

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Petrol Sahalarındaki Karakteristik Atık Suların Ç1040 Karbon Çelik  
Malzeme Yüzeyine Korozyon Etkilerinin Elektrokimyasal Metotlarla  
Araştırılması**

**Hasan KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR  
Eylül 2014**

## TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Eczacılık Fakóltesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Hamdi TEMEL rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca hep yanımda hissettiğim, yardımlarımı ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e en samimi teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardımı benden esirgemeyen, fikirlerinden istifade ettiğim ve çalışmam boyunca verdikleri destek ve katkılarından dolayı Dicle Üniversitesi Araştırma Görevlilerinden Salih PAŐA kardeşime ve başta Ender TAPTIK Bey olmak üzere tüm iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her türlü destek ve teőviklerini gördüğüm ve çoğu zaman kendilerini ihmal ettiğim sevgili eşime ve canım kızlarıma (Sevgi Hüma & Alya) bu süre zarfında hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	I
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	II
<b>ÖZET</b> .....	IV
<b>ABSTRACT</b> .....	V
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	VI
<b>KISALTMA VE SİMGELER</b> .....	VIII
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	10
<b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....	15
3.1. Sulu Ortamlardaki Korozyonun Termodinamiği.....	15
3.1.1. Pourbaix Diyagramları.....	18
3.2. Sulu Ortamlardaki Korozyonun Kinetiği.....	21
3.2.1. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Metotları.....	30
3.2.1.1. Tafel Ekstrapolasyon Eğrileri.....	30
3.2.1.2. Doğrusal Polarizasyon Direnci.....	32
3.2.1.3. Döngülü Polarizasyon.....	34
3.3. Petrol sahaları atık suyunda korozyon.....	36
3.3.1. Karbondioksitin (CO <sub>2</sub> ) korozyon etkisi.....	37
3.3.2. Hidrojen sülfürün (H <sub>2</sub> S) korozyon etkisi.....	39
3.3.3. Oksijenin (O <sub>2</sub> ) korozyon etkisi.....	41
3.3.4. pH'ın korozyon etkisi.....	42
3.3.5. Klor iyonu (Cl <sup>-</sup> )'nun korozyon etkisi.....	44
3.3.6. Sıcaklığın korozyon etkisi.....	46
3.4. Deneysel İşlemler.....	47
3.4.1. Çalışma Elektrotunun (specimen) hazırlanması.....	48

3.4.2.	Test (Korozyon) hücresinin hazırlanması.....	49
3.4.3.	Elektrolit ortamların hazırlanması.....	51
3.4.4.	Referans Elektrotun hazırlanması.....	51
3.4.5.	Potansiyostat ölçümlerinin yapılması.....	52
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>54</b>
4.1.	Giriş.....	54
4.2.	Sıcaklığın Korozyon Etkisinin Ölçülmesi.....	56
4.3.	pH'nın Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	56
4.4.	Tuzluluğun Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	57
4.5.	Korozif Gazların Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	58
4.5.1.	Karbondioksit Gazının Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	58
4.5.1.	Oksijen Gazının Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	59
4.5.1.	Hidrojen Sülfür Gazının Korozyon Etkisinin Ölçülmesi .....	60
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>62</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>64</b>
	ÖZGEÇMİŞ.....	

## ÖZET

### PETROL SAHALARINDAKİ KARAKTERİSTİK ATIK SULARIN Ç1040 KARBON ÇELİK MALZEME YÜZEYİNE KOROZYON ETKİLERİNİN ELEKTROKİMYASAL METOTLARLA ARAŞTIRILMASI

#### YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hasan KAYA

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2014

Birçok metal, doğada, oksitlerin, karbonatların veya sülfidlerin kararlı cevherleri halinde bulunur. Onları saflaştırmak, kullanılır ve faydalı hale getirmek, üzerlerine enerjinin tatbikini gerektirir. Korozyon basitçe, daha düşük enerji seviyesine geçmek için bu doğal olmayan prosesi geri çevirmenin doğal eğilimidir. Petrol üretiminin her aşamasında korozyonun önlenmesi hayati önem taşımaktadır. Petrol üretiminde, elektrokimyasal korozyonun türünü ve hızını, metalin temasta olduğu ortamın tuzluluğu, pH'sı, sıcaklığı, korozif gaz yoğunluğu belirlemektedir.

Bu çalışmada düşük karbonlu bir çelik türü olan Ç1040 malzemenin korozyon davranışı, elektrolit ortamın, klor iyonu oranı, çözülmüş CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve O<sub>2</sub> gaz oranı, pH ve sıcaklığı değiştirilerek Tafel Ekstrapolasyon, Doğrusal Polarizasyon Direnci ve Döngülü Polarizasyon gibi elektrokimyasal teknikler yardımıyla incelendi. Korozyon etkinliğine göre korozif gazların O<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>S şeklinde sıralandığı, klor iyonunun çukurcuk korozyonu oluşumunu arttırdığı, sıcaklık artışının korozyon hızına katkı sağladığı görüldü. Ayrıca, pH 0-5 ve 10-14 aralığında korozyonun hızlandığı, nötr bölgede ise pasifleşmeden dolayı minimum seviyeye indiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Ç1040, Korozyon, Tafel Ekstrapolasyonu, Doğrusal Polarizasyon Direnci, Döngülü Polarizasyon

## ABSTRACT

The investigation of effects of characteristic oilfield wastewater on corrosion behaviours of Ç1040 type carbon steel material

MSc THESIS

Hasan KAYA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2014

Most metals exist in nature as stable ores of oxides, carbonates or sulfides. Refining them, to make them useful, requires energy. Corrosion is simply nature's way of reversing an unnatural process back to a lower energy state. Preventing corrosion is vital in every step in the production of oil. Salinity, pH, temperature and corrosive gas concentration of the medium that the metal is in contact with, determines the type and the rate of the corrosion.

In this study, corrosion behavior of Ç1040 type low carbon steel material at different electrolyte mediums with alternating levels of Chloride ion, dissolved CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> gases, pH and temperature, were investigated with the help of electrochemical measurement techniques such as Tafel Extrapolation, Linear Polarization Resistance and Cyclic Polarization. According to the results, corrosion activity of the corrosive gases are listed as O<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>S, chloride ions increases the formation of pitting corrosion, temperature increase contributes to the corrosion rate, were determined. Also, acceleration of corrosion in the range of pH 0-5 and 10-14 and minimum level of corrosion in the neutral zone due to passivation were detected.

**Key Words:** Ç1040, corrosion, Tafel Extrapolation, LPR (Linear Polarization Resistance), CP (Cyclic Polarizasyon)

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Tipik korozyon hücresi	2
Şekil 1.1.	Korozyon türleri ve genel görünümleri	3
Şekil 1.2.	Tipik petrol ve gaz üretim akış diyagramı	5
Şekil 3.1.	Elektriksel ara yüzeyin şematik gösterimi	16
Şekil 3.2.	Demir + Su sistemi için Pourbaix diyagramı	19
Şekil 3.3.	% 0.2 Klor içeren ortamda Demir + Su sistemi için Pourbaix diyagramı	21
Şekil 3.4.	Metal-çözültü sistemleri için $E_{CORR}$ değerinin ölçülmesi	22
Şekil 3.5.	Oksijen içermeyen asit çözültüsü içerisinde demirin aşınmasının kimyası	24
Şekil 3.6.	Potansiyele karşı akım eğrisinde korozyon düzeni	25
Şekil 3.7.	Tipik elektrokimyasal korozyon test hücresi	27
Şekil 3.8.	Potansiyostat operasyonu	28
Şekil 3.9.	Tipik potansiyelin zamanla değişim grafiği	29
Şekil 3.10.	Farazi bir potansiyele karşı akım grafiği	29
Şekil 3.11.	Tipik bir katodik Tafel çizimi	31
Şekil 3.12.	Birleşik anodik ve katodik Tafel çizimi	31
Şekil 3.13.	Tipik bir Polarizasyon Direnci çizimi	33
Şekil 3.14.	Tipik bir Döngülü Polarizasyon çizimi	35
Şekil 3.15.	Demir üzerinde $H_2S$ korozyonunun önerilen mekanizması	40
Şekil 3.16.	Soy metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği	43
Şekil 3.17.	Amfoterik oksitli metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği	43
Şekil 3.18.	Asitte çözünen metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği	44
Şekil 3.19.	Demirin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği	44
Şekil 3.20.	Korozyonda klorür etkisi	45
Şekil 3.21.	Potansiyostat, hot plate, ve korozyon hücresi (ölçüm esnasında)	48
Şekil 3.22.	Korozyon hücresi bileşenleri	50
Şekil 3.23.	Korozyon hücresi bileşenleri yerleştirilmiş hali ile	51

<b>Şekil 4.1.</b>	1.000 ppm NaCl, pH 7.0, 50 °C, LPR ölçümüne ait sonuçlardan biri	54
<b>Şekil 4.2.</b>	1.000 ppm NaCl, pH 7.0, 30 °C, 400 ppm CO <sub>2</sub> Tafel ölçümüne ait sonuçlardan biri	55
<b>Şekil 4.3.</b>	10.000 ppm NaCl, pH 7.0, 30 °C, Döngülü Polarizasyon ölçümüne ait sonuçlardan biri	55
<b>Şekil 4.4.</b>	1.000 ppm NaCl, pH 7.0, Azota doygun çözeltide farklı sıcaklıklara ait korozyon hızları grafiği	56
<b>Şekil 4.5.</b>	1.000 ppm NaCl, 30 °C, Azota doygun çözeltide farklı pH'lara ait korozyon hızları grafiği	57
<b>Şekil 4.6.</b>	pH 7.0, 30 °C, Azota doygun çözeltide, farklı tuzluluk değerlerine ait korozyon hızları grafiği	58
<b>Şekil 4.7.</b>	30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş farklı CO <sub>2</sub> oranlarına ait korozyon hızları grafiği	59
<b>Şekil 4.8.</b>	30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş 1 ppm O <sub>2</sub> oranına ait korozyon	59
<b>Şekil 4.9.</b>	30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş farklı O <sub>2</sub> oranlarına ait korozyon hızları grafiği	60
<b>Şekil 4.10.</b>	30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş farklı H <sub>2</sub> S oranlarına ait korozyon hızları grafiği	60



## KISALTMA VE SİMGELER

A	:Alan (cm <sup>2</sup> )
ASTM	:American Society of Testing Materials
$\beta$	:Tafel sabiti
$\beta_A$	:Anodik Tafel sabiti
$\beta_C$	:Katodik Tafel sabiti
CP	:Döngülü Polarizasyon
$E^\circ$	:Standart Elektrot Potansiyeli
$E_{APP}$	:Uygulama potansiyeli
ECHEM	:Elektrokimyasal
$E_{CORR}$	:Korozyon potansiyeli
EIS	:Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
$E_{REF}$	:Referans sisteminin potansiyeli
$E_{PIT}$	:Çukurcuk (pitting) potansiyeli
$E_{PRO}$	:Koruma potansiyeli
E.W.	:Eşdeğer Ağırlık (g/eq)
F	:Faraday sabiti (23060 cal/volt)
GSMH	:Gayri Safi Milli Hasıla
$i_{CORR}$	:Korozyon akımı
$i_{RED}$	:İndirgenme akımı
$i_{TOPLAM}$	:Toplam akım
$i_{OX}$	:Yükseltgenme akımı
LPR	:Doğrusal Polarizasyon Direnci

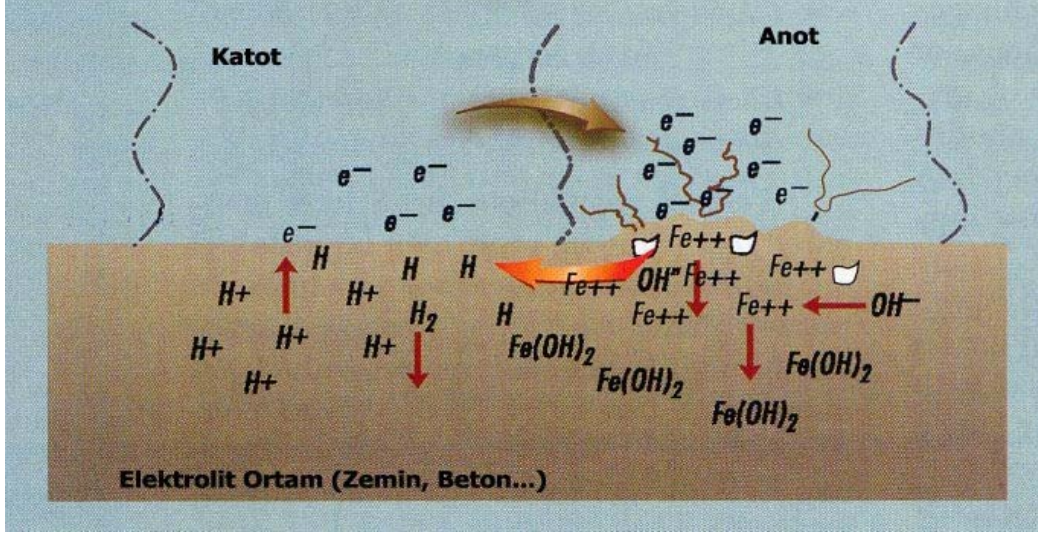
mpy	:yılda miliinç (miliinch per year)
n	:Transfer edilen elektron sayısı
NACE	:National Association of Corrosion Engineers
[ox]	:Yükseltgenen iyonun molar derişimi
R	:Gaz sabiti (1.987 cal/K mol)
[red]	:İndirgenen iyonun molar derişimi
R <sub>p</sub>	:Polarizasyon direnci
SCE	:Doymun Kalomel Elektrot
SRB	:Kükürt İndirgeyen Bakteri
T	:Mutlak sıcaklık (Kelvin)

## 1. GİRİŞ

Korozyon metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Korozyon, metallerin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak aşınmaları ve termodinamik bakımdan kararlı olan doğada buldukları bileşiklere dönüşme eğilimleridir. Metaller doğada genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunur. Bu bileşikler, metallerin en stabil halidir. Metaller bu bileşikler halinde iken serbest enerjileri en düşük durumdadır. Mineraller metalürjik fırınlarda enerji harcanarak metal haline dönüştürülür. Ancak metaller üretilirken almış oldukları bu enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada buldukları hale dönmek eğilimindedir. Örneğin, demir doğada genellikle hematit ve manyetit gibi oksit mineralleri halinde bulunur. Bu minerallerden yüksek fırınlarda enerji harcanarak üretilen demir metali, zamanla korozyona uğrayarak doğada bulunan demir oksit minerallerine benzer bileşimdeki pası oluşturur. Bin bir güçlkle ve çeşitli işlemlerle üretilen metallerin bu şekilde geri dönüşleri ekonomik açıdan olduğu kadar insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. ( Erbil 1984).

Korozyondan kaynaklı ekonomik kayıp, gelişmiş ülkelerin Gayri Safi Milli Hasıla (GSMH)'sının % 3,5 - 5'ine karşılık gelmektedir. Ülkemizde ise bu kaybın GSMH'nin % 4,5'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Bu ise 2013 yılı için yaklaşık yılda 5,5 milyar \$'a karşılık gelmektedir. Ülkemizin 1986 yılı verilerine göre, demir-çelik üretiminin 1/3' ü korozyon kaybına gitmektedir. (Yalçın 1998).

Yüksek sıcaklıkta yürüyen oksitlenme reaksiyonları dışındaki bütün korozyon olayları elektrokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilir. Rutubetli hava içinde bulunan su buharı da, metal yüzeyinde yoğunlaşarak korozyon için uygun bir elektrolitik ortam oluşturur. Bu nedenle atmosfer içinde gerçekleşen korozyon olayları da elektrokimyasal reaksiyonlar ile yürür.

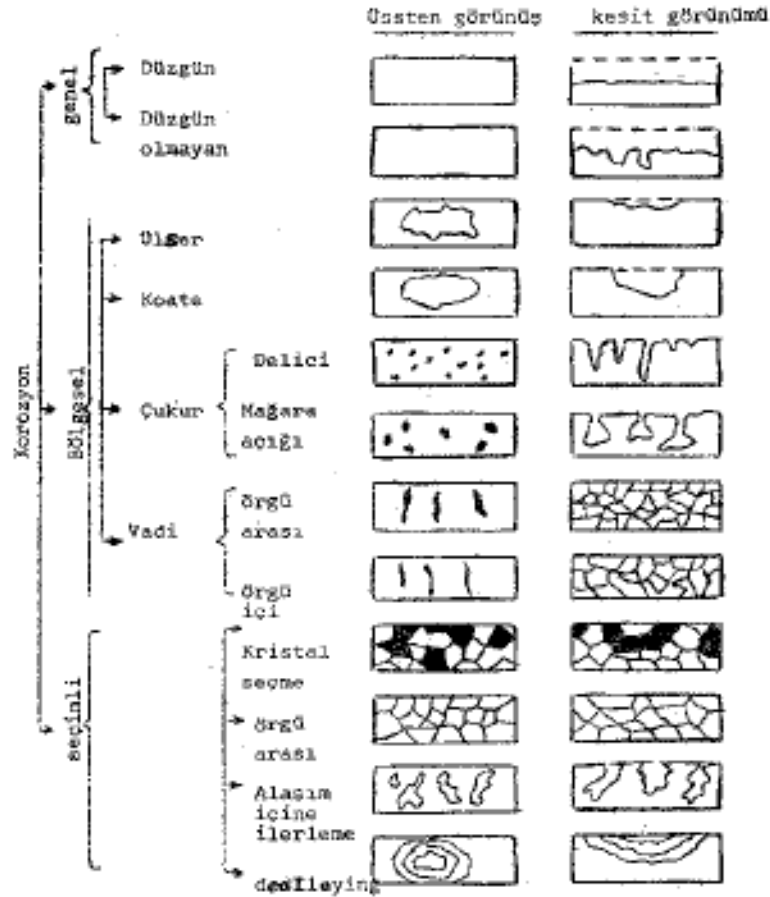


Şekil 1.1: Tipik korozyon hücresi

Korozyon, aslında doğanın geri dönüşüm metodu, ya da bir metalin en düşük enerji seviyesine tekrar dönmesi gibi gözükse de, aslında arabalarımızı, binalarımızı, köprülerimizi, makinalarımızı ve fabrikalarımızı sinsiye yok eden bir düşman gibidir. Bin bir güçlkle ve çeşitli işlemlerle üretilen metallerin bu şekilde geri dönüşleri, ekonomik açıdan olduğu kadar, insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. Korozyon sonucu dayanımını yitirmiş yapıtların, beklenmedik bir zamanda çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon ürünlerinin besin maddelerinin içine sızması da oldukça tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Korozyonla ömrü kısalmış metalik yapıtların değiştirilmesi ve metallerin korozyon ürünleri halinde doğaya terk edilmesi sonucu boşa giden harcamalar üretim giderlerini de arttırmaktadır. Bu tür giderler gelişmiş sanayi ülkelerince belirlenmiş ve çok büyük rakamlara ulaştığı görülmüştür. Her yönüyle büyük sorun yaratan korozyonu önleme çalışmaları, özellikle gelişmiş sanayi ülkelerinde, son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Ülkemizde de gittikçe önem kazanmaktadır (Erbil, 1984).

Korozyon; genel korozyon, bölgesel korozyon ve seçimli korozyon olmak üzere üçe ayrılır (Şekil 3.2). Genel korozyonda metalin tüm yüzeyi yaklaşık aynı hızda ve aynı oranda aşınır. Genel korozyon, düzgün korozyon ve düzgün olmayan korozyon

olmak üzere iki türdür. Düzgün korozyonda metal kesitinde herhangi bir pürüzlülük gözlenmezken, düzgün olmayan genel korozyonda metal kesitinde pürüzlülük gözlenir.



Şekil 1.2: Korozyon türleri ve genel görünüşleri

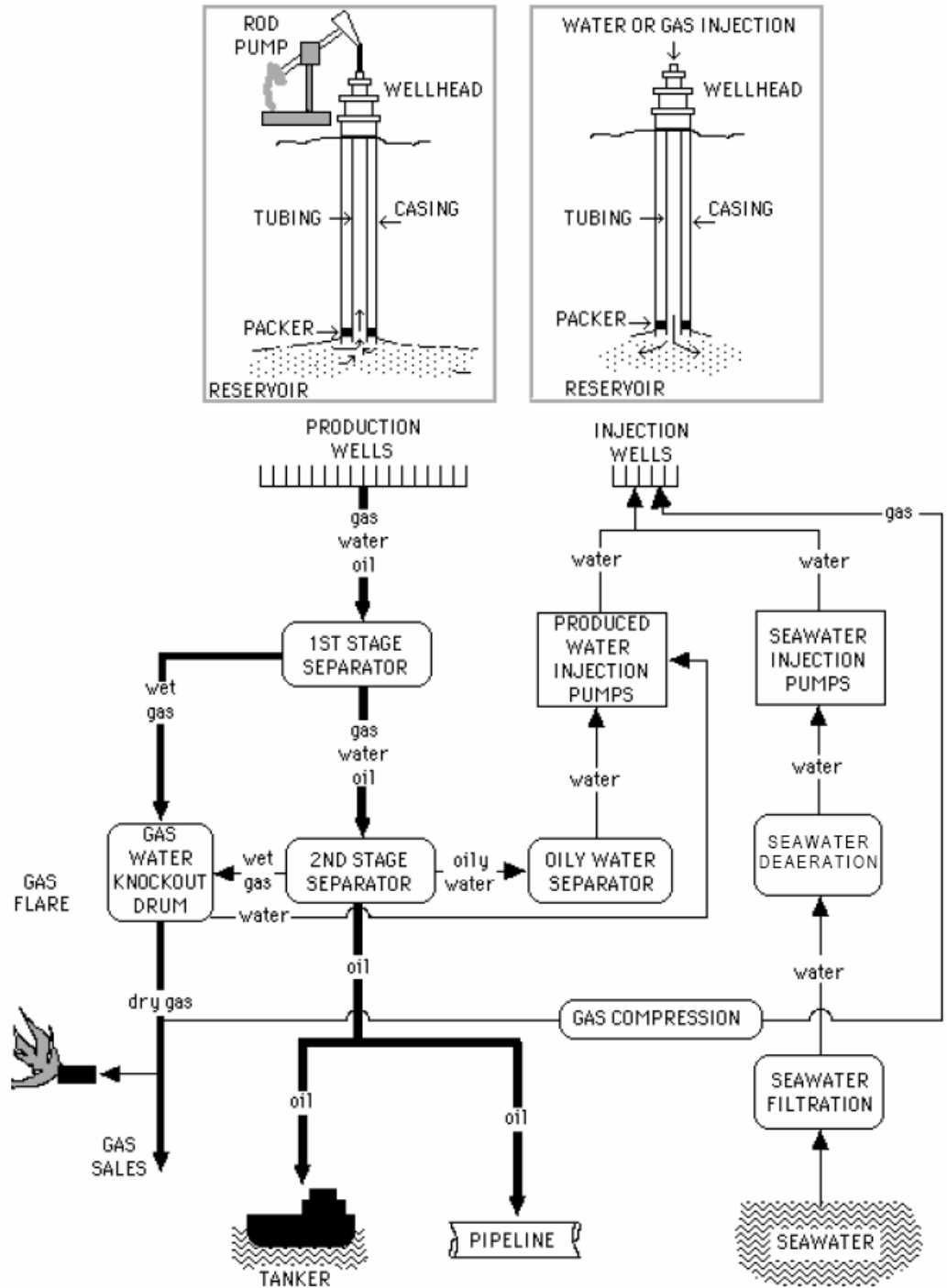
Bölgesel (lokal) korozyonda, yüzeyin her tarafı aşınmaz, korozyon belirli bölgelerde olur. Aşınmanın olduğu bölgeye bağlı olarak ülser, koate, çukur, vadi korozyonu olmak üzere dörde ayrılır. Korozyona uğrayan alan geniş, az sayıda ama derin değilse ülser, derinse krater adını alır. Yüzeyde çok sayıda küçük delikçikler oluşmuşsa buna çukur (pitting) korozyonu denir. Çukur korozyonunda, çukurlar metali delegecek şekilde doğrudan derinliğe ilerliyorsa “delici çukur korozyonu”, metal içine girdikten sonra yayılıyorsa “mağara açıcı çukur korozyonu” olarak adlandırılır.

Metal yüzeyinde belirli çizgiler halinde görülen bölgesel korozyona vadi korozyonu denir. Korozyonun örgü sınırları boyunca gerçekleştiği örgü arası korozyon ve örgü içinde gelişen güzel gerçekleştiği örgü içi korozyon olmak üzere iki çeşit vadi korozyonu vardır.

Seçimli korozyonda alarım içindeki bazı katkı elementlerinin seçimli olarak aşınması söz konusudur. Kristal seçme, örgü arası, alarım içine ilerleme ve dealloying seçimli korozyonu olmak üzere dört çeşittir (Şekil 3.1). Alarımın kristal örgüsü içinde bazı katkı elementleri seçimli olarak aşınabilir (kristal seçme), kristal örgülerinin araları aşınabilir (örgü arası), belirli bir örgü izlemeksizin alarımın belirli bölgeleri içe doğru çözünebilir (alarım içine ilerleme) ya da alarımı oluşturan elementlerden biri, belirli bir kurala uymaksızın çözünenek alarımı terk edebilir (dealloying) (Erbil 1984).

Petrol üretimi, kuyunun kazılması, casing ve tubing dizilerinin inilmesi, yer altı ve yer üstü pompalarının yerleştirilmesi, kuyunun tamamlanması, kuyunun üretime alınması, yer üstü transfer hatlarının çekilmesi, stok, üretim, test tanklarının, seperatörlerin, ısıtıcıların, desalterların kurulması, atık su hatlarının ve enjeksiyon kuyularının hazırlanması gibi karışık bir çok aşamayı içerir (Şekil 1.1). Bu aşamaların her birinin ana elemanı olan metal aksamlar, korozyona karşı dayanıklı tutularak, üretimin, kuyu dibinden başlayarak üretilen petrolün istenilen özelliklere getirilerek satılması aşamasına kadar aksamaması hedeflenir ve madden zaruridir. (Kermani 2012)

Petrol yüzeye çoğunlukla saf halde çıkmaz, mutlaka beraberinde yan ürünleri de barındırır. Bu yan ürünler; formasyon suyu, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, çeşitli tuzlar (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>...), organik asitler, petrol gazları, kondensatlar, kum ve korozyon ürünleridir. Normalde O<sub>2</sub> formasyon suyunda jeolojik olarak bulunmaması gerekirken, sondaj çamuru, havayla temas etmiş atık suyun aynı rezervuara enjeksiyonu, sistem kaçakları gibi faktörlerden dolayı düşük düzeyde de olsa karşımıza çıkabilmektedir. Petrol sahalarındaki doğrudan ve dolaylı korozyonun kaynağında, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, tuzlar, bakteriyel faaliyetler, kuvvetli asitler, galvanik ve mekanik etkiler rol alır.



Şekil 1.3. Tipik petrol ve gaz üretim akış diyagramı

Bu korozyon kaynakları ile mücadelede, doğru malzeme seçimi, kaplamalar, katodik koruma, İnhibitör, Scavenger ve Biocide kimyasal uygulamaları, metalik

olmayan malzeme kullanımı gibi yöntemlerden en uygun olanları seçilir ve uygulanır. (Koteeswaran 2010)

Korozyonun kontrol altında tutulamadığı durumlarda, üretimdeki aksamadan kaynaklı zarara ilaveten, korozyona uğrayan malzemenin tamiri veya yenisiyle değiştirilmesi, işgücü kaybı gibi maliyetler eklenmektedir. Öngörülemediği veya erkenden kontrol altına alınamamış bazı kronik korozyon vakaları, iş kazaları, kuyunun kaybı veya terkedilmesi, çevre felaketleri gibi telafisi mümkün olmayan durumlarla sonuçlanabilir. Bu açıdan, petrol üretim sektöründe “Korozyon kontrolü ve yönetimi” çok önemli bir yer tutmakta ve tüm petrol üretim şirketleri, bünyelerinde bu alanda ihtisas sahibi profesyonelleri istihdam ederek korozyonla mücadele etmektedir.

Korozyon, aslında doğanın geri dönüşüm metodu, ya da bir metalin en düşük enerji seviyesine tekrar dönmesi gibi gözükse de, aslında arabalarımızı, binalarımızı, köprülerimizi, makinalarımızı ve fabrikalarımızı sinsice yok eden bir düşman gibidir. Korozyon, iyi bilinen elektrokimya ve termodinamik yasalarına uysa da, metalin bulunduğu ortamdaki davranışını etkileyen birçok değişken, korozyon hızını arttırabilirken, benzer bazı durumlarda ise korozyona karşı koruma sağlayabilir. Bu yüzden, malzeme ve bulunduğu ortamı tek parça olarak düşünmek doğru bir yaklaşım olmaz. Mesela, paslanmaz çelik, sülfürik asite karşı dayanıklı mıdır? diye sormak manasızdır. Oysa soru, paslanmaz çeliğin hangi alaşımı, hangi mikro yapıdaki hali, hangi dizayn detaylarındaki hali sülfürik asite karşı dayanımlıdır şeklinde olmalıdır. Asitin sıcaklığı, derişimi, pH ve safsızlık seviyesi, iz elementlerin türü, havalandırma derecesi, akış hızı ve benzeri parametrelerde bilinmelidir.(Şengil 1992).

Korozyon kontrolü ve yönetimi, öncelikle korozyonun önlenmesini hedefler. Bunun mümkün olmadığı durumlarda ise korozyon hızını minimum seviyeye çekebilmek için gerekli tedbirleri alır. Tüm bunların yapılabilmesi için, öncelikle muhtemel korozyon kaynaklarının ve türünün belirlenmesi gerekmektedir. Daha sonra kaplama, boyama, metalik olmayan malzeme kullanma (cam, plastik, fiberglas, PVC gibi), uygun metalürji, katodik koruma, inhibitör uygulaması gibi yöntemlerden en uygunu/uygunları seçilerek tatbik edilir. Seçilen bu yöntemlerin uygunluklarının ve performanslarının ara kontrollerle takibinin yapılması da bir o kadar önemlidir.



Petrol üretim sektörü, zamanın paraya en hızlı dönüştüğü sektör olduğundan dolayı, korozyonla mücadelede, doğru malzeme ve yöntem seçiminin olabildiğince erken kararlaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple, muhtemel korozyon türünün ve hızının, erkenden tespit edilebilmesi büyük önem taşımaktadır. Tam zamanlı olarak yapılan, daldırma veya kütle kaybı yöntemi gibi “dene-gör-ölç” deneyleri erken karar verme adına yetersiz kalabilmektedir.

Korozyon, aslında elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını içeren bir süreç olduğundan, korozyona uğrayan sistemleri çalışırken, elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması gayet mantıklı bir yaklaşımdır. (Landort 2007).

Korozyonun türünün ve hızının tespiti konusunda en hızlı yanıt veren yöntemler elektrokimyasal ölçüm metotlarıdır. Elektrokimya, bir sistemin elektriksel uyarıma verdiği kimyasal tepkinin çalışılmasıdır. Elektrokimyayı kullanan bilim adamları, elektriksel uyarım sırasında malzemedeki gerçekleşen elektron kaybedilmesini (yükseltgenme) ve kazanılmasını (indirgenme) çalışırlar. Bu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları, redoks reaksiyonları olarak bilinir ve çözeltideki bir bileşenin derişimi, kinetiği, tepkime mekanizması, kimyasal durumu ve diğer davranışları hakkında bilgiler sağlar. Benzer bilgiler elektrot yüzeyinin değerlendirilmesi ile de elde edilebilir. Elektrokimyasal teknikler birçok şeyin araştırılmasında kullanılabilir. Bunlar arasında, biyolojik durumlardaki nörotransmitter davranışlar, kaplama banyolarındaki daha açık derişimler, polimerleştirmelerdeki başlatıcı davranışlar ve doğal sudaki kadmiyum iyonunun belirlenmesi sayılabilir.(Piron 1991).

Elektrokimya, kimyasal sistemleri çalışan araştırmacılara, spektroskopi ve diğer tekniklerden daha farklı bir perspektif sunar. Çünkü elektrokimyasal teknikler, spektroskopi gibi tekniklerle çalışanlardan daha farklı fenomenleri araştırır. Bu farklılık, diğer yaklaşımların yetersiz kaldığı araştırma problemlerinin çözümünde işe yaradığından, araştırmacıların elektrokimyayı öğrenip kullanmasını teşvik edici niteliktedir.

Bir elektrokimyasal deneyde, dört parametreden bir veya daha fazlası ölçülebilir: Potansiyel (E), akım (i), yük (Q) ve zaman (t). Sistemin verdiği dönüt tepkisi, uyarıcı sinyal olarak hangi parametrenin kullanıldığına bağlıdır. Değişik parametrelerin farklı

şekillerde grafiğe taşınmasıyla, araştırmacı birçok bilgi türetebilir.

Çoğu elektrokimyasal teknikte, üç çeşit elektrot mevcuttur: çalışma elektrotu, referans elektrotu ve karşı elektrot. Çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol ederek ortaya çıkan akımı ölçen potansiyostat cihazına bu üç elektrot bağlanır. Tipik bir elektrokimyasal deneyde, çalışma elektrotuna potansiyel uygulanır ve ortaya çıkan akım zamana karşı çizilir. Diğer bir deney türünde ise, potansiyel değişkendir ve ortaya çıkan akım, bu değişken potansiyele karşı çizilir.

Çalışma elektrotu türlerinin ve parametrelerin farklı kombinasyonları, ortaya uzun bir liste oluşturacak şekilde farklı teknikler çıkarır. Mesela, Voltametri, Polarografi, Döngülü Voltametri, Doğrusal Sweep teknikleri, Kronoamperometri, Kronopotansiyometri, pulsed teknikleri ve daha birçok teknik bu uzun listedekilerden bazılarıdır. Listenin bu kadar uzayıp gitmesi, çoğu araştırmacıyı elektrokimyasal teknikler konusunda tedirgin etmektedir. Oysa sadece dört parametre ölçüldüğünden ve bu ölçümlerin çoğu için yalnızca bir cihaz kullanıldığından, elektrokimyasal teknikler diğerlerine kıyasla gayet basittir. (Roberge 1999).

70'lerin sonu 80'lerin başında, korozyon uzmanları elektrokimyasal (EChem) enstrümanların değerli problem çözme araçları olabileceğini keşfetmeye başladı. Üreticilerin daha kompakt ve kullanımı kolay aletleri üretmeye başlamasıyla bu tür uygulamalar daha popüler olmaya başladı. EChem teknikleriyle korozyon ölçümünün avantajları üzerine yazılan kitapların, makalelerin ve yayınların sayısının her geçen gün artması ile EChem tekniğine dayalı enstrümantasyon, korozyon uzmanlarının cihaz repertuarının önemli bir parçası haline geldi. (Baboian 2008).

Literatürdeki hızlı genişlemeden dolayı, korozyon çalışmalarına yeni katılanlar, can sıkıcı ve zorlu korozyon problemlerinin çözümünde EChem enstrümanlarının yardımcı olabileceğini çabucak farkediyorlar. Malzeme seçimi için hızlı tarama, arıza analizi, korozyon önleyici (inhibitor) kimyasalların seçimi ve performans değerlendirmesi ve daha birçok özel uygulama teknikleri yaygın olarak bilinir ve uygulanır hale gelmektedir. National Association of Corrosion Engineers (NACE) ve American Society for Testing Materials (ASTM), bazı EChem korozyon metotlarını rutin prosedür olarak kabul etmesi de, EChem tekniklerine büyük bir güvenilirlik ve

popülerlik kazandırdı. (Piron 1991).

Korozyon hızının, korozyon akımının ( $i_{CORR}$ ) ve potansiyelinin ( $E_{CORR}$ ) hesaplanmasında kullanılan en yaygın ECHEM tekniklerinden bazıları şunlardır; Doğrusal Polarizasyon Direnci (LPR), Tafel Ekstrapolasyon Eğrileri, Döngülü Polarizasyon, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).

Petrol sahalarında üretilen karakteristik atık suların, Ç1040 türü düşük karbonlu çelik malzeme üzerindeki korozyon etkilerini inceleme çalışmasında, korozif gazların ( $CO_2$ ,  $H_2S$  ve  $O_2$ ) farklı derişimlerinin, farklı  $H^+$  ve  $Cl^-$  iyon derişimlerinin, farklı sıcaklık değerlerinin etkilerini inceledim. Bu çalışma kapsamında, farklı koşullardaki korozyon hızlarının tespitinde ve yorumlanmasında, ECHEM tekniklerinden olan Tafel grafiklerinden ve Doğrusal ve Döngülü Polarizasyon eğrilerinden faydalandım.

### 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elektrokimyasal teknikleri kullanarak, farklı elektrolit ortamlarda farklı malzemelerin korozyon direncinin, türünün, hızının tespiti, korozyonu inhibite edecek malzeme kaplamalarının, kimyasalların performanslarının karşılaştırılması, diğer korozyon ölçüm teknikleriyle kıyaslama veya kombine etme çalışmaları literatürde oldukça büyük yer tutmaktadır. Malzeme türü Ç1040 (AISI 1040) olan çalışmaların yanında, farklı malzemeler için benzer korozif ortamları veya ölçüm tekniklerini kullanan çalışmalarda incelenmiştir.

Zimer ve Rios (2011) AISI 1040 çeliğinin farklı pH, klor iyonu ve H<sub>2</sub>S gazı oranlarında korozyon direncini elektrokimyasal tekniklere ilave olarak optik mikroskopla da incelediler. Farklı elektrolit kombinasyonlarına daldırılan AISI 1040 çeliğinin, binarize ve renklendirilmiş optik görüntülerini, korozyon oluşum sürecinin takibinde, tafel ekstrapolasyon datalarıyla eşleştirerek, mackinawite (FeS<sub>(1-x)</sub>) ve pyrrhotite (FeS<sub>(1+x)</sub>) türü korozyon ürünü oluşumunu takip ettiler. Polarizasyon eğrileriyle elde edilen düşük H<sub>2</sub>S ortamının korozyonu hızlandıran etkisinin, H<sub>2</sub>S oranı ve NaCl oranı arttıkça korozyonu yavaşlatmaya dönmesini, optik görüntülerle tespit edilen, mackinawite türü korozyon ürününden pyrrhotite türü korozyon ürününe dönüşümle açıkladılar.

Zimer ve De – Carra (2013) AISI 1040 çeliğinin farklı karbonat ve klor iyonu içeren sulu ortamlardaki çukurcuk (pitting) türü korozyon oluşturma eğilimini elektrokimyasal tekniklere ek olarak optik mikroskopla elde ettikleri mikrograf görüntülerle takip ettiler. 350 mV potansiyel aşımı ile elde edilen Kronoamperometrik ölçüm dataları ile optik mikroskop görüntülerini eşleştirdiler. Karbonat oranının sabit tutulduğu durumda, ortamdaki Klor derişimin artmasının belli çukurcukların sayısında, çapında ve derinliğinde belli bir noktadan sonra etkili olmadığını, çukurcuk korozyonuna ait bu değerlerin değişmediğini tespit ettiler. Aktif ve pasif olmak üzere iki tür çukurcuk korozyonu tanımladılar. Bu farklılığı, bazı çukurcukların içinde klor saldırganlığına karşı koruyucu film tabakası şeklinde luşan FeCO<sub>3</sub> türü korozyon ürününe bağladılar.

Xin ve Li (2013) deniz suyundan içme suyu elde edilen tesislerde tercih edilen 316L türü paslanmaz çeliğin korozyon dayanımını, 72 °C’de ASTM D1141-98 standartına göre hazırlanmış yapay deniz suyunda test ettiler. Bir yıl boyunca daldırma testine tâbi tuttıkları malzemenin, belli zaman aralıklarında, katodik polarizasyon eğrilerini çizerek, SEM ve XRD taramaları yaparak, zamana bağlı korozyon davranışını takip ettiler. Başlangıçta korozyona karşı pasif olan malzemenin, 1150 saatlik daldırma süresinin sonunda çukurcuk türü korozyona uğradığını, metalin yüzeyinde zamanla, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> ve az miktarda da Mg(OH)<sub>2</sub> çökmesiyle oluşan tuz tabakasının korozyon ve çukurcuk oluşumunu yavaşlatıcı etkisinin olduğunu belirlediler. Sıcak derişik deniz suyunda, 316L türü paslanmaz çeliğin, çukurcuk korozyonu karşı, belli bir seviyeye kadar iyi direnci olduğunu gösterdiler.

Petrol sahalarındaki boru hatlarında iç korozyon çok sık karşılaşılan bir durumdur. Korozif ortam, formasyon suyundan, çözülmüş asidik gazlardan (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> gibi), uçucu organik asitlerden ve petrol hidrokarbonlarından kaynaklanır. En çok tercih edilen boru hattı yapı malzemesi olan karbon çelik, böyle korozif ortamlarda korozyona oldukça yatkındır. Zhang ve Cheng (2010) X65 türü çelik malzemenin, CO<sub>2</sub>’ye doymuş petrol sahası atık suyunda, farklı sıcaklıklardaki korozyon ve lokal korozyon davranışını, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri, Galvanik akım ve lokal EIS gibi çeşitli elektrokimyasal ölçüm tekniklerini kullanarak incelediler. Korozyon sonunda, silindirik çelik elektrot üzerinde oluşan birikinti tabakasının morfolojisini ve bileşimini, sırasıyla SEM ve EDXA kullanarak tanımladılar. Çalışmanın sonunda, 60 °C’den sonra oluşmaya başlayan FeCO<sub>3</sub> türü birikinti ile kaplı metal kısımla, çıplak metal kısım arasındaki potansiyel farkından dolayı galvanik korozyon oluştuğunu tespit ettiler. Birikinti ile kaplı alanın çıplak alana oranı arttıkça galvanik etkinin arttığını ve lokal korozyonun hızlandığını gösterdiler.

Eliyan ve Alfantazi (2013) API-X100 türü çelik malzemenin CO<sub>2</sub>’ye doymuş bikarbonat çözeltisindeki korozyonuna, sıcaklığın etkisini, klor iyonunun etkisini de dâhil ederek araştırdılar. Döngülü potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerini, korozyon hızı ölçümü ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile destekleyerek, malzemeye ait pasifleşme bilgilerini farklı sıcaklık değerleri (20, 50 ve 90 °C) için ve

klorlu ve klorsuz ortamlar için elde ettiler. Korozyon akım yoğunluğunu, korozyon potansiyelini, pasifleşme potansiyelini ve transpasifleşme potansiyelini bikarbonat, klor ve sıcaklık parametrelerini değiştirerek ölçtüler. Korozyon hızının bikarbonat oranına bağlı olarak hissedilir bir değişimi olduğunu, ayrıca sıcaklık artışına bağlı olarak da arttığını buldular.

Koteeswaran (2010), St 52-3 türü karbon çeliğin, % 0,5 NaCl çözeltisinde, oda sıcaklığında (22 °C), farklı pH ( 3.0, 7.0 ve 10.0) aralıklarında, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S varlığında gösterdiği korozyon davranışını ve hızını LPR ve potansiyodinamik taramaları kullanarak araştırdı. pH değeri düştükçe ve/veya H<sub>2</sub>S oranı arttıkça korozyonun hızlandığını buldu. Korozyon hızının, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S sistemlerinde yalnızca H<sub>2</sub>S içeren sisteme nazaran daha yüksek olduğu sonucuna vardı. Metaller arasında galvanik eşleşme yapıldığında ise, düşük pH ve daha yüksek H<sub>2</sub>S'e maruz kalan metalin korunduğunu, buna karşın nötr ortamdaki metalin ise korozyona uğradığını tespit etti.

Petrol ve gaz üretiminde, boru hattı sistemlerine O<sub>2</sub> girişi gerçekleşebilir. İz miktardaki çözülmüş O<sub>2</sub> miktarı bile, CO<sub>2</sub> korozyonunu belirgin miktarda artırır. Shufan (2009), bu etkiyi belgelendirmek adına, yumuşak çeliğin CO<sub>2</sub>'den kaynaklı korozyonuna O<sub>2</sub> girişiminin katkısını, CO<sub>2</sub>'ye doymuş sulu ortamlarda, O<sub>2</sub> derişimini 10 ppb ile 3 ppm aralığında değiştirerek inceledi. Ölçümleri, X – 65 türü yumuşak çelik üzerinde, 10.000 ppm NaCl tuzluluğunda, pH'ı 5,0'e ayarlayarak farklı çevrim hızlarında 5 günlük periyotlarda takip etti. Doğrusal Polarizasyon Direnci (LPR), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Sonsuz Odak Mikroskopu (IFM) gibi tekniklerden yararlanarak yaptığı ölçümler neticesinde, CO<sub>2</sub>'ye maruz kalan ve CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye birlikte maruz kalan yumuşak çelik bölgeleri arasında galvanik korozyon olduğunu ve başlangıçta hızlı olan bu korozyonun zamanla yavaşladığını belirledi.

Madram ve Pourfarzad (2012), elektrodepozit Ni – P ve Ni – P – C kompozit kaplamaların korozyona karşı koruma performanslarını ve kaplama üzerine yapılan ısıtma işlemin etkilerini çalıştılar. İncelenen kaplamaların performansını, potansiyodinamik polarizasyon Tafel eğrileri ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi tekniklerinden elde ettikleri elektrokimyasal veriler ışığında incelediler. 1 M NaOH çözeltisinde, 298 K sıcaklığında 2 haftalık daldırma işleminin ardından yapılan ölçümler sonucunda, L-

lysine kaynağından gelerek Ni – P matrisine katılan C nanoparçacıklarının, korozyon direncini arttırdığını buldular. Ayrıca, Ni – P – C kompozit kaplamaların, 673 K sıcaklıkta ısı işlem gördükten sonra, alkali çözeltilerde, normal depozit kaplamalara göre korozyon dirençlerinin daha yüksek olduğunu gösterdiler.

Yüce ve Mert (2014), 2-amino-4-methyl-thiazole (2A4MT)'ün korozyon inhibitör olarak performansını 0,5 M HCl ortamında yumuşak çelik için elektrokimyayı ve kuantum kimyasını kullanarak test ettiler. Çeşitli 2A4MT derişimleri (0.5, 1.0, 5.0 ve 10.0 mM) ve sıcaklıklar (25 – 55 °C) için Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümler yaptılar. 5 gün 2A4MT'li ve 2A4MT'siz 0,5 M HCl ortamında bekletilen yumuşak çelik malzemelerin yüzey analizleri SEM ile kontrol edildi. Tüm bu çalışmaların sonunda, 2A4MT'in yüzeye adsorblanmasının, Langmiur adsorbsiyon isotermine uyduğunu, bu yüzeye tutunmanın oluşturduğu film tabasının, yumuşak çelikte korozyona karşı direnç oluşturduğunu gösterdiler. İnhibisyon etkisinin, 2A4MT derişimi arttıkça arttığını, sıcaklık arttıkça ise azaldığını tespit ettiler. Teorik hesaplamalarla, deneysel (inhibisyon etkinliği, yüzey yükü,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $E_a$ ) ve kuantum (dipol momenti,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ) parametreler arasında korelasyon olduğunu gösterdiler.

Al-Sabagh ve Abd-El-Bary (2011), oktadekilbenzen sülfonik asit (H), onun 3 ester türevi (H1, H2 ve H3) ve bu esterlerin n-bütül bromür tarafından quaternize edilmiş halleri (H1Q, H2Q ve H3Q) için, AISI 1018 karbon çelik malzemede korozyon inhibisyon etkinliği ölçümlerini yaptılar. Ağırlık kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerini kullanarak, inhibisyon performansının, inhibitör derişimi arttıkça arttığını ve etkinlik yönünden sıralamanın  $H3Q > H2Q > H1Q > H3 > H2 > H1 > H$  şeklinde olduğunu belirlediler. Ayrıca, korozyon inhibisyon mekanizmasını belirlemek için, korozyon aktivasyon enerjisinin yanında, aktivasyon entalpisi ( $\Delta H$ ) ve entropisi ( $\Delta S$ ), adsorpsiyon denge sabiti ( $K_{ads}$ ), adsorpsiyon standart serbest enerjisi ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) gibi termodinamik parametreleri de hesapladılar.

Yalçinkaya (2008) doktora tezinde, poli(pirol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezini, klorürlü ve sülfatlı çözeltilerde demirli malzemeler yüzeyinde korozyon davranışlarını, termal kararlılığını ve fizikokimyasal özelliklerini araştırdı. Kopolimer kaplamaları, SEM görüntülerini, UV-Vis, FT-IR Spektroskopik teknikleri ve dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak karakterize etti. Ayrıca kopolimer filminin termal

kararlılığı DSC ile belirledi. Kopolimer kaplamaların korozyon davranışlarını, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla araştırdı.

Konuş (2005) yaptığı çalışmasında, saf alüminyum, saf bakır ve dört adet alüminyum- bakır-silisyum alaşımının 1 N NaCl ortamında ki korozyonuna  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  ve  $\text{CeCl}_3$ 'ün etkisini araştırdı. Saf alüminyum, saf bakır, alüminyum-bakır-silisyum alaşımlarının korozyon karakteristiklerini, akım potansiyel eğrilerinden, korozyon hızlarını ise Tafel ekstrapolasyon ve Lineer Polarizasyon yöntemleriyle belirledi. Konuş, genel olarak katyonların, alüminyum-bakır alaşımlarının korozyonunu yavaşlattığını, derişimin artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığını gözlemledi. Belli bir derişimin üzerinde Co ve Ni'in, katodik bölgede indirgendiğini tespit etti ve indirgenme potansiyellerini hesapladı. Bu potansiyellerin literatürle uyumlu olduğunu belirtirken, en iyi inhibisyon etkinin ise Ce tarafından sağlandığını tespit etti. Ölçüm sonuçlarına göre, Tafel Ekstrapolasyon metodu ile Katodik Tafel Ekstrapolasyon metodu birbiriyle uyumlu iken, Stern-Geary metodunun farklı değerler verdiği gözlemledi.



### 3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada düşük karbonlu bir çelik türü olan Ç1040 malzemenin korozyon davranışı, elektrolit ortamın, klor iyonu oranı, çözülmüş CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve O<sub>2</sub> gaz oranı, pH ve sıcaklığı değiştirilerek elektrokimyasal teknikler yardımıyla incelendi.

Deneyler, klor iyonunun korozyon etkisinin tespiti için, 30 °C’de, 0, 1.000, 10.000 ve 100.000 ppm klor çözeltisi olarak hazırlanmış elektrolit ortamlarda yapılmıştır. Korozif gazların metale etkisinin tespiti için ise 30 °C’de, çözülmüş 100, 200, 300 ve 400 ppm CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S, 1, 2, 3, 4 ve 5 ppm O<sub>2</sub> gazı doyumluğunda hazırlanan 1000 ppm klor çözeltileri kullanılmıştır. Bir başka deney dizisinde de ortamdaki çözülmüş H<sup>+</sup> iyonunun metale etkisi 1.000 ppm klor çözeltisinin pH’sı, Sülfürik asit ve Sodyum Hidroksit yardımıyla 1-14 aralığında hazırlanarak yine 30°C’de incelenmiştir. Sıcaklık değişiminin korozyon davranışına etkisi ise, 1.000 ppm klor çözeltisinin 30, 40, 50, 60 ve 70 °C’de metalle etkileşimi incelenerek belirlenmiştir.

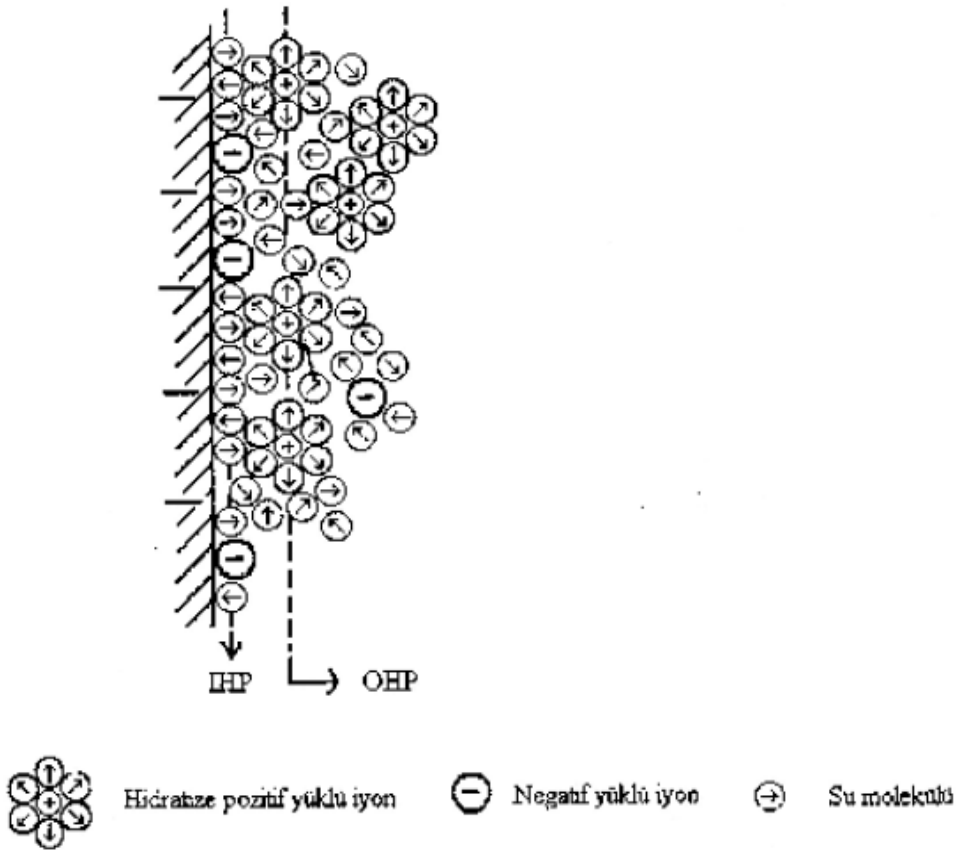
Bölüm sonunda ise gerçekleştirilen tüm deney basamakları sırasıyla anlatılmıştır.

#### 3.1. Sulu Ortamlardaki Korozyonun Termodinamiği

Metallerin sulu ortamlardaki korozyonu, doğası gereği neredeyse tamamen elektrokimyasal bir olaydır. Bu durum, metal yüzeyinde, iki veya daha fazla elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesiyle oluşur. Sonuçta ise, metalin ya da alaşımın bazı elementleri metalik durumdan metalik olmayan bir duruma dönüşür. Korozyon ürünü, çözülmüş türler veya katı korozyon ürünleri olabilir. Her iki durumda da, metal daha düşük enerjili hale döndüğünden, sistemin enerjisi azalacaktır. Çeliğin paslanması, metalin (demir), metal olmayan korozyon ürününe (pas) dönüşmesinde, en bilindik örnektir. Sistemin enerjisindeki değişiklik korozyon prosesinin itici gücüdür ve bu da termodinamiğin konusudur. Termodinamik, korozyona eğilimi ve ara proseslerin gerçekleşebilirliğini inceleyip, hesaplarken, değişikliğin, haddizatında gerçekleşip gerçekleşmediği veya hangi hızda olduğu konusunda bilgi vermez. Termodinamik,

hangi koşullarda metalin kararlı olduğunun ve korozyonun gerçekleşmeyeceğinin bilgisini verir.

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrot olarak adlandırılan metalin yzeyinde dzyđn (uniform) ya da dzyđn olmayan (nonuniform) Şekilde gerçekleşir. İyonik olarak iletken sıvılar, elektrolit olarak adlandırılır. Tepkime sonucunda, elektrot/elektrolit ara yzeyi, metaldeki elektronlar ve ozeltideki iyonlar arasında yzklerin ayrılması, iyonların su molekzlleri ile etkileşmesi, iyonların metal elektrota adsorbe olması ve tuzlerin difzzyona uğraması gibi faktzrlerin çok önemli roller oynadığı, çok özel bir yapı kazanır. Elektriksel ara yzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bzlgeyi oluşturan iyonlar, yznenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır. (Şekil 3.1.)



Şekil 3.1: Elektriksel ara yzeyin Şematik gzsterimi

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademe gerçeleşir:

- a) **Difüzlenme:** Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzlenir.
- b) **Adsorpsiyon:** Yüzeye ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olurlar.
- c) **Reaksiyon Kademesi:** Yüzeyde adsorbe durumdaki maddeler elektrokimyasal tepkimeye uğrarlar.
- d) **Desorpsiyon:** Yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyinden ayrılırlar.
- e) **Geriye Difüzlenme:** Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzlenirler.

Son basamakta elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenirler. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve olay sürer.

Elektrot ve elektrolit arasındaki elektrikleşmiş ara yüzün önemli özelliklerinden biri, çift tabaka (double layer) boyunca potansiyel farkının belirmesi ve bunun elektrot potansiyelin tanımlanmasına fırsat tanınmasıdır. Elektrot potansiyeli, korozyonun hem termodinamiğinde hem de kinetiğinde en önemli parametrelerden biridir. Elektrot potansiyelleri korozyon hesaplamalarında kullanılır ve hem laboratuvarında hem de sahada ölçülebilir. Mevcut ölçümlerde, göreceli potansiyel değerleri skalasında sabit bir referans noktası sağlamak için, yaygın olarak, standart referans elektrotlar kullanılmaktadır.

Elektrot potansiyeli ölçümü, korozyonu önlemenin önemli yollarından birisidir ve metal ve alaşımların korozyon hızlarının belirlenmesini ve katodik ve anodik korumada potansiyelin kontrolünü sağlar. Referans elektrot kullanımında,

elektrokimyasal prensiplerin akıllıca uygulanması, birçok hata ve problemin savuşturulmasını sağlar. Bu problemler arasında, özel bir durum için en iyi referans elektrotun seçimi ve anlamlı sonuçlar elde etmek için en elverişli metodun belirlenmesi sayılabilir. Birçok referans elektrot olduğunu veya kullanıcı tarafından başkalarının da tasarlanabileceğinin bilinmesi önemlidir. Her elektrotun kendine has bir potansiyeli olduğundan, bir referans elektrot ile yapılan ölçümlerin başka bir referans elektrot türünün sonuçlarına çevrilebilmesi de mümkündür.

#### 3.1.1. Pourbaix Diyagramları

Elektrokimyasal korozyon biliminde en önemli adımlardan biri, hidrojen iyonları derişimi ve elektrot potansiyelinin fonksiyonu olarak termodinamik koşulları gösteren diyagramların geliştirilmesidir. Bu potansiyele karşı pH diyagramları metal/su sistemlerinin termodinamiğini grafiksel olarak açıklar ve bir bakışta, sistemde oluşabilecek çeşitli fazların termodinamik olarak kararlı olduğu bölgeleri gösterir.

İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu (E - pH) diyagramları “Pourbaix Diyagramları” olarak bilinir. Bütün metaller için özel Pourbaix diyagramları hazırlanmıştır. Bu diyagramlar olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanır. Bölgeler arasındaki sınır çizgileri Nernst Denklemi yardımı ile belirlenir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[ox]}{[red]}\right)$$

(3.1)

**E** = Elektrot potansiyeli, **E°** = Standart elektrot potansiyeli, **R** = Gaz sabiti (1.987 cal/K mol)  
**T** = Mutlak sıcaklık (Kelvin), **n** = transfer olan elektron sayısı, **F** = Faraday sabiti (23060 cal/volt)  
**[ox]** = Yükseltgenen iyonun molar derişimi **[red]** = İndirgenen iyonun molar derişimi

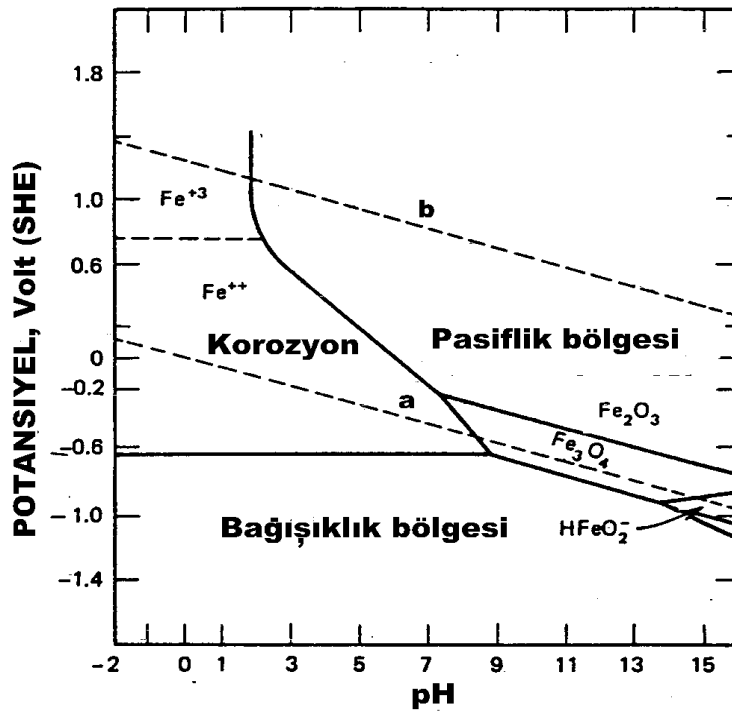
Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, bazı halde korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak kararlı halde olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğramayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon hızı çok yavaş olabilir veya

korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu ise, korozyon olayının gerçekleşmesi mümkün olamaz.

Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikleri:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'tür. Çözünen ürünleri ise  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HFeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^{2-}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{FeO}_2^{2-}$ ,  $\text{FeO}_2^+$  ve  $\text{FeO}_4^{2-}$ 'dir. Ancak  $\text{FeO}_4^{2-}$  kesin olarak kanıtlanmamıştır.

Yukarıda elektrokimyasal denge koşulu olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp,  $\sum \gamma_i \bar{\mu}_i$  bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin konsantrasyonuna bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil, 1984).

Demir + su sistemi için hazırlanmış olan Pourbaix diyagramı Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2: Demir + Su sistemi için Pourbaix diyagramı

Demirin Pourbaix diyagramında, sulu çözeltiler içinde demirin korozyon durumunu belirleyen üç bölge vardır.

#### 1- Korozyon Bölgesi:

Potansiyelin - 0,62 Volt'dan (SHE) daha pozitif ve pH'ın 9 dan küçük olduğu bölgede demir,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonları oluşturarak korozyona uğrar. Bölgenin alt kısımlarında demir-2, üst kısımlarında demir-3 iyonları stabildir. Diğer korozyon bölgesi, potansiyelin -0,80 Volt ile -1,20 Volt arasında ve pH'ın 13'den büyük olduğu dar bir aralıktır. Bu bölgede demir aşağıdaki reaksiyon denklemine göre ferrit iyonu halinde korozyona uğrar.



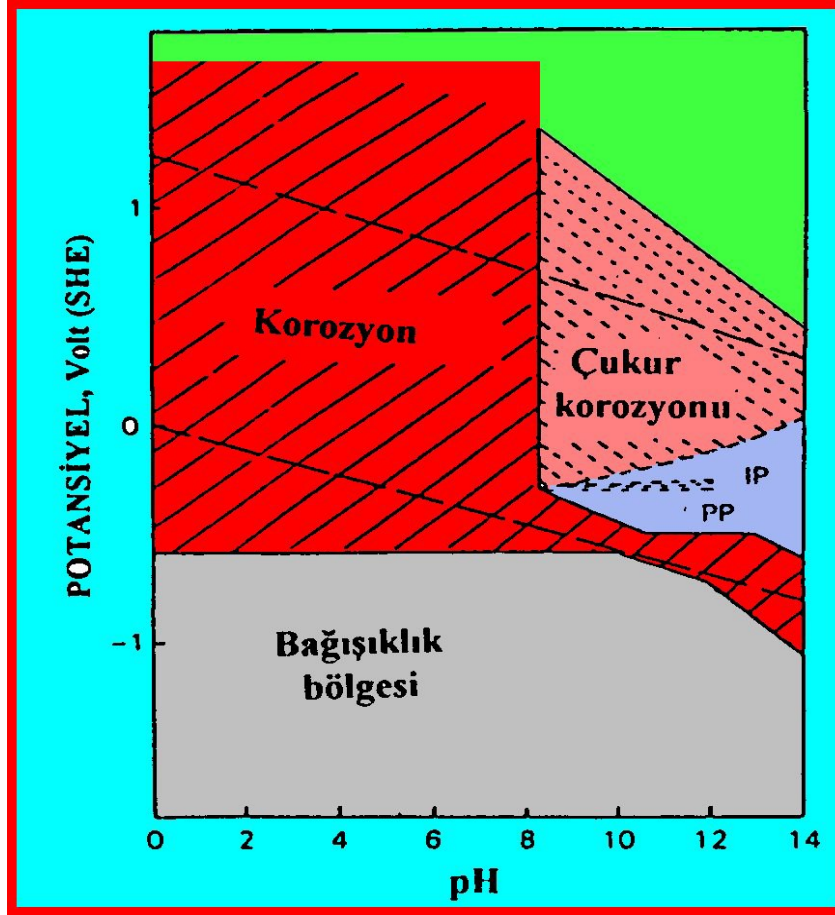
#### 2- Bağışıklık Bölgesi

Demir - 0,62 Volt'dan daha negatif potansiyelde iken termodinamik olarak stabil haldedir. Bu bölgede demir korozyona uğramaz. Potansiyel bu bölgede tutulabilirse demir katodik olarak korunmuş olur. Hidrojen elektroda göre -0,62 olan bu potansiyel değeri doygun bakır/bakır sülfat referans elektrodu ile -0,850 Volt'a karşı gelir. Bu değer demir ve çeliğin katodik korumasında kriter olarak kullanılır.

#### 3- Pasiflik Bölgesi

Bu bölgede de demir stabil değildir. Ancak korozyon sonucu  $Fe_3O_4$  veya  $Fe_2O_3$  oksitleri oluşur. Bunlar demirin "pasif" halde kalmasına neden olur. Oluşan oksit tabakasının bileşimi ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır.

Pourbaix diyagramları ortamdaki belirli kimyasal türlerin denge durumu dikkate alınarak hazırlandığından, sisteme yeni bir veya birkaç elementin katılması yeni kimyasal dengeler oluşturacağından, diyagramın biçimi değişecektir. Mesela, ortama klor iyonunun katılması Şekil 3.2'de gösterilen Demir – Su için oluşturulmuş Pourbaix diyagramını Şekil 3.3'deki haline dönüştürecek. Sistemin pasiflik alanı daralacak, çukurcuk türü korozyon bölgesi kendine yer bulacaktır.



Şekil 3.3: % 0.2 Klor içeren ortamda Demir + Su sistemi için Pourbaix diyagramı

Pourbaix diyagramları yardımı ile hangi reaksiyonların gerçekleşeceğini önceden belirleyebilmek mümkün olmakla beraber, ayrıca korozyon hızının belirlenmesi için reaksiyon kinetiği ile ilgili ek bilgilere de ihtiyaç duyulur. Örneğin çözünmeyen korozyon ürünlerinin stabil olduğu bölge, pasiflik bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgede, pratik olarak korozyonun etkili olarak yürüyüp yürümeyeceği hakkında kesin bir karar verilemez. Korozyon ürünlerinin yüzeye yapışması ve sağlamlığı pasifliğin oluşmasında rol oynar. Pasif bölge korozyonun olmadığı değil, korozyon hızının çok yavaş olduğu bölgedir. Buna karşılık metalin stabil olduğu “bağışıklık” bölgesinde korozyonun olmayacağı kesin olarak söylenebilir.

### 3.2. Sulu Ortamlardaki Korozyonun Kinetiği

70'lerin sonu 80'lerin başında, korozyon uzmanları elektrokimyasal (ECHEM) enstrümanların değerli problem çözme araçları olabileceğini keşfetmeye başladı.

Üreticilerin daha kompakt ve kullanımı kolay aletleri üretmeye başlamasıyla bu tür uygulamalar daha popüler olmaya başladı. ECHEM teknikleriyle korozyon ölçümünün avantajları üzerine yazılan kitapların, makalelerin ve yayınların sayısının her geçen gün artması ile ECHEM tekniğine dayalı enstrümantasyon, korozyon uzmanlarının cihaz repertuarının önemli bir parçası haline geldi.

Literatürdeki hızlı genişlemeden dolayı, korozyon dünyasına yeni katılanlar, can sıkıcı ve zorlu korozyon problemlerinin çözümünde ECHEM enstrümanlarının yardımcı olabileceğini çabucak fark ediyorlar. Malzeme seçimi için hızlı tarama, arıza analizi, korozyon önleyici(inhibitor) kimyasalların seçimi ve performans değerlendirmesi ve daha birçok özel uygulama teknikleri yaygın olarak bilinir ve uygulanır hale gelmektedir. The National Association of Corrosion Engineers (NACE) ve American Society for Testing Materials (ASTM), bazı ECHEM korozyon metotlarını rutin prosedür olarak kabul ederek, ECHEM tekniklerine büyük bir güvenilirlik ve popülerlik kazandırdı.

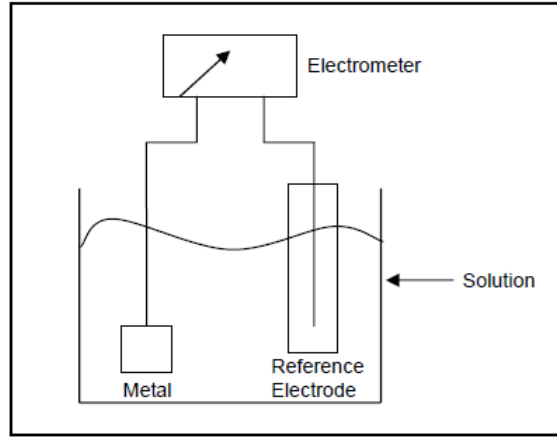
Korozyon, aslında elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını içeren bir süreç olduğundan, korozyona uğrayan sistemleri çalışırken, elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması gayet mantıklı bir yaklaşımdır.

Bir metal belirli bir çözeltiliye batırıldığında, metal yüzeyinde, metalde aşınmaya neden olacak, metal-çözelti ara yüzeyine ait karakteristik elektrokimyasal reaksiyonlar, gerçekleşmeye başlar. Bu reaksiyonlar, *korozyon potansiyeli* ya da *açık devre potansiyeli* olarak adlandırılan ve volt cinsinden ölçülen bir elektrokimyasal potansiyel oluştururlar. Korozyon potansiyeli sistemin kendi özel kimyası tarafından belirlendiğinden, o aynı zamanda metal-çözelti sisteminin de bir özelliğidir.

Korozyon potansiyelini ölçerken dikkate alınması gereken önemli bir pratik nokta vardır. Basitçe, metal-çözelti ara yüzün korozyon potansiyeli (veya  $E_{CORR}$ ) doğrudan ölçülemez. Tüm voltaj ölçüm cihazları, bir potansiyel enerji farkını ölçtüklerinden dolayı,  $E_{CORR}$  sadece bilinen bir referans sisteminin potansiyeliyle ( $E_{REF}$ ) kıyaslanarak, dolaylı olarak ölçülebilir.



Şekil 3.4,  $E_{CORR}$  değerinin kolayca nasıl ölçülebileceğini göstermektedir. Metalin içinde bulunduğu çözeltiliye yerleştirdiğiniz bir referans elektrot yardımıyla, Elektrometre bağlantılarını kurarak  $E_{CORR}$  değerini kaydedebilirsiniz.

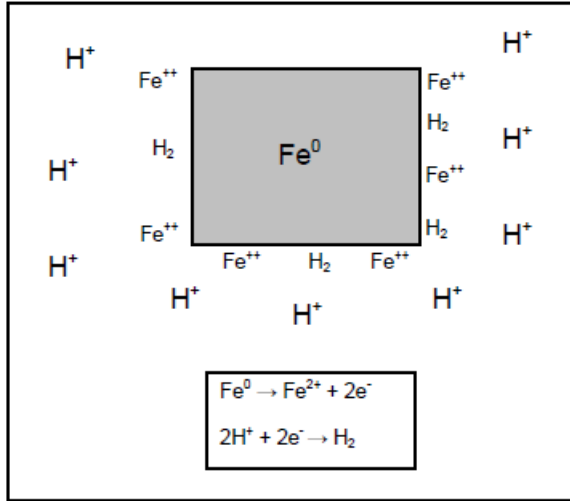


Şekil 3.4. Metal-çözelti sistemleri için  $E_{CORR}$  değerinin ölçülmesi

Her ölçümde aynı tür referans elektrot kullandığınız sürece, herhangi bir metal-çözelti sisteminde, güvenilir ve tekrar edilebilir  $E_{CORR}$  ölçümleri gerçekleştirebilirsiniz.

Eskiden korozyon çalışmaları için sadece bazı tür referans elektrotları kullanılıyorken, son yıllarda korozyon uzmanları tek tür korozyon elektrotu kullanmaya başladılar: Doygun Kalomel Elektrot (SCE). Ayrıca, eğer farklı bir tür referans elektrot kullanarak  $E_{CORR}$  ölçümü yapıldığında, ölçüm sonucu, referans elektrotların çeşitli türleri arasındaki potansiyel farkları belirlenmiş olduğundan, kolayca, bir SCE türü değere dönüştürülebilir. Örneğin, belli bir metal-çözelti sisteminde SCE'ye karşı  $E_{CORR}$  değeri  $-500$  mV ise ve SCE referans elektrotun X elektrotu karşı  $400$  mV pozitif bir potansiyele sahip olduğu biliniyorsa, aynı sistemin  $E_{CORR}$  değeri "X" elektrotu için  $-100$  mV olarak ifade edilebilir.

Basit bir sistemde gerçekleşen reaksiyonlar açısından  $E_{CORR}$ 'un önemini kavramak, konuyu anlamak adına yardımcı olacaktır. Hava içermeyen Sülfürik asit içerisinde aşınan (korozyona uğrayan) demir iyi bir örnek olabilir. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi iki farklı reaksiyon aynı anda gerçekleşir.



Şekil 3.5. Oksijen içermeyen asit çözeltisi içerisinde demirin aşınmasının kimyası

Bir reaksiyonda, demir metalik nötr halden ( $\text{Fe}^0$ ) iyonik türe ( $\text{Fe}^{2+}$ ) oksitlenir. Bu reaksiyonda, demirin okside +2 hali, demirin tüm atomlarından 2 elektronun salındığını gösterir.

Ancak, elektronik nötralliğin sağlanması için, bu kendiliğinden oluşan sistemde başka bazı elementlerinde bu elektronları edinmesi gerekmektedir. Asidik bir çözeltide, pozitif yüklü hidrojen iyonları bu görevi yerine getirmek için hazırdır. Bu nedenle, çözelti içindeki hidrojen iyonları, nötr moleküler hidrojen ( $\text{H}_2$ ) oluşturmak üzere, demir atomlarından serbest kalan elektronları alır.  $E_{\text{CORR}}$  sırasında yükseltgenme hızı ile indirgeme hızı birbirine eşittir ve sistem elektronik olarak nötrdür yani dengededir.

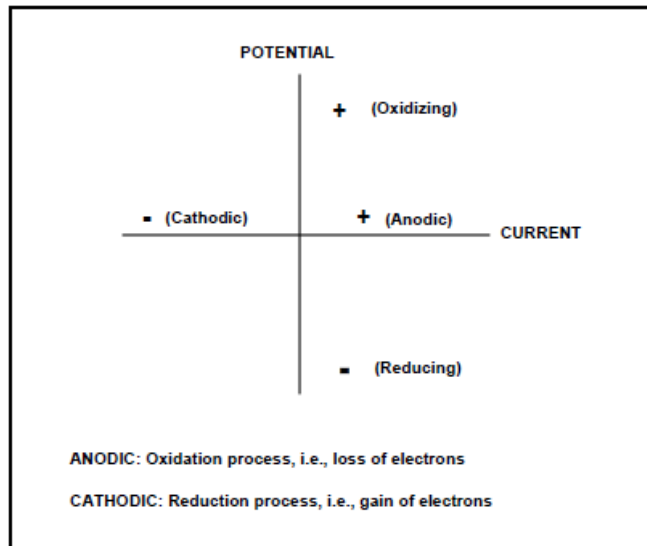
Potansiyel ve akım, ECHM deneylerinin iki temel değişkenidir. Başlangıçta ne kadar karışık görülürse görülsün, tüm korozyon deneylerinin özünde bu iki değişkenin ölçümü ve/veya kontrolü yatmaktadır.

Potansiyel,  $E_{\text{CORR}}$  ölçümü yaptığımız esnadaki gibi, metal ve çözelti arasında gerçekleşen reaksiyonların doğal bir sonucu olabileceği gibi, dış bir ECHM enstrümanı tarafından metale yükleniyor da olabilir. Bir enstrüman, metali doğal korozyon potansiyelinden saptırmak için elektriksel enerji harcıyor, yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarından birini uyarma işini gerçekleştiriyor demektir. Bu bağlamda, potansiyel,  $E_{\text{CORR}}$  anında mevcut olan elektronik nötr dengeyi bozan itici güç

olarak görülebilir. Harici bir kaynak tarafından,  $E_{CORR}$  dışında bir potansiyelle yüklenmiş bir elektrotta, *polarize* denilebilir.

Yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonu herhangi biri metalin yüzeyinde baskın hale geldiğinde, elektronların akışı (çözeltiden metale doğru veya metalden çözeltiliye doğru) akımda bir artışa neden olur. Akım, belli bir zaman aralığında akışan elektronların sayısının ölçüsü olduğundan, elektrokimyasal reaksiyonun hızıyla da ilişkilendirilebilir.

Korozyon çalışmalarında, ortaya çıkan polarite düzeni, potansiyel ya da akımı, indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları ile bağdaştırmayı mümkün kılar. Bu durum Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



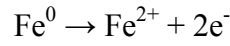
Şekil 3.6. Potansiyel karşı akım eğrisinde korozyon düzeni

Buna göre,  $E_{CORR}$ 'a nispeten pozitif bir potansiyel, yükseltgenme reaksiyonunu hızlandıracaktır. Yükseltgenmeden kaynaklanan akım anodik akım olarak adlandırılır ve pozitif polariteyle gösterilir.  $E_{CORR}$ 'a nispeten negatif bir potansiyel ise, indirgenme reaksiyonunu hızlandıracaktır. İndirgenmeden kaynaklanan akım ise katodik akım olarak adlandırılır ve negatif polariteyle gösterilir.

Demirin sülfürik asit içindeki reaksiyonunda, açık akım potansiyeli, ya da  $E_{CORR}$ , SCE'ye karşı yaklaşık olarak -0,35 V'tur. Eğer sisteme, SCE'ye karşı 0 V

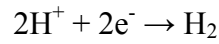
yüklenirse, yükseltgenme reaksiyonu baskın hale gelecek ve pozitif (yani anodik) akım ölçülecektir. (0 V değeri -0,35 V'a göre daha pozitifdir).

Demir örnek (specimen) üzerine pozitif potansiyel uygulandığındaki yükseltgenme prosesini şu denklem gösterir:



Eğer sisteme, SCE'ye karşı -0,70 V yüklenirse, indirgenme reaksiyonu baskın hale gelecek ve negatif (yani katodik) akım ölçülecektir. (-0,70 V değeri -0,35 V'a göre daha negatifdir).

Demir örnek (specimen) üzerine negatif potansiyel uygulandığındaki indirgenme prosesini şu denklem gösterir:



Herhangi bir reaksiyonda, indirgenme akımı ( $i_{\text{RED}}$ ), indirgenme prosesinden dolayı oluşan elektron akımı ile bağdaşıktır. Benzer şekilde, yükseltgenme akımı ( $i_{\text{OX}}$ ) ise, yükseltgenme prosesinden dolayı oluşan elektron akımı ile bağdaşıktır.  $E_{\text{CORR}}$  esnasındaki elektronik nötral durumu görüntülemenin bir diğer yoluda, korozyon potansiyeli sırasında  $i_{\text{RED}} = i_{\text{OX}}$ . Bu akımlar zıt yönde olduklarından:

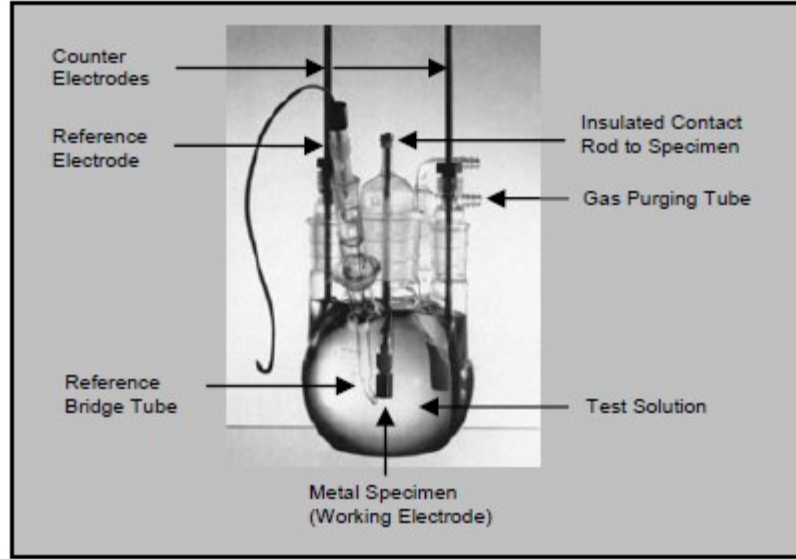
$$i_{\text{TOPLAM}} = i_{\text{RED}} + i_{\text{OX}} = 0$$

Eğer metal örnek (specimen) üzerinde akan akım ölçülmeye kalkılırsa, cihaz ile yalnızca  $i_{\text{TOPLAM}}$  ölçülebildiğinden, ölçüm sonucu olarak sıfır değeri elde edilecektir.  $E_{\text{CORR}}$  esnasında  $i_{\text{OX}}$  veya  $i_{\text{RED}}$  direk olarak okunabilseydi, oluşan yükseltgenme hızını (dolayısıyla korozyon hızını) hesaplamak basit bir operasyon olacaktı.

Uygun enstrümantasyon ile müdahale edilerek, metal-çözelti ara yüzünde  $E_{\text{CORR}}$  dışında potansiyeller elde etmek mümkündür. Bu işlem polarizasyon diye adlandırılır. Polarizasyon test örneğinde (specimen) yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonlarını uyarır. Sistemli şekilde polarize edilerek ve ortaya çıkan akımı ölçülerek,  $E_{\text{CORR}}$  esnasındaki  $i_{\text{OX}}$  ve  $i_{\text{RED}}$  değerleri belirlenebilir. Hatta test örneğine potansiyel

uygulayarak, pasifleşme, pitting ve diğer yavaş prosesleri hızlandırmakta mümkündür.

Şekil 3.7. elektrokimyasal korozyon ölçümlerinde kullanılan tipik bir test hücreni göstermektedir.

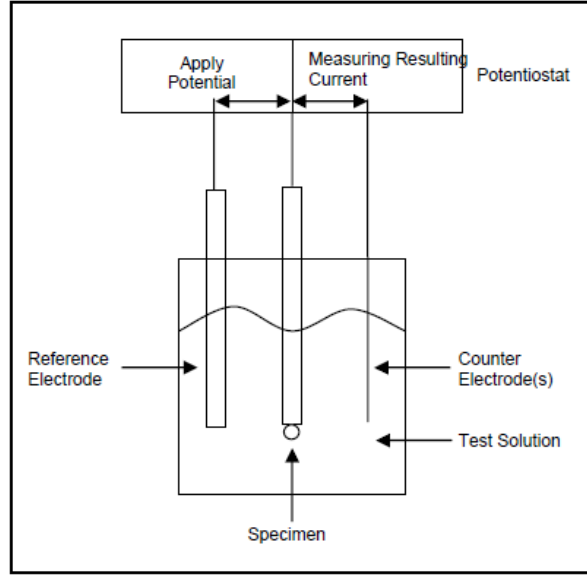


Şekil 3.7. Tipik elektrokimyasal korozyon test hücresi

Test hücresi, metal örnek (specimen) ya da yaygın söylemiyle çalışma elektrotunu ve bu elektrotun test edileceği çözeltiyi içerir. Referans elektrot, optimum olarak konumlanmasını sağlayan ve test çözeltisi ile doldurulan köprü tüp vasıtasıyla çözelti ile temas eder. Son olarak ise, test esnasında çalışma elektrotuna akım sağlamak için kullanılan bir karşı elektrot (bazen iki adet) mevcuttur.

Korozyon hücresinin birçok çeşidi mevcut olmasına rağmen, bazı uygulamalar çok özel hücre tasarımları gerektirebilir. Bir korozyon hücresi basit bir beherden oluşabileceği gibi, otoklav seviyesinde karmaşık bir yapıda da olabilir.

ECHEM Korozyon ölçüm sistemlerinin en önemli bileşeni potansiyostattır. Şekil 3.8’de de görüleceği gibi, bir potansiyostat iki ana fonksiyonu gerçekleştirir:



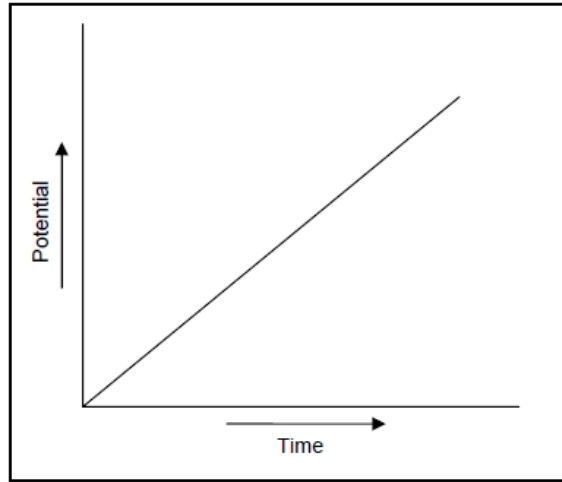
Şekil 3.8. Potansiyostat operasyonu

1. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyeli kontrol eder, uygulama potansiyelini ( $E_{APP}$ ) yükler.

2. Çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında akan akımı ölçer. Bu  $i_{TOPLAM}$  diye tanımladığımız akımdır.

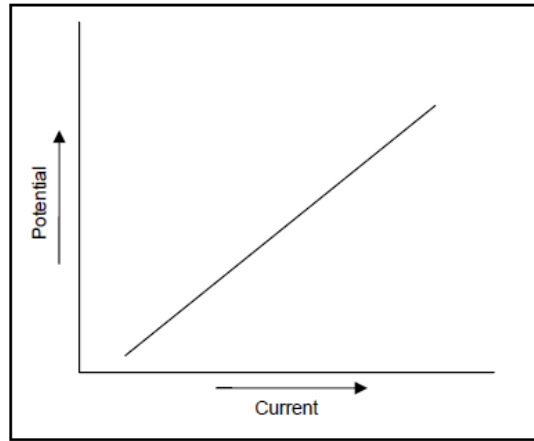
Modern potansiyostatlar  $E_{CORR}$  değerini ölçebilecek donanımdadır. Aynı zamanda, bu potansiyostatlar, belli bir başlangıç ve bitiş potansiyelinin arasını tarayacak şekilde, sürekli değişen potansiyel değerlerini çalışma elektrotu üzerine uygulamak üzere programlanabilir. Uygulanan potansiyelin kademeli olarak değişmesine, *tarama* ve potansiyeldeki değişimlerin hızına da *tarama hızı* denir.

Şekil 3.9, tipik bir tarama dalga biçimini göstermektedir ve uygulanan potansiyelin zamanla lineer olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Tipik tarama hızı, 0.1 mV/sn ile 10 mV/sn aralığında değişir.



Şekil 3.9. **Tipik potansiyelin zamanla değişim grafiği**

Uygulanan potansiyel değıştikçe, ortaya çıkan akımda sürekli olarak ölçülür. Elde edilen sonuçları göstermenin en yaygın yolu, uygulanan potansiyele karşı ortaya çıkan akımın (bazen akımın logaritmasını) grafiğini çizmektir. Şekil 3.10 basit, farazi bir potansiyel-akım eğrisini göstermektedir. Bu tarz bir grafikten, verilen herhangi bir uygulama potansiyelindeki akım belirlenebilir.



Şekil 3.10. **Farazi bir potansiyele karşı akım grafiği**

Böyle bir grafik elde edildikten sonra, hesaplamalar ve nicel yorumlamalar için kullanılabilir. Örneğin, tarama dalga şeklinin türüne ve grafik bileşenlerinin dağılımına bağlı olarak, böyle bir grafik yardımıyla, pasifleşmenin gözlenmesi, çukurcuk (pitting) türü korozyon eğiliminin belirlenmesi ve korozyon hızının hesaplanması mümkündür.

Birçok korozyon ölçümü, çalışma elektrotunun potansiyelinin belli bir aralığı tarayacak şekilde değiştirilmesi sonucunda ortaya çıkan akımın ölçülmesine dayanır. Uygulanan potansiyel sürekli değiştiği için bu tarz taramalar, *Potansiyodinamik* tarama olarak adlandırılır. Bazı deneylerde, yüklenen sabit bir potansiyel karşısında akımın zamana karşı değişiminin takibi de faydalı olacaktır. Bu tarz sabit potansiyelli deney uygulamaları da *Potansiyostatik* olarak tanımlanır.

Bazı uygulamalarda, çalışma elektrotu üzerindeki akım kontrol edilerek ortaya çıkan potansiyelin kaydedilmesi de mümkündür. Eğer akım kontrollü olarak değiştiriliyorsa, bu ölçüm şekli *Galvanodinamik* tarama olarak adlandırılır. Eğer akım sabit tutularak potansiyelin zamana karşı değişimi takip ediliyorsa, bu tür deney uygulamaları da *Galvanostatik* olarak tanımlanır. Kontrollü akım ölçümleri için gerekli olan cihaz *Galvanostat* olarak adlandırılır. Şu anda kullanımda olan birçok yeni potansiyostat cihazı aynı zamanda galvanostat olarak işlev gösterebilmektedir.

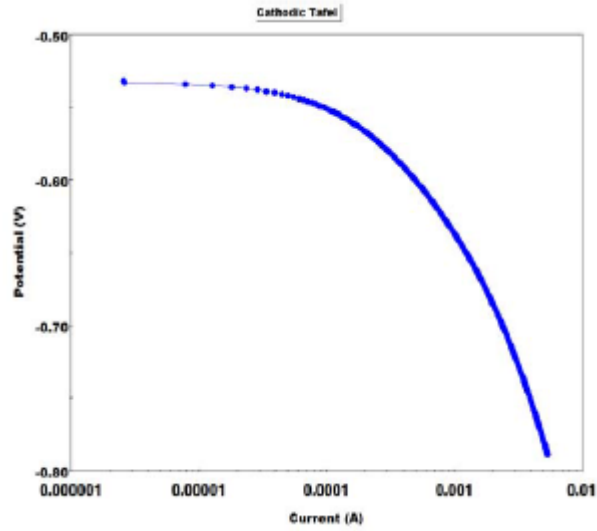
#### **3.2.1. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Metotları**

##### **3.2.1.1 Tafel Ekstrapolasyon Eğrileri**

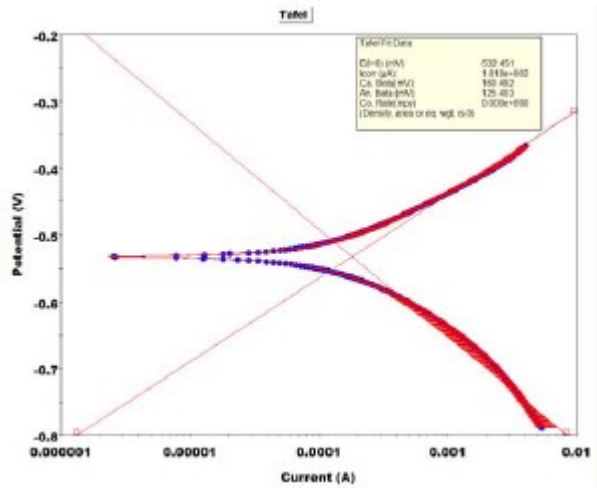
Bu teknik, korozyon akımının ( $i_{CORR}$ ) ölçülmesi için kullanılır. Böylece korozyon hızı hesaplanabilir. Tafel çizimi,  $i_{CORR}$  değerini direk verebileceği gibi, Polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ile birlikte kullanarak  $i_{CORR}$  değerini elde edebileceğiniz Tafel sabitleri olan  $\beta_A$  ve  $\beta_C$  değerlerini de verebilir.

Bir Tafel çizimini, taramanızı  $E_{CORR}$ 'dan başlatarak, ya  $E_{CORR}$ 'a karşı -250 mV (katodik Tafel çizimi) (Şekil 3.11.) ya da  $E_{CORR}$ 'a karşı +250 mV (anodik Tafel çizimi) şeklinde tarayarak meydana getirirsiniz. İki tür tafel çizimini,  $E_{CORR}$ 'a karşı -250 mV'tan başlayıp + 250 mV'a kadar tarayarak tek bir çizim şeklinde elde etmek de mümkündür (Şekil 3.12.). Bu tarz birleşik taramalarda, taramanın negatif kısmında çalışılan örneğin (specimen) yüzeyinde oluşan farklılaşmalar, taramanın pozitif kısmında örneğin özelliklerin değişmesi riskini getirmektedir.





Şekil 3.11. Tipik bir katodik Tafel çizimi



Şekil 3.12. Birleşik anodik ve katodik Tafel çizimi

Tipik tarama hızı 0.1mV/sn'dir. Tafel çizimi, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın logaritması şeklindedir. Tafel grafiği üzerinden  $i_{CORR}$ 'u belirlemenin bir yolu, anodik ya da katodik eğrilerin doğrusal kısımlarından geçen düz çizgilerin sürdürülerek,  $E_{CORR}$ 'a denk gelen noktanın belirlenmesidir. İdeal koşullarda, Tafel eğrisi belli potansiyel aralığında doğrusaldır. Katodik Tafel çizimi için bu aralık,  $E_{CORR}$ 'a karşı -50 mV ile -250 mV aralığı iken, anodik Tafel çizimi için  $E_{CORR}$ 'a karşı +50 mV ile +250 mV aralığıdır. Eğer, "en iyi uyan" doğrusal çizgi  $E_{CORR}$ 'a doğru uzatılırsa,  $E_{CORR}$  değeriyle kesim noktası  $i_{CORR}$  değerini verir.

Birleşik anodik ve katodik Tafel çizimlerinde, her iki kısmın (anodik ve katodik) doğrusal çizgileri  $E_{CORR}$  hizasında kesişir (Şekil 9). Eğer bu şekilde gerçekleşmiyorsa, anodik veya katodik reaksiyondan biri uygulanan basit modele dayalı teknikte tutarlı değildir. Diğer, daha karışık mekanizmalar reaksiyonlardan birini etkiliyor olabilir. Böyle bir durumda,  $i_{CORR}$ 'u belirlemek için en doğrusal Tafel çizimi kullanılabilir.

Tafel verilerine uyan doğrusal çizginin eğimi Tafel sabiti ( $\beta$ ) olarak adlandırılır. Anodik Tafel sabiti ( $\beta_A$ ) anodik doğrusal bölgeye ve katodik Tafel sabiti de ( $\beta_C$ ) katodik doğrusal bölgeye uyan çizgilerin eğiminden elde edilir.

Bir kere  $i_{CORR}$  elde edildikten sonra, denklem 3.3 kullanılarak korozyon hızı hesaplanabilir.

$$Corrosion\ Rate\ (mpy) = \frac{0.13\ i_{CORR}\ (E.W)}{A\ d}$$

(3.3)

En doğru ve gerçekçi  $i_{CORR}$  ölçümü, şu üç durumda elde edilebilir:

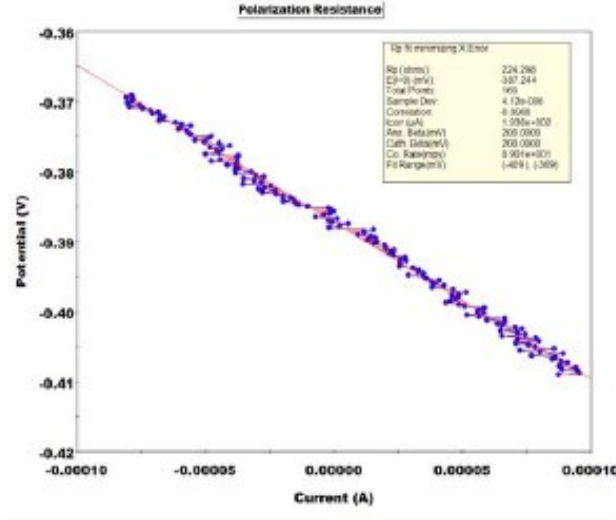
1.  $\beta_A$ ,  $\beta_C$  ve  $R_p$  değerlerinin her birini belirlemek için ayrı ölçümler yapılması
2. Her ölçüm için yeni örnek (specimen) ve taze çözelti kullanılması
3. Polarizasyon deneyindeki eşitliklerin kullanılması

#### 3.2.1.2 Doğrusal Polarizasyon Direnci (LPR)

Bu teknik Polarizasyon Direnci ( $R_p$ )'nin ölçülmesi için kullanılır. Polarizasyon direnci, bir dış potansiyel uygulanması sırasında, örneğin (specimen) yükseltgenmeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Korozyon hızı, polarizasyon direnci ile doğrudan ilişkilidir ve  $R_p$  değerinden hesaplanabilir.

Polarizasyon direnci deneyinde, açık akım potansiyelinden ( $E_{CORR}$ )  $\pm 20$  mV'luk potansiyel farkı taranarak değerler elde edilir. Tipik bir tarama,  $E_{CORR}$ 'a karşı -20

mV'dan başlar ve  $E_{CORR}$ 'a karşı +20 mV'ta sona erer. Tarama hızı genellikle 0.1 mV/sn'dir. Grafik, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımı gösterir (Şekil 3.13.).



Şekil 3.13. Tipik bir Polarizasyon Direnci çizimi

$R_p$  ölçümlerinin en yararlı uygulaması, korozyon hızının hesabıdır.  $R_p$  değeri, grafikteki doğrusal bölgenin eğimi hesaplanarak bulunur. Eğim, potansiyele karşı akım olduğundan birimi dirençtir. Korozyon hızını hesaplamak için, öncelikle korozyon akımını ( $i_{CORR}$ ) belirlemek gerekir. Polarizasyon direnci grafiğinden korozyon akımını belirlemek için ise, Tafel sabitlerine ( $\beta_A$  &  $\beta_C$ ) ihtiyaç vardır. Tafel sabitleri, ya önceden yapılan aynı koşullardaki Tafel çiziminden elde edilir ya da bilinen veya belirlenmiş sabitler kullanılır. Aşağıdaki formül,  $R_p$  değeri, Tafel sabitleri ve korozyon akımı arasındaki ilişkiyi göstermektedir:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (i_{CORR})(\beta_A + \beta_C)}$$

$\Delta E/\Delta i = R_p$  = doğrusal bölgenin eğimi

$\Delta E$ , volt (V) olarak,  $\Delta i$ , mikroamper ( $\mu A$ ) cinsinden tanımlanmıştır.

$\beta_A$  = anodik Tafel sabiti

$\beta_C$  = katodik Tafel sabiti

2.3 = 10'un doğal logaritması ( $\ln 10$ )

$i_{CORR}$  = korozyon akımı ( $\mu A$ )

Denklem 1 korozyon akımını hesaplayacak şekilde aşağıdaki gibi de düzenlenebilir:

$$i_{CORR} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 (R_p)(\beta_A + \beta_C)}$$

Bir kere  $i_{CORR}$  değeri hesaplandıktan sonra, korozyon hızı (yılda miliinç olarak) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir.

$$Korozyon Hızı (mpy) = \frac{0.13 i_{CORR} (E.W)}{A d}$$

$E.W$  = eşdeğer ağırlık (g/eq)

$A$  = alan (cm<sup>2</sup>)

$d$  = yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

$0.13$  = metrik ve zaman çevrim faktörü,

Korozyon akımı ve korozyon hızına dair sayısal değerler vermesinin yanı sıra,  $R_p$  değeri, malzemenin korozyona karşı dayanıklılığı konusunda da fikir verir. Polarizasyon direnci, korozyon akımı ile ters orantılı olduğundan, birçok malzemeyi,  $R_p$  değerlerine göre sıralamak oldukça basittir. Yüzey alanlarının eşit olduğu varsayıldığında, en yüksek  $R_p$  değerine (dolayısıyla en düşük korozyon akımına) sahip malzeme, diğer malzemelere kıyasla, en yüksek korozyon dayanımına sahip olan malzemedir.

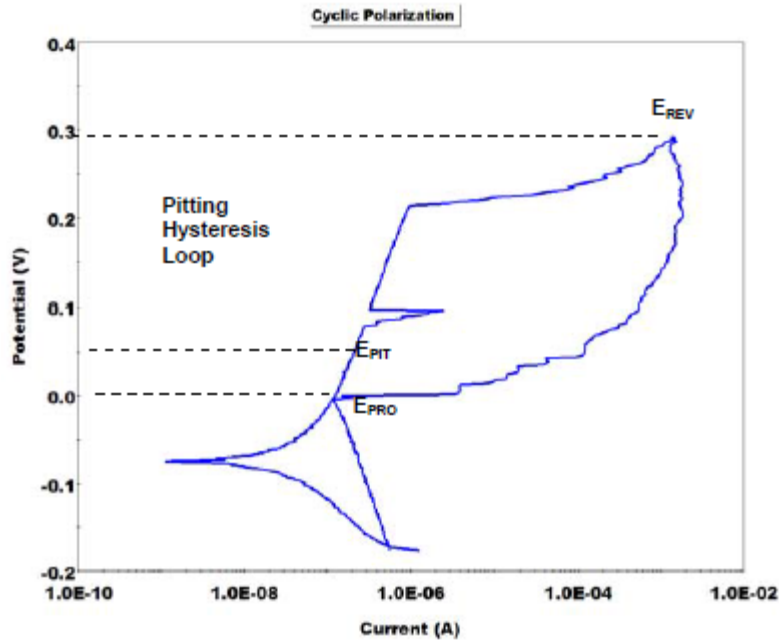
Polarizasyon direnci çiziminin Tafel çizimine göre iki avantajı vardır:

- $R_p$  ölçümleri süre olarak çok daha kısadır.
- $R_p$  ölçümleri örneğe (specimen) daha düşük voltaj uyguladığı için örnek yüzeyinde belirgin bozulmalara yol açmaz.

### 3.2.1.3. Döngülü Polarizasyon

Bu teknik, belli bir metal-çözelti sisteminde örneğin (specimen) çukurcuk (pitting) türü korozyon eğilimini ölçer.

Çukurcuk deneylerinde,  $E_{CORR}$  (açık devre potansiyeli)'nden başlayarak, akımda büyük bir artış oluncaya kadar, pozitif (anodik) yönde artan bir potansiyel taraması yapılır. Tarama, kullanıcı tarafından belirlenen bir akım yoğunluğu değerine ulaştıktan sonra, ters döner ve negatif (katodik) yönde ilerler. Eşik akım yoğunluğu genellikle  $1 \text{ mA/cm}^2$  'dir. Taramanın son potansiyeli, bir ön tarama ile belirlenmiş olan  $E_{PRO}$  (koruma potansiyeli)'dan daha negatif olmalıdır. Ortaya çıkan grafik, uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın logaritmasını gösterir (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. Tipik bir Döngülü Polarizasyon çizimi

Akımın keskin şekilde arttığı potansiyel,  $E_{PIT}$  (çukurcuk potansiyeli) olarak adlandırılır. İleri yöndeki taramada çukurcuk oluştuğunda, geri tarama, histerezis çevrimi çizer. Geri taramada, çevrimin kapandığı noktadaki potansiyel  $E_{PRO}$ , koruma

(tekrar pasifleşme) potansiyelidir. Eğer çevrim kapanmazsa,  $E_{PRO}$  değeri, geri tarama, sıfır akıma ekstrapole edilerek bulunur.

Eğer çukurcuk potansiyeli ( $E_{PIT}$ ) ve koruma potansiyeli ( $E_{PRO}$ ) aynıysa, çukurcuk türü korozyon oluşturmaya çok az bir eğilim olacaktır. Eğer koruma potansiyeli, çukurcuk potansiyelinden daha pozitif ise, çukurcuk türü korozyon oluşması mümkün değildir.

Eğer koruma potansiyeli çukurcuk potansiyelinden daha negatifse, çukurcuk türü korozyon gerçekleşebilir. Genellikle, geri tarama, ileri yönlü taramaya göre daha yüksek akım seviyelerinde gerçekleşmektedir. Çukurcuk çevriminin boyutu çukurcuk oluşumu hakkında kabaca bir fikir verebilir. Çevrim boyutu arttıkça, çukurcuk türü korozyon oluşturma eğilimi de artar.

Çukurcuk deneyleri, çukurcuk korozyonunun yanında çatlak korozyonu için de kullanılabilir. Genelde, koruma potansiyelinin altındaki potansiyelerde, hem çukurcuk hem de çatlak korozyonu görülmez. Çukurcuk potansiyelinin üzerindeki potansiyelerde ise hem çukurcuk hem de çatlak korozyonu oluşur. Çukurcuk ve koruma potansiyellerinin arasındaki potansiyel değerlerinde ise, çukurcuk ya da çatlak korozyonu yayılır fakat yeni çukurcuklar oluşmaz.

Çukurcuk ölçümleri, doğası gereği nitel olduğundan, çukurcuk oluşturma hızı gibi konularda nicel bir veri elde etmek mümkün değildir. Çukurcuk deneylerinde elde edilen verilerle, sadece, çukurcuk ve çatlak korozyonunun oluşup oluşamayacağı konusunda yorum yapılabilir.

### **3.3. Petrol sahaları atık suyunda korozyon**

Petrol üretimi esnasında ham petrol ile birlikte yüzeye gelen atık suya *formasyon suyu* denir. Ham petrol tek başına korozif sayılmaz. Hatta boru hatlarını sıvayarak, korozyona karşı koruma bile sağlar. Fakat yüksek tuzluluk ve çözünmüş gaz içeren formasyon suyu, sahalarda karşılaşılan korozyon problemlerinin baş sorumlusudur. Bünyesinde bulunan korozif gazlar, tuzlar, asitler korozyonun oluşmasında etkin rol

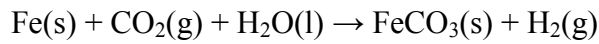
alırlar. Yerin çok alt katmanlarından gelen formasyon sularının sıcaklığının çok yüksek olabilmesi de, korozyon hızının artmasına dolaylı katkı sağlamaktadır. Korozyonun kontrolü ve mücadelesi için, korozyona doğrudan veya dolaylı olarak katkı sağlayan faktörlerin formasyon suyu içinde etkinliklerinin yitirilmesi gerekmektedir. Bunun için başta koroziif gazlar olmak üzere tüm bileşenlerin korozyon mekanizması detaylı olarak tanımlanmalı ve korozyona uygun koşulların önüne geçilmelidir. Koroziif gazların korozyon etkileri aşağıda incelenmektedir.

### 3.3.1. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>)'in korozyon etkisi

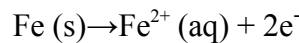
CO<sub>2</sub> korozyonu, petrol ve gaz üretim endüstrisinde boru hatlarının iç korozyonuyla ilişkilendirilen en yaygın senaryodur. CO<sub>2</sub> korozyonunun mekanizması, geçen birkaç on yılda, özellikle boru hatlarındaki problemler referans alınarak derinlemesine çalışıldı. Araştırmacılar, bu durumu tetikleyen, CO<sub>2</sub> kısmi basıncı, pH, akış hızı, inhibitörler, ve yüzey depozitleri/filmleri gibi anahtar faktörleri belirlediler.

Yumuşak çelikte CO<sub>2</sub> korozyonuna dair araştırmalarda en kayda değer ilerlemeler, 70 ve 80'li yıllarda, de Waard, 90'larda Dugstad ve Grey, son 10-15 yılda ise Nesic'in grubu tarafından sağlandı. Onlardan derlenen argümanlara göre, çelikte CO<sub>2</sub> korozyonunun, demirin anodik çözünmesi ve hidrojenin katodik değişimini içeren bir elektrokimyasal prosestir.

Toplam reaksiyon elektrokimyasal bir reaksiyondur ve aşağıdaki gibi gösterilebilir:

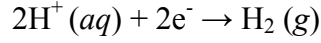


Toplam reaksiyon, metalin yüzeyinde eş zamanlı olarak gerçekleşen, anodik ve katodik yarı reaksiyonlara ayrılabilir. Anodik reaksiyon, demirin bozunmasına ait:

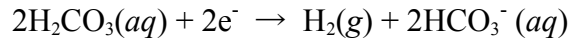


Katodik reaksiyon, pH'a bağılı olarak iki reaksiyon içerir. pH değeri 4'ün altında iken, proton indirgenmesi baskın reaksiyondur. pH değeri 4'ün üzerine çıktığında ise, karbonik asitin indirgenmesi baskın reaksiyon olur.

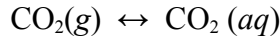
Protonun indirgenmesi:



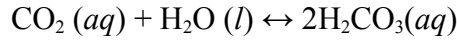
Karbonik asitin indirgenmesi:



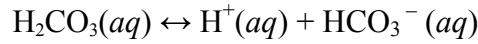
CO<sub>2</sub>'ye doymuş sistemlerde, altı adet homojen kimyasal denge mümkündür. Gaz karbondioksit suda çözünür:



Çözünmüş karbondioksit, CO<sub>2</sub> (aq), karbonik asit oluşturmak için hidratlaşacak:



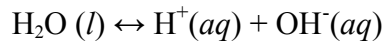
Karbonik asit, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq), proton ve bikarbonat iyonu vererek ayrışacak:



Bikarbonat iyonu, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (aq), proton ve karbonat iyonu vererek ayrışacak:



Su, proton ve hidroksit iyonları vererek ayrışır:



Yukarıda verilen reaksiyonlar ve dengelere bağılı olarak, sıcaklık, CO<sub>2</sub>'nin kısmi basıncı ve pH fonksiyonları göz önünde bulundurularak, su kimyası hesaplanabilir.



Çeliğin karbondioksit korozyonunda, sıcaklığın iki zıt etkisi görülmektedir. Sıcaklık artışı, bir tarafta, CO<sub>2</sub> korozyonu kinetiğini hızlandırırken, diğer tarafta, FeCO<sub>3</sub> çözünürlüğü (K<sub>sp</sub>) sıcaklıkla azaldığından, FeCO<sub>3</sub> oluşumunu (pasifleşme) kolaylaştırmaktadır. Koruyucu demir karbonat birikintisinin oluşumu korozyon hızını azaltabilir.

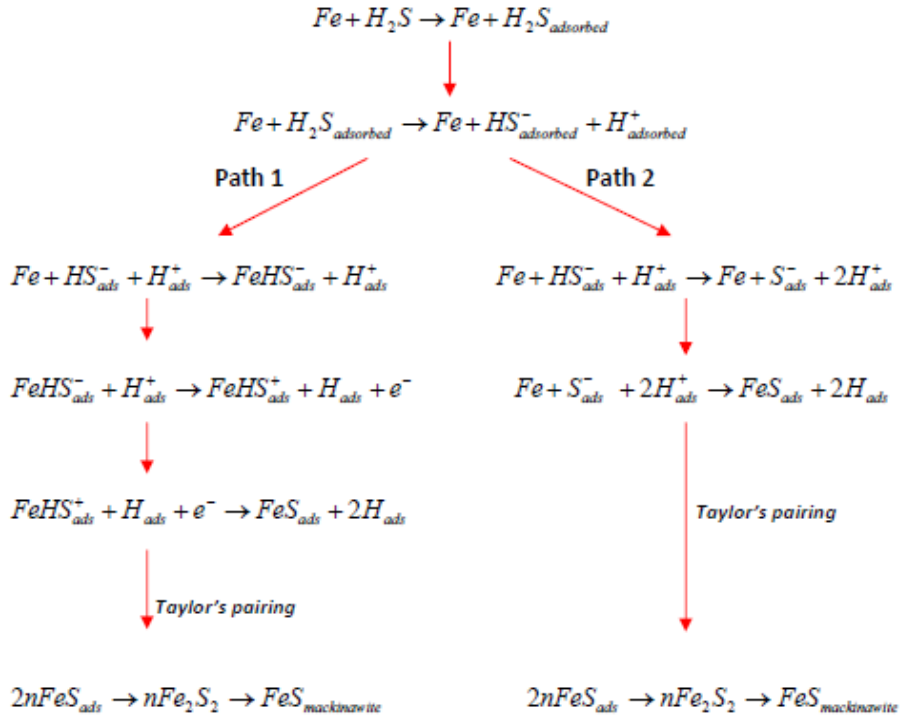
Film birikinti (FeCO<sub>3</sub>) oluşturan şartlarda, 30 ile 70°C arasında, çok az film tabakası oluşabildiğinden, korozyon hızı, sıcaklık artışına paralel olarak artar. 70 ve 80°C arasındaki kritik bir noktada ise korozyon hızı maksimum değerine ulaşır. 80°C'den sonra ise korozyon hızı düşer. Bu değerler daha önce yapılan çalışmalarda karşılaşılan genel değerlerden derlenmiştir. Fakat FeCO<sub>3</sub> filmi, akış hızı, sıcaklık, pH, suyun iyon bileşimi gibi faktörlerden de etkileneceğinden, korozyon hızı farklı sıcaklık aralıklarda da hızlanıp, yavaşlayabilir.

pH verilen çözeltilerdeki hidrojen iyonu miktarını gösterir. pH'ı değiştirmek, hem bölgesel hem de genel korozyon üzerinde kuvvetli bir etkiye sahiptir. Yukarıda da belirtildiği gibi, CO<sub>2</sub> doymuş sistemlerde, pH değeri 4'ün altında hidrojen iyonu indirgenmesi, pH değeri 4'ün üstünde ise karbonik asit indirgenmesi baskın katodik reaksiyondur. Genel bir söylemle, film oluşturmeyen koşullarda, pH artışı korozyon hızında azalmaya yol açacaktır. Film oluşturan koşullarda ise, pH azalması, FeCO<sub>3</sub> filminin bozulmasına yol açmaktadır. pH değerinin 5 ve altı olduğu ortamlar, film oluşturmeyen koşullar olarak tanımlanır. pH değerinin 6 ve üzeri olduğu durumlarda, FeCO<sub>3</sub> filminin süper doymuşluğa ulaşarak oluşumu ve çökelişi kolay gözükmektedir. Yüksek pH değeri pasifleşmeyi ve korozyon hızında da keskin bir düşüşü mümkün kılmaktadır.

Yüzey filmi oluşturan koşullarda, korozyon hızı üzerine, akışın iki farklı etkisi görülmektedir. Yüksek akış hızları, FeCO<sub>3</sub> filminin yüzeyde oluşmasını engelleyebilir. Hatta belli bazı uç hızlarda, oluşan film tabakasına zarar vererek, kaldırabilir. Diğer taraftan, yüksek akış, aynı zamanda hızlı malzeme transferi anlamına geldiğinden, CO<sub>2</sub> korozyonu hızının artışına da katkı sağlar.

### 3.3.2. Hidrojen Sülfür (H<sub>2</sub>S)'in korozyon etkisi

H<sub>2</sub>S bulunan ortamlarda karbon çeliğin iç korozyonu petrol ve gaz endüstrisinde belirgin bir problem olarak belirmektedir. Yüzeyde oluşan birikinti oluşumu, korozyon hızını belirleyen önemli faktörlerden biridir. CO<sub>2</sub> korozyonundaki tek tip demir karbonat türü birikinti oluşumunun aksine, H<sub>2</sub>S korozyonunda, ürün olarak demir sülfürün birçok çeşidi oluşur; amorf demir sülfür, Mackinawite, kübik demir sülfür, Smythite, Greigte, Pyrrhotite, Troilite ve Pyrite. Bunların arasında, çeliğin yüzeyinde ilk olarak, yüzey reaksiyonu ile Mackinawite'in oluştuğu düşünülmektedir. H<sub>2</sub>S içeren sulu ortamlarda demirin korozyonunun Mackinawite filmi oluşumunun dayalı muhtemel mekanizması Şekil 3.15.'de verilmiştir.



Şekil 3.15. Demir üzerinde H<sub>2</sub>S korozyonunun önerilen mekanizması

Korozyon ürününün koruyucu doğası ve bileşimi büyük oranda çözeltinin pH'sına bağlıdır. Düşük pH değerlerinde (< 2), demir çözünür ve yüksek çözünürlüğünden dolayı demir sülfür metal yüzeyinde çökelmez. Bu durumda, H<sub>2</sub>S sadece, demirin bozunmasında hızlandırıcı etki gösterir. pH 3 ve 5 değerleri arasında ise, FeS koruyucu film tabakasının oluşumundan dolayı, H<sub>2</sub>S'in inhibitif etkisi görülür.

H<sub>2</sub>S korozyonunun sıcaklığa bağlılığının, kısa süreli maruz kalmalarda çok az etkisi varken, uzun süreli maruz kalmalarda hiç etkisi yok denilebilir. Yani sıcaklığın korozyon hızı üzerinde kayda değer bir etkisi görülmemektedir. Korozyon hızı, baskın şekilde, demir sülfür birikintisinin mevcudiyeti ile kontrol edilmektedir.

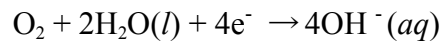
Ayrıca H<sub>2</sub>S korozyonuyla mücadelede, kükürt indirgeyen bakteriler (SRB)'in kontrol altında tutulması veya ortamdan uzaklaştırılması da önemli bir yer tutmaktadır. SRB (*Desulfovibrio Desulfuricans*) türü bu anaerobik bakteriler, sülfat iyonlarını metabolize ederek H<sub>2</sub>S üretmektedirler. Ayrıca metal yüzeyine kurulan koloni tabakaları, galvanik ve kabuk altı korozyonuna neden olabilmektedir.

Uygun Biocide türü kimyasalların belli periyotlarla dozajlanması ile bakteri popülasyonu kontrol altında tutulabilir. Periyodun aralığı ve dozaj miktarı bakteri sayımı ile belirlenir. Böylece bakteri kaynaklı H<sub>2</sub>S'den ve onun sisteme getireceği ilave korozyon katkısından da kurtulunur.

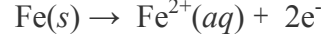
### 3.3.3. Oksijen (O<sub>2</sub>)'in korozyon etkisi

Normalde 100 metre ve altındaki derinliklerde bulunması mümkün olmadığından, oksijen petrol ve gaz üretiminde karşılaşılan birçok korozyon vakasından sorumlu değildir. Oksijenin çok güçlü bir yükseltgen olmasından ve oksijenin indirgenme kinetiğinin çok hızlı oluşundan dolayı, sisteme iz miktarda oksijen girişi bile korozyon hızını büyük oranda artırır. Atmosferle temas eden sulardaki çözünmüş oksijen miktarı 7-8 ppm arasındadır. Böyle bir suyun, yüksek türbülansla birlikte oluşturacağı korozyon hızı 15 mm/yıl civarındadır. Bu değer 7-8 ppb'ye gerileyince, korozyon hızı da 0,01mm/yıl'a geriler. Oksijen için kabul edilebilir seviye 20 ppb'nin altıdır. Bu seviyenin üzerindeki durumlarda scavenger kimyasallar kullanılmalıdır.

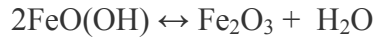
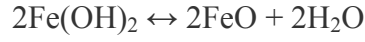
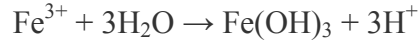
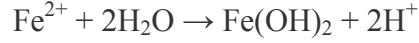
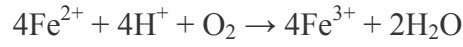
Toplam korozyon reaksiyonunun katodik parça reaksiyonu, oksijenin indirgenmesidir:



Yukarıdaki reaksiyon için gerekli olan elektronlar ise demirin yükseltgenmesi ile sağlanır:



Oksijenin varlığında aşağıdaki reaksiyonlarda oluşur ve pasın oluşmasında önemlidirler:



Oksijen miktarının düşük olduğu ve ortamda klor bulunmadığı durumlarda, koruyucu magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tabakası oluşur ve metalin korozyon hızı kabul edilebilir seviyelere düşer.

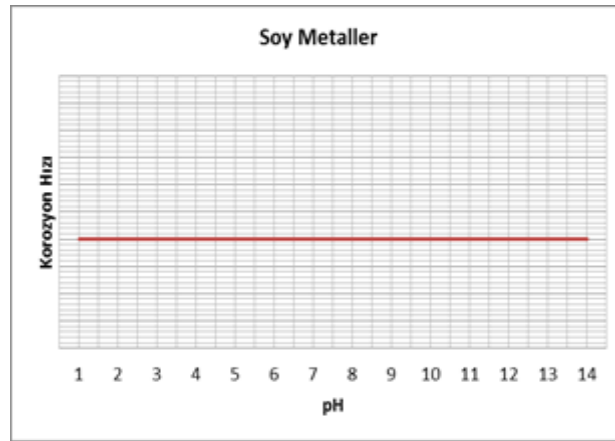
#### 3.3.4. pH'ın korozyon etkisi

pH'ın korozyon üzerindeki etkisi, metalin soy metal olup olmadığı, oksidinin asidik ve alkali ortamlarda çözünüp çözünmediği gibi durumlara bağlı olarak değişiklik

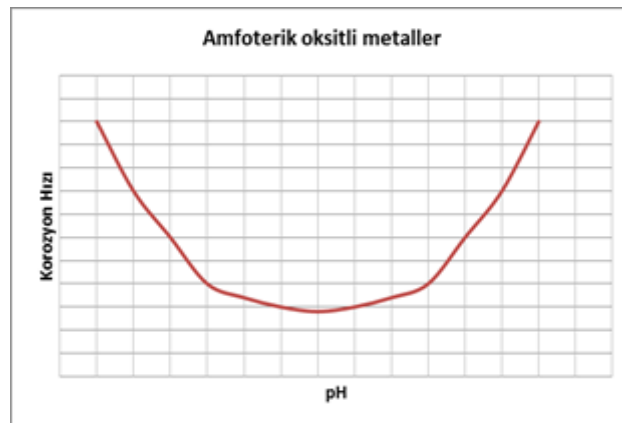
gösterir. Altın ve Platin gibi soy metaller hem asidik hem alkali çözeltilerin her ikisinde de kararlıdır ve korozyon dayanımları pH'dan bağımsızdır (Şekil 3.16.).

Diğer taraftan amfoterik oksitli çinko ve alüminyum gibi hem asidik hem de alkali çözeltilerde çözünebilen metallerin pH'a bağlı korozyon hızı grafiği ise parabolik bir görüntü oluşturur (Şekil 3.17.).

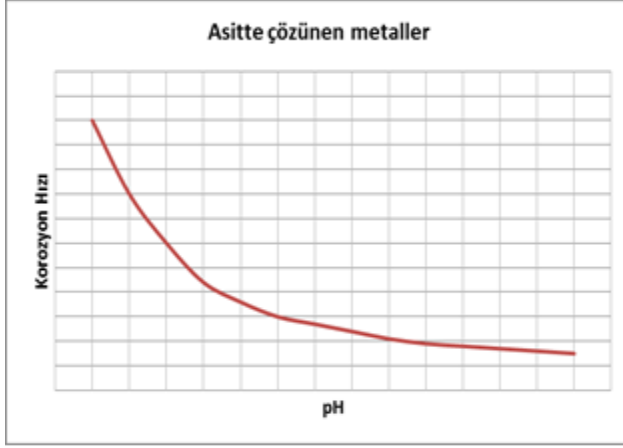
Bu metallerin korozyon hızının minimum olduğu karakteristik pH değerleri vardır. Mesela, alüminyum pH 6,5'te, kurşun pH 8,0'de, çinko ise pH 11,5'te en az korozyona uğrar. Çoğu metal, asidik ortamda çözünen fakat alkali ortamda çözünmeyen oksitlere sahiptir (Şekil 3.18.).



Şekil 3.16. Soy metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği

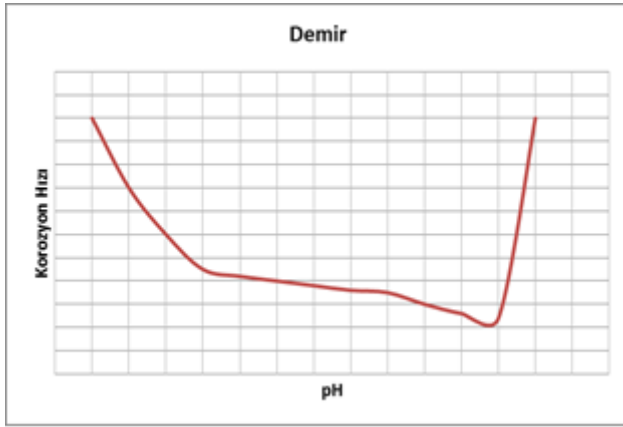


Şekil 3.17. Amfoterik oksitli metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği

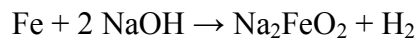
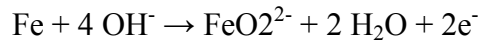


Şekil 3.18. Asitte çözünen metallerin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği

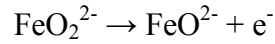
Nikel, bakır, kobalt, krom, mangan, kadmiyum ve magnezyum bu gruba girer. Demir de büyük oranda bu gruba girer. Fakat pH 12 civarında minimum korozyon hızına sahip olan demir, güçlü kostik alkali ile reaksiyona girerek, sodyum ferroat,  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  oluşturur ve bu arada korozyona uğrar (Şekil 3.19.).



Şekil 3.19. Demirin farklı pH'larda korozyon davranışı grafiği



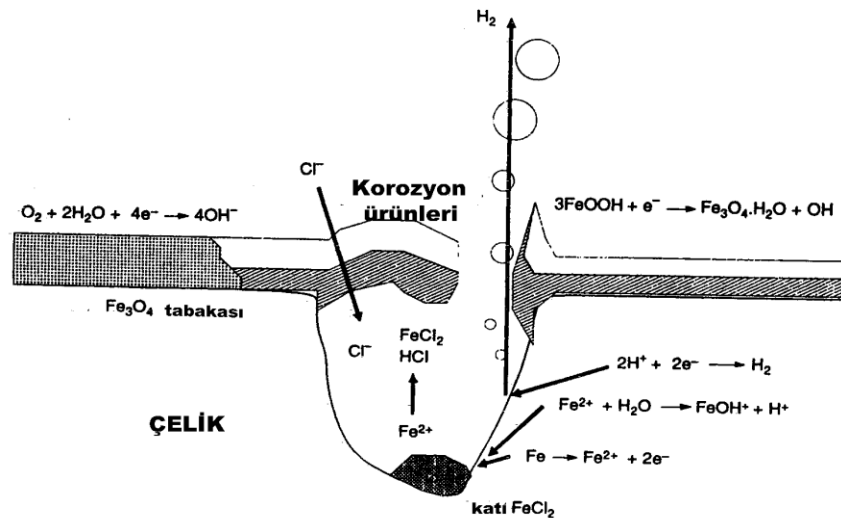
Bu reaksiyon, sodyum ferrit,  $\text{NaFeO}_2$ 'in oluşumuyla limitli boyutta devam eder.



Hem kuvvetli asit hem de kuvvetli alkali bölgelerinde hidrojen gazının açığa çıkması katodik etki yaparken, nötr su bölgelerinde oksijenin indirgenmesi ana katodik reaksiyondur. Bu yüzden demirin korozyon grafiği, Şekil 3.19. ve Şekil 3.20'nin belirttiği sınıfların ortasında kalmaktadır.

### 3.3.5. Klor iyonu (Cl<sup>-</sup>)'nin korozyon etkisi

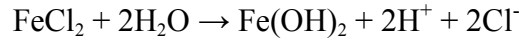
Korozyon esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça çeşitlidir. Ancak klorür iyonunun bulunduğu ortamlarda prensip oldukça basittir. Çelik yüzeyinde uygun bir bölgede, pasif tabaka klorür iyonlarına karşı daha korunmasızdır ve elektrokimyasal potansiyel farkı klorür iyonlarına ortam hazırlar. Bu bölgede metal yüzeyinde çok küçük bir bölgede anot oluşarak korozyon olayı başlar. Çoğu zaman anot bölgesinde oluşan çukurlar gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Çukurların içi genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Bu nedenle çukur sayısını ve derinliğini belirlemek son derece güçtür.



Şekil 3.20. Korozyonda klorür etkisi

Çukurlar içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları pozitif yüklerin artmasına neden olur. Bunun sonucu olarak çözelti içindeki klorür iyonları çukur içine doğru hareket eder ve çukur içindeki korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çukur içinde anodik reaksiyonlara paralel olarak çevre yüzeylerde de oksijen redüksiyonu ile katodik reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar çukur belli bir derinliğe ulaştıktan ve oluşan metal hidroksitleri çukurun ağzını kapatmasından sonra yavaşlar. (Şekil 3.20.)

Korozyon olayı yürüdükçe çatlak içinde oluşan metal klorür bileşiği hidroliz olarak pası oluşturur.



Hidroliz sonucu çatlak içinde hem klorür derişimi artar, hem de pH değerinde düşme görülür. Bu durum çatlak içindeki korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Yani korozyon olayı yürüdükçe kendi hızını artırıcı olarak gelişir. Çözelti içinde başlangıçta bulunan klorür derişiminin korozyon sonucu çatlak içinde 3 -10 kat arttığı ve pH değerinin 2-3' e kadar düştüğü görülür. Korozyon olayı, meydana gelen çukurların ağız kısımları demir hidroksit çökeltisi ile tıkanıncaya kadar hızla devam eder. Çatlak dışındaki çözeltinin oksijen derişimi ne kadar fazla ise, çatlak içindeki korozyon hızı da o derece yüksek olur. Çatlağın dış kısımları katot olacağından, çatlak çevresinde hiç bir korozyon gözlenmez. Korozyon yalnız çatlak içinde gelişir.

Klor iyonunun tek başına korozyon etkisi bulunmazken, başlayan bir korozyonu hızlandırıcı ve film oluşumunu geciktirdiğinden dolayı da pasifleşmeyi önleyici etkisi bulunmaktadır. Formasyon sularında klor iyonu derişiminin 2.000 ile 200.000 ppm aralığında olabileceği düşünüldüğünde, petrol üretim sahalarında klor iyonu ile hızlandırılmış, özellikle çukurcuk (pitting) ve çatlak korozyonu ile karşılaşmak pek muhtemeldir.



### 3.3.5. Sıcaklığın korozyon etkisi

Sıcaklık birçok reaksiyonda olduğu gibi, korozyon reaksiyonlarında da genellikle korozyon hızını arttırıcı yönde etki yapmaktadır. Fakat bu etkinin ne yönde ve ne kadar olacağı sistemin parametrelerine bağlıdır.

Kapalı bir sistemde, demirin oksijenden kaynaklı korozyonu, 40 ile 160 °C arasında doğrusal olarak artarken, atmosfere açık bir sistemde ise, 80 °C'ye kadar artıp, daha sonra düşmektedir. Çünkü en etkin korozif gaz olan oksijenin sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla birlikte düşmekte ve oksijen sıvı ortamı terk etmektedir.

Ayrıca, sıcaklık artışı suyun iyonlaşma sabitinin artmasına yol açacağından yüksek sıcaklıkta suyun pH'sı daha düşük olacaktır. Sıcaklık artışı karşısında, suyun pH'sı, nötr bir değerden asidik bir değere doğru kaymaktadır.

Sıvı sıcaklığındaki değişiklikler, galvanik korozyonun polaritesini etkileyebilir. Anot kısmın korozyon potansiyeli katot kısma göre sıcaklığa daha duyarlı olabilir. Mesela Demir - Çinko çiftinde, polarite, sıcaklık artışı ile tersine dönmektedir. 60 °C'den sonra demir, çinkoyu korur pozisyona geçmektedir.

Sıcaklık artışı, belli alaşımların çukurcuk ve çatlak korozyonunun başlamasına da yol açmaktadır. Mesela, Klor iyonu bulunan sıvı ortamlarda 304 ve 316 tipi paslanmaz çelikler için çatlak korozyonunun başlaması sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tarif edilir. Belli bir sıcaklığın altında bu tür korozyonların başlaması mümkün değildir.

### 3.4. Deneysel İşlemler

Elektrokimyasal metodları uygulamak için kullandığımız Potansiyostat cihazımız Princeton Applied Research firmasına ait VersaStat 3F modelidir. Korozyon

hücrenin istenilen sıcaklığa getirilmesi ve karıştırılması için ise IKA marka RCT BASIC IKAMAG® ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Potansiyostat, hot plate, ve korozyon hücresi (ölçüm esnasında)

Korozyon hücresinin sıcaklığının kontrolü için ise Infrared Termometre kullanılmıştır. Çözülmüş oksijen ölçümlerinde ve pH ölçümlerinde Hach Lange firmasına ait HQ40D model iki ölçüm kanallı pH-oksijen ve iletkenlik cihazı ve problemleri kullanılmıştır.

#### 3.4.1. Çalışma Elektrotunun (specimen) hazırlanması

Deneylerde, farklı elektrolit ortamlardaki korozyon davranışını ölçmeye çalıştığımız Türkiye MKE normuna göre Ç 1040, Almanya DIN normuna göre C 40, Amerikan normuna göre AISI/SAE 1040 ve Japon JIS normuna göre S 40 C olarak adlandırılan karbon çelik malzemenin mekanik ve kimyasal özellikleri şu şekildedir:

*Mekanik Özellikleri*

Akma Mukavemeti	: 33 - 42 Kg/mm <sup>2</sup>
Çekme Mukavemeti	: 60 - 80 Kg/mm <sup>2</sup>
Kopma Uzaması (min)	: % 16 - 20 (5do)
Yüzey sertliği	: 172 HB

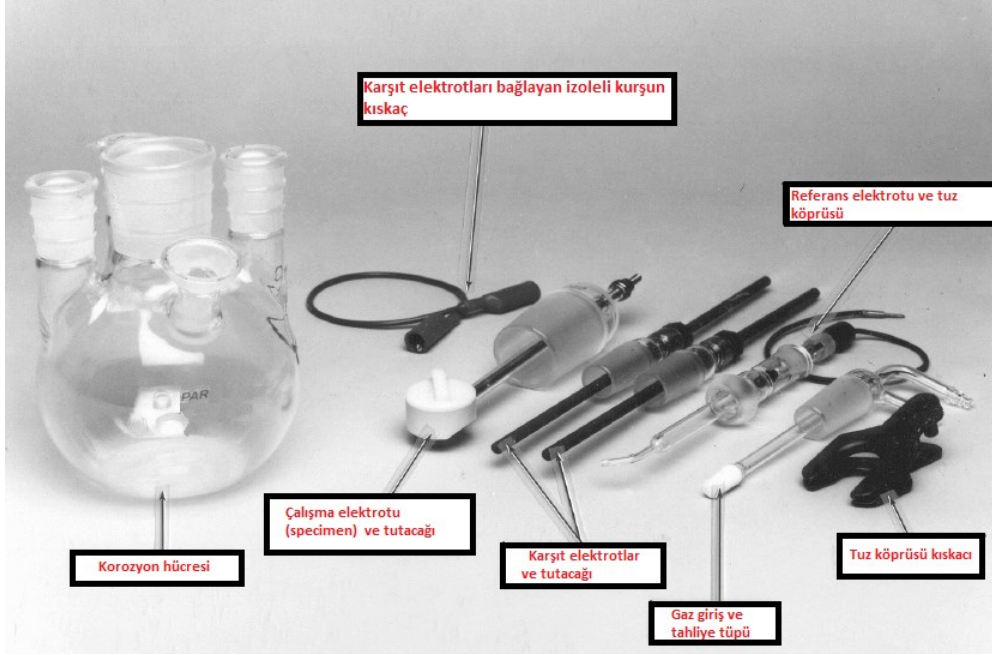
*Kimyasal Özellikleri*

C	: 0,35-0,44
Mn	: 0,60-0,90
Si	: 0,10-0,30
P(max)	: 0,04
S(max)	: 0,05

1 m uzunluğunda ve 1 cm çapında silindirik çubuk halinde alınan Ç1040 malzemenin, Batman Teknik Meslek Lisesi Torna Atölyesi CNC tezgâhında, yüzey alanı 4,2 cm<sup>2</sup> olacak şekilde hazırlanmıştır. Malzemenin yoğunluğu 7,845 g/ml ve eşdeğer ağırlığı 27,92 olarak hesaplanmıştır. Zaman içerisinde atmosferik korozyona uğramaması için, hazırlanan elektrotlar yağlanarak kapalı kaplara konulmuştur. Çalışma öncesinde Ksilen'de bekletilerek yağ tabakasından arındırılan elektrotlar daha sonra Aseton'a batırılıp çıkarılarak kurumaya bırakılmıştır. Elektrotlar hücreye yerleştirildikten sonra 30 dakika çalışılan çözelti içerisinde bekletilerek, yüzey ile çözelti arasındaki denge oluşturulmuş ve ölçümlere daha sonra başlanmıştır. Her ölçüm için yeni bir elektrot kullanılmıştır.

### 3.4.2. Test (Korozyon) Hücresinin hazırlanması

Deneylerde, Princeton Applied Research firmasına ait K0047 model korozyon hücresi kullanılmıştır. Hücresinin çalışma elektrotu, tuz köprüsü ve referans elektrotu, gaz girişi ve 2 adet karşı grafit elektrotu için düzenlenmiş 5 girişi bulunmaktadır.



Şekil 3.22. Korozyon hücresi bileşenleri

Karşı elektrotlardan yalnızca biri kullanılarak da çalışılabileceği için, karşı elektrotun birinden boşalan giriş, sıcaklık, iletkenlik, pH, çözünmüş gaz oranı gibi diğer değişkenlerin ölçümü için de kullanılabilir. Tipik bir korozyon test hücresi, metal çalışma elektrotunu ve bu elektrotun içerisine batırılarak temasta olacağı çözeltiyi içerir. Ayrıca, belli bir referans elektrot, aynı çözeltiyle doldurulmuş tuz köprüsü aracılığıyla çözeltiye temas eder. Bileşenleri yerleştirilmiş haldeki korozyon hücresi Şekil 3.23.'te gösterilmiştir. Hücre içerisine yerleştirilen karıştırıcı balığın muhtemel ölçüm hatalarına sebep olmaması için teflon kaplı (camla kaplı olanı da uygundur) olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.23. Korozyon hücresi bileşenleri yerleştirilmiş hali ile

Korozyon hücresi ve elemanları, her ölçümden sonra, sırası ile önce 0,5 N'lik Asetik asit, daha sonra 0,2 N'lik hidroklorik asit ve en son da deiyonize su ile yıkanarak, sertlik, korozyon ve tuzluluk kalıntılarından arındırılmıştır.

### 3.4.3. Elektrolit ortamların hazırlanması

Elektrolit ortamların hazırlanmasına, öncelikle istenilen derişimde çözeltilerin hazırlanıp, bileşenleri yerleştirilmiş korozyon hücresine konulması ile başlanılmıştır. Daha sonra çözülmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için, yüksek saflıkta azot

gazı çözeltilerden yaklaşık 15 dakika boyunca 1 bar basınçta geçirilmiştir. Daha sonra yapılacak deneyin bileşenlerine göre, karıştırıcı çalışırken (1.000 rpm), ortama korozif gazlar ( $H_2S$ ,  $CO_2$  ve  $O_2$ ), asit ve baz (pH deneyleri için) eklenmiş ve istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Hücrenin karşıt elektrotlarından birinden boşalan giriş kullanılarak, sızdırmaz bir bağlantı ile ortamdaki pH, çözünmüş gazlar ve sıcaklık ölçülmüştür.

Deneyleerde kullanılan çözeltiler deiyonize su ve ekstra saf MERCK 106400 kodlu sodyum klorür kullanılarak hazırlanmıştır. Her deney için yeni çözelti hazırlanmıştır. Korozif gazların metale etkisinin incelenmesi deneylerinde, HABAŞ firmasına ait yüksek saflıkta oksijen ve karbondioksit gazları ve AIR PRODUCTS firmasına ait 25.000 ppm  $H_2S$  (medium Helyum) kalibre gazı kullanılmıştır. Çözeltilerden geçirilen gazların istenen derişime gelip gelmediği CHEMetrics firmasına ait K-1920, K-9510 ve K-7512 kitleri kullanılarak ölçülmüştür.

#### 3.4.4. Referans Elektrotun hazırlanması

Deneyleerde referans elektrot olarak Potasyum klorür doygun kalomel elektrot (KCl SCE 0,242 V) kullanılmıştır. Başlangıçta boş olarak gelen kalomel elektrotun içine, doygun KCl çözeltisi hazırlanarak, pastör pipet ile doldurulduktan sonra, parafilm ile sarılarak kapatılmıştır. Referans elektrot ve tuz köprülerinin ucunda yer alan mikro geçirgen tabakalar (frit), belli periyotlarla kontrol edilerek, geçirgenliğin azaldığı durumlarda yenisi ile değiştirilmiştir. Ayrıca her ölçümde tuz köprüsünün referans elektrotun oturtulduğu ara kısmı, çalışılan çözelti ile doldurularak, referans elektrotun çözelti ile direk teması sağlanmıştır.

Tuz köprüsü, çalışma elektrotuna neredeyse dokunacak mesafede ve çalışma elektrotunu, alttan ve yanlardan ortalayacak şekilde konumlandırılmıştır. Tuz köprüsünün içinde ve hücrede konumlandığı esnada çalışma elektrotu ile arasında hava kabarcığının oluşması ölçüm hatalarına yol açacağından, kabarcık oluştuğu durumlarda kabarcık giderildikten sonra ölçümler tekrar edilmiştir.

### 3.4.5. Potansiyostat ölçümlerinin yapılması

Elektrolit çözelti istenilen özelliklere ulaşıktan ve çalışma elektrotu ile çözelti arasında denge oluşana kadar beklenildikten sonra, Korozyon hücresindeki karşıt elektrotun, çalışma elektrotunun ve referans elektrotun potansiyostat cihazı ile kablo bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra, ortamın açık devre akımı birkaç kez ölçülmüş, aynı sonuçların tekrar etmesinden sonra, diğer ölçümlere geçilmiştir.

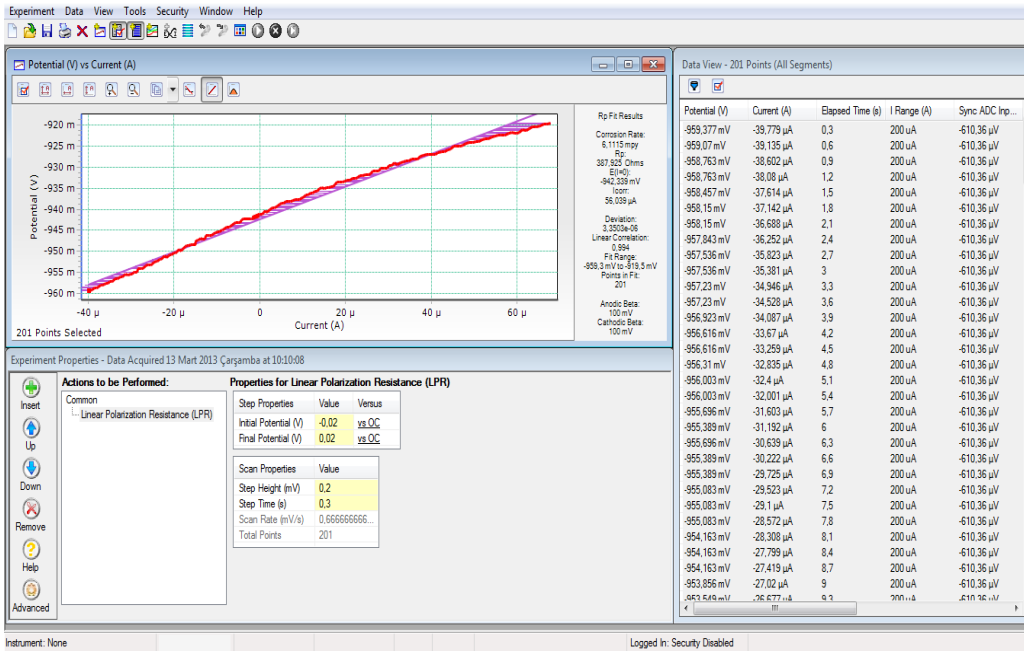
Ölçümler, malzemeye daha az zarar verecek şekilde, Doğrusal Polarizasyon Direnci, Tafel Ekstrapolasyon ve Döngülü Polarizasyon sırasına göre yapılmıştır. Her ölçüm için yeni çözelti ve yeni çalışma elektrotu kullanılmıştır. Tüm ölçümler on tekrar şeklinde yapılmış ve ortalamaları alınmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

Bu bölümde Ç1040 çelik malzemenin farklı elektrolit ortamlarda gösterdiği korozyon davranışları elektrokimyasal ölçüm teknikleri kullanılarak incelenecektir. Potansiyostat cihazı ile yapılan ölçümlerde, Ç1040 malzemeden hazırlanan çalışma elektrotlarının yüzey alanı  $4,2 \text{ cm}^2$ , yoğunluğu  $7,845 \text{ g/ml}$  ve eşdeğer ağırlığı  $27,92$  olarak girilmiştir.

LPR ölçümleri için başlangıç potansiyeli açık devre potansiyeline göre  $-0,02 \text{ V}$ , bitiş potansiyeli açık devre potansiyeline göre  $0,02 \text{ V}$  ve tarama hızı  $0,66 \text{ mV/sn}$  olarak ayarlanmıştır. Anodik ve Katodik Beta değerleri cihaza  $100 \text{ mV}$  olarak girilmiştir.

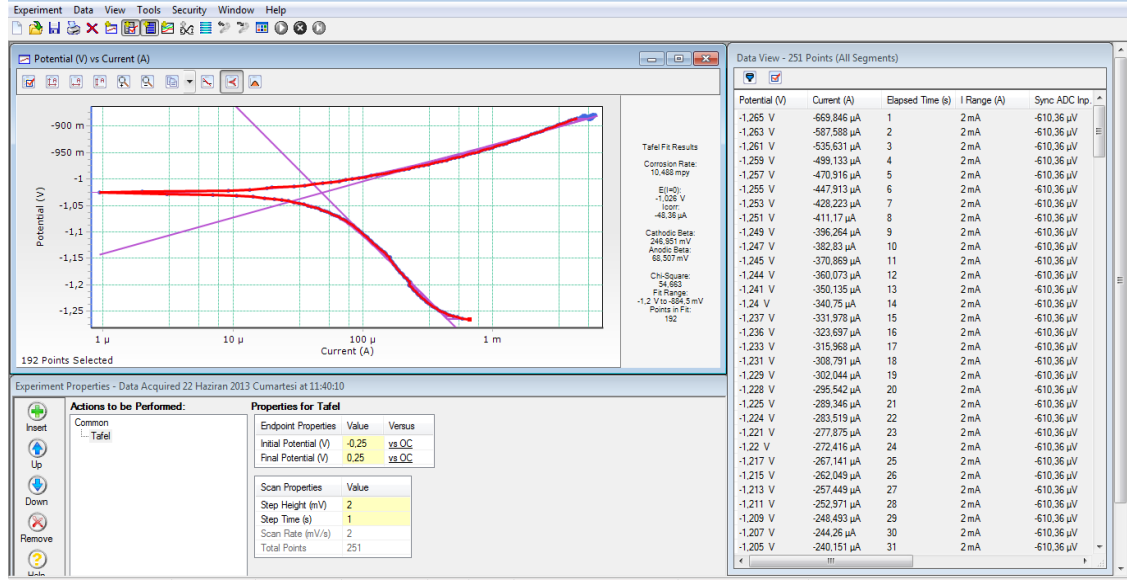


Şekil 4.1.  $1.000 \text{ ppm NaCl}$ ,  $\text{pH } 7.0$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , LPR ölçümüne ait sonuçlardan biri

Tafel Ekstrapolasyon ölçümleri için başlangıç potansiyeli açık devre potansiyeline göre  $-0,25 \text{ V}$ , bitiş potansiyeli açık devre potansiyeline göre  $0,25 \text{ V}$  ve tarama hızı

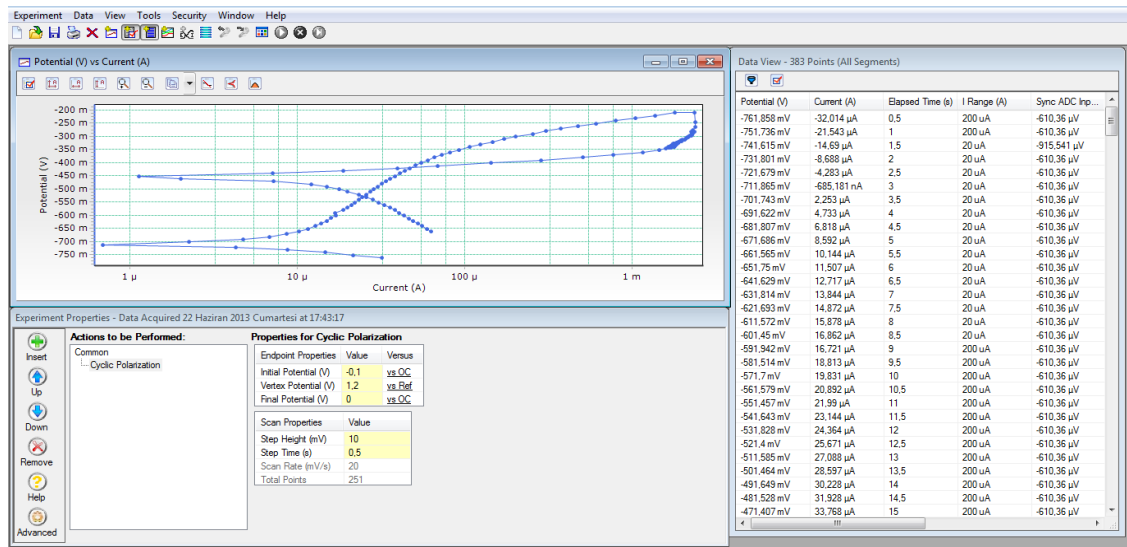


2,00 mV/sn olarak ayarlanmıştır. Anodik ve Katodik Beta değerleri her ölçümde cihaz tarafından bulunmuştur.



Şekil 4.2. 1.000 ppm NaCl, pH 7.0, 30 °C, 400 ppm CO<sub>2</sub> Tafel ölçümüne ait sonuçlardan biri

Döngülü Polarizasyon ölçümleri için başlangıç potansiyeli açık devre potansiyeline göre -0,01 V, bitiş potansiyeli açık devre potansiyeline göre 0,00 V ve verteks potansiyeli 1,20 V olarak ayarlanmıştır. Tarama hızı 20,0 mV/sn olarak ayarlanmıştır.

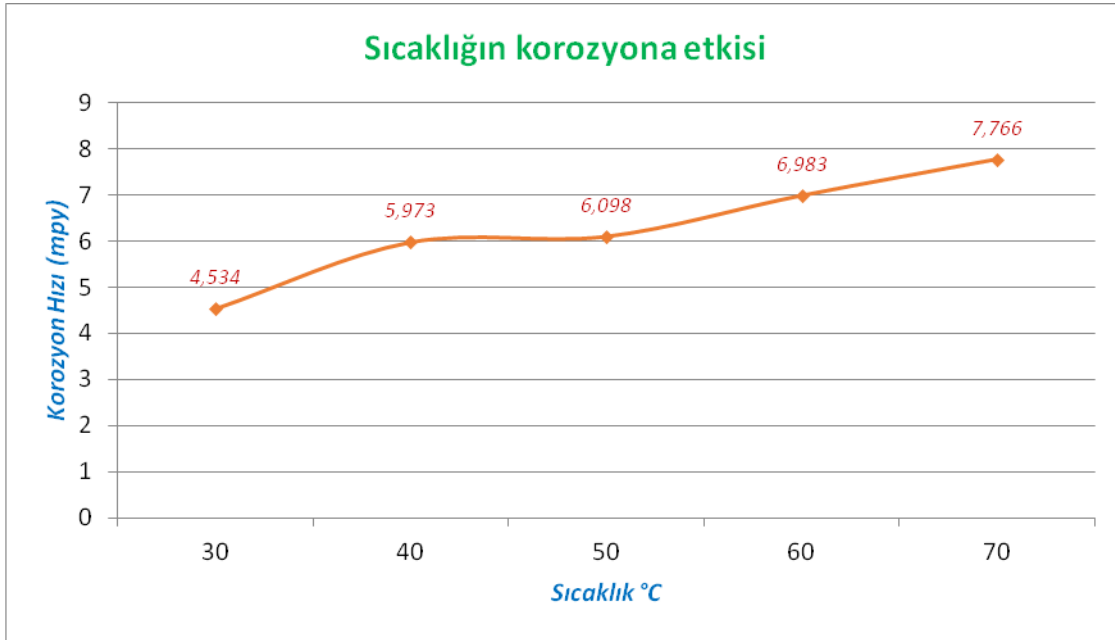


Şekil 4.3. 10.000 ppm NaCl, pH 7.0, 30 °C, Döngülü Polarizasyon ölçümüne ait sonuçlardan biri

#### 4.2 Sıcaklığın Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Sıcaklığın Ç1040 malzeme türü üzerindeki korozyon etkisi, 1.000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş hiçbir korozif gaz bulunmazken, statik halde, 30 – 70 °C aralığında ölçülmüştür. pH değeri 7.0 olarak ayarlanmıştır.

LPR değerleri hesaplandıktan sonra, yeni çözelti ve yeni elektrot üzerinde Tafel ekstrapolasyon ölçümleri de alındı. Sıcaklık artışının bu aralıkta korozyon hızını artırıcı etki yaptığı anlaşıldı. Döngülü polarizasyon grafiklerine göre, çukurcuk ve çatlak korozyonu olasılığı sadece 60 ve 70 derecede ortaya çıkmaktadır.

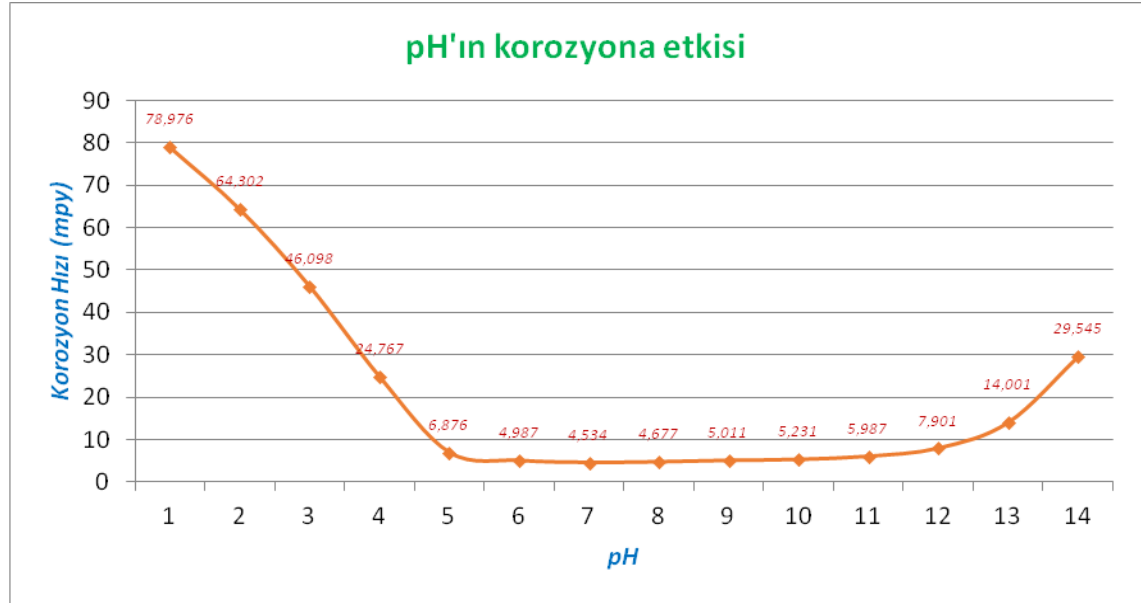


Şekil 4.4. 1.000 ppm NaCl, pH 7.0, Azota doymuş çözeltide farklı sıcaklıklara ait korozyon hızları

#### 4.3 pH'nın Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Ortamdaki hidrojen iyonu derişiminin Ç1040 türü malzeme üzerindeki korozyon etkisi, 1.000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş hiçbir korozif gaz bulunmazken, statik halde, çözelti pH değerleri NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yardımıyla 1 – 14 aralığında ayarlanarak 30 °C'de ölçülmüştür.

Ölçümler neticesinde, pH 1-5 aralığında ve 12-14 aralığında korozyon hızının etkin şekilde arttığı ve özellikle düşük pH aralığında metalin gözle de fark edilecek şekilde eridiği görülmüştür.

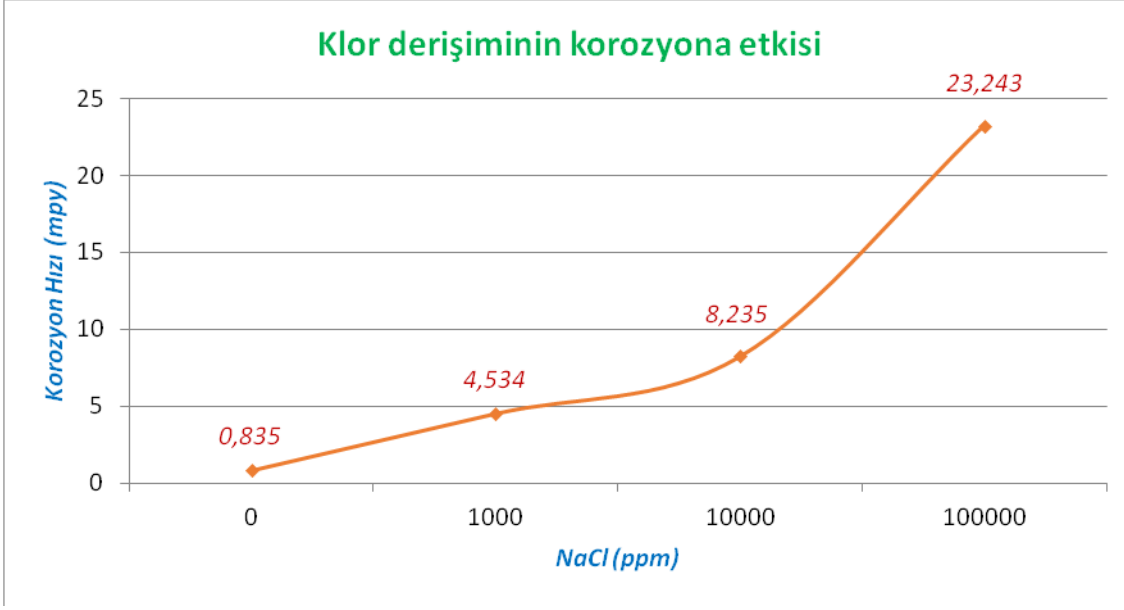


Şekil 4.5. 1.000 ppm NaCl, 30 °C, Azota doymuş çözeltide farklı pH'lara ait korozyon hızları

#### 4.4 Klor Tuzluluğunun Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Ortamdaki klor iyonu derişiminin Ç1040 türü malzeme üzerindeki korozyon etkisi, pH değeri 7,0 olan 0 (blank), 1.000, 10.000 ve 100.000 ppm NaCl tuzluluğuna sahip çözeltilerde, çözülmüş hiçbir korozif gaz bulunmazken, statik halde, 30 °C'de ölçülmüştür.

Ölçümler neticesinde, klor iyonu artışının korozyon hızını etkili şekilde arttırdığı gözlemlenmiştir. Döngülü polarizasyon grafiklerindeki histeresis çevrimine ait alanların boyutları tuzluluk oranı arttıkça büyümekte ve çevrim, grafiği koruma potansiyelinin daha altından kesmektedir. Bu verilere göre çukurcuk ve çatlak korozyonu oluşturma eğiliminin, özellikle 100.000 ppm tuzluluk değerinde çok yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



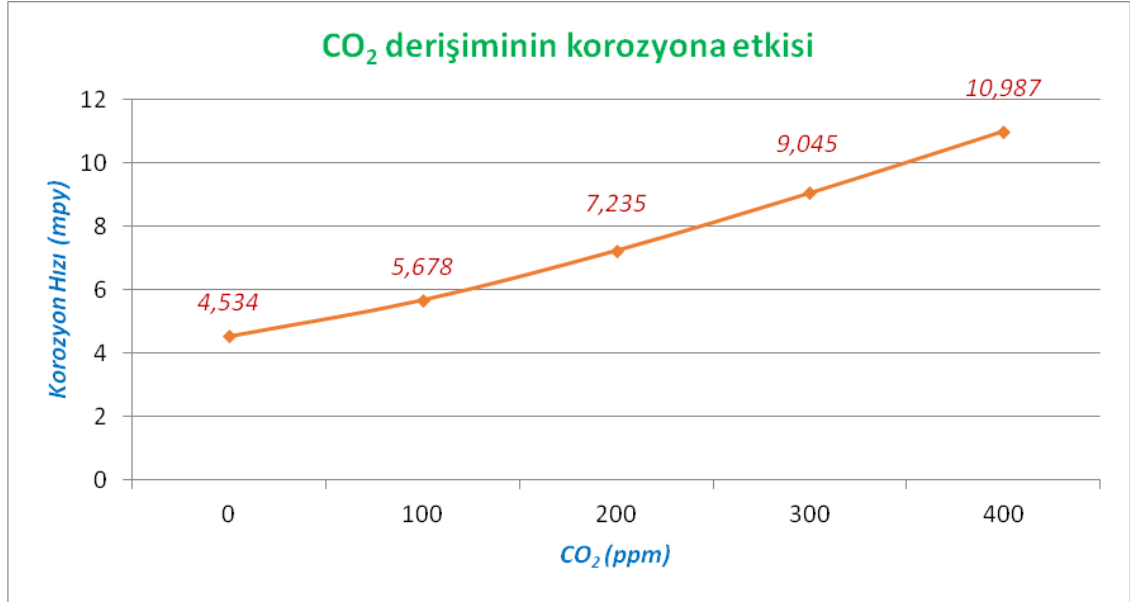
Şekil 4.6. pH 7.0, 30 °C, Azota doygun çözeltilde, farklı tuzluluk değerlerine ait korozyon hızları

#### 4.5 Koroziif Gazların Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Çözünmüş koroziif gazların ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{O}_2$ ) çözeltili içindeki derişiminin Ç1040 türü malzeme üzerindeki korozyon etkisi, 1.000 ppm NaCl tuzluluğuna sahip çözeltilerde, 30 °C’de ölçülmüştür. Bu çalışmada pH ayarlanmasına gidilmemiş, sadece çözünmüş gazların derişimi ve sıcaklık ayarlanmıştır.

##### 4.5.1 Karbondioksit Gazının Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

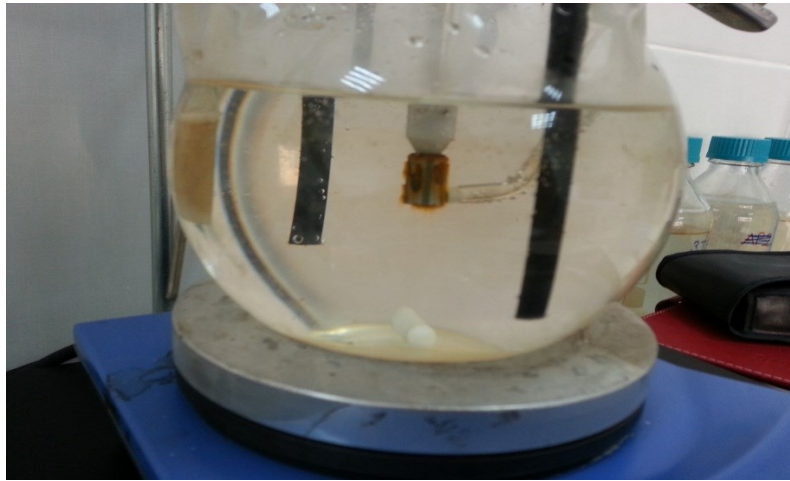
Çözeltili azot gazı ile süpürölüp, tüm diğeri gazlardan bağımsız hale getirildikten sonra, çözeltildeki çözünmüş  $\text{CO}_2$  gazı 0 – 400 ppm aralığında ayarlanarak ölçümler yapılmıştır. Korozyon hızının 400 ppm oranında 11 mpy değerine kadar yükseldiği görülmüştür. Karbondioksit gazının koroziif etkisinin konsantrasyon artışına paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Döngülü Polarizasyon grafiklerindeki karşılaştırmalarda ise, Karbondioksit gazının derişimindeki artışın çukurcuk ya da çatlak korozyonu eğilimini artırır yönde net bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bunun nedeninin, oluşan koruyucu film tabakasının (demir karbonat) klorun metalle temasını kesmesi olduğu düşünölmüştür.



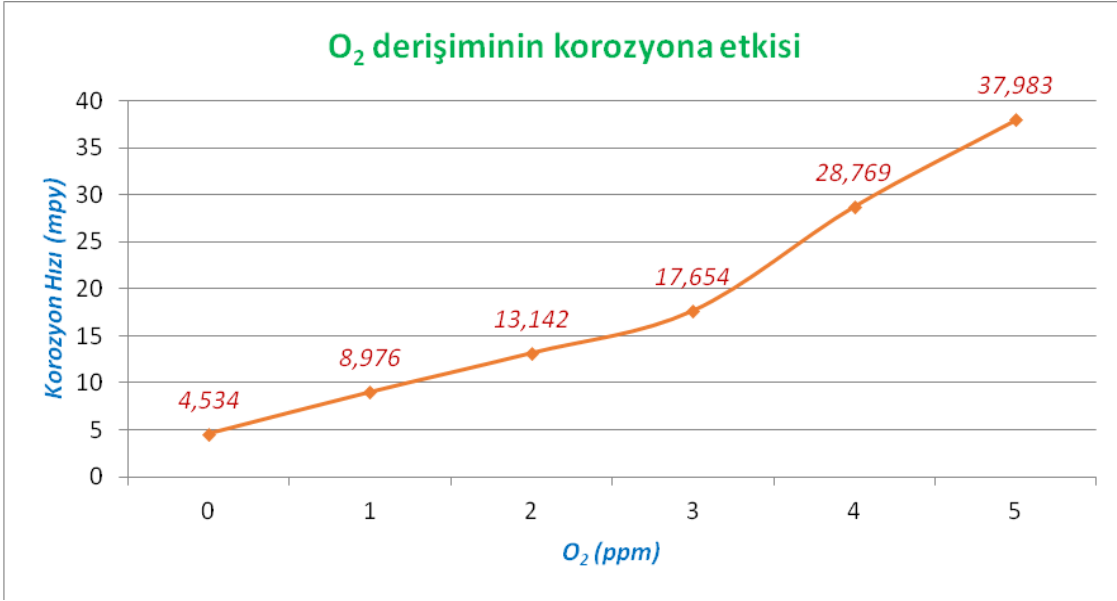
Şekil 4.7. 30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş farklı CO<sub>2</sub> oranlarına ait korozyon hızları

#### 4.5.2 Oksijen Gazının Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Çözelti azot gazı ile süpürülüp, tüm diğer gazlardan bağımsız hale getirildikten sonra, çözeltideki çözünmüş O<sub>2</sub> gazı 0 – 5 ppm aralığında ayarlanarak ölçümler yapılmıştır. Korozyon hızının beklenildiği gibi bu düşük derişimlerde bile çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Ortamda oksijenin 1 ppm seviyesinde olduğu durumlarda bile çalışma elektrotunun pasla kaplandığı ve pas katmanının genişleyerek büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 4.8. 30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözünmüş 1 ppm O<sub>2</sub> oranına ait korozyon



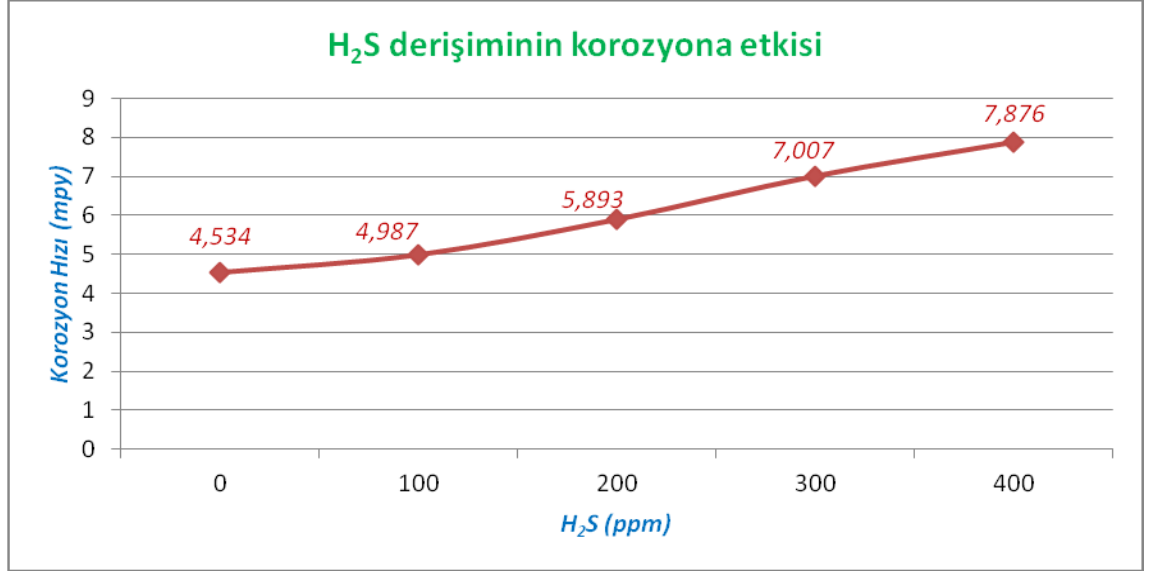
Şekil 4.9. 30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözülmüş farklı O<sub>2</sub> oranlarına ait korozyon hızları

Grafikten de anlaşılacağı üzere, korozif gazlar içerisinde korozyon açısından en saldırgan ve aktif gazın O<sub>2</sub> olduğu görülmüştür. Çözeltideki çok düşük O<sub>2</sub> derişimlerinde dahi, klorunda etkisiyle metalin kısa sürede aşındığı görsel olarak tespit edilmiştir.

#### 4.5.3 Hidrojen Sülfür Gazının Korozyon Etkilerinin Ölçülmesi

Çözelti azot gazı ile süpürülüp, tüm diğer gazlardan bağımsız hale getirildikten sonra, çözeltideki çözülmüş H<sub>2</sub>S gazı 0 – 400 ppm aralığında ayarlanarak ölçümler yapılmıştır. H<sub>2</sub>S gazı insan sağlığı açısından tehlikelidir. Ortamda 20 ppm üzerine uzun süre maruz kalmak ölümle sonuçlanır. Bu yüzden deneylerde korozyon hücresi gaz çıkışı hortum aracılığıyla atmosfere taşınmış ve tüm çalışma dedektör ve gaz maskesi eşliğinde yapılmıştır.

H<sub>2</sub>S gazının korozyon etkisinin tespiti çalışması esnasında, çözeltiliye H<sub>2</sub>S verildiğinde çalışma elektrotunun yüzeyi ve korozyon hücresinin elemanları siyah bir tabaka (FeS ve türevleri) ile kaplanmıştır. H<sub>2</sub>S kaynaklı korozyon ürününün (başka bir korozyon ürünü dâhil olmadığı durumlarda) siyah renkli olduğu görülmüştür. H<sub>2</sub>S gazının korozyon etkisinin diğer gazlara nispeten daha düşük fakat ihmal edilemeyecek seviyede olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10. 30 °C, 1000 ppm NaCl çözeltisinde, çözülmüş farklı H<sub>2</sub>S oranlarına ait korozyon hızları

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Metal ve alaşımların farklı koşullardaki korozyon davranışlarının tespitine yönelik araştırmalar artarak devam etmektedir. Araştırmaların bir bölümü malzemelerin korozyon karakteristiğini belirleme yönünde gelişirken bir bölümü de bu malzemelerin korozyonunu önleme adına kimyasal müdahale, kaplama, alaşım kompozisyonunu değiştirme gibi çalışmaları içermektedir.

Bu tezde, Ç1040 türü düşük karbonlu çelik malzemenin petrol üretim sahalarında karşılaşılması muhtemel korozif ortamlardaki korozyon davranışı ayrı ayrı incelenmiştir. Bu işlemler için, ortamın NaCl tuzluluk değeri, sıcaklığı, pH'sı, çözülmüş korozif gaz oranları değiştirilerek farklı elektrolit çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra korozyon hızı ve türünü belirlemek için, elektrokimyasal ölçümlerden yararlanılarak, LPR, DP ve Tafel Ekstrapolasyon grafikleri çizilmiştir. Farklı koşullar için mpy cinsinden korozyon hızları ve çukurcuk ve çatlak korozyonu oluşturma eğilimleri bulunmuştur.

Yapılan ölçümler sonunda malzemenin korozyon direncinin literatürdeki diğer çalışmalarla benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmalardan, Ç1040 türü karbon çelik malzemenin, klor ve korozif gaz doygunluğu yüksek sulu ortamlarda, pH değerinin 0-5 ve 10-14 aralığında olduğu çözeltilerde korozyona dayanıklı olmadığı sonucu elde edildi. Bunun nedeni, yüzeyde oluşan  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  ve  $FeCO_3$  filmlerinin ortamdaki çözülmüş klor iyonu etkisiyle kalıcı ve koruyucu olmaması, ayrıca sülfür filmlerinin kapladıkları çelik malzemeye göre kuvvetli bir katodik etkinlik göstermeleridir. Ayrıca klorun film tabakasını kaldırıcı etkisine ek olarak çukurcuk türü düşük çaplı fakat derin deformasyonlara yol açtığı tespit edildi.

Çalışılan malzemenin korozyon direncinin maksimumda tutulabilmesi için, temasta olduğu sulu ortamın pH değerinin nötr aralıkta ve düşük sıcaklıkta tutulması, korozif gazlarla reaksiyona girip onları bünyesine katarak etkisiz hale getirecek "scavenger" bileşenlerin ( $O_2$ 'i tutmak için  $NaHSO_3$  eklenmesi gibi) sisteme eklenmesi ve Cl tuzluluğunun ortamdaki uzaklaştırılması (distilasyon metodu) gerekmektedir.



Bu çalışmayla değişik korozif ortamlarda Ç1040 türü malzemenin korozyon davranışı ayrı ayrı belirlendiğinden, karma korozif ortamlardaki davranışı yaklaşık olarak tahmin edilebilir. Fakat kesin ve net bir sonuç için o elektrolit ortamın oluşturulup, ölçümlerin yerinde yapılması gereklidir. Mesela, sıcaklığın 100 °C, tuzluluğun 75.000 ppm, pH'ın 4.3 ve çözünmüş O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gazı oranlarının sırasıyla 0.8, 125 ve 35 ppm olduğu bir elektrolit ortamda Ç1040 türü malzemenin korozyon dayanımı ne seviyede olacaktır?

Ayrıca saf Ç1040 malzemenin korozyon davranışı referans alınarak, malzeme kompozisyonunda yapılacak değişikliklerin veya yüzeyine yapılacak kaplamaların korozyon direncine katkısı çalışılabilir. Malzeme bileşeninde C, Mn, Si, P ve S oranları değiştiğinde malzemenin korozyon davranışı belli elektrolit ortamlarda nasıl değişmektedir? Bileşenlerin korozyon direncine katkısı hangi elektrolit ortamlarda ne kadardır?

Elektrolit ortama katılacak herhangi bir kimyasalın korozyon inhibisyon etkisi de bu çalışma referans alınarak takip edilebilir. Mesela oluşturulan bir ligandın veya kompleks bileşiğin çözeltiliye eklenmesi ile metal yüzeyine tutunma ve yüzeyde koruyucu film tabakası oluşturma mümkün müdür? Bu tabakanın kalıcılığı ve aşınma süresi ne kadardır?

Bu çalışma ile belli koşullarda korozyon direnci belirlenen Ç1040 türü karbon çeliğin, uygulama koşullarındaki korozyon davranışı göz önünde tutularak, bir işletme için korozyona dayalı maliyet hesabı çıkarıldıktan sonra, sahada tercihi konusunda net bir karar verilebilecektir. Korozyon parametrelerinin uygun olduğu koşullarda daha pahalı alternatifleri yerine tercih edilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

Al-Sabagh A.M., H.M. Abd-El-Bary, R.A. El-Ghazawy ve ark. 2012. “*Corrosion inhibition efficiency of heavy alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1 M HCl*” Egyptian Journal of Petroleum, 21: 89-100.

Baboian R., 2008. *Corrosion Tests and Standards*, ASTM International, Second Edition, 23-46, 212-218.

Baroux B., 2012. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, CRC Press, 422 (Chapter 9).

Butler G., 1966. *Corrosion and its Prevention in Waters*, Leonard Hill Book, 13-32.

Caceres L., L. Herrera, and T. Vargas. 2007. “*Corrosion Kinetics Studies of AISI 1020 Carbon Steel from Dissolved Oxygen Consumption Measurements in Aqueous Sodium Chloride Solutions*” CORROSION 2007, 722-730 NACE International, Houston, Texas.

Cheng Y.F., M. Wilmott, J.L. Luo. 1999. “*The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise*” Applied Surface Science, 152: 161–168.

Eliyan F. F and A. Alfantazi. 2013. “*Influence of temperature on the corrosion behavior of API-X100 pipeline steel in 1-bar CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> solutions: An electrochemical study*” Materials Chemistry and Physics, 140: 508 – 515.

Enos D.G and Scribner L.L. 1997. “*The Potentiodynamic Polarization Scan*” Technical Report 33.

Erbil, M. 1984. Korozyon-I, SEGEM Yayınları, 270, Ankara.

George K.S., S. Nestic. 2007. “*Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid - Part 1: Basic mechanisms*” Corrosion Science, 63: 178–186.

Gray L.G.S., Bruce G. Anderson, Michael J. Danysh, and Peter R. Tremaine. 1989. “*Mechanisms of Carbon steel Corrosion in Brines Containing Dissolved*

*Carbon Dioxide at pH 4*”, CORROSION 1989, Paper no. 464, NACE International, Houston, Texas.

Gray L.G.S., Bruce G. Anderson, Michael J. Danysh, and Peter R. Tremaine. 1990. “*Effect of pH and Temperature on the Mechanisms of Carbon steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide*”, CORROSION 1990, Paper no. 40, NACE International, Houston, Texas.

Han J. ve ark. 2008. *Roles of Passivation and Galvanic Effects in Localized CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel*. CORROSION 2008, NACE International, Paper No. 08332.

Han J., Y. Yang, B. Brown, S. Nesic. 2007 “*Electrochemical Investigation of Localized CO<sub>2</sub> Corrosion on Mild Steel*” CORROSION 2007, Paper No. 07323, NACE, Houston, Texas.

Hunnik E.W.J, V., Pots.B.F.M, and Hendriksen.E.L.J.A. 1996. “*The Formation of Protective FeCO<sub>3</sub> Corrosion Product Layers in CO<sub>2</sub> Corrosion*” CORROSION 1996, Paper No. 6, NACE, Houston, Texas.

Hussain R. R. 2010 “*Enhanced Classical Tafel Diagram Model for Corrosion of Steel in Chloride Contaminated Concrete and the Experimental Non-Linear Effect of Temperature*” International Journal of Concrete Structures and Materials, Vol. 4, No.2: 71 – 75.

Johnson M. L., M. B. Tomson. 1991 “*Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on Carbon Dioxide Corrosion*” CORROSION 1991 Paper no. 268, NACE International, Houston, Texas.

Kermani B., T. Chevrot., 2012. *Recommended practise for corrosion management of pipelines in oil and gas production and transportation*, Mancy Publishing, European Federation of Corrosion Publication, 64; 38-74.

Koteeswaran, M. 2010. “*CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil Pipelines*” MSc.Thesis, University of Stavanger.

Landort D. 2007. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, CRC Press, 124, (Chapter 6).

Ma H.Y. ve ark. 1998 “*Theoretical Interpretation on Impedance Spectra for Anodic Iron Dissolution in Acidic Solutions Containing Hydrogen Sulfide*” NACE Corrosion 1998. 54(8).

Madram A.R., H. Pourfarzad, H. R. Zare. 2012. “*Study of the corrosion behavior of electrodeposited Ni-P and Ni-P-C nanocomposite coatings in 1M NaOH*” Electrochimica Acta, 85: 263 – 267.

Martin R. L. 2002. “*Corrosion Consequences of Oxygen Entry into Oilfield Brines*” CORROSION 2002. , Paper no. 02270, NACE International, Houston, Texas.

Moretti G., F. Guidi, F. Fabris. 2013. “*Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole*” Corrosion Science, 76: 206–218.

Piron D. L., 1991. *The Electrochemistry of Corrosion*, NACE International, Houston, Texas.

Pourbaix M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE International.

Roberge R.P., 1999. *Handbook of Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill Press, 34-49, 68-98.

Schutt H. U., P. R. Rhodes. 1996. “*Corrosion in an Aqueous Hydrogen Sulfide, Ammonia, and Oxygen System*” CORROSION 1996, 52: 947 NACE International, Houston, Texas.

Shoesmith D.W, ve ark. 1980. “*The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C*” Electrochemical Society, 127(5): 1007 – 1015.

Slepski P., H. Gerengi, A. Jazdzewska, J. Orlikowski. 2014. “*Simultaneous impedance and volumetric studies and additionally potentiodynamic polarization measurements of molasses as a carbon steel corrosion inhibitor in 1M hydrochloric acid solution*” Construction and Building Materials, 52: 482–487.

- Song E. M., D. W. Kirk, J. W. Graydon, and D. E. Cormack. 2002. “*CO<sub>2</sub> Corrosion of Bare Steel under an Aqueous Boundary Layer with Oxygen*” *Journal of Electrochemical Society*, 149: 479 – 486.
- Srinivasan S. and Kane R.D. 1995. “*Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Production Environment*” *Prevention of pipeline corrosion conference*, Houston, Texas.
- Stern M., A. L. Geary. 1957. “*Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*” *Journal of the Electrochemical Society*, 104: No. 1, 56 – 63.
- Şengil, A. 1992. *Korozyon*, Sakarya Mühendislik Fakültesi Yayınları, 494, İstanbul.
- Tian W., N. Du, S. Li, S. Chen, Q. Wu. 2014. “*Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution*” *Corrosion Science*, 85: 372–379.
- Waard C. de, D.E. Milliams. 1975. “*Carbonic Acid Corrosion of Steel*”, *Corrosion*, 31: Paper no. 5, 177.
- Xin S.S., M.C. Li. 2014. “*Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater*” *Corrosion Science*, 81: 96–101
- Yalçın, H ve Koç, T. 1998. *Mühendisler için Korozyon*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara.
- Yi Y., P. Cho, A. ve ark. 2013. “*Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution*” *Corrosion Science*, 74: 92 – 97.
- Yüce A.O., B. D. Mert, G. Kardaş, B. Yazıcı. 2014. “*Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*” *Corrosion Science*, 83: 310 – 316.
- Zhang G.A., Y.F. Cheng. 2010. “*Localized corrosion of carbon steel in a CO<sub>2</sub>-saturated oilfield formation water*” *Electrochimica Acta*, 56: 1676 –1685.
- Zhang G.A., Y. Zeng ve ark. 2012. “*Electrochemical corrosion behavior of carbon steel under dynamic high pressure H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environment*”, *Corrosion Science*, 65: 37–47.

Zhao G.X. ve ark. 2009. '*Formation Characteristic of CO<sub>2</sub> Corrosion Product layer of P110 Steel Investigated by SEM and Electrochemical Technique*'. Iron and Steel Research International, 16( 4): 89 – 94.

Zimer A.M., E.C. Rios ve ark. 2011. "*Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H<sub>2</sub>S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques*" Corrosion Science, 53: 3193 – 3201.

Zimer A.M., M.A.S. De-Carra, L.H. Mascaro, E.C. Pereira. 2014. "*Temporal series of micrographs coupled with electrochemical techniques to analyze pitting corrosion of AISI 1040 steel in carbonate and chloride solutions*" Electrochimica Acta, 124: 143–149.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Hasan KAYA  
Doğum Yeri :Gemerek/SİVAS  
Doğum Tarihi :23.07.1978  
Medeni Hali :Evli  
Yabancı Dili :İngilizce, Almanca

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :İçel Anadolu Öğretmen Lisesi 1995  
Lisans :ODTÜ Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü 2002

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Kıdemli Kimyager Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı 2009-.....  
Öğretmen MEB Karkamış Lisesi 2008–2009  
Öğretmen Özel Eğitim Kurumları 2006–2008  
Satış Yöneticisi Kılavuz Proses Çözümleri Ltd.Şti. 2005–2006