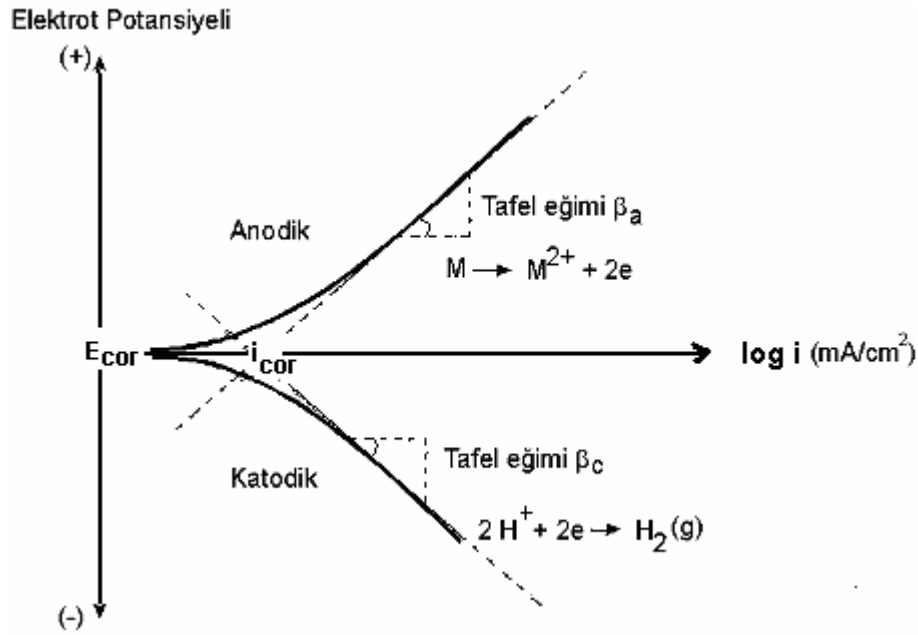
$$\% \text{ koruma} = \frac{Q_{normal} - Q_{katkılı}}{Q_{normal}} \times 100 \quad (2.7)$$

2.9. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler

2.9.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan

anodik reaksiyon, diğeri ise çözeltilerde bulunan O_2 veya H^+ 'nin indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar, katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır.



Şekil 2.4. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi E-logi polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler.

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{cor} ve korozyon potansiyeli E_{cor} bulunur [42]. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek kısmı çok önemlidir. Bu bölgenin güvenli olması için korozyon potansiyelinden 40-50 mV sonra başlamalı ve akımın en az 10 kat olmasına kadar sürmelidir [41].

Anodik ve katodik Tafel bölgeleri birarada elde edilemediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir [43].

Bu yöntem yalnız bir indirgenme tepkimesi olan sistemlerde daha iyi sonuç vermektedir. Birden fazla indirgenme olayı olan sistemlerde bozucu etkenlerin fazlalığı nedeni ile kesin veya düzgün bir Tafel bölgesi elde edilememektedir [44].

2.9.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan ΔE (± 20 mV) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen ΔI akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.8)$$

Buradan i_{cor} çekilirse,

$$i_{cor} = 1/R_p \{ [\beta_a \beta_c] / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \} \quad (2.9)$$

Burada;

R_p : Polarizasyon direnci

$(dE/di)_{i \rightarrow 0}$: Polarizasyon eğrisinin eğimi

β_a : Anodik tafel eğimi, $\beta_a = 2,303RT/\alpha_a ZF$

β_c : Katodik tafel eğimi, $\beta_c = 2,303RT/\alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen i-E eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Büyükleri genellikle 0,5'dir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 kulon) göstermektedir.

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.10)$$

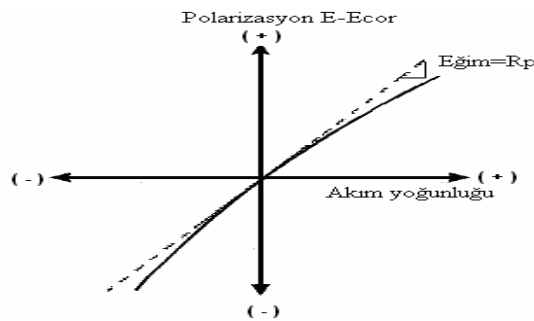
$\beta_a \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)]$ yerine B yazılarak denklem;

$$i_{cor} = B \Delta I / \Delta E \text{ elde edilir.} \quad (2.11)$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı, uygun değerlerin denklemde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda β_a ve β_c değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Metot hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde $\Delta E/\Delta I = R_p$ (hücre direnci veya empedansı) alınarak $i_{cor} = B/R_p$ 'den i_{cor} bulunur.

Buradaki R_p (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen $\Delta E-\Delta I$ eğrileri elde edilir. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [42].



Şekil 2.5. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

$$i_{\text{cor}} = \Delta m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (2.12)$$

Burada Δm kütle değişim miktarı, F faraday sabiti, n korozyon reaksiyonu sırasında alınan-verilen elektron sayısı, M_k metalin atom gramının kütlesi, Δt süre

$$\Delta m = B \cdot \Delta I \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n \text{ eşitliği elde edilir [42].} \quad (2.13)$$

2.9.3. Potansiyodinamik metodu

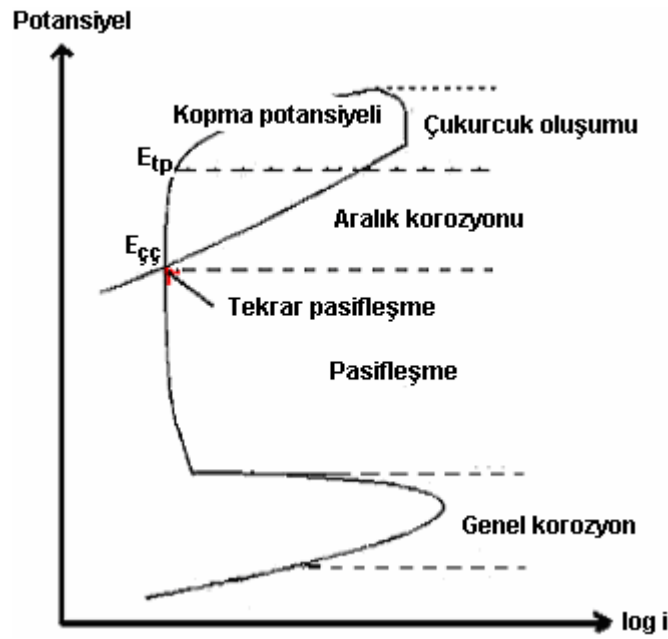
Potansiyodinamik metotta üçgen dalga veya ramp (merdiven) dalga jeneratörü yardımıyla potansiyel belirli hızlarda değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir [37].

Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kaniya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır [42].

2.9.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın

ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz [42].



Şekil 2.6. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

2.9.5. Galvanik eşleşme

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayancı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon

oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerinin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir [42].

2.9.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir araçtır. Korozyon kinetiği, korozyon mekanizması ve önemli fiziksel parametrelerin belirlenmesinde birçok yöntem uygulanmaktadır. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır. EIS elektrokimyasal sistem içerisinde gerçekleşen kaplamanın aydınlatılmasında yardımcı olur. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem doğru akım potansiyeli hem de buna ek olarak alternatif akım potansiyeli uygular [42].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinden, kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalanılır [42].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada agrega, çimento, kolofon ve betonarme çeliği kullanılmıştır. Tüm materyaller ilgili TS'de verilen özelliklere uygun seçilmiştir. Araştırmada kullanılan materyallerin özellikleri hakkında gerekli açıklamalar veya açıklamaların bulunduğu kaynaklar aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Çimento

Çimento olarak Ankara'da Set Çimento fabrikasından temin edilen CEM I PÇ 42,5 çimentosu kullanılmıştır. TS EN 197-1 [45]. Çizelge 3.1'de çimentonun fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri görülmektedir.

3.1.2. Agregası

Numunelerin üretilmesinde kullanılan 0/4 ve 4/8 tane sınıfı doğal kırmataş agregaları, Set Beton firmasından temin edilmiştir. Agregalar, TS 3530 EN 933-1 tane dağılımı [46], TS 3529 birim ağırlık [47], TS 3526 özgül ağırlık ve su emme oranı [48], TS 3523 yüzey nemi oranı [49], TS 3427 ince madde oranı [50], TS EN 1744-1 organik madde oranı [51] ve TS 3528 hafif madde oranı [52] deneylerine tabi tutularak kullanılmıştır (Çizelge 3.2).

Kullanılan agreganın tane dağılımı Çizelge 3.3'de, tane dağılımı eğrisi ise Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

3.1.3. Karışım suyu

Korozyon ölçümü için, hazırlanan numunelerin karma suyuna % 3 oranında kaya tuzu katılmıştır. Burada amaç, korozif ortamdaki tuzun çelik yüzeyine difüzyon süresini kısaltmak ve betonda, zaman içinde değişen bir tuz gradyanı oluşumunu

engellemektir. Çünkü bu oluşum katkı maddesinin etkileri ile ilgili kısa sürede standart sonuçlar elde edilmesini engeller.

Çizelge 3.1. Çimentonun fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri

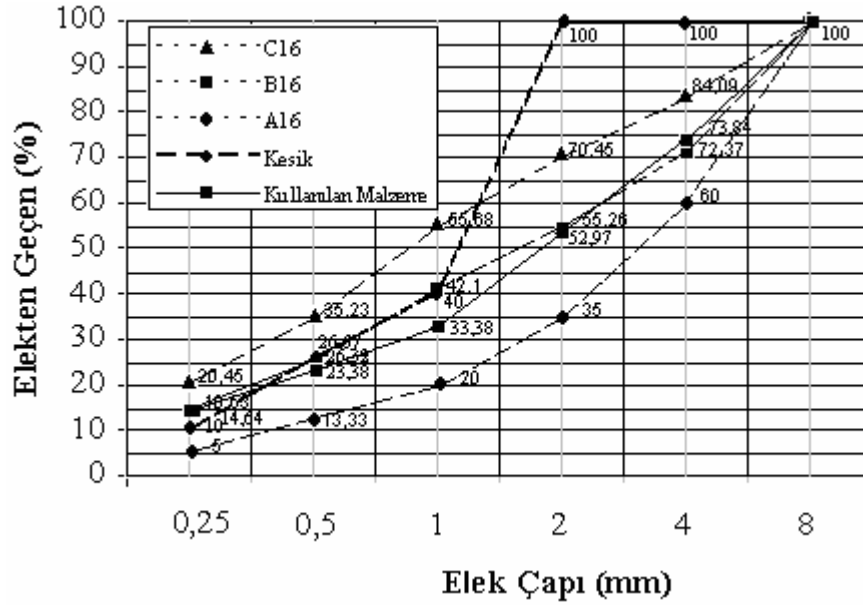
Mekaniksel Özellikler				
Çimentonun Basınç Dayanımları (MPa)				
	1. gün	2. gün	7. gün	28. gün
	17,9	28,4	38,8	48,4
Çimentonun Eğilme Dayanımları (MPa)				
	1. gün	2. gün	7. gün	28. gün
	4,5	5,3	6,6	7,8
Fiziksel Özellikler				
Özgül ağırlık (gr/cm^3)		3,11		
Blaine (incelik) modülü (cm^2/gr)		3977		
Su içeriği (%)		27,6		
Priz başlama süresi (saat)		1,15		
Priz sona erme süresi (saat)		2,25		
Kimyasal Analizi				
Oksit (%)				
CaO		63,73		
SiO ₂		20,18		
Al ₂ O ₃		5,35		
Fe ₂ O ₃		3,41		
MgO		1,56		
SO ₃		2,59		
K ₂ O		0,78		
Na ₂ O		0,80		

Çizelge 3.2. Agregaların fiziksel özellikleri

Deney Adı		0-4 mm	4-8 mm	Standart
Birim Ağırlık (kg/dm ³)	Gevşek	1,786	1,473	TS 3529
	Sıkışık	1,999	1,606	
Özgül Ağırlık (kg/dm ³)		2,600	2,400	TS 3526
Su Emme Oranı (%)		2,3	1,0	TS 3526
Yüzey Nemi Oranı (%)		1,3	0,7	TS 3523
İnce Madde Oranı (%)		1,655	0,485	TS 3527
Organik Madde Oranı (%)		Yok	-	TS.EN 1744-1
Hafif Madde Oranı (%)		0,15	-	TS 3528

Çizelge 3.3. Agregata tane dağılımı (TS 3530 EN 933-1)

Standart Elekler (mm)	Elek üzerinde kalan miktar (gr)	Elek üzerinde kalan miktar (%)	Elekten geçen miktar (%)	Elek üzerinde kümülatif kalan miktar (%)
8	0	0	100	0
4	694,4	26,16	73,84	26,16
2	554,05	20,87	52,97	47,03
1	520,1	19,59	33,38	66,62
0,5	265,3	10	23,38	76,62
0,25	232,05	8,74	14,64	85,36
Pan	388,5	14,64	-	100
Toplam	2654,4	-	-	-



Şekil 3.1. Kullanılan agreganın tane dağılımı eğrisi

3.1.4. Kolofon

Kolofon, çeşitli organik asitlerle karıştırılmış, çam ağacı reçinesinin damıtılmasıyla elde edilmiş doğal reçinedir [11]. Çizelge 3.4’de kolofonun fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir [53].

Çizelge 3.4. Kolofonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Birim	Değerler
Renk	-	Hafif sarı
Görünüm	-	Transparan
Yumuşama derecesi (Top&Halka)	°C, (Minimum)	76
Asitlik miktarı	mg KOH/gr, (Minimum)	166
Sabunlaşmayan	% Max	5
Etanolde çözünmeyen	% Max	0,03
Kül	% Max	0,02
Ambalaj	-	225 kg’lık galvanik variller

3.1.5. Betonarme çeliği (Çalışma elektrotu)

Korozyon ölçümleri için kullanılacak olan TS 708 e uygun BÇ III A, $\Phi 10$ nervürlü betonarme çeliği, Samsun Yeşilyurt Demir Çekme San. Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Betonarme çeliği 135 mm uzunluğunda kesilmiştir. Bir ucu çapı 8 mm ve boyu 10 mm olacak şekilde tornalanarak mekanik olarak temizlenmiştir. Tüm çelik çubuklar aynı pürüzlük katsayısında tornalanmıştır. Çeliğin diğer ucunda, 1 mm genişliğinde ve derinliğinde yiv açılmıştır. Korozyon ölçümlerini yapabilmek için açılan bu yive yumuşak bakır tel bağlanmıştır. Daha sonra çelikler, tornalanan kısım boyanmayacak şekilde önce antipas boya daha sonra epoksi boya ile boyanmıştır. Tornalanan kısım ile boyanan kısmın birleştiği yerde kabuk altı korozyonu oluşmaması için bu kısım itina ile boyanmıştır. Şekil 3.2'de kullanılan betonarme çeliğinin boyutları görülmektedir. Kimyasal bileşimi ise Çizelge 3.5'de verilmiştir.

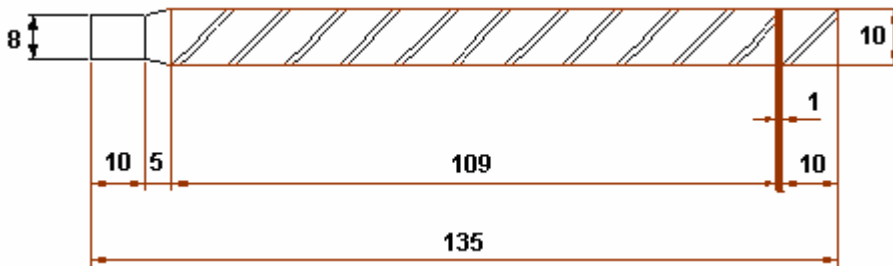
Boyama işi bittikten sonra açık olan kısmın alanı;

$$A = \pi r^2 + 2\pi r h$$

$$A = 3,14(4)^2 + 2(3,14)(4)(10) = 301,44 \text{ mm}^2$$

$$A = 3,01 \text{ cm}^2 \text{ olarak bulunur.}$$

Elektrokimyasal korozyon hesaplamalarında çalışma elektrotunun alanı $3,01 \text{ cm}^2$ olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Kullanılan betonarme çeliğin boyutları

Çizelge 3.5. Deneyleerde kullanılan betonarme çeliğın kimyasal bileşimi

Oksit	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	N	Fe
(%)	0,19	0,20	0,80	0,026	0,048	0,07	0,29	0,14	0,010	98,226

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Potansiyostat /galvanostat cihazı

Voltalab 4 programı ile destekli bilgisayar kontrollü Voltalab 40 PGZ 301 model Potansiyostat/galvanostat sistemi kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1. Potansiyostat cihazı

3.2.2. Korozyon hücresi

Çözelti analizlerinde çok ağızlı, pyrex camdan yapılmış beş boyunlu 500 ml'lik bir korozyon hücresi kullanılmıştır. Ortadaki ağızdan çalışma elektrodu daldırılmıştır. Boyunlarından birine de referans elektrotun girebileceği Luggin-Haber kapiler köprüsü monte edilmiştir. Bir boyuna da karşı elektrot daldırılmıştır (Resim 3.2).



Resim 3.2. Korozyon hücresi

3.2.3. Referans elektrot

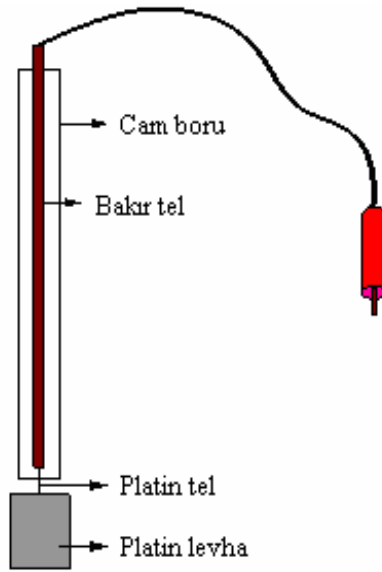
Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır (Resim 3.3). Metin içinde ve şekillerde potansiyeller doygun kalomel elektroda göre verilmiştir. Referans elektrot bir Luggin kapiler ucu yardımıyla çalışma elektrot yüzeyine çalışma elektrot çapı kadar bir mesafede yaklaştırılmıştır.



Resim 3.3. Referans elektrot

3.2.4. Karşı elektrot

Karşı elektrot olarak 1,8 cm²'lik yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır. Platin levhaya bir platin tel kaynatılarak bakır tele lehimlenmiştir. Platin tel üzerinde cam eritilerek bakır telin çözeltiyle teması kesilmiştir (Resim 3.4). Voltametrik ölçmeler VoltaLab 40 (PGZ 301) sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Resim 3.1).



Resim 3.4. Karşı elektrodun şeması

3.2.5. Yüzey fotoğraflarının takibi

Çalışma elektrotlarının korozyon testleri sonrasındaki yüzey fotoğrafları SOIF marka P-6 model trinoküler metal foto mikroskobundan 400 büyütme olarak alınmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5. Trinoküler metal foto mikroskobu

3.3. Metot

Bu çalışmada elektrokimyasal korozyon ölçümleri için 50x100 mm'lik silindirik betonarme numuneler üretilmiştir.

Kolofonun etkisini belirlemek için PÇ 42,5 çimentosuna ağırlıkça % 0,5, % 1 ve % 1,5 oranlarında kolofon eklenerek kolofon katkılı betonlardan üçer adet üretilmiştir.

Beton ve betonarme numunelerinin üretiminde beton sınıfı olarak C 25, TS 802 B eğrisi seçilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler için üretilen numunelerde $D_{max} = 8$ mm seçilmiştir.

TS 802'ye uygun beton karışım hesabı yapılarak, karışıma giren malzeme miktarları belirlenmiştir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Üretilen betonların malzeme miktarları (1 m³ için)

Beton Çeşidi	Agrega (kg)	Çimento (kg)	Kolofon (kg)	Su (kg)
Katkısız beton	1728,29	358,49	0	190
% 0,5 kolofon	1728,29	356,7	1,79	190
% 1 kolofon	1728,29	354,9	3,59	190
% 1,5 kolofon	1728,29	353,1	5,38	190

3.3.1. Elektrokimyasal ölçümler için numune üretimi

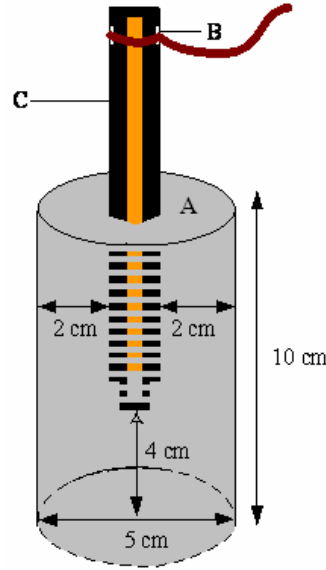
Elektrokimyasal ölçümler için üretilen numuneler 50x100 mm'lik silindir numunelerdir. Beton karışım hesabında, basınç dayanımları için üretilen betonlardan farklı olarak $D_{max} = 8$ mm seçilmiştir. TS 802'ye uygun beton karışım hesabı yapılarak, karışıma giren malzeme miktarları belirlenmiştir (Çizelge 3.6). Standartlara uygun hazırlanan malzemeler ile taze betonlar üretilip 50x100 mm'lik silindir özel kalıplara (Resim 3.6) yerleştirilmiştir. Kalıbın ortasına Şekil 3.2'de boyutları verilen betonarme çeliği silindir numunesinin tam ekseninde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Betonarme çeliğinin beton içindeki durumu Şekil 3.3'de verilmiştir. Farklı kolofon oranlarında üretilen betonarme numuneler Resim 3.7'de görülmektedir.



Resim 3.6. Betonarme numune üretimi için hazırlanan kalıp düzeneği



Resim 3.7. Üretilen betonarme numuneler



Şekil 3.3. Betonarme bloğun hazırlanması

A; Kalıplanan beton blok, B; Bağlantı bölgesi, C; Boyalı kısım

3.3.2. Betonarme çeliğinde elektrokimyasal korozyon belirlemede temel prensip

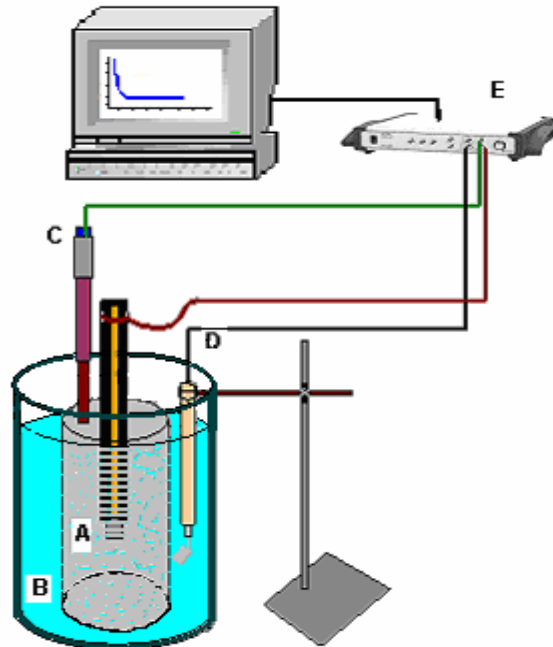
Betonarme çeliği korozyonunun elektrokimyasal ölçüm parametreleri başlıca R (direnç), E (potansiyel) ve I (akım) değerleridir. Bu değerler ıslak ve kuru betonlar için büyük değişimler gösterir. İletken ve sulu ortamda bulunan bir betonarme çeliğinin korozyon özelliklerini anlamak için I, R ve E değerlerini kapsayan ohm kanunundan yararlanılabilir.

Betonarme malzemelerde bulunan çeliğin korozyonu şunlara bağlıdır;

- ✓ Çeliğin alaşım özelliği ve genel korozyondan çok lokalize korozyona uğrama eğilimi
- ✓ Çeliğin üzerinde oluşan, zamana ve çevreye göre farklı korozyon dirençleri gösteren farklı çözünürlükteki ince filmler (oksit, oksit klorür vb.)
- ✓ Çeliğin üzerinde kalın bir tabaka oluşturarak çeliği çevre etkisinden önemli ölçüde koruyan beton tabakası (pas payı)
- ✓ Çevredeki nem ve çeşitli kimyasalların etkisi ile beton ve oksit filminin direncinde büyük değişiklikler olmasıdır.

3.3.3. Betonarme çeliğinde elektrokimyasal korozyon parametrelerinin belirlenmesinde üç elektrotlu ölçüm teknikleri (galvanostatik, potansiyostatik, potansiyodinamik yöntemler)

Bu tekniğe göre çalışma elektrotu olarak korozyonu ölçülecek betonarme çeliği, karşıt elektrot olarak platin ve karşılaştırma elektrotu olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Betonarme korozyonu ölçüm düzeneği Şekil 3.4'de görülmektedir. Bu düzende elde edilen potansiyostatik ve galvanostatik yöntemlerde açık devre potansiyelleri (ADP) ve bu potansiyellerde yüzeyden geçen akımlar belirlenmiştir. Bu ölçümler tahribatsız elektrokimyasal ölçümler olarak alınmıştır. Potansiyodinamik yöntemde karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasında belirli tarama hızında potansiyel uygulanıp devreden geçen akımlar bilgisayar kontrollü olarak takip edilmiştir (tahribatlı yöntem). Betonsuz çeliklerin korozyon özellikleri için de Resim 3.2'deki düzenek kullanılmıştır. Farklı betonarme numuneler için elde edilen veriler Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3'de değerlendirilmiştir.



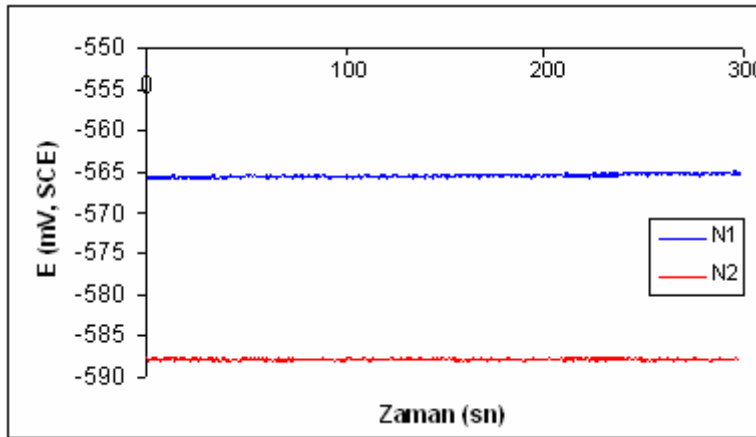
Şekil 3.4. % 3'lük NaCl içeren ortamda katkılı ve katkısız betonarme bloklarının korozyon özelliklerinin ölçülmesinde kullanılan düzenek
A; Beton, B; Kütlece % 3'lük tuz çözeltisi, C; Doymuş kalomel elektrot (referans elektrot), D; Platin elektrot, E; Potansiyostat

3.3.4. Tahribatsız korozyon testleri

Betonarme çeliğinin serbest korozyon koşullarına ait elektrokimyasal bulgular, Şekil 3.4'deki düzenek ile ölçülmüştür.

- Açık devre potansiyelinin (ADP) elde edilmesi;

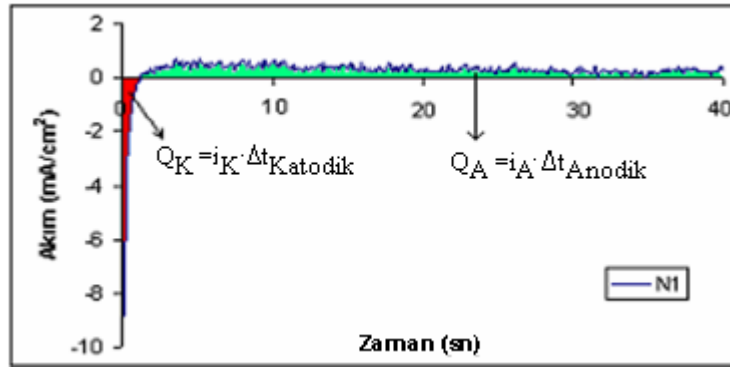
% 3 NaCl ortamındaki betonarme çeliğinin dengeye gelmesinden sonra, üç elektrotlu düzenek ile belirli sürelerde açık devre potansiyel değerleri (ADP) ölçüldü (Şekil 3.5). Daha sonra numune cinsine ve günlere göre değişimlerinin ve veri saçılma aralığının belirlenebileceği grafikler oluşturuldu (Şekil 4.8).



Şekil 3.5. Şekil 3.4'deki düzenekte farklı numuneler için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi

- Açık devre yüklerinin (Q_{ADP}) elde edilmesi;

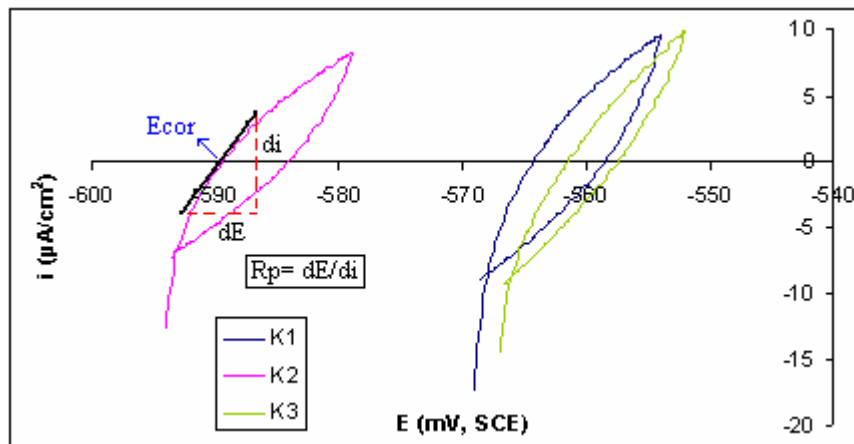
Dengedeki açık devre potansiyel değerleri üç elektrotlu sistemde çeliğe uygulanarak yüzey yükleri Şekil 3.6'daki gibi belirlendi; daha sonra yük dağılım grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.21, Şekil 4.22).



Şekil 3.6. Serbest korozyon sırasında Şekil 3.4'deki düzenekte elde edilen açık devre potansiyellerindeki korozyon akımlarının zamana göre değişimi

- Polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon potansiyeli (E_{cor}) değerlerinin belirlenmesi;

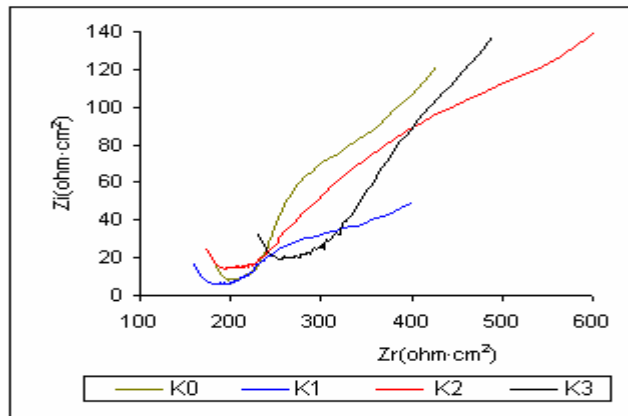
Serbest korozyon koşullarına bırakılan betonarme çelikleri, üç elektrotlu düzenek ile belirli sürelerde açık devre potansiyelinden ± 3 - $3,5$ mV farklar gösteren potansiyel aralığında polarize edildiğinde, $E_{i=0}$ değerlerini veren doğrusal polarizasyon eğrileri elde edildi (Şekil 3.7). Bu eğrilerinden $E_{i=0}$, $R_p(dE/di)$ ve lokalize korozyon eğilimini gösteren veri dağılım grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.9, Şekil 4.11).



Şekil 3.7. Şekil 3.4'deki düzenekte E_{ADP} değerinden $\pm 3,5$ mV'luk potansiyel farkları ile oluşturulan (tahribatsız) anodik-katodik polarizasyon eğrileri

- Empedans (eis) değerlerinin belirlenmesi;

Serbest korozyon ortamındaki numunelerin Nyquist diyagramına göre empedans (eis) eğrileri, yine üç elektrotlu sistemde oluşturulmuştur. Eğriler Şekil 3.8'deki gibidir. Elde edilen eğrilerde imajinal değerin (Z_i) minimum olduğu, reel değeri (Z_r) alınmış ve bu değer çelik üzerindeki ıslak betonun direnci olarak kabul edilmiştir. Eğri üzerindeki bu değerler alınarak eis değerleri için de numune cinsine ve günlere göre değişimlerini ve saçılmalarını kıyaslayabilmek için grafikler oluşturulmuştur (Şekil 4.12). Betonda empedans (eis) bulguları, özellikle beton katmanının porozitesi ve direncini kıyaslamak imkanı sağlamıştır.



Şekil 3.8. Şekil 3.4'deki düzenekte elde edilen empedans grafikleri

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Bulgular

Bir metalin korozyon eğilimi ve korozyon türü, o metalin özellikle kimyasal çevresi ile yakından ilişkilidir. Metalin farklı bölgelerinden farklı kimyasal bileşimler içeren mikro çevreler ile teması, korozyon özelliklerinin de farklılaşmasına sebep olur. Korozyonun aynı bir metal üzerindeki farklı bölgelerde farklı hızlarda gelişmesi ise lokalize korozyon olarak ortaya çıkar. Lokalize korozyonun en yaygın türü olan çukur korozyonuna özellikle çeliklerde ve tuzlu ortamlarda çok rastlanır ve malzeme açısından en tehlikeli korozyon türüdür.

Kompozit bir malzeme olan beton, betonarme çeliğinin mikro-nano çevrelerinde gösterdikleri farklı yapılanmalara ve boşluk oranlarına bağlı olarak temas ettikleri küçük bölgelerde elektrokimyasal yoldan lokalize korozyonu başlatırlar (mikro lokal korozyon hücreleri). Numunenin iklim ve çevre koşullarına bağlı olarak ortam değiştirmesi (havalı, rutubetli, sulu vb.) çeşitli şekillerde başlayan çukur korozyonunun hızlanarak devam etmesine ve malzemenin servis ömrünün kısılmasına yol açar.

Bu çalışmada çelik ve beton içindeki çeliğin korozyonu (donatı korozyonu) incelenmiş ve bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler numunelere beraberce uygulanıp değerlendirilmiştir. Bunlar;

1. Zamana bağlı olarak açık devre potansiyelinin (yarı hücre potansiyeli, ADP) değişim ve dağılımlarının incelenmesi;
2. Belirlenen açık devre potansiyellerinde yüzeyden geçen korozyon yükünün belirlenmesi ($Q=i \cdot t$)
3. Betonlu ve betonsuz çelikte korozyon akımı (i_{cor}), korozyon potansiyeli ($E_{i=0}$, E_{cor}), empedans (eis) ve elektrokimyasal gürültü (elektrochemical noise) ölçüm

tekniklerinin beton çeliğine uygulanması ve lokalize korozyon eğilimlerinin belirlenmesi;

4. Stern-Greay eşitliğine göre polarizasyon direnci (R_p) değerlerinin belirlenmesi
5. Betonlu-betonsuz çeliklerde anodik ve katodik yönde akım-potansiyel taramaları yapılarak düşük ve yüksek polarizasyon koşullarındaki korozyonlar değerlendirilerek kıyaslanması
6. Söz konusu ortamlarda serbest korozyona uğrayan çeliklerin yüzey fotoğraflarının değerlendirilmesi

Çalışmada elde edilen bulguların birden fazlası beraberce değerlendirilmiştir. Çok yönlü çalışmanın sebebi, donatı çeliği korozyonunun betonun kompozit malzeme özelliğine bağlı olarak değişkenlik göstermesi; doğal ortam koşullarının değişmesi ile de bu parametrelere zaman içinde yeni değişkenlerin ilave olmasıdır. Hazırlanan numunelerin zamana bağlı değişimlerinin incelenmesi de donatı çeliğinin korozyon özelliklerini belirlemede yol gösterici olmuştur.

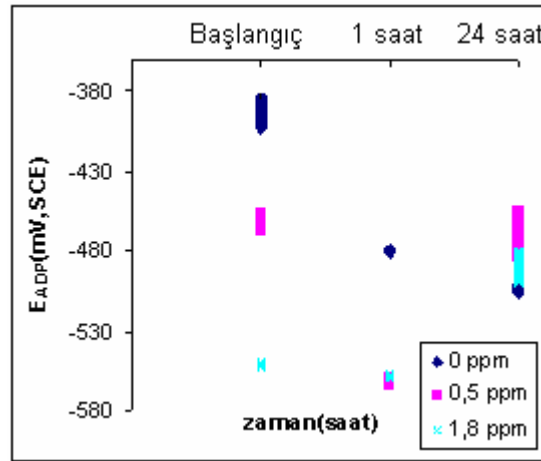
4.2. Kolofonun Çelik Korozyonuna Etkileri

Bu bölümde, kolofon katkısının çelik korozyonuna klorürlü ortamda doğrudan etkileri pH=12 ve pH=6 ortamları için ayrı ayrı incelenmiştir. Betonun pH'ı ve suda bekleme süresi içinde nötürleşmesi göz önüne alınarak çalışılan pH değerleri 12 ve 6 olarak seçilmiştir.

Kolofonun çelik korozyonuna etkilerini görmek için yapılan deneylerde; toz haline getirilen 2,5 gr kolofon 0,2 M 1 litre NaOH içinde çözülmüştür. Bu çözelti, Bölüm 4.2'deki deneylerde stok çözelti olarak kullanılmıştır.

4.2.1. pH=12 ortamında kolofonun çelik korozyonuna etkileri

0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki betonsuz çelik elektrodun yarı hücre potansiyelinin kolofon miktarına ve zamana göre değişimleri Şekil 4.1’de görülmektedir.

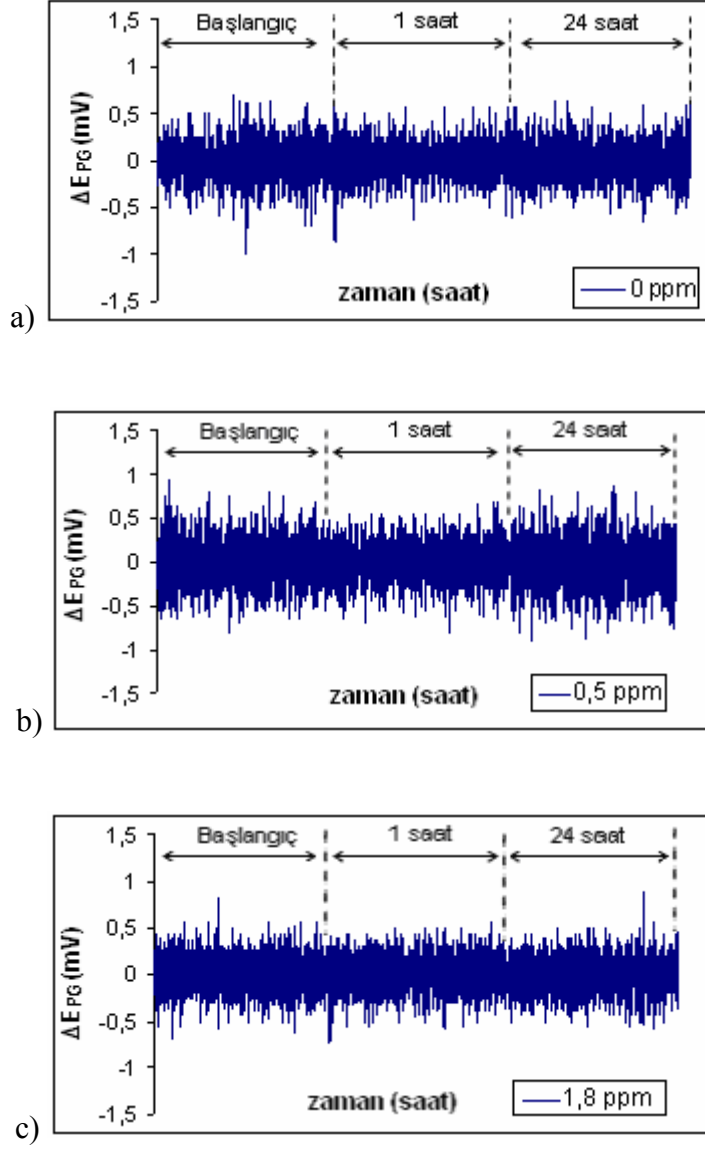


Şekil 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun açık devre potansiyelinin (SCE'ye göre), kolofon miktarına ve zamana göre değişimleri

Şekil 4.1'e göre tuzlu ortamdaki çelik elektrodun kolofon miktarı arttıkça yarı hücre potansiyeli, önce miktara bağlı azalmış, bekleme süresi içinde ise artış göstermiştir. Bununla beraber 24 saatlik bekleme süresi sonundaki potansiyel yükselmesine karşı potansiyel dağılım aralığı genişlemiştir. Zamana bağlı olarak gözlenen bu değişimler, yüzey oksit filmi ve korozyon özelliklerinin değiştiğine işaret eder.

Şekil 4.2. a-c'de, Şekil 4.1'deki açık devre potansiyellerinin gürültü ölçüm tekniğine göre değerlendirilmesi sonucu elde edilen grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden her biri, belirli günlerde bilgisayar kontrollü olarak 0,2 saniye aralıklarla kaydedilen (1200) potansiyel verisinin farklarının alınması ile elde edilmiştir. Elde edilen potansiyel titreşimlerinin frekans ve genlikleri, yüzey potansiyelinin değişme kapasitesinin yani yüzeyin lokal korozyon eğiliminin bir ölçüsü olarak alınmış; bu

eğilimin günlere göre değişimlerinin ortalamaları farklı numuneler için kıyaslanmıştır.



Şekil 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun elektrokimyasal gürültü genliklerinin zamana göre değişimleri

pH=12 ortamında 24 saat boyunca bekleyen numunelere ait potansiyel gürültü genliklerinin fazla değişmemesi bazik ortamda yüzeydeki lokalize korozyon özelliğinin kolofon ilavesi ile önemli bir değişim göstermediğine işaret eder (Şekil 4.2.a-c). Diğer taraftan polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{cor} değerleri, kolofon

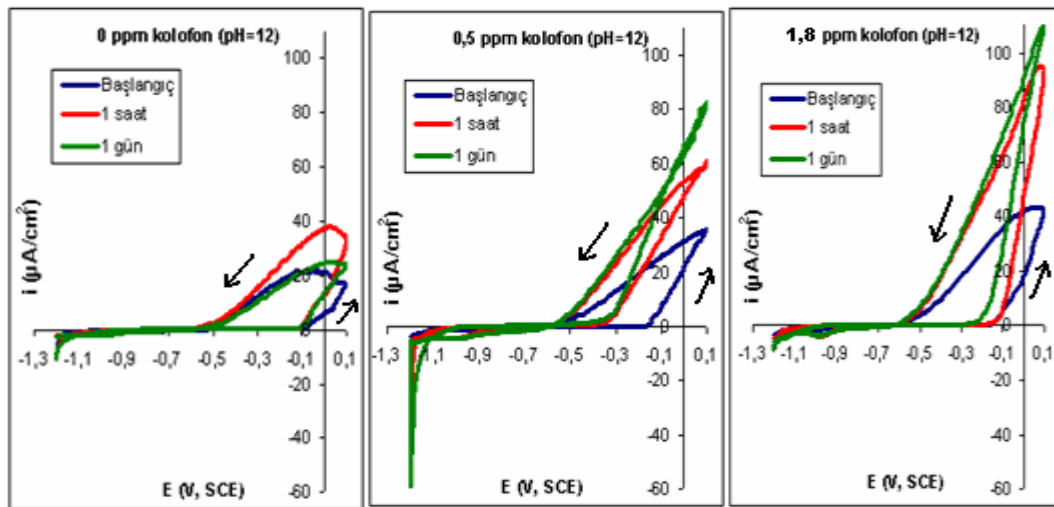
miktarının artışı ile orantılı olarak daha negatif değerlere ulaşmakta ve i_{cor} değerleri de artmaktadır. Bu ise, yüzeydeki oksit filminin oluşum hızının azalmasına yani korozyon hızının artışına işaret eden diğer bir bulgudur (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun korozyon potansiyellerinin ($E_{i=0}$) ve korozyon akımlarının (i_{cor}) kolofon miktarına karşı değişimleri

	$E_{i=0}$ (mV)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0 ppm	-792	45,8
0,5 ppm	-814	43,3
1 ppm	-850	62,4
1,8 ppm	-822	61,9

Bu durumun öncelikle kolofonun sudaki şişme özelliği ile suyun aktivitesini düşürüp, oksit filminin çözünen bölgelerini tamir eden oksijenin, sudaki çözünürlüğünü ve çelik yüzeyine difüzyon hızını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

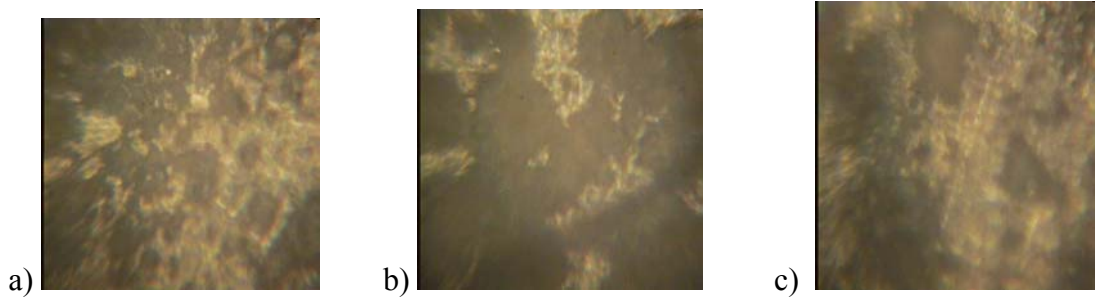
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 ile aynı ortamlarda elde edilen anodik-katodik polarizasyon eğrilerinde anodik akımlarında kolofon içermeyen ortama göre artışlar göstermekte ve bu artışlar bekleme süresi ile büyümektedir (Şekil 4.3 a-c).



Şekil 4.3. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamındaki çelik elektrodun polarizasyon eğrileri

Bunlar, kolofonun çelik korozyonunu hızlandırdığını gösteren elektrokimyasal bulgulardır.

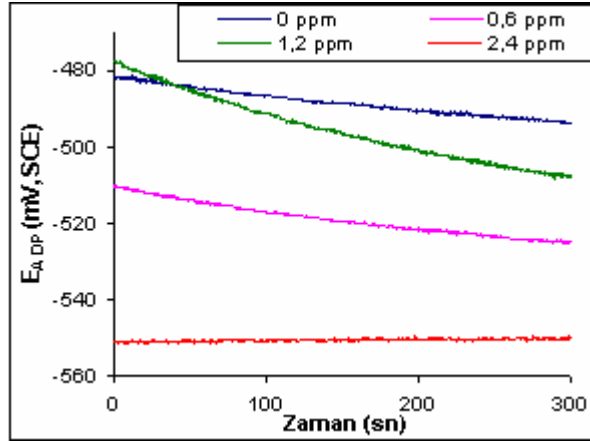
0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamında bekleyen çelik yüzeylerinde görülen çukurlaşmaların kolofon ilavesi ile fazla değişmediği görülmektedir (Resim 4.1).



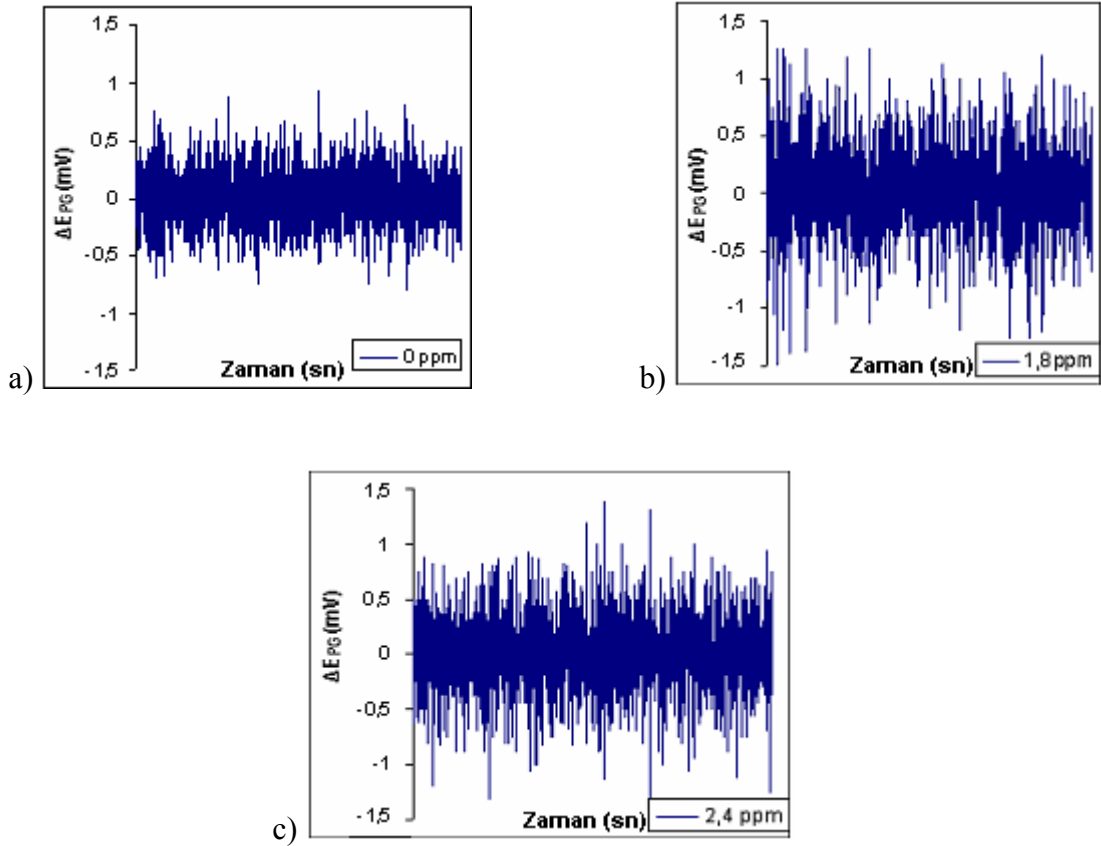
Resim 4.1. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren pH=12 ortamında 5 gün bekletilen 2 cm² yüzey alanlı yumuşak çelik elektrotların 400 büyütme optik mikroskop görüntüleri a) 0 ppm b) 0,4 ppm c) 1,2 ppm kolofon

4.2.2. pH=6 ortamında kolofonun çelik korozyonuna etkileri

Şekil 4.4'de katkısız ve kolofon katkılı 0,1 M NaCl pH=6 ortamında bekleyen çelik elektroda ait yarı hücre potansiyellerinin kolofon miktarına göre değişimleri, Şekil 4.5'de ise aynı değerlerden elde edilen elektrokimyasal gürültü genliklerinin zamana göre değişimleri görülmektedir. Şekil 4.4'e göre açık devre potansiyelleri (ADP), kolofon ilavesi ile azalırken potansiyel gürültü genlikleri artmıştır (Şekil 4.5). Bu bulgulara göre nötr ortamda kolofon ilavesi ile oksit filminin tamiri yüzeyin bazı bölgelerinde yavaşlamakta ve filmin lokalize korozyon özelliği artmaktadır.

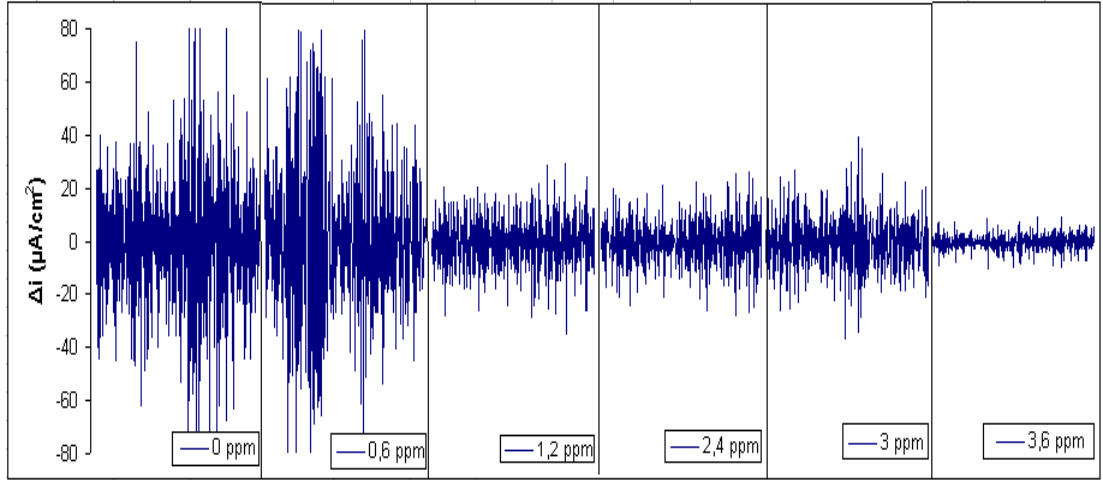


Şekil 4.4. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun yarı hücre potansiyelinin, kolofon miktarına karşı değişimleri



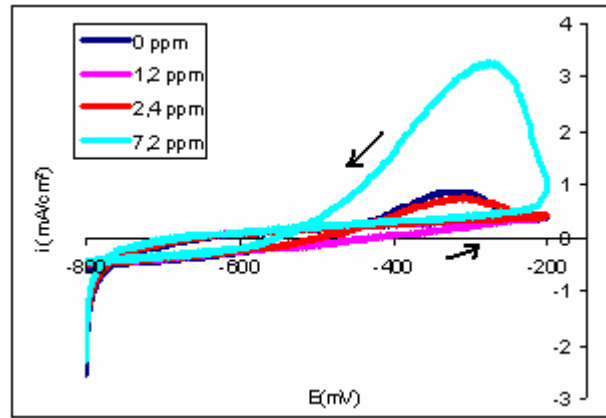
Şekil 4.5. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun elektrokimyasal gürültü genliklerinin kolofon miktarına göre değişimleri

Şekil 4.6'da farklı numuneler için açık devre potansiyelinde yüzeyden geçen serbest akımlar tahribatsız gürültü ölçüm tekniğine göre değerlendirilmiş ve kıyaslanmıştır.



Şekil 4.6. Betonsuz çeliklerde akım gürültü genliklerinin kolofon miktarına bağlı değişimi

Bu bulgular, anodik-katodik polarizasyon eğrileri (Şekil 4.7) ve Tafel ekstrapolasyon yöntemine göre elde edilen E_{cor} ve i_{cor} değerleri ile de desteklenmektedir (Çizelge 4.2).



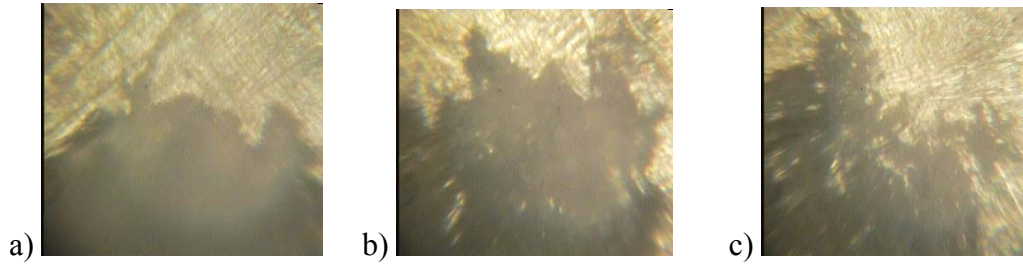
Şekil 4.7. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötr ortamdaki çelik elektrodun polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötür ortamdaki çelik elektrodun korozyon potansiyellerinin ($E_{i=0}$) ve korozyon akımlarının (i_{cor}) kolofon miktarına karşı değişimleri

	$E_{i=0}$ (mV)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0 ppm	-650	50,4
0,6 ppm	-667	42
1,2 ppm	-675	62,4
1,8 ppm	-659	41,7

Çizelge 4.2'deki korozyon akımının konsantrasyondan bağımsız olarak bazen artıp, bazen azalması da, yüzeyde belirgin bir lokalize korozyon olduğunu gösterir.

Resim 4.2'ye göre katkısız nötür ortamda çelik yüzeyinde çukurlar göze çarpmaktadır. Ancak kolofon ilavesi ile daha derin çukurların oluştuğu görülmüştür.



Resim 4.2. 0,1 M NaCl + x ppm kolofon içeren nötür ortamda 5 gün bekletilen 2 cm² yüzey alanlı yumuşak çelik elektrotların 400 büyütme optik mikroskop görüntüleri a) 0 ppm b) 0,6 ppm c) 1,2 ppm kolofon

4.3. Kolofonun Betonarme Çeliği Korozyonuna Etkileri

Korozyona uğrayan bir metalin korozyon hızı zaman içinde çok fazla değişkenlik göstermiyorsa, metalde genel korozyon vardır. Böyle bir metalin korozyon hızını ve servis ömrünü bulmak kolaydır (Bölüm 2.6.3 ve Bölüm 2.9.1). Halbuki metalin korozyon özellikleri zamanla ve ortama göre çok değişiyorsa, bu değişimler deneysel verilerdeki saçılmalar ve veri dağılım aralığının genişlemesi ile ortaya çıkabilir. Bu oluşum genel anlamda çukur korozyonudur. Böyle bir metale ait elektrokimyasal korozyon hızının belirlenmesinde Bölüm 2.6.3, Bölüm 2.9.1 ve Bölüm 2.9.2'deki

yöntemlerin geçerliliği azalır. Bu tür metallerin korozyon özelliklerinin belirlenmesinde, gürültü ölçüm teknikleri (electrochemical noise technique) daha çok önem kazanır [23, 26-28].

Betonun doğal kimyasal çevresindeki parametrelerin çevre koşullarına bağlı olarak sürekli değişim içinde olması, betonarme korozyonunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu değişime paralel olarak çeliğin korozyon karakteri de değişkenlik gösterir.

Bu çalışmada numunelerin doğal ortamda ve zaman içinde karşılaştıkları çevre değişim etkileri modellenerek numunelerin korozyon eğilimleri karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın bu bölümü, donatı çeliğinin çevre koşullarının değişmesine bağlı olarak gelişen korozyonunu modellemek amacı ile birbirini takip eden üç aşamada yapılmıştır;

A: Numuneler 40 gün boyunca sudan çıkarılmamış ve bu süreçte beton içindeki çelikler elektrokimyasal denge değerlerine ulaşırken su içindeki korozyon eğilimleri belirlenmiştir (serbest korozyon koşullarında tahribatsız elektrokimyasal yöntemler kullanılarak).

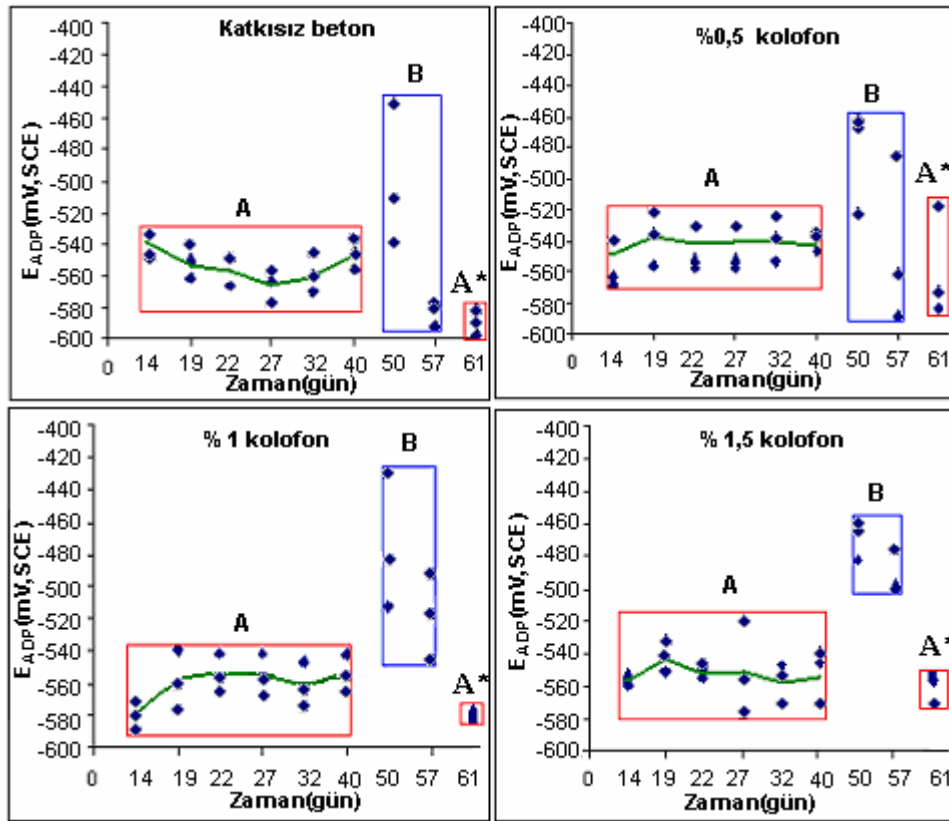
B: 40. günden sonra sudan çıkarılan numuneler yavaşça kurumaya bırakılmış ve rutubet ortamı sağlanmıştır (50 ve 57. günler). Bu şekilde beton içindeki boşluklarda oksijen miktarının artması sağlanarak donatı çeliğinin oksidasyon şekli değiştirilmiştir.

A*:Havada rutubet ortamında oksitlenmeye bırakılan numuneler (B koşulu), tekrar suda bekletilmiş; elde edilen potansiyel değerleri suya ilk daldırma durumundaki bulgular ile kıyaslanmıştır. Bu şekilde suyun gel-git etkisinin, betonarme çeliğinin sudaki korozyon davranışını etkileme derecesi hakkında bir öngörü kazanılmıştır.

C: A, B ve A* koşullarında serbest korozyona bırakılan örneklere anodik-katodik aşırı polarizasyon uygulanıp (dönüştürümlü voltamogramları alınmış) elektrokimyasal yaşlanmaya tabi tutulmuştur.

Yukarıdaki dört koşul aynı numuneler üzerinde uygulanıp, elektrokimyasal ölçüm sonuçları beraberce değerlendirilmiştir.

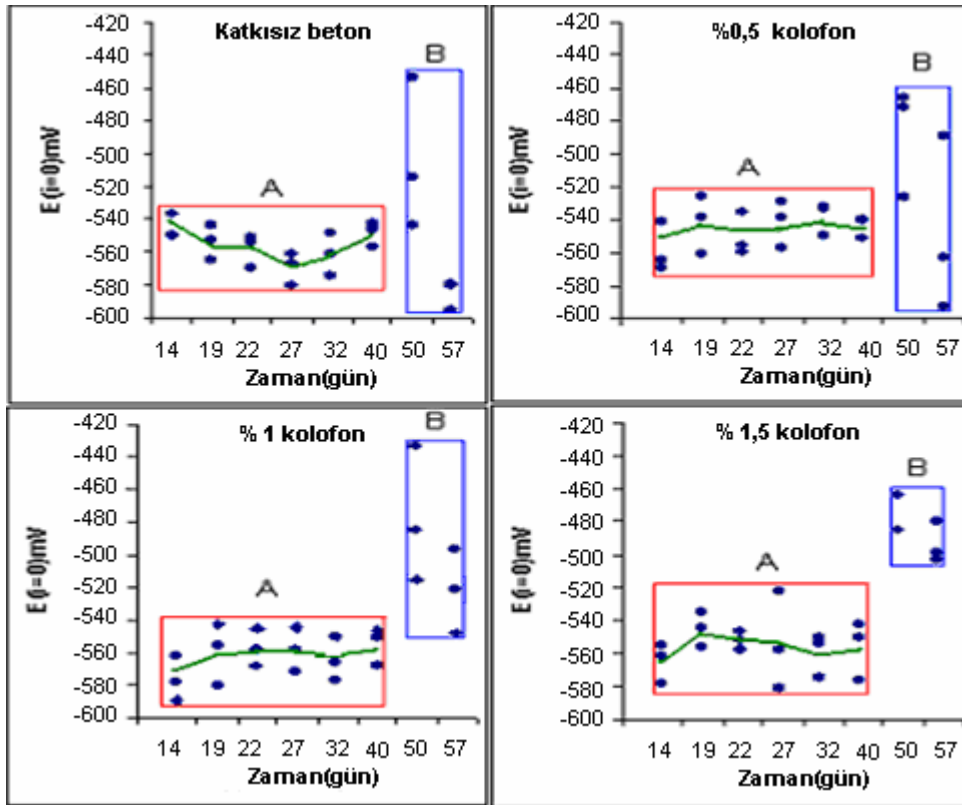
Şekil 4.8’de farklı beton çeşidi içeren donatı çeliğinin A, B ve A* koşullarındaki açık devre potansiyel (ADP) değerlerinin günlere göre dağılımları görülmektedir. Bütün deneysel bulgularda K0, K1, K2 ve K3 sırasıyla; katkısız betonarme numunesi ve çimentoda % 0,5, % 1, % 1,5 kolofon içeren betonarme numuneleridir.



Şekil 4.8. % 3 NaCl ortamındaki çeşitli betonarme numunelerinin (üçer adet) üç elektrotlu sistem ile elde edilen açık devre potansiyellerinin (ADP) günlere ve beton çeşidine göre değişimleri (elektrokimyasal yöntem)

Şekil 4.8’de çevre değiştiren numunelerin potansiyel değerleri ve potansiyel dağılım aralıklarının numune cinsine ve ortama göre değişkenlik göstermesi dikkat çekicidir. % 1 ve % 1,5 kolofon içeren betonlarda suda 40 gün bekleyen numunelerin (A), rutubet ortamında 17 gün bekleddikten sonra (B), tekrar suya indirildiklerinde (A*), suda başlangıçtaki potansiyel değerlerini göstermesi dikkat çekicidir. Bu durumda, bu numunelerin rutubet ortamında bekleme ile korozyon özelliklerinin fazla değişmediği düşünülmüştür. Bu konu, Bölüm 4.3.2’de daha detaylı olarak açıklanmıştır

Şekil 4.9’da farklı beton çeşitleri içeren donatı çeliğinin A ve B koşullarındaki korozyon potansiyel ($E_{i=0}$) değerlerinin günlere göre dağılımları görülmektedir.



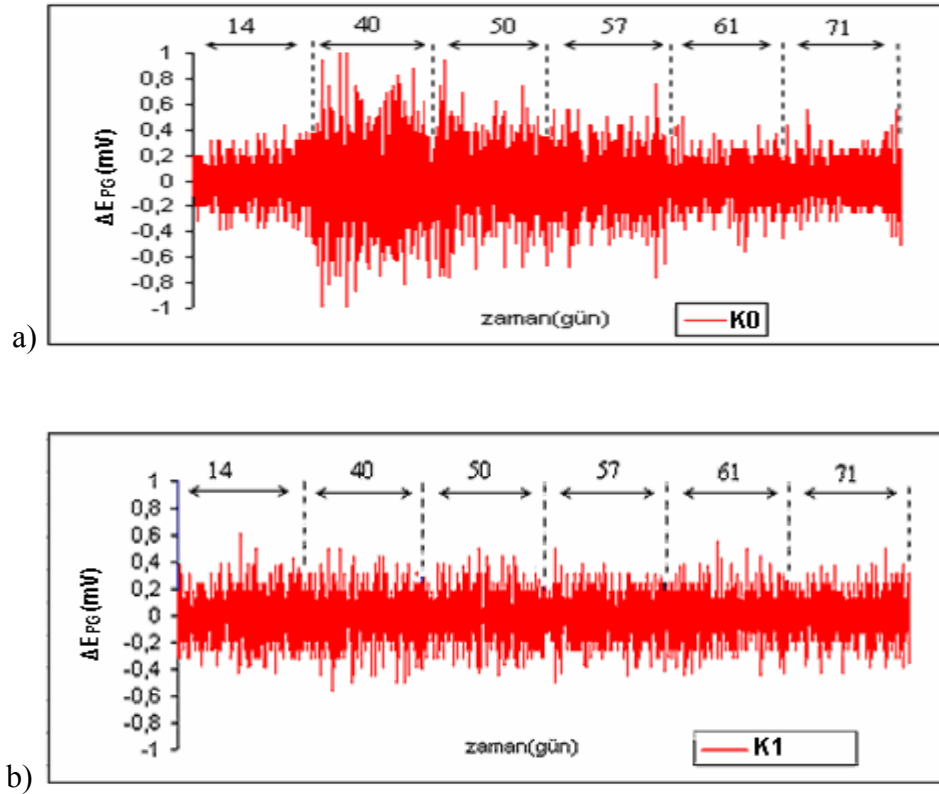
Şekil 4.9. Şekil 4.8 koşullarında tahribatsız elektrokimyasal yöntemle elde edilen korozyon potansiyellerinin günlere göre değişimi

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 beraber incelendiğinde bütün numuneler için açık devre potansiyelleri (ADP) ve korozyon potansiyelleri ($E_{i=0}$) bulguları aynı eğilimde ve

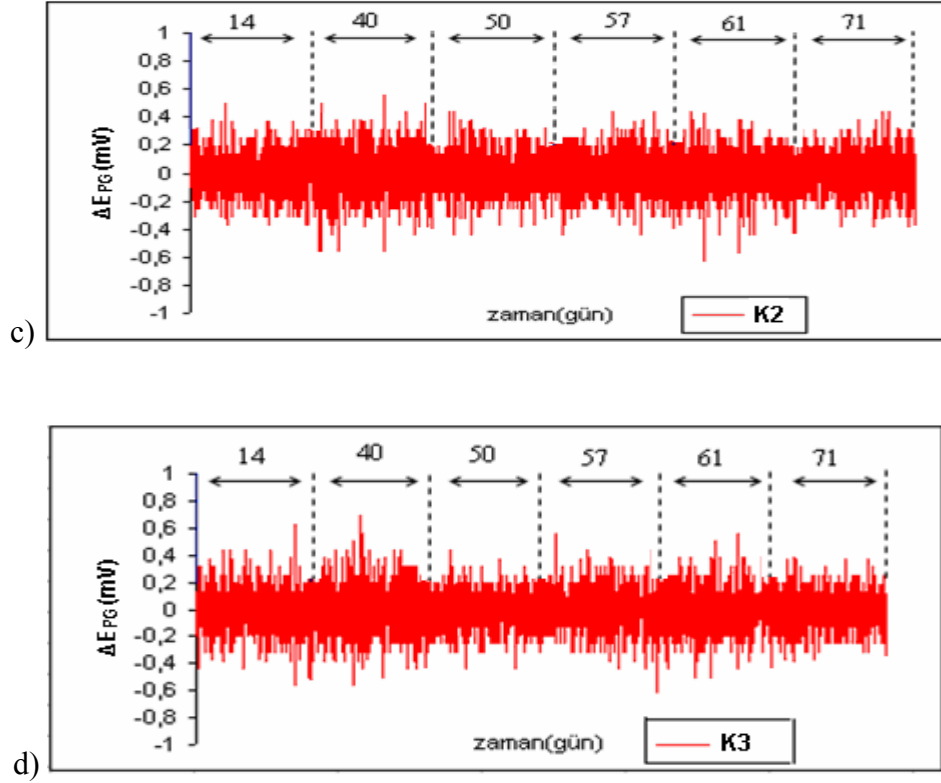
birbirine çok yakın değerler göstermektedir. Bu, öncelikle sistemin ölçüm sırasında dengede olduğunu ve numuneler kıyaslanırken korozyon potansiyeli yerine açık devre potansiyeli (ADP) değerlerinin kullanılabilceğini gösterir.

Bütün örnekler beraber incelendiğinde farklı numunelerin suda 40 gün içinde gösterdikleri potansiyel farklarının 50-70 mV arasında değiştiği görülmüştür. Numunelerin, iki defa belirli aralıklarla sudan çıkarıldıktan sonraki potansiyel dağılım aralıkları ise 40 ile 150 mV arasındadır (Şekil 4.8- Şekil 4.9). Bu farklar, numunelerin çevre değiştirmesine bağlı olarak korozyon özelliklerinin de değişmesinden kaynaklanmıştır.

Şekil 4.10'da çeşitli numunelerde açık devre potansiyellerinin gürültü ölçüm tekniğine göre değerlendirilmesiyle elde edilen grafikler görülmektedir.



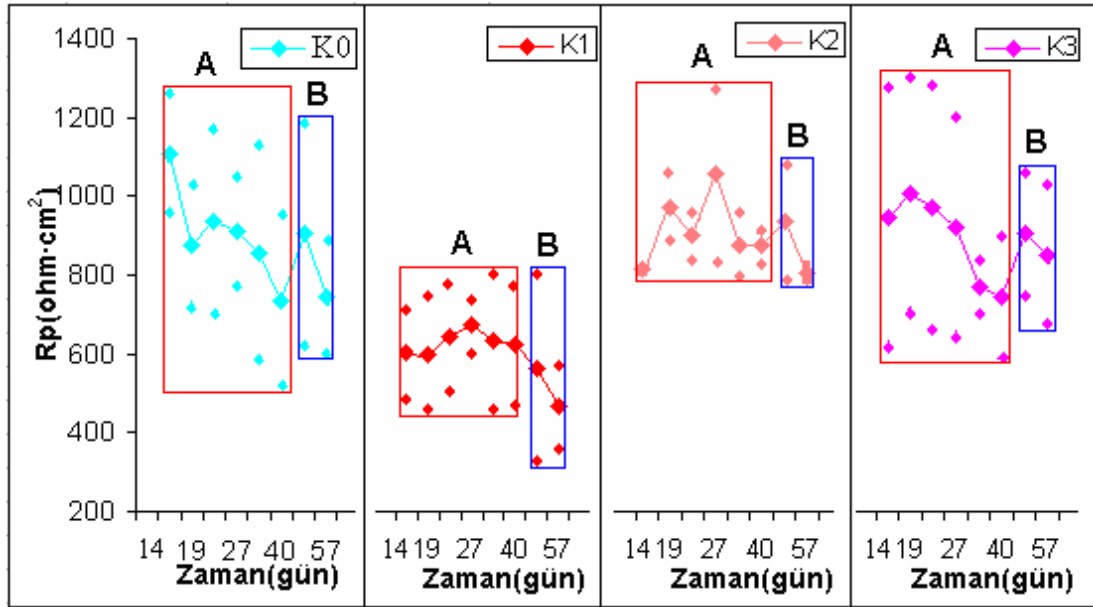
Şekil 4.10. Şekil 4.8'deki potansiyel verilerinin elektrokimyasal gürültü ölçüm tekniğine göre düzenlenmiş hali a) % 0, b) % 0,5 kolofon katkılı betonarme numuneleri



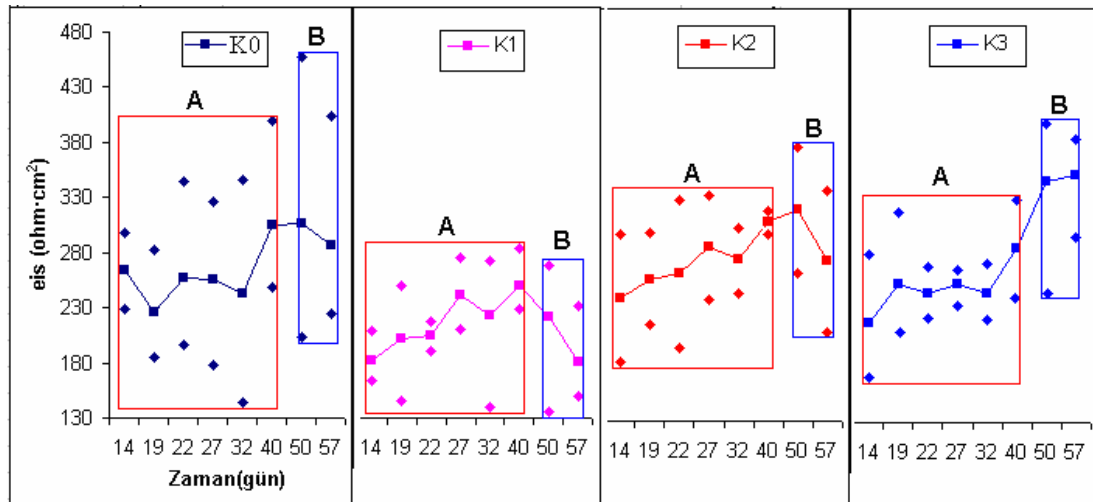
Şekil 4.10. (Devam) Şekil 4.8'deki potansiyel verilerinin elektrokimyasal gürültü ölçüm tekniğine göre düzenlenmiş hali c) % 1, d) % 1,5 kolofon katkılı betonarme numuneleri

Şekil 4.10'a göre çimentoya az miktarda kolofon ilavesi, lokalize korozyonu yavaşlatmış olmasına rağmen, kolofon miktarı arttıkça korozyon eğilimi bir ölçüde artmaktadır. Bu, kolofonun betonarme çeliğinin korozyonunda iki farklı etkileşim içinde olduğunu düşündürmektedir. Kolofon, betonun geçirimsizliğini azaltıp, madde girişini kısıtlarken, diğer taraftan konsantrasyon artışına paralel olarak korozyonu hızlandırması muhtemeldir. Bu bulgu, 0,1 M NaCl içeren sulu kolofon ortamında ve çevresinde beton engeli olmayan çelik üzerinde yapılan çalışmalarda (Bölüm 4.2) daha belirgin olarak görülmektedir.

Şekil 4.8 koşullarında elde edilen R_p (polarizasyon direnci) ve empedans (eis) değerleri sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.11. % 3 NaCl ortamındaki polarizasyon dirençlerinin (korozyon direnci, R_p) günlere göre değişimi



Şekil 4.12. Beton çözeltisine ait empedans ölçümlerinde Z_i (ohm·cm²; imajinel direnç) değerlerinin minimum olduğu Z_r (ohm·cm²; reel direnç) değerlerinin günlere göre değişimi

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 oksit filmi ve betonun çelik üzerindeki koruyucu etkisini beraberce değerlendirmek amacı ile düzenlenmiştir.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 beraber değerlendirildiğinde betondaki kolofon miktarları katkısız numuneye göre arttıkça, çelik üzerindeki oksit ve beton kaplamalara ait dirençler ve veri saçılmaları artışlar göstermiştir. Kolofon miktarının daha fazla artması (K3) ile kolofonun beton üzerindeki koruyucu etkisi azalmıştır. Bu, veri saçılma aralıklarının büyümesinden de anlaşılabilir.

Değişimler zamana bağlı olarak incelendiğinde, her konsantrasyon için zamanla Rp (korozyon direnci) ve empedans (eis) değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, yüzey oksit filminin zamanla koruyuculuğunu kaybetmesi ve çelik korozyon hızının artması anlamına gelir (Şekil 4.11).

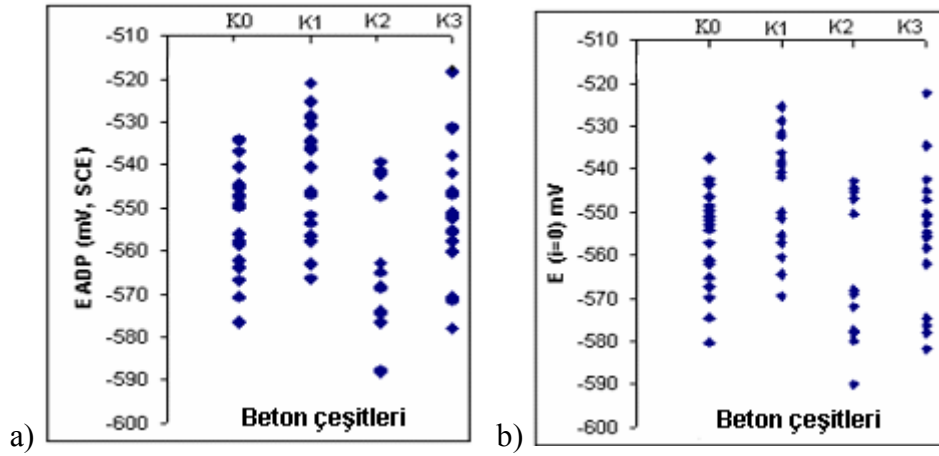
Betonun korozif ortam molekül ve iyonlarına karşı geçirgenliğini kıyaslamak fırsatı veren Şekil 4.12 incelendiğinde, hem konsantrasyon, hem de zamana göre beton direncinin arttığı görülmektedir. Bu, şişerek boşlukları kapatma özelliği olan kolofonun, korozif madde girişlerini kısıtlayarak beton direncini artırması ve zaman içinde korozyonu yavaşlatması anlamına gelir. Konsantrasyon artınca saçılmaların artışı ise, kolofonun çelik üzerindeki (kendi) korozif etkisinden kaynaklanır.

Yukarıdaki açıklamalar ve Bölüm 4.2'deki bulgular beraber değerlendirildiğinde, kolofon çelik korozyonuna zıt yönde iki etki göstermektedir. Bunlar;

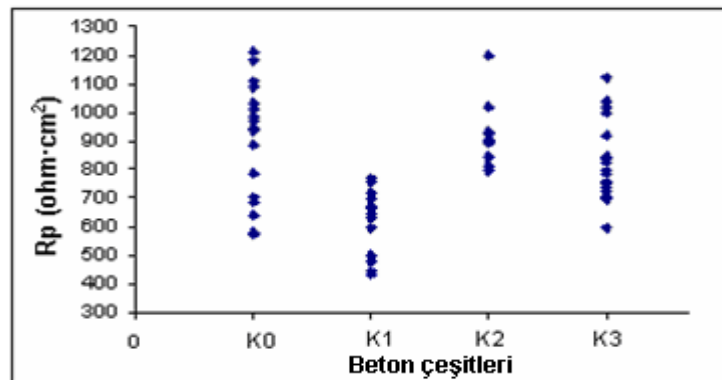
- Olumlu etki: Kolofon beton gözeneklerini azaltarak çevrenin betonarme çeliği üzerindeki korozif etkisini kısıtlar.
- Olumsuz etki: Kolofon çelik üzerinde doğrudan doğruya korozyona sebep olur.

4.3.1. Kolofon katkıli betonarme numunelerin sulu ortamdaki korozyonunun serbest korozyon koşullarında tahribatsız elektrokimyasal yöntemler ile incelenmesi

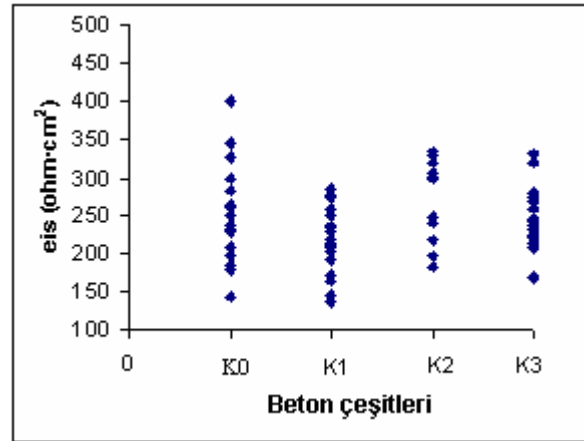
Betonarme numunelerinin suda bekleme süresinde korozyon eğilimlerini daha detaylı görebilmek amacıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'deki eğrilerin A bölgeleri Şekil 4.13 -Şekil 4.15'deki şekli ile düzenlenmiştir.



Şekil 4.13. Şekil 4.8'de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği a) Tüm açık devre potansiyel değer dağılımının b) Tüm korozyon potansiyel değer dağılımının örnek cinsine göre değişimi



Şekil 4.14. Şekil 4.8'de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği tüm polarizasyon dirençleri (korozyon direnci, Rp) dağılımının örnek cinsine göre değişimi



Şekil 4.15. Şekil 4.8’de verilen koşullarda, farklı numunelerin tuzlu suda 40 gün bekleme süresi içinde betonarme çeliklerin gösterdiği tüm empedans (eis) dağılımının örnek cinsine göre değişimi

Şekil 4.13-Şekil 4.15’de çeşitli elektrokimyasal parametrelerin (ADP , E_{cor} , R_p , eis) denge değerlerinin beton çeşidine göre değişimi toplu olarak görülmektedir. Örneğin; Şekil 4.13’de dikey doğrultudaki değerler, sulu ortamda 40 gün bekleyen ve dengeye gelen numunelerin korozyonu sırasında kaydedilen bütün açık devre potansiyel değerlerini içermektedir. Bu grafikler aynı zamanda verilerin yoğunlaştığı bölgeleri ve dağılım aralığının kıyaslanabildiği bir değerlendirme sistemini göstermektedir. Örneğin, polarizasyon direnci (korozyon direnci) ve empedans değerlerinin yükselirken saçılma aralıklarının genişlemesi, yüzeyde lokalize korozyona izin veren bir film büyümesine işaret ederken bu aralığın daralması, metal yüzeyindeki korozyon özelliklerinin metalin farklı bölgelerinde daha az değişkenlik göstermesi anlamına gelir.

Bir metalde, korozyon potansiyelindeki artışlar genelde korozyon direncindeki artışlara, azalmalar ise korozyon direncindeki azalmalara işaret eder. Halbuki, Şekil 4.13.a veya Şekil 4.13.b ile Şekil 4.14 beraber incelendiğinde korozyon direncinin, korozyon potansiyeli ile ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Yani bu çalışmada çelik için, dirençteki artışlar, korozyon potansiyelindeki azalmalara, azalmalar ise, korozyon potansiyelindeki artışlara karşı gelmektedir. Bunun sebebi, korozif ortamdaki çeliğin bazı koşullarda çevresi ile yüzeyinde magnetit oluşumuna izin veren bir etkileşime girmesidir (magnetit diğer demir oksitlerinden daha negatif

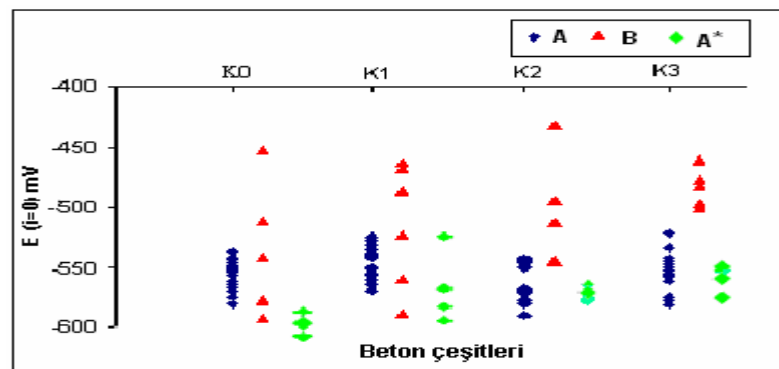
potansiyel değerleri göstermesine rağmen korozyon direnci daha yüksektir). Kolofon ilavesi ile elik yüzeyinde oluşan ince ve sağlam magnetit filmi, çeliğin potansiyelini daha negatif değerlere kaydırırken, korozyon direncini arttırarak korozyon hızını yavaşlatmaktadır.

elik yüzeyinde magnetit oluşumunu kolaylaştıran etki ise, kolofonun yüzeye oksijen difüzyonunu ve betondaki oksijen miktarını kısıtlarken, demirin ileri derecede oksitlenmesini de yavaşlatmasıdır. Çünkü demir (III) klorür ve oksiklorrleri poröz yapıları yüzünden lokalize korozyon için en uygun yapıyı oluştururlar.

4.3.2. Kimyasal evresi değişen betonarme numunelerin korozyon özelliklerinin tahribatsız elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde bir betonarme yapının belirli zamanlarda suyun gel-git etkisi ile karşılaşması durumunda korozyon davranışı araştırılmıştır.

şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18’de sırası ile E_{cor} (korozyon potansiyeli), R_p (polarizasyon direnci) ve e_{is} (empedans) değerlerinin sudaki (A), havadaki (B) ve tekrar suya konulduğu (A*) durumlarında elde edilen değerler toplu olarak gösterilmiştir.

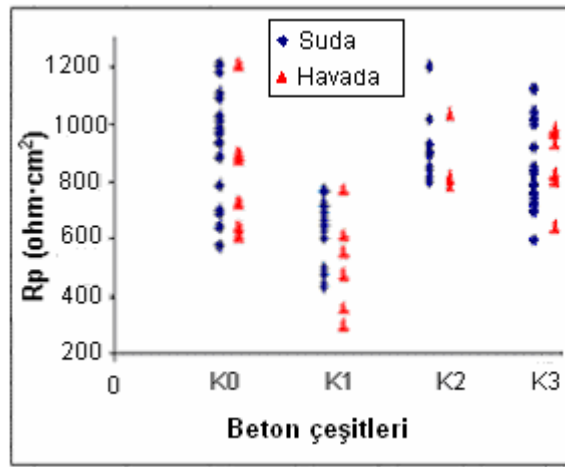


şekil 4.16. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak evre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki korozyon potansiyel dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi bütün numuneler sudan havaya çıkarıldıklarında potansiyel değerleri sudakinden daha geniş aralıkta bir saçılma göstermiştir. K2 ve K3 numunelerinde ise, potansiyeldeki bu saçılma azalarak pozitif değerlere kaymıştır.

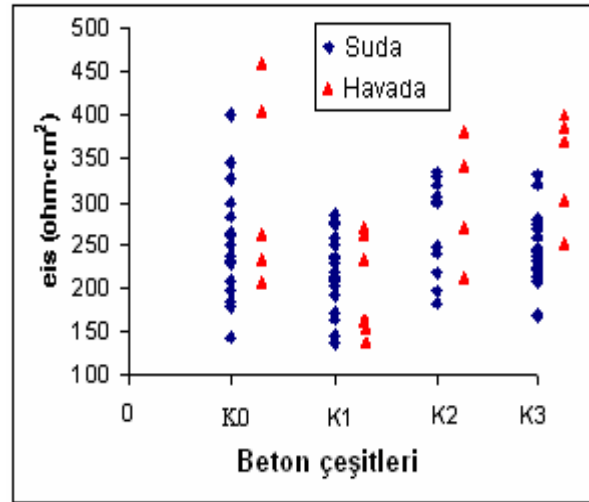
Yukarıda bahsedildiği gibi aynı şekilde, oksijeni bol ortamlarda korozyonun bir miktar hızlanarak magnetit yapısının bozulması, demirin yüksek değerlikli oksitlerinin oluşması ve yüzey oksit filminin yapısının değişmesi anlamına geldiği düşünülmüştür.

Şekil 4.17 incelendiğinde, sudan havaya çıkarılan tüm örneklerin korozyon dirençlerinin bir miktar azaldığı da görülmektedir. Veri saçılmaları ise, en fazla K0 ve K1'dedir. K2 ve K3 numunelerinde ise, veri saçılma aralığı daralmıştır.



Şekil 4.17. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki polarizasyon dirençlerinin dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi

Şekil 4.18'de 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki empedans (eis) dağılımları toplu olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi empedans değerleri kolofon konsantrasyonu ile artmıştır.

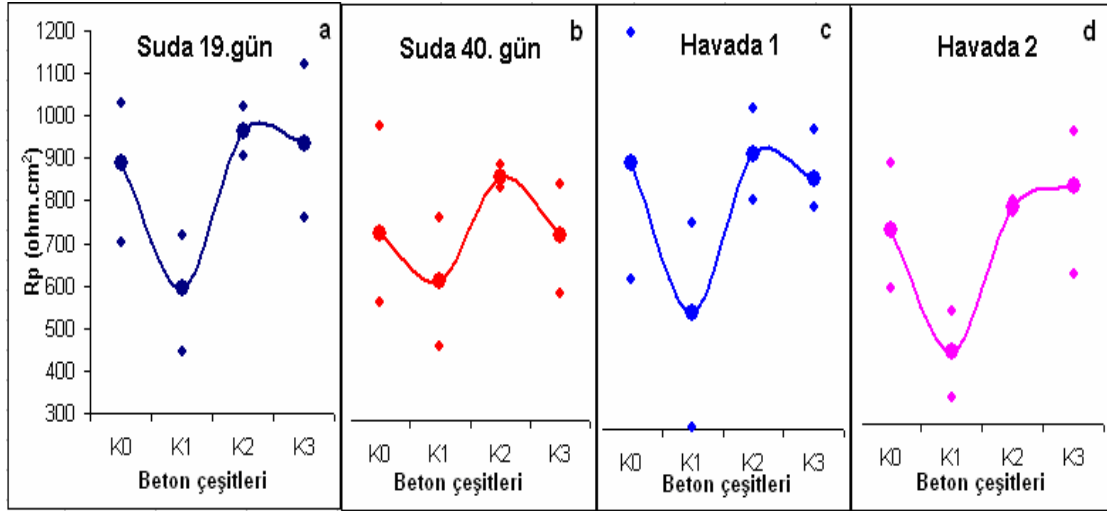


Şekil 4.18. 40 gün tuzlu suda bekletilip daha sonra havaya çıkarılarak çevre değiştiren numunelere ait sudaki ve havadaki empedans (eis) dağılımlarının toplu olarak gösterilmesi

Aynı tür numunelerin farklı ortamlarda beklemesi sonucunda, elektrokimyasal ölçümlere ait (E_{cor} , R_p vb.) verilerdeki saçılmaların azalmasının, özellikle tehlikeli lokalize korozyon eğiliminin kısıtlandığına, R_p ve eis değerlerinin yükselmesi ise korozyonun yavaşladığına işaret eder.

Şekil 4.19.a-d ve Şekil 4.20’de ortam değişiminin betonarme çeliği korozyonuna etkisi, daha belirgin olarak görülebilir.

Tuzlu su içindeki 19. ve 40. günlerde; sudan çıkarılıp 10 gün ve 7 gün rutubet etkisine bırakıldıktan sonraki polarizasyon dirençleri Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Şekil 4.20’de ise bu üç grafik toplu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.19. Aynı numune gruplarının farklı sürelerde ve farklı ortamlarda beklemesi sonucunda elde edilen Rp değerlerinin beton çeşidine göre değişim ve dağılımları a)Sudaki 19. günde, b)Sudaki 40. günde, c)Sudan çıkarıldıktan 10 gün sonra, d)Sudan çıkarıldıktan 7 gün sonra

Şekil 4.19'a göre farklı numunelerin, farklı ortamlarda beklemesi sonucunda, veri dağılım aralıkları değişmektedir.

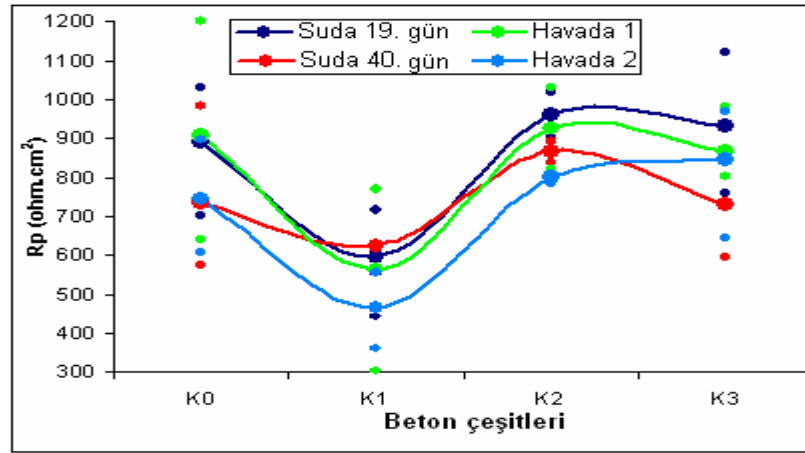
Şekil 4.19'a göre, kolofon miktarındaki artış suda bekleme süresinde Rp değerlerinin azalmasına sebep olmuştur (Şekil 4.19.b). Çeliğe temas eden betonun her yerinde kolofon miktarı homojen dağılmayacağına göre, paslanma da yüzeyin her yerinde aynı oranda olmayacaktır. Böylelikle paslanmanın artıp-azaldığı bölgeler oluşur. Üstelik korozyon sırasında bu bölgeler sürekli olarak değişim gösterir. Buna bağlı olarak pas oluşumu farklı yerlerde farklı hızlarda seyrederek. Bütün bu dinamik değişimler, elektrokimyasal verilerdeki değişim hızının büyümesi ve veri saçılmaları ile kendini gösterir.

Şekil 4.19.b'de kolofon katkısının, suda bekleme süresi içinde Rp'yi ve Rp saçılmasını azalttığı görülmektedir.

Numuneler çevre değiştirip havaya çıkarıldığında ise Rp değerlerinde artış ve saçılma aralıklarında konsantrasyondan bağımsız bir değişim görülmektedir

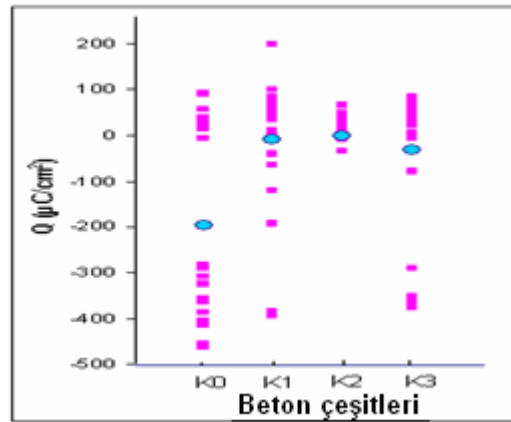
(Şekil 4.19.c, Şekil 4.19.d). Bu da, kolofonun betonarme çeliği üzerinde iki zıt etkileşime girdiği görüşünü desteklemektedir.

Şekil 4.20’de ise, Şekil 4.19’daki bulgular beraber değerlendirilmiştir. Bu uygulamadaki amaç, numunelerin ortam değiştirmesine karşı korozyon dirençlerindeki değişimleri ve dağılım aralıklarını toplu olarak görmektir.



Şekil 4.20. Aynı numune gruplarının bekleme süresi ve ortama göre korozyona uğrama eğilimlerinin beraber değerlendirilmesi

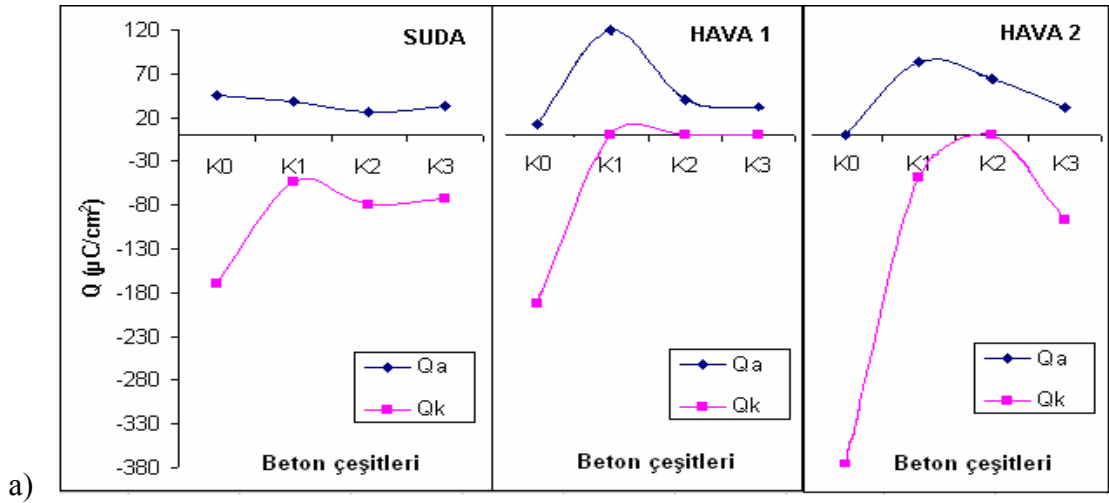
Şekil 4.21’de dengedeki açık devre potansiyellerinde yüzeyden geçen net korozyon yüklerinin, beton çeşidine göre değişimi ve dağılımı görülmektedir.



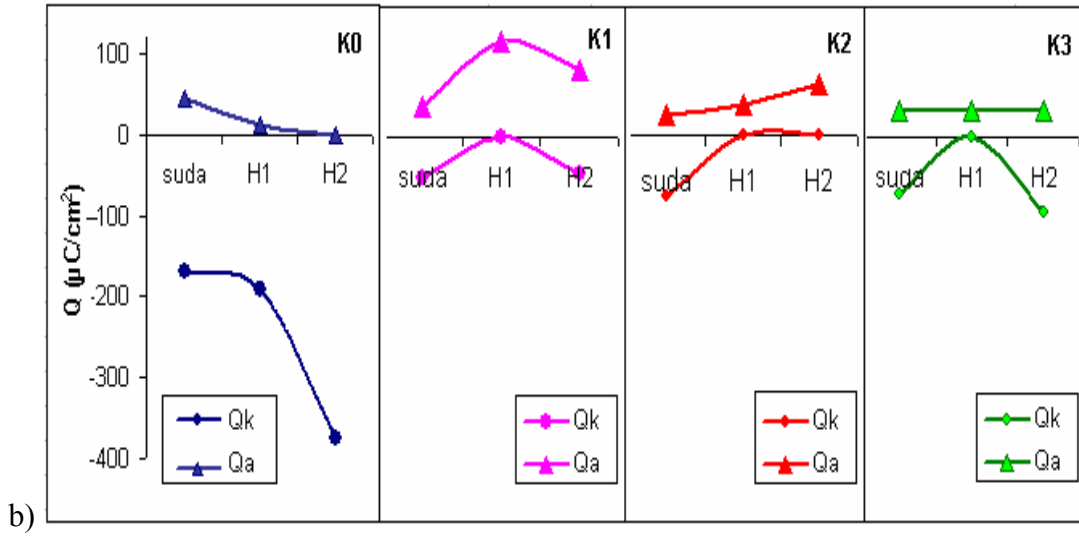
Şekil 4.21. % 3 NaCl ortamındaki dengedeki açık devre potansiyelinde yüzeyden geçen net korozyon yüklerinin, beton çeşidine göre değişimi

Şekil 4.21'e göre katkısız betonarme çeliğinde net katodik yük oranı daha fazla olup, kolofon miktarı arttıkça dağılım aralığı küçülmektedir. % 1 kolofon katkılı numune (K2), veri saçılmasının en az olduğu koşulu göstermektedir.

Şekil 4.22'de net yükleri verilen numuneler, anodik-katodik yüzey yükleri bakımından daha detaylı incelendiğinde, serbest korozyon koşullarında (açık devre potansiyelinde) katkısız betonarme çeliğinde katodik yüklerin, kolofon katkılıya göre oldukça büyük olduğu kolofon ilavesinde ise belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 4.22.a). Aynı numuneler sudan çıkarılıp havada rutubet etkisine bırakıldığında (H1 ve H2'de boşluklardaki oksijen konsantrasyonu artınca), katkısız betonda katodik (oksijen indirgenmesine ait) yük miktarının daha da büyüdüğü görülmektedir (Şekil 4.22.b, K0). Bununla beraber kolofon miktarı arttıkça katodik yükler de azalmaktadır.



Şekil 4.22. Serbest korozyon koşullarında 40 gün suda bekledikten sonra ardı ardına 7 ve 10 gün rutubet etkisinde kalan betonarme numunelerde elde edilen anodik ve katodik yüzey yükü değerlerinin, a) Çevre değişimine b) Numune cinsine göre düzenlenmiş grafikleri



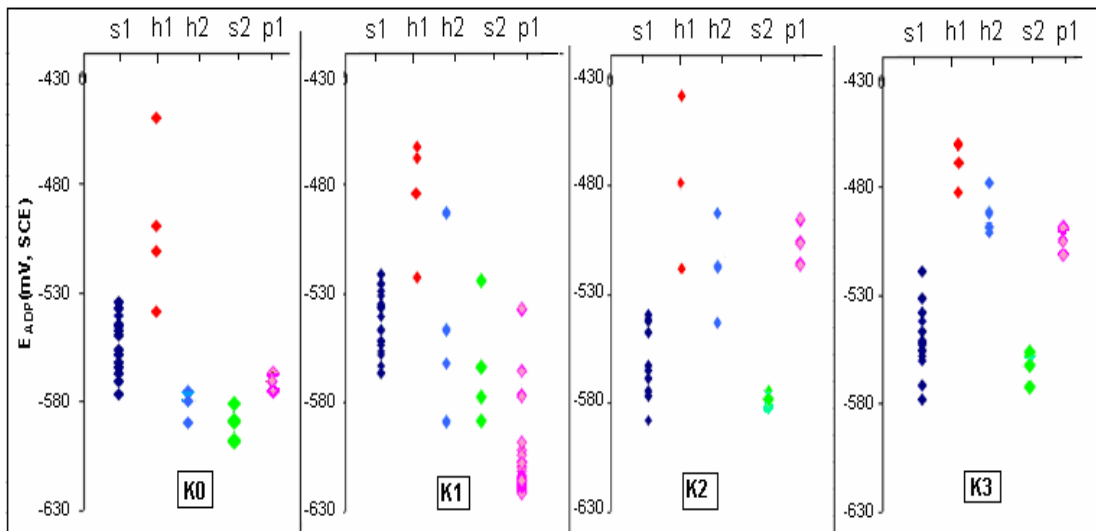
Şekil 4.22. (Devam) Serbest korozyon koşullarında 40 gün suda bekledikten sonra ardı ardına 7 ve 10 gün rutubet etkisinde kalan betonarme numunelerde elde edilen anodik ve katodik yüzey yükü değerlerinin, a) Çevre değişimine, b) Numune cinsine göre düzenlenmiş grafikleri

Kolofon katkısının suda ve havada katodik-anodik reaksiyonu yavaşlatmasının sebepleri şu şekilde açıklanabilir:

- Numune suda iken kolofon, yapısına su bağlayıp şişerek ve sudaki oksijenin çözünürlüğünü azaltarak korozif ortam aktifliğini düşürür. Bu, özellikle oksijen indirgenmesini kısıtlayarak korozyonu yavaşlatır.
- Numuneler sudan çıkarılıp havada kurumaya bırakıldığında ise (rutubet etkisi) kolofon, boşlukların ve çeliğin yüzeyine sıvanır. Böylece çelik yüzeyinde dirençli bir tabaka oluşturarak oksijen girişini ve anodik-katodik korozyon reaksiyonlarını engeller. Kolofonlu numunelerde özellikle katodik yüklerdeki aşırı azalmalar buna bağlıdır.
- Kolofon miktarındaki artışla anodik yüzey yüklerinin de azalması yine çelik yüzeyinde iyon geçişini engelleyen kolofon tabakasından kaynaklanır.

Her iki durum da, katkısız betonun daha çok boşluğa sahip olduğunu göstermektedir. Zaten katodik yüklerin büyük olması betonda yaygın bir oksit filmine ve lokalize korozyona işaret eder. Yukarıdaki şekiller de bu bulguyu desteklemektedir. Kolofon katkısı ile anodik-katodik yüklerin ve bunlar arasındaki farkların azalması (Şekil 4.22), betonarme çeliğinde lokalize korozyon riskinin de azalması anlamına gelmektedir. Buna göre, % 1 kolofon katkılı numunenin (K2), yüzey yükleri değerlendirmelerine göre de daha iyi olduğu görülmektedir.

Betonarme korozyonuna ortam değişiminin etkisi, farklı bir uygulama ile Şekil 4.23'de gösterilmektedir. Buna göre, betonarme çeliğinin karşılaşılabileceği çeşitli korozyon koşulları aynı numuneler üzerine ardı ardına uygulanmıştır. Uygulanan bu etkilere karşı çeliğin gösterdiği açık devre potansiyellerinin bir evvelki koşula göre nasıl değiştiği Şekil 4.23'den takip edilebilir. Örnekler tekrar suya konulduğunda, % 1 ve % 1,5 kolofon katkılı numuneler (K2 ve K3) için aynı potansiyel değerlerini göstermiştir yani korozyon bu numunelerde daha çok engelleniyor görünmektedir. Bu durum, yukarıda verilen bulguları desteklemektedir. Üstelik potansiyel dağılımı s2 durumunda, katkısız ve % 0,5 kolofon katkılı numunelere göre (K0 ve K1) çok daha küçüktür. Bu ise lokalize korozyonun yavaşlaması anlamına gelir.

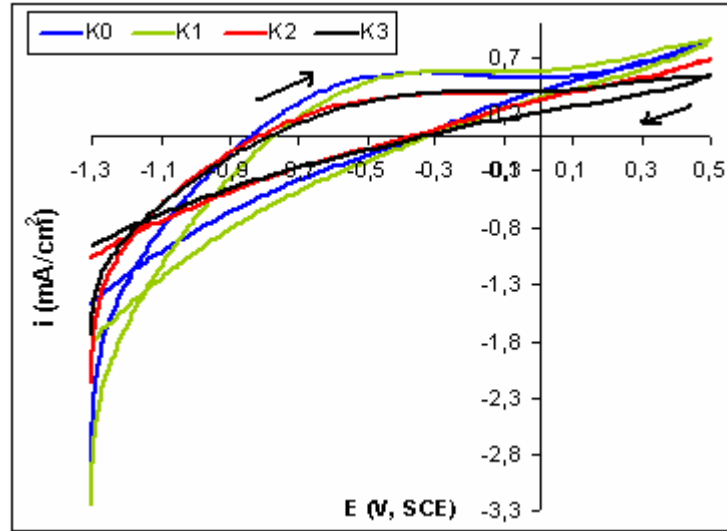


Şekil 4.23. % 3 NaCl ortamındaki (s1): 40 gün suda, (h1): 7 gün, (h2): 10 gün rutubet ortamında ; (s2): Tekrar suda ve (p1): Aşırı polarizasyondan sonraki açık devre potansiyellerinin beton çeşidine göre değişimi

Aynı numunelere aşırı polarizasyon uygulandığında, katkı miktarındaki artışla orantılı olarak potansiyel değerleri artmakta ve saçılma aralığı azalmaktadır. Bölüm 4.3.3’de polarizasyon sonucu elde edilen R_p değerleri de aynı sırada artmıştır (Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4).

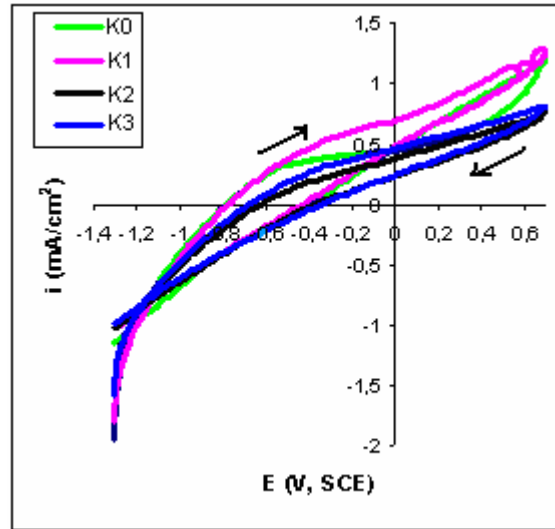
4.3.3. Kolofonun betonarme çeliği korozyonuna etkisinin tahribatlı elektrokimyasal yöntemler ile incelenmesi: aşırı polarizasyon etkisi

Şekil 4.24’de % 3 NaCl içeren ortamda A, B ve A* koşullarında serbest korozyona uğratan örnekler, -1,3 V ile 0,5 V potansiyelleri arasında 3 mV/sn tarama hızında önce anodik, sonra katodik yönde polarize edilmiştir. Bu şekilde numuneler aşırı korozyona zorlanmıştır. Her örnekten üçer numune ile çalışılmıştır.



Şekil 4.24. % 3 NaCl ortamında 40 gün suda, 7 ve 10 gün arayla havada bekletilen çeşitli betonarme numunelerinin -1,3 V ile 0,5 V aralığında polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri

Aynı numuneler, aynı koşullarda 0,7 V’a kadar tekrar polarize edilerek daha ileri korozyona zorlanmıştır (Şekil 4.25).

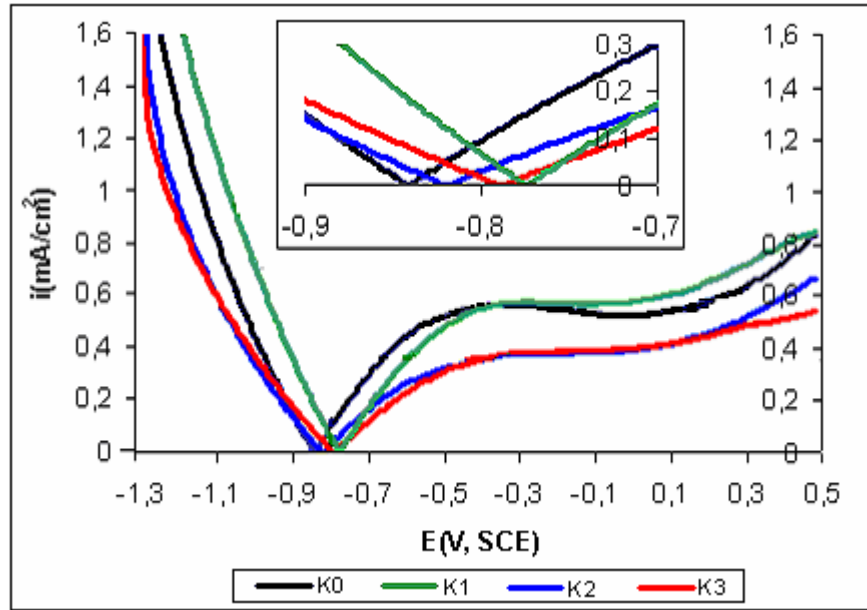


Şekil 4.25. Aşırı polarize edilen numunelerin (Şekil 4.24), ikinci defa 0,7 V'a kadar polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri

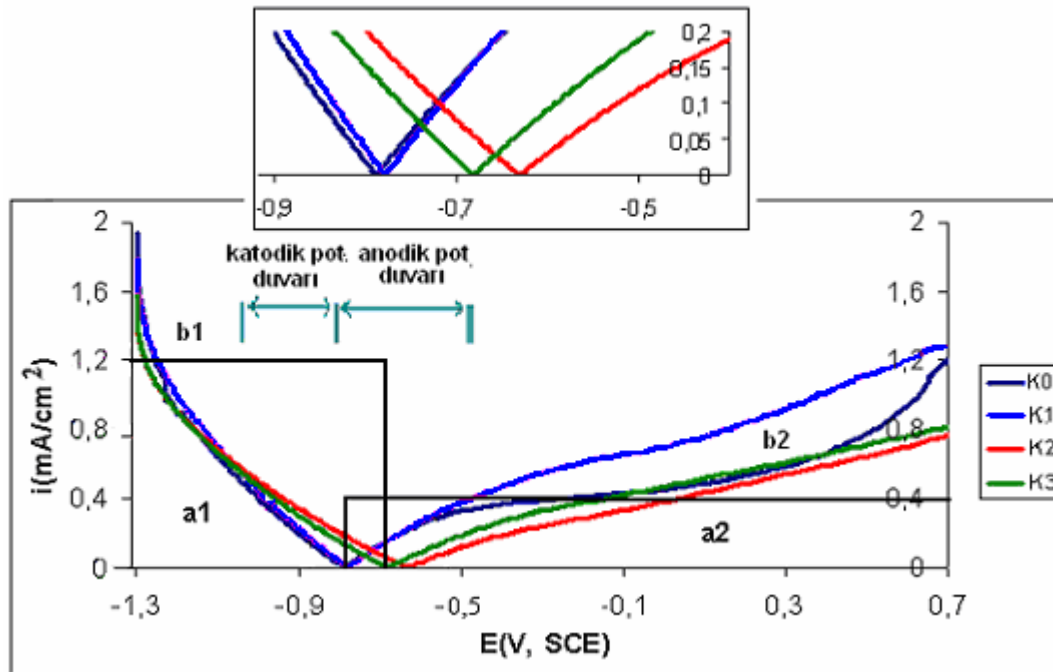
Suda ve havada serbest korozyona bırakılan örnekler, aşırı polarizasyon ile (Şekil 4.24, Şekil 4.25) daha ileri derecede korozyona uğramaya zorlanmıştır.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'deki polarizasyon eğrilerinde anodik ve katodik akımların mutlak değerlerinin aynı skalada gösterilmesi, her numune için potansiyel duvarı ve aşırı polarizasyon akımlarının bulunmasına olanak sağlamıştır (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27). Bütün bu bulgular Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.

Şekil 4.26, Şekil 4.27, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 beraber incelendiğinde kolofon katkısının aşırı korozyon koşullarında da K2 ve K3 numunelerine ait korozyon direncinin arttığı, potansiyel duvarının genişlemesinden ve son oksitlenme potansiyelindeki akımların azalmasından kesin olarak anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26. Çeşitli betonarme numunelerin tuzlu su ve havada bekletildikten sonra üç elektrotlu sistemde -1,3 V ile 0,5 V arasında 3 mV/sn tarama hızı ile elde edilen katodik anodik polarizasyon eğrilerinin oluşturduğu potansiyel duvarı grafiği



Şekil 4.27. Şekil 4.25'den elde edilen potansiyel duvarı grafiği, (a1): Katodik düşük polarizasyon bölgesi, (b1): Katodik aşırı polarizasyon bölgesi, (a2): Anodik düşük polarizasyon bölgesi, (b2): Katodik aşırı polarizasyon bölgesi

Potansiyel duvarı genişlikleri belirlenirken anodik ve katodik bölgedeki akımlarda aşırı artışın başladığı potansiyel değerlerine göre potansiyel duvarı genişlikleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'deki verilerin nasıl elde edildiği Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. % 3 NaCl ortamında farklı betonarme numunelerine ait çeliklerinin -1,3 V ile 0,5 V arasında 3 mV/sn tarama hızında polarizasyonları sonucunda oluşan elektrokimyasal ve diğer fiziksel parametrelerin beton cinsine göre değişimleri

Beton Çeşitleri	Son oksitlenme pot. geçen (anodik) akımlar (mA/cm ²)	Son indirgenme pot. geçen (katodik) akımlar (mA/cm ²)	Anodik pot. duvarı genişliği (V)	Katodik pot. duvarı genişliği (V)	Potansiyel duvarı (V)	R _p (Polarizasyon direnci), ohm·cm ²
KO	0,8609	2,87	1,01	0,41	1,42	470
K1	0,8593	3,244	0,73	0,43	1,16	402
K2	0,6823	2,181	1,17	0,48	1,65	689
K3	0,5463	1,736	1,29	0,51	1,8	744

Çizelge 4.4. % 3 NaCl ortamında farklı betonarme numunelerine ait çeliklerinin -1,3 V ile 0,7 V arasında 3 mV/sn tarama hızında polarizasyonları sonucunda oluşan elektrokimyasal ve diğer fiziksel parametrelerin beton cinsine göre değişimleri

Beton Çeşitleri	Son oksitlenme pot. geçen (anodik) akımlar (mA/cm ²)	Son indirgenme pot. geçen (katodik) akımlar (mA/cm ²)	Anodik pot. duvarı genişliği (V)	Katodik pot. duvarı genişliği (V)	Potansiyel duvarı (V)	R _p (Polarizasyon direnci), ohm·cm ²
KO	1,2	1,95	0,528	0,475	1,003	607
K1	1,27	1,79	0,302	0,5	0,802	543
K2	0,77	1,54	0,668	0,676	1,344	869,6
K3	0,83	1,57	0,54	0,612	1,15	787,6

Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki bulgulara göre aşırı korozyon koşullarında, çimentoda % 0,5 kolofon içeren numune haricinde kolofon miktarı artıkça potansiyel duvar genişlikleri büyümektedir.

Aşırı polarizasyon koşullarındaki son oksitlenme ve son indirgenme potansiyellerindeki akımları, R_p değerleri ve potansiyel duvar genişlikleri açısından incelendiğinde (Şekil 4.26, Şekil 4.27, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4) tahribatsız yöntemle elde edilen bulguları destekleyen sonuçlara ulaşılmıştır.

4.4. Lokalize Korozyon Mekanizması, Otokatalitik Etki

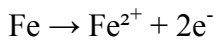
Beton içindeki çeliğin korozyonundan elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar sorumludur. Çimentonun su ile jelleşme reaksiyonu sonucunda oluşan çimento hidratları ve tuzlar, donatı çeliği için korozif ortamdır. Donatı çeliği üzerinde oluşan anot ve katot yerleri, temas ettikleri iletken korozif ortam ile beraber çelik üzerinde birçok mikro korozyon hücresi oluştururlar. Bu mikro korozyon hücreleri, çelik

üzerindeki çukurların oluşmaya başladığı yerlerdir. Mikro anot ve katot yerleri arasındaki potansiyel farklarının artması, çukurların derinleşme eğilimindeki artışlara işaret eder.

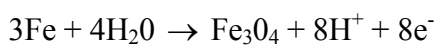
Betonarme çeliğinin beton ile temas ettiği bölgelerde lokal anot ve katot yerlerindeki korozyon mekanizması aşağıdaki gibi önerilebilir. Anodik tepkimeler beton boşlukları ile temas eden oksijence fakir mikro anot yerlerinde yürürken, indirgenme reaksiyonu önce beton boşluklarının bulunduğu bölgelerde (boşluk-beton ara yüzeyinin çelik ile temas ettiği mikro katot yerlerinde) cereyan eder. Fe^{2+} iyonları OH^- iyonları ile birleşerek ve/veya su ile hidroliz olarak oyuk kenarlarında oksit filmi parçacıklarını oluşturur. Yüzeydeki oksit filmi parçacıklarının dağılımı, çelik çevresindeki boşluk dağılımına bağlı olarak değişir. Mikro anot ve katot yerleri belirginleştikçe bu bölgeler arasındaki potansiyel ve pH farkı da artar. Donatı yüzeyindeki mikro pH değişimleri de aşağıdaki farklı reaksiyonlara izin verir.

Lokal bölgelerde oluşabilecek elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir.

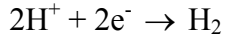
Donatı çeliği yüzeyinde asidik ortam anot reaksiyonu;



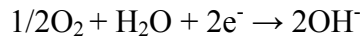
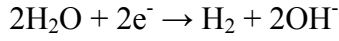
Farklı bazik pH'lardaki anodik reaksiyonlar;



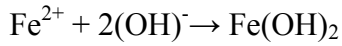
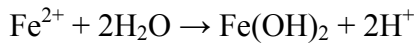
Asidik yerlerdeki (derin çukur içleri) katodik reaksiyonlar;



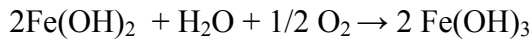
Yüzeyde nötral ve bazik yerlerdeki katodik reaksiyonlar;



Donatı çeliği yüzeyinde asidik ortam anot reaksiyonunun olduğu mikro anot ve katot, yerlerinde hidroksit birikir.



Demir (II) hidroksit, oksijen ve suyun devamlı etkisi sonucunda daha ileri oksitlenerek +3 değerli bileşimini oluşturur.



Anot yerlerindeki pH artışı, burada biriken oksitin çözünürlüğünü artırır.

Yüzeyde yer yer oluşan küçük pas birikimleri, demiri daha fazla korozyondan bir ölçüde korusa da (korozyon direnci daha yüksek lokal bölgeler) sulu ortamlarda bulunan klorür iyonlarının lokal anot yerlerinde büyüyen oksit filmine karşı gösterdiği seçimli yönlenme (seçimli adsorpsiyon) çukur içlerinde pH'nın giderek azalması, çözünen Fe^{3+} iyonlarının katalitik etkisi beraberce oksit filminin çözünürlüğünü artırarak lokal anotlaşmanın yani lokalize korozyonun sürekliliğini sağlar.





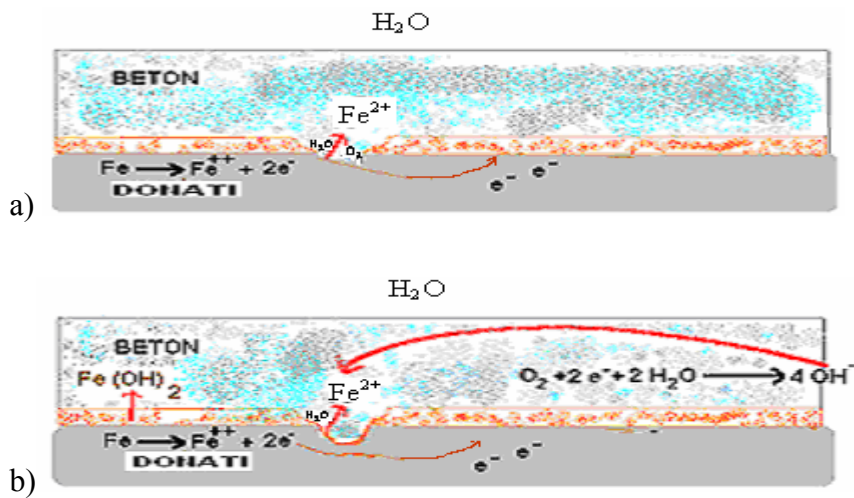
Yüzeyde anot-katot yerleri arasındaki potansiyel farkı [35, 40, 43-47] artışları, bütün bu değişimlerin önemli bir göstergesidir.

Demirin oksitlenmesi ile oluşan Fe^{2+} iyonları boşluklardaki O_2 ile tekrar oksitlenerek korozif Fe^{3+} iyonlarını tekrar oluşturur. Bu olay reaksiyonun otokatalitik artışına önemli katkıda bulunur. Bu ise, yüzeyde lokalize korozyonun artması demektir. Reaksiyon süresi boyunca katot yerlerinde oluşan oksit filmi kalınlaşıp, katodik reaksiyonlara karşı dirençli bölgeler oluşturur. Bu durumda, indirgenme reaksiyonları, iletkenliğin daha yüksek olduğu anodik oyuklar içinden devam eder.

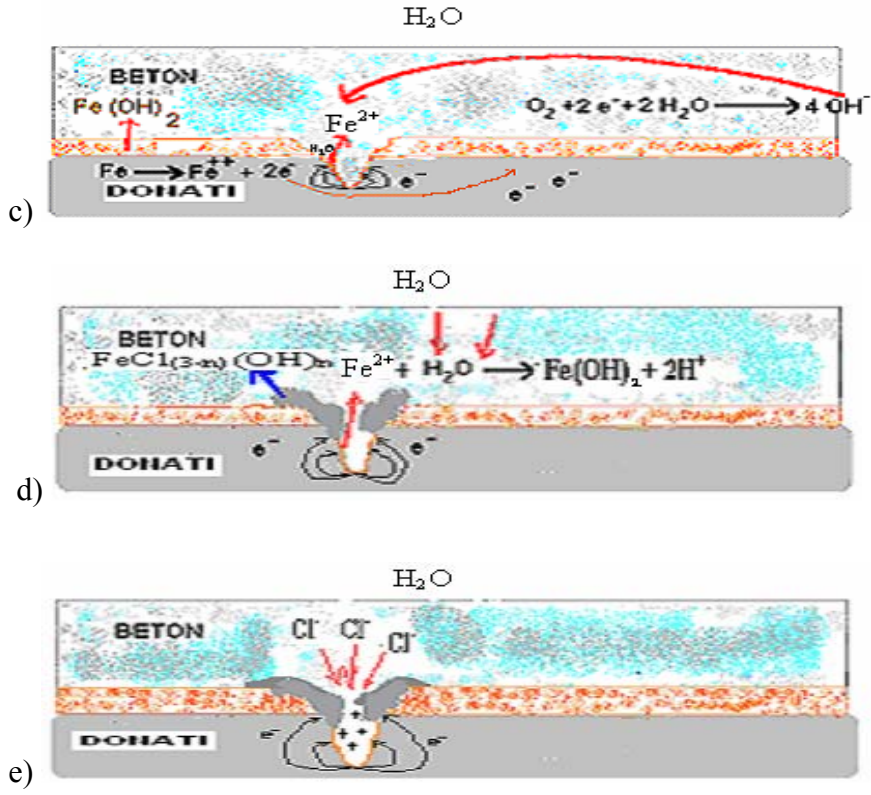
Bütün bunların sonucunda, katot yerlerinde oksit oluşumu ve anot yerlerinde oyulmaların otokatalitik hızı daha da artar.

Yüzeyde elektronik iletkenlikleri ve çözünürlükleri farklı olan farklı türde oksitlerin bir arada bulunması da lokalize korozyonu artıran bir diğer etkidir.

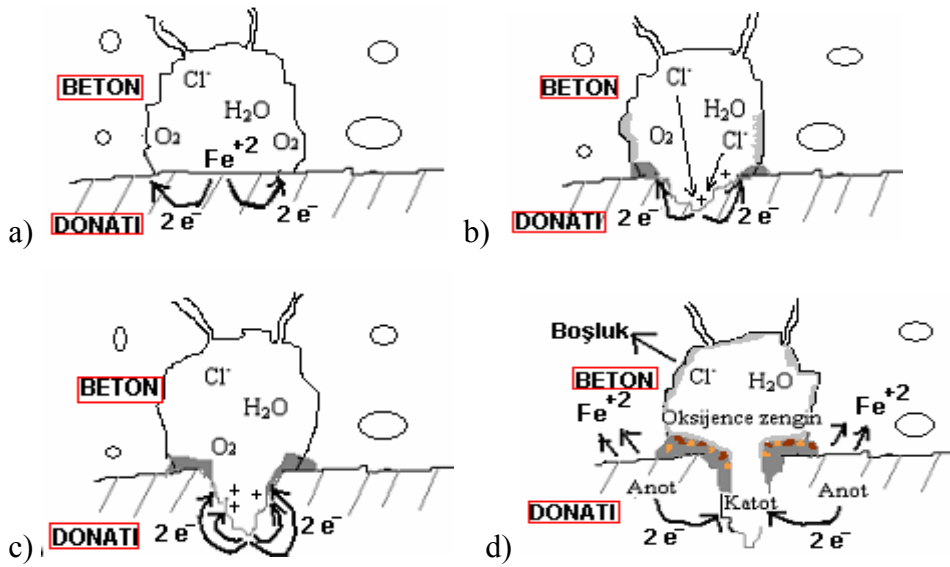
Betonarme çeliği korozyonunun şematik anlatımları, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da görülmektedir.



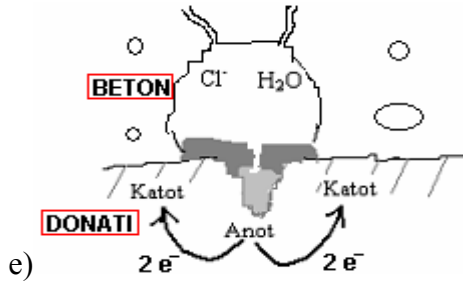
Şekil 4.28. Betonarme çeliği korozyonunun şematik anlatımı ve çukur oluşumu



Şekil 4.28. (Devam) Betonarme çeliği korozyonunun şematik anlatımı ve çukur oluşumu



Şekil 4.29. Ortam değişiminin çukur oluşumuna etkisi; a, b ve c oluşum mekanizmasının sudaki, d ve e ise havadaki gösterimi



Şekil 4.29. (Devam) Ortam değişiminin çukur oluşumuna etkisi; a, b ve c oluşum mekanizmasının sudaki, d ve e ise havadaki gösterimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Betonarme Çeliklerinin Korozyonunu Belirlemede Uygulanan Yöntem ile İlgili Sonuçlar ve Öneriler

1. Betonun iyileştirmek amacı ile çimentoya ilave edilen katkı maddelerinin betonarme çeliğinin korozyon özelliklerine etkilerini araştırmak için yapılan deneyler, çeliğin sulu beton içindeki elektrokimyasal ölçümlerinin yanı sıra, katkı maddesinin çelik ile doğrudan (betonsuz) etkileştiği çözelti ortamlarında da tekrarlanması gerektiği anlaşılmıştır. Bu şekilde çeşitli katkıların çelik üzerindeki korozyon etkileri, hem beton içindeki durumuna bağlı olarak, hem de doğrudan doğruya belirlenerek kıyaslanabileceği görülmüştür.

2. Bu çalışmada betonarme korozyonunda açık devre potansiyeli ve akımlardaki anlık değişimleri esas alan elektrokimyasal gürültü ölçüm tekniği ilk defa uygulanmış ve örneklerdeki korozyon eğilimlerinin doğrudan doğruya kıyaslanabileceği sonuçlara ulaşılmıştır (Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3).

3. Korozyon ortamında serbest korozyon koşullarında bekleyen bir betonarme çeliğine ait tahribatsız elektrokimyasal bulgulara ait (E_{cor} , E_{ADP} , R_p , Q_{ADP} , eis) saçılmaların, çelik üzerinde yürüyen reaksiyonların zaman içindeki bölgesel farklılaşmalarına karşılık geldiği görülmüştür. Bu çalışmada bulguların toplu olarak değerlendirilmesi ile ortaya çıkan veri saçılma aralıklarının, yüzeydeki lokalize korozyon eğiliminin bir ölçüsü olduğu anlaşılmıştır. Farklı numunelerdeki bu saçılmalar kıyaslanarak lokalize korozyon eğilimleri karşılaştırılmıştır.

Elektrokimyasal gürültü ölçüm tekniklerine (electrochemical noise technique) göre elde edilen bulgular, veri saçılma büyüklüklerinin kıyaslandığı bu yöntem ile benzer sonuçları göstermiştir (Bölüm 4.3, Bölüm 4.3.1 ve Bölüm 4.3.2). Bu bakımdan betonarme korozyonuna ilk defa uyarlanan bu yöntemi, alternatif olarak önermekteyiz.

5.2. Kolofonun Yumuşak Çeliğe Doğrudan Etkisi ile İlgili Sonuç

0,1 M NaCl içeren kolofonlu ortamlar yumuşak çeliğin korozyon hızını artırmıştır (Bölüm 4.2).

5.3. Kolofonun Beton İçindeki Çelik Korozyonuna Etkileri ile İlgili Sonuç ve Öneriler

1. Betonarme numunelerinin üretimi aşamasında, çimentoya çeşitli oranlarda ilave edilen kolofon, bazı konsantrasyonlarda beton ve oksit filminin direncini artırarak, korozyonu yavaşlatmıştır (Şekil 4.11, Şekil 4.14). Bunun, beton boşluklarını kapatan kolofonun sulu ortamın aktifliğini düşürerek; su, klorür ve çeşitli kimyasalların beton ve çeliğe doğru difüzyonunu kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

2. Kolofonlu betonarme çeliklerinde iki ay ölçüm süresi içinde beton boşluk miktarına bağlı olarak gelişen lokalize korozyonun büyük ölçüde azaldığı aşağıdaki bulgulardan görülmüştür.

a. Serbest korozyon koşullarındaki açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon potansiyeli (E_{cor}), polarizasyon direnci (R_p) ve empedans (eis) ve saçılma büyüklüklerinin hepsi kolofon katkısı ile azalmıştır (Bölüm 4.3, Bölüm 4.3.1 ve Bölüm 4.3.2).

b. Kolofonlu betonlarda potansiyel gürültü genliklerinin katkısız numunelere göre daha küçük olması, bu numunelerde lokalize korozyonun yavaşladığını göstermiştir (Şekil 4.10).

3. Açık devre koşullarındaki korozyon yükleri incelendiğinde Q_K/Q_A oranının kolofon ilavesi ile azalması (Çizelge 5.1, Şekil 4.22), kolofonlu betonlarda oksijen indirgenme hızının azaldığını göstermektedir. Bu ise, betondaki zamksı dirençli kolofon katmanının hem çelik yüzeyinden elektron alışverişini ve yüzeye difüzyonunu, hem de betona oksijen girişini kısıtladığını göstermiştir.

Çizelge 5.1. 200 ml % 3 NaCl ortamında A ve B koşullarında bekleyen betonarme numunelere ait açık devre koşullarında yüzeyden geçen ortalama yük miktarları ve oranları

	Ortalama Katodik Yük	Ortalama Anodik Yük	Q_K/Q_A (ortalama)	Ortalama Net Yük
K0	-219,5±117,9	21,09±38,9	10,41	-198,5
K1	-56,55±61,7	46,87±32,3	1,21	-9,7
K2	-57,21±88,5	31,42±16,8	1,82	-25,8
K3	-126,2±117,9	35,64±11,6	3,54	-90,6

Bu bulgular aynı zamanda, çelik yüzeyinde otokatalitik korozyon reaksiyonlarını hızlandıran oksijenin yüzeye difüzyonunun kısıtlandığını da göstermiştir. Bu şekilde, oksijenin yüzeye ulaşması yavaşladığında ise, çelik yüzeyinde oksijenin otokatalitik etkisi ile hızlanan lokalize paslanma ve anodik çözünme reaksiyonlarının da yavaşlaması beklenir (Bölüm 4.4).

4. Özellikle ıslanan ve yoğun çevre değişimine maruz kalan betonarme çelikleri için kolofon iyi bir katkı maddesi olarak düşünülebilir (Bölüm 4.3.2). Bununla beraber kolofonun betonarme çeliği üzerinde birbirine zıt iki etki göstermiştir. Bu durum, Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3'deki bütün grafiklerde görülmektedir ve Şekil 4.20'de belirgin olarak ortaya konmuştur. R_p değerleri, kolofon konsantrasyonlarına bağlı olarak arttığı halde, saçılma aralığı önce azalır, daha sonra tekrar artmaktadır. Saçılma aralığındaki bu artışın, yüksek konsantrasyondaki kolofonun, betonu geçirimsiz hale getirmesine rağmen, çelik üzerinde değişken korozif etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bölüm 4.2'deki bulgular, bu düşüncüyü desteklemektedir.

5. Bu sonuçlara göre kolofonun beton yerine beton sıvasına ilave edilmesinin korozyon açısından daha uygun olacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

1. Mamaş, S., “Alüminyumun polipirol filmlerle kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 6-18 (2003).
2. Cilason N., Kocagil, F., Aksöz, B., Betonda korozyon, *TMMOB XIII. Teknik Kongre*, İstanbul, 124-127 (1998).
3. Dönmez, B., Çiçek, T., Palabıyık, S., “Betonarme yapılarıdaki korozyonun doğal organik maddelerle engellenmesi”, Araştırma Projesi Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, Ankara, 8-11, 17, 40,41 (2004).
4. Şimşek, O., “Beton ve beton teknolojisi”, *Seçkin Yayınevi*, Ankara, 5-32 (2004).
5. Yılmaz A.B., “Beton ve betonarme yapıların korozyonu”, *Mustafa Kemal Üniversitesi Su Ürünleri Fak.*, Antakya/Hatay, 641-649 (2002).
6. Yalçın, H., Gürü, M., “Metallerin korozyonu”, Malzeme bilgisi, *Palme yayıncılık*, Ankara, 173-183, 225-228 (2002).
7. Pourbaix, M., “Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions”, *Pergamon Pres Ltd.*, London, 314 (1976).
8. Kobayashi, K., and Shuttoh, K., “Oxygen diffusivity of various cementitious materials”, *Cement And Concrete Research*, 21: 273-284 (1991).
9. Rapuach, M., “Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete”, *Part I. Materials And Structures*, 29: 174-184 (1966).
10. ACI Journal Committee Report, “Corrosion of metals in concrete”, *Ame, Concrete Inst. ACI 222 R-85*, Detroit, 3 (1985).
11. Ross, DJ., Sallie, BA., McDonald, JC., “Sword’94: surveillance of work-related and occupational respiratory disease in the UK.”, *Occup Med.*, London, 45:175-178 (1995).
12. Caligiani, A., Palla, G., and Bernardelli, B., “GC-MS Analysis of hashish samples: a case of adulteration with colophony”, *J. Forensic Sci.*, 51 (5): 1096-1099 (2006).

13. Pors, J., Funlendorff, R., "Mapping of chemical substances from sanitary towels", *Survey of Chemical Substances in Consumer Products*, 13: 8-62 (2002).
14. Hausman, D.A., "Steel corrosion in concrete", *Materials Protection*, 6, 19 (1967).
15. Hausman, D.A., "Electrochemical behavior of steel in concrete", A.C.I., (2): 171-188 (1964).
16. Griffin, D.F., "Test on reinforced concrete", Salt gain accelerates corrosion of steel, *Materials Protection*, 6, 39 (1967).
17. Shalon, R., and Raphael M., "A Study of the influence of climate on corrosion and reinforced concrete", Proceedings, *RILEM Symposium on Concrete and Reinforced Concrete in Hot Climates*, 77-96 (1971).
18. Scott, G.N., "Corrosion protection properties of portland cement concrete", J. Am., *Water Works Assoc.*, 57, 1038 (1965).
19. Locke, C.E. and Simon, A., "Electrochemistry of reinforcing steel in salt contaminated concrete", A symposium corrosion of reinforcing steel in concrete, *ASTM Special Technical Publications*, Philadelphia, 713 ASTM 3, 11 (1980).
20. Wheat, H. G. and Eliezer, Z., "Some electrochemical aspects of corrosion of steel in concrete", *Corrosion-NACE*, 41 (11): 640-645 (1985).
21. Stratfull, R.F., "Comments on the identification of chloride threshold in the corrosion of steel in concrete", *Corrosion-NACE*, 47: 8 (1987).
22. Mozer, J.D. and et. al., "Corrosion of reinforcing bars in concrete", *J. Ame Conc. Inst.*, 62 (9): 909-930 (1965).
23. Iverson, W.P., "Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys", *J. of Electrochem. Soc.: Electrochemical Science*, 115: 617 (1968).
24. A.P.Simoes, M.G.S.Ferreira, "Crevice corrosion studies on stainless steel using electrochemical noise", *Br. Corros.*, J. 22 (1): 21-25 (1987).
25. Uruchurtu, J.C., Dawson, J.L., "Noise analysis of pure aluminium under different pitting conditions", *Corrosion*, 43 (1): 19-26 (1987).
26. Searson, P.C., Dawson, J.L., "Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open-circuit conditions" *J. Electrochem. Soc.*, 135 (8): 1908-1915 (1988).

27. Bertocci, V. Mullen, J.L. and Ye, Y.K., "Passivity of metals and semi-Conductors". Ed. H. Fremont, *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, 229 (1983).
28. Hladky, K., Dawson, J.L., "The measurement of localised corrosion using electrochemical noise", *Corrosion Science*, 21 (4): 317-322 (1981).
29. Aköz, F., Yüzer, N., Koral, S., "Betonarme çeliğinin korozyonuna sodyum klorür ve magnezyum klorürün etkileri", *V. Korozyon Sempozyumu*, Adana, 115 (1996).
30. Kahyaoğlu, H., Yazıcı B., Erbil M., "Beton ve betonarme çeliğinin korozyonu", *Korozyon Dergisi*, Adana, 11 (1-3) 11-18 (1999).
31. Erbil, M., "Korozyonun önlenmesi", Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, *V. Korozyon Sempozyumu*, Adana, 224-237 (1996).
32. Postacıoğlu, B., "Beton (Bağlayıcı maddeler, agregalar, beton)", *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 9, 175 (1986).
33. Gjorv, O.E., Vennessland, O., El Busaidy, A.H.S., "Diffusion of dissolved oxygen through concrete", *Materials Performance*, 12, 39-44 (1986).
34. Uhlig, H.H., "Corrosion and corrosion control", *John Wiley and Sons*, New York, 1: 40-72 (1971).
35. Massazza, F., "Puzolanlı çimentolar ve kullanım alanları, dayanıklılık", Seminer, *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği*, Ankara, 1-60 (1989).
36. Doruk, M., "Korozyon olayının elektrokimyasal ilkeleri", ODTÜ Müh. Mim.Fak., *Güzel İstanbul Matbaası*, Ankara, 42: 10-12 (1972).
37. Üneri, S., "Korozyon ve önlenmesi", *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalı Korozyon Derneği The Corrosion Association*, Ankara, 136, 152, 167, 284 (1998).
38. Loto, Ca and Odumbo, E.T., "Electrochemical potential monitoring of corrosion and coating protection of mild steel reinforcement in concrete", *Corrosion*, 45 (7): 553-557 (1989).
39. Yalçın, H., Koç, T., Katodik Koruma, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, *Palme Yayınları*, Ankara, 40, 46, 48, 49, 56,57 (1999).

40. Segem, “Korozyonun nedenleri ve önlenmesi”, Haliloğlu, N., *Korozyon*, Ankara, 70, 101-103, 111 (1986).
41. Özcan, M., “Organik kaplamalı metalik malzemelerde kaplama etkinliği ve metal korozyonunun belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 25 (2000).
42. Asan, A., “Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 22-65 (2002).
43. Balaman, Ö., “Alüminyum-silisyum-bakır alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 6-8 (2001).
44. Tangız, Ü., “Bazı doğal bitki ekstraktlarının demirli malzemelerin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 9-11, 23 (2003).
45. TS EN 197-1, “Çimento - Bölüm 1: Genel Çimentolar - Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 5-20 (2002).
46. TS 3530 EN 933-1, “Agregaların Geometrik Özellikleri İçin Deneyler Bölüm 1: Tane Büyüklüğü Dağılımı Tayini- Eleme Metodu”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 4-9 (1999).
47. TS 3529, “Beton Agregalarının Birim Ağırlıklarının Tayini”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-5 (1980).
48. TS 3526, “Beton Agregalarında Özgül Ağırlık ve Su Emme Oranı Tayini”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-13 (1980).
49. TS 3523, “Beton Agregalarının Yüzey Nemi Oranının Tayini”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-5 (1980).
50. TS 3527, “Beton Agregalarında İnce Madde Oranı Tayini”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-7 (1980).
51. TS EN 1744-1, “Agregaların Kimyasal Özellikleri İçin Deneyler-Bölüm 1: Kimyasal Analiz”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-5 (2000).
52. TS 3528, “Beton Agregalarında Hafif Madde Oranı Tayini”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 1-5 (1980).
53. Elms, J., Fishwick, D., “Specific IgE to colophony”, *Occupational Medicine*, 55: 234-237 (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : EMRE ÜNCÜ, Selda
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.06.1981 Afyon/Dinar
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 261 53 75
E-posta : seldauncu@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi, FBE / İleri Teknolojiler	2006
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi, FEF / Kimya	2003
Ön lisans	Ege Üniversitesi, Ege Meslek Y.O. Kimya Bölümü	2000
Lise	Menemen End. Meslek Lisesi (İzmir) Kimya Bölümü	1998

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Resim yapmak, Kitap okumak, Bilgisayar teknolojileri