

PETRO-KİMYA TESİSLERİNDE KOROZYON VE ÖNLENMESİ
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

278

MELİH BAYRAMOĞLU

Ç.Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
MASTER TEZİ

A D A N A
EYLÜL 1984

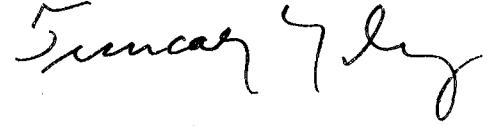
Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Makina Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç.Dr.O.Tuğrul GÖNCEL



Üye Prof.Dr.Tuncay YILMAZ




Üye Doç.Dr.Remzi ENGİN



Kod No: 16

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.




Prof.Dr.Ural DİNÇ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÇİZELGE LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	II
ÖZ	III
ABSTRACT	IV
1.GİRİŞ	1
1.1.Korozyon Olayının Genel Tanımı	3
1.1.1.Demirin Çözülmesi ve Korozyonu	4
1.1.2.Çözülmüş Oksijenin İndirgenmesi	5
1.1.3.Fe - H ₂ O Sistemi İçin Pourbaix Diyagramı	6
1.1.4.Korozyon Potansiyeli ve Korozyon Hızı	11
1.2.Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu	14
1.2.1.Tanım	14
1.2.2.Östenitik Paslanmaz Çelikler	14
1.2.3.Ferritik Paslanmaz Çelikler	15
1.2.4.Martensitik Paslanmaz Çelikler	16
1.2.5.Çift Fazlı (Duplex) Östenitik/Ferritik Çelikler	16
1.3.Gerilimin Korozyona Etkisi	18
1.3.1.Tanelerarası Gerilimli Korozyon Kırılması	18
1.3.2.Gerilimli Korozyona Karşı Alınacak Önlemler	20
1.3.3.Alaşım Elementlerinin ve Isıl İşlemlerin Korozyona Etkisi	21
1.3.4.Klorürlerin etkisi ve Çukurcuk Korozyonu	21
1.3.5.Sıcaklığın Etkisi ve Yüksek Sıcaklık Korozyonu	25
1.4.Çeşitli Ortamlarda Korozyon	26
1.4.1.pH Etkisi ve Sularda Korozyon	26
1.5.Buhar Sistemlerinde Korozyon	28
1.5.1.Besleme Suyu	29
1.5.2.Çözürmüş Katı Parçacıkların Temizlenmesi	29
1.5.3.Oksijen Kontrol	30
1.5.4.Tortu Oluşumu ve Kontrolü	32
1.5.5.Proses Ekipmanları ve Kazanların Kimyasal Temizleme İşlemi	32

	<u>Sayfa</u>
1.6.Soğutma Kulelerinde Korozyon	33
1.6.1.Soğutma Kulesi Suyunun Islahı	34
2.MATERYAL VE METOD	36
2.1.Materyal	36
2.1.Metod	37
3.TARTIŞMA VE SONUÇLAR	39
ÖZET	49
SUMMARY	51
KAYNAKLAR	53
TEŞEKKÜR	55
ÖZGEÇMİŞ	56



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Elektrokimyasal gerilim dizisi	13
Çizelge 2.1. Araştırmada kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri	36



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil.1. Korozyon olayının şematik gösterimi	3
Şekil.2. Klasik bir korozyon hücresi	5
Şekil.3. Fe-H ₂ O sistemi için Pourbaix diyagramı	6
Şekil.4. Kromun demire göre pasif ve bağımsızlık bölgeleri . .	10
Şekil.5. Polarizasyon diyagramı	12
Şekil.6. Tanelerarası gerilimli korozyon kırılması	19
Şekil.7. Demir yüzeyinde çukurcuk korozyonunun oluşumu . . .	22
Şekil.8. Klor konsantrasyonunun çukurcuk korozyonu potansiyeli- ne etkisi	23
Şekil.9. % 3 luk NaCl çözeltisi içerisinde sıcaklığın çukurcuk korozyonu potansiyeline etkisi	24
Şekil.10.% 6 lık FeCl ₃ çözeltisindeki ağırlık kaybı	24
Şekil.3.1. Soğutma kulesi genel görünüşü	40
Şekil.3.2. Soğutma kulesi kollektör borusu görünüşü	41
Şekil.3.3. Boru yüzeyinin detaylı görünüşü	41
Şekil.3.4. 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş bir dirsekten geçen asidik akışkanın meydana getirdiği korozyon	43
Şekil.3.5. Kaynak bölgesi civarında oluşan krom karbür çökmesi	44
Şekil.3.6. Kaviteyolu korozyona uğramış bir pompa uskuru .	46

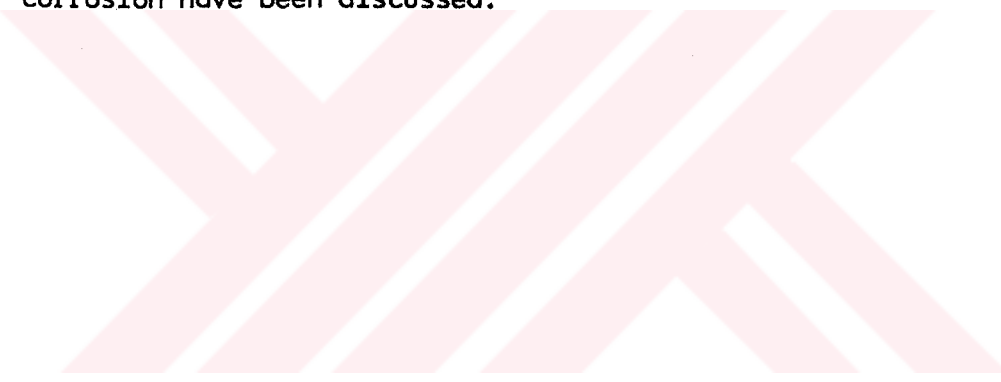
ÖZ

Bu çalışmanın amacı, petro-kimya tesislerinde, ortamın saldırganlığından, hatalı işletme şartlarından ve bu ortamlarda kullanılan malzemelerin seçiminde yapılan hatalardan ileri gelen korozif etkilerin metalik malzemelerde oluşturduğu hasarların incelenmesi ve koruyucu önlemlerin saptanmasıdır. Amaca uygun olarak, Adanadaki bir Petrokimya tesisinde incelemelerde bulunulmuş, tez çalışması süresince gerekli veriler toplanmış ve bunların tartışması sunulmuştur.



ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate failures of the metallic materials in petro-chemical plants which are caused by the corrosive attacks due to the severe environmental effects. Improper material selection and detrimental service conditions are also found to help the failures. In this study some measures of precautions and for this purpose all the necessary data to accomplish the research goals have been taken in a petro-chemical plant sited in this region. All the collected data have been analysed and studied. As a conclusion, effective ways of protection against corrosion and the mechanism of corrosion have been discussed.



1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji, daha ucuz ve daha dayanıklı alaşımların geliştirilmesi gereksinimini duyurmaktadır. Alaşım tasarımları yapılırken, önce kullanılacağı ortam ve bu ortamda karşılaşacağı kuvvetler göz önüne alınır.

Metaller ve metalik yapılar, sürekli olarak, "Metal kanseri" diyebileceğimiz korozyon ile karşı karşıya kalmakta, can ve mal güvenliğini tehdit etmektedir.

Yurdumuzda, korozyondan ileri gelen zararlar istatistiksel olarak saptanmamıştır. Bu nedenle hasar maliyetlerini rakam olarak vermek oldukça zordur. Örnek olarak sanayileşmiş bir ülke olan İngiltere verilirse bu ülkede 1970 yılında gayri safi Milli Hasılatın % 3.5 u korozyon önlemleri için harcadığı saptanmıştır. 1976 yılında korozyondan meydana gelen zararlar ve önlemler için harcanan para yaklaşık 500 milyar TL.dir (SHREIR, 1978). Bu ülkedeki bir kimya endüstrisinde yapılan hasar tespitlerinden, 4 yıl içersinde meydana gelen hasarların % 55 inin, borulardaki korozyondan dolayı olduğu, benzeri bir Amerikan şirketinde ise bunun 3 Milyar TL. na ulaştığı görülmektedir. Korozyondan ileri gelen zararlar, dolaylı yollardan da olabilmektedir. Örneğin, Amerika'da şehir su borularında oluşan korozyondan dolayı, suyu pompalamak için gereken enerji yılda 4.5 milyar TL.sına mal olduğu saptanmıştır.

Korozyon hasarlarınının maliyeti ülkemizde de önemli boyutlara ulaşmıştır. Birçok entegre tesis için büyük bir problem olmaktadır.

Modern Teknolojide kullanılan fosil yakıtlar da korozyon kaynağı olmakta ve önemli hasarlara yol açmaktadırlar. Bunun en önemli örneğini jet motorlarında verebiliriz. Jet motorlarında, motorun en pahalı kısımlarını oluşturan türbin kanatları, korozyondan dolayı en fazla 600 saat çalışmakta ve sonra yenilenmektedir. Bu yenileme her türbin seti için 4 milyon TL.sına mal olmaktadır (JET ENGINE ROLLS-ROYLE 1972 LONDON).

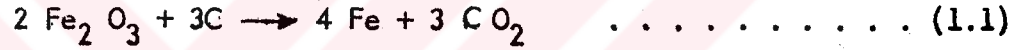
Toplumların gereksindiği temel maddelerin önemli bir bölümünü oluşturan metal ve alaşımları yeterli miktarda üretme çabasında karşılaşılan darboğazlar giderek artmaktadır. Özellikle enerji ve hammadde yetersizliği olarak somutlaşan bu olumsuz gelişmenin ortaya koyduğu en önemli gereksinimlerden biri de metal ve alaşımları korozyona karşı korumada geçmişe oranla daha etkili olabilmektir.

Bu gereksinme, bilgi ve teknoloji yanında endüstri tesislerinin önemli bir bölümünü halen yurt dışından getirtme zorunluğu ile karşı karşıya bulunan Ülkemiz için özellikle geçerlidir. Bunun sonucu olarak, korozyonu önleme doğrultusundaki çabaların önümüzdeki yıllarda Ülkemizde de büyük ölçüde artırılması gerekecektir.

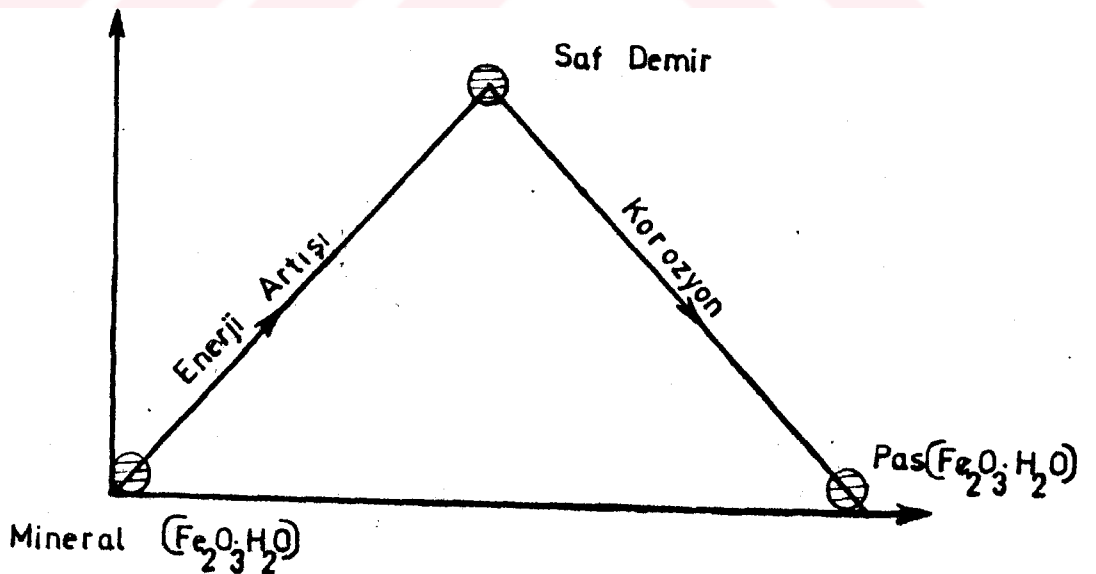
1.1. Korozyon olayının Genel Tanıtımı

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmalarını tanımlamak için kullanılan bir deyimdir.

Cu, Ag, Hg ve Pt haricindeki bütün metaller doğada genel olarak oksit, silikat veya sülfat bileşikleri halinde bulunurlar. Bu nedenle metaller, teknolojik ve ekonomik yönden uygun kimyasal, elektriksel ve termal enerji kullanılarak indirgenirler. Örneğin demir oksitten (Fe_2O_3), demir elde edebilmek için karbonun kimyasal enerjisinden faydalanılmaktadır ve bu denklem (1.1) de gösterilmektedir.

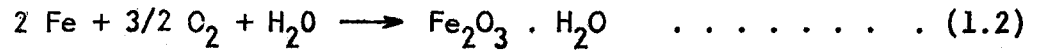


Metal, metal oksitlerden daha yüksek enerji durumuna sahip olduğu için, kimyasal indirgeme sırasında metal enerji almakta veya dengelessiz bir duruma geçmektedir. Bu durum aşağıda şematik olarak gösterilmiştir (Şekil.1).



Şekil.1. Korozyon Olayının Şematik Gösterimi.

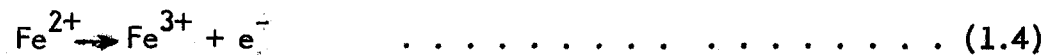
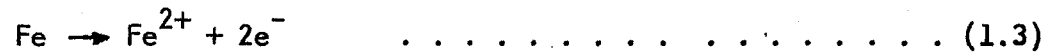
Metal, dengesiz bir duruma geldiği an, çevre ile kolayca tepkimeye girerek eski haline dönüşmekte ve aldığı enerjiyi geri vererek daha dengeli bir duruma geçmektedir. Bu tepkime sonucu meydana gelen ürün, kimyasal ve kristal yapısı demirin hammaddesi olan $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ile aynıdır ki buna korozyon ürünü denir. Eğer demir veya karbon çelikleri, çözülmüş oksijenin bulunduğu sulu bir ortamda, veya suya daldırılmış bir şekilde bulundurulurlarsa, demir, demir oksite (Lepidokrosit)- $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 'e dönüşür ve bu pas olarak adlandırılır. Pas bir korozyon ürünüdür ve bu denklem (1.2) de gösterilmektedir.



Aynı zamanda pas, demiri elde ettiğimiz hammaddedir. Hammaddenin yerden çıkarılması, mineralin ayıklanması ve metalin saf duruma getirilmesi göz önüne alınırsa, korozyon bunun tam tersidir; elde edilen "saf" metali ve bu safhada harcanan parayı kaybetmektir.

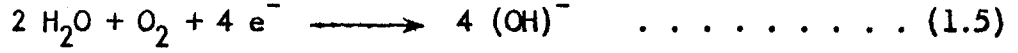
Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, korozyon önlemi alabilmek için, metalin çeşitli çalışma ortamlarındaki korozyon mekanizmasının anlaşılması gerekmektedir. Bu nedenle demir ve karbon çeliklerinin çeşitli ortamlardaki korozyon mekanizmaları verilmiştir.

1.1.1. Demirin Çözülmesi ve Korozyonu

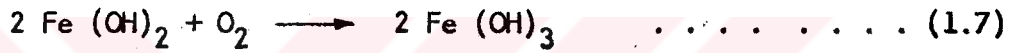
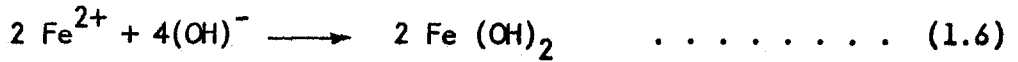


denklem (1.3) de demir ferros iyonuna ve denklem (1.4) de ferros demir iyonunun ferrik demir iyonuna oksitlenmesi gösterilmektedir.

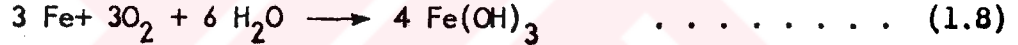
1.1.2. Çözölmüş Oksijenin İndirgenmesi



Korozyon türlerinin çoğu, çözölme ve oksidasyon reaksiyonlarının birleşmesi ile oluşur. Pas ferrik hidroksittir ve reaksiyon şu basamakları takip etmektedir.

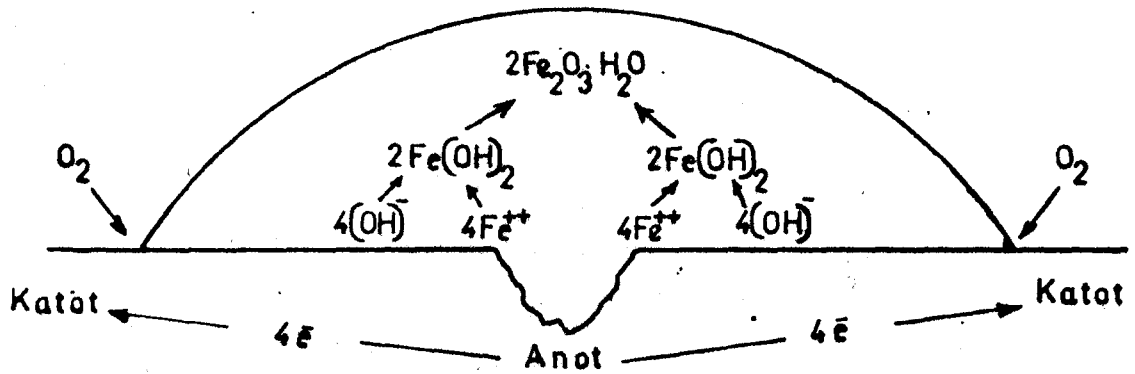


ve toplam reaksiyon



bu şekilde gösterilebilir.

Bu tür korozyon şekil 2.de şematik olarak gösterilmektedir. Şekilde bir su damlacığının, bir çelik yüzey üzerine düşmesi ve düştüğü bölgedeki bölgesel oksijen ile birleşerek meydana getirdiği korozif reaksiyon açıklanmaktadır.



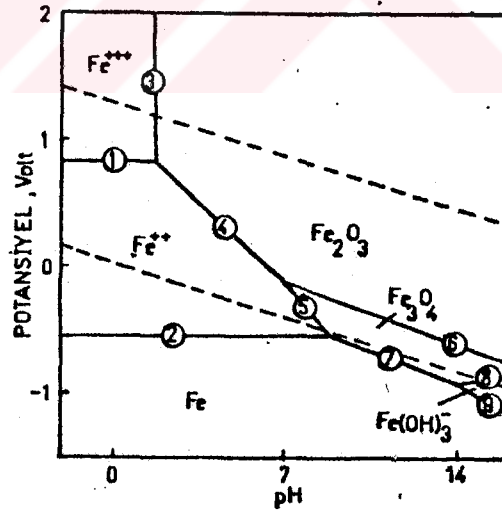
Şekil.2.Klasik bir Korozyon Hücresi

Pas oluşması için (1.3) ve (1.4) reaksiyonlarının meydana gelmesi ve oksijen ile rutubetin bulunması lazımdır. Oksijensiz su içinde veya rutubetsiz havada, demir paslanmaz. Fakat, yukarıdaki reaksiyonlar için havada çok az miktarda rutubetin bulunması yeterlidir.

Her metal atomundan elektronun koparılması için gerekli enerji değişik olduğundan her metalin oksitleşme potansiyelide değişik olacaktır. Oksijen ve suyun beraber bulunduğu ortamda demirin elektronları kolaylıkla alınır. Bu en iyi şekilde Pourbaix diyagramı vasıtasıyla açıklanabilir.

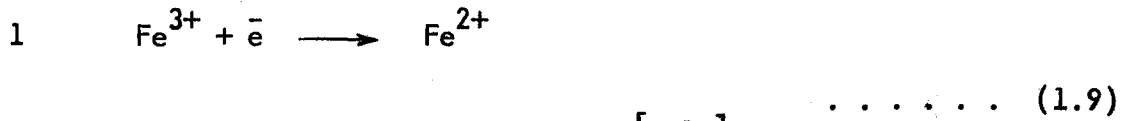
1.1.3. Fe - H₂O Sistemi İçin Pourbaix Diyagramı

Pourbaix diyagramları sabit sıcaklık faz diyagramları olup, metal-iyon-oksit denge durumunu göstermektedir. Bu diyagram Fe - H₂O sistemi için çizildiğinde (J.M.WEST, 1970) Fe²⁺ iyonunun sınırlı bir termodinamik bölgede bulunduğu görülür. Bu bölgeyi sınırlıyan çizgiler demir ve demir iyonlarının diğer hallerdeki denge durumunu temsil eder, örneğin katı metal, ferrik iyon ve çeşitli oksitler.



Şekil.3. Fe - H₂O Sistemi için potansiyel-pH diyagramı.

Diyagramdaki yatay çizgiler incelendiğinde aşağıdaki iki denge şartı (25 C°) elde edilir.



$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 0.77 + 0.059 \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right],$$



$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E = -0.44 + 0.029 \log [\text{Fe}^{2+}],$$

Köşeli parantez içindeki ifadeler aktiviteyi göstermektedir.

R = Gaz sabitesi (8.314 J/ mol K, 8.7×10^{-5} e V/K)

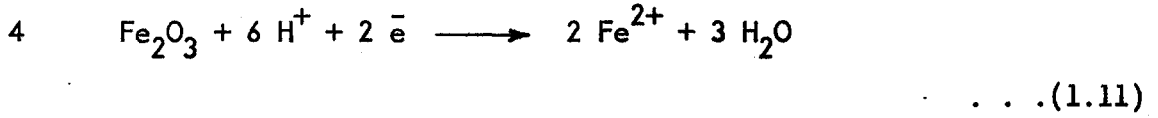
F = Faraday sabitesi (96.5 kc/mol veya 96.5 k J/ V mol)

E = Korozyon hücreninin elektromotor kuvveti.

T = Sıcaklık (K)

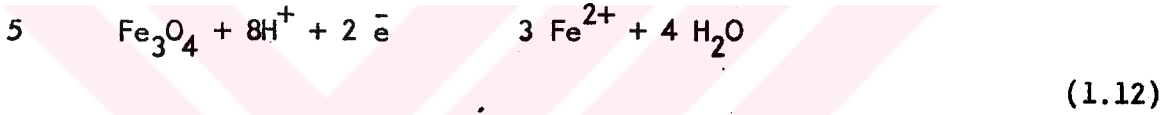
(9) ve (10) nolu tepkimelerin her ikisinde elektrik yüklerinin ayrımıyla oluşur ve bir tek potansiyel gösterir. Bu potansiyeller Nernst denkleminde $E_m = E_m^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [M^{z+}]$ uyar (J.M.WEST, 1970) yani tepkimelerdeki iyon alışverişine ve konsantrasyona bağlıdır. Tepkimede hidrojen iyonları olmadığı için, bu denge denklemleri p H'abağlı değildir; onun için diyagramda yatay olarak çizilmiştir.

Diyagramdaki eğik çizgiler ise elektronlardan ve hidrojen iyonlarından meydana gelen tepkimeleri göstermektedir.



$$E = E_{\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + \frac{3 \text{RT}}{\text{F}} \ln [\text{H}^+] - \frac{\text{RT}}{\text{F}} \ln [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E = 0.73 - 0.177 \text{ p H} - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}]$$



$$E = E_{\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}_3\text{O}_4} + \frac{4 \text{RT}}{\text{F}} \ln [\text{H}^+] - \frac{3 \text{RT}}{2 \text{F}} \ln [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E = 0.98 - 0.236 \text{ p H} - 0.088 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

Diyagramdaki dikey çizgi (3) ise aşağıdaki tepkimeyi göstermektedir.



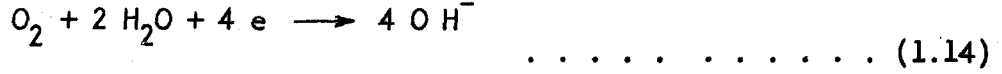
Bu tepkimede oksidasyon olmadığından, denklemi denkleştirmek için elektrona ihtiyaç yoktur. Bu nedenle bu tepkime için tek bir karakteristik potansiyel yoktur. Bu tepkime için denge sabiti

$$K_3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^6}, \text{ diğer bileşenlerin aktivitesi ise birdir.}$$

$$\text{Log} [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} \log K_3 - 3 \text{ p H} = -0.45 - 3 \text{ p H} \dots (1.13)$$

Buradan da anlaşıldığı gibi (1.13) nolu denklem sadece 'pH' a bağlı olduğu için diyagramdaki (3) nolu çizgi dikeydir.

Diyagramda çizilen eğik kesik çizgiler ise aşağıdaki tepkimelerin denge durumunu temsil etmektedir.



$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$



$$E = 0.00 - 0.059 \text{ pH}$$

Oksijen çizgisi üzerindeki herhangi bir noktanın potansiyeli arttırılırsa O_2 açığa çıkar. Hidrojen çizgisi üzerindeki herhangi bir noktanın potansiyeli düşürülürse Hidrojen açığa çıkar.

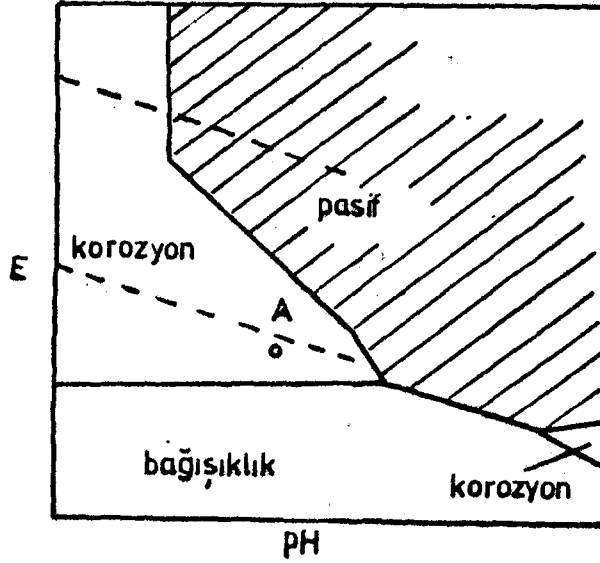
Şekil. 3. teki Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeO_4^{2-} ve $Fe(OH)_3^-$ iyonlarının konsantrasyonu $10^{-6}M$. dir.

Diyagramdaki (9) nolu çizgi demirin bağımsızlık ve $Fe(OH)_3^-$ olarak korozyona uğradığı bölgeleri ayıran sınır çizgisidir. (4) nolu çizgiden anlaşılacağı gibi $pH = 7$ ve $E = -0.1 V$ ta Fe^{2+} iyonunun $10^{-6} M$ dan fazla konsantrasyona sahip olması halinde ise Fe_2O_3 koruyucu tabakası oluşacaktır. Onun için (4) ve (5) nolu çizgiler korozyon ve pasif bölgeler arasında sınır çizgileri olarak tanımlanır.

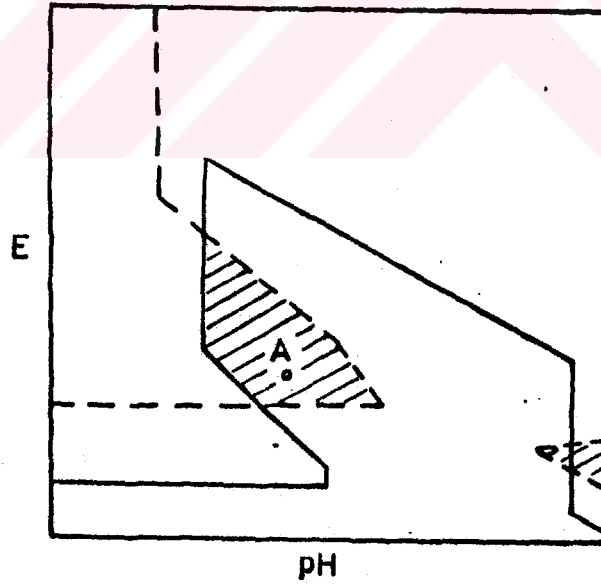
Şekil 3. demirin korozyonu, bağımsızlığı ve pasifliği arasındaki sınırları belirtmek için kullanılabilir.

Şekil 3. Un basitleştirilmiş hali şekil3.b. de gösterilmiştir..

Şekil.3.b'deki A noktası demirin normal şartlarda korozyon artamındaki özelliklerini temsil etmektedir. Şekildende görüldüğü gibi "A" noktasının pasif bölgeye gelmesi halinde demirin korozyon direnci büyük ölçüde artacaktır. Bu ortam demire bazı alaşım elementlerinin



Şekil.3.b. Demirin pasif ve bağışıklık bölgelerinin şematik gösterimi ilavesi ile sağlanabilir. Demirin korozyon direnci ve mukavemetinin arttırılması için geliştirilen paslanmaz çelikleri buna örnek olarak verebiliriz.



Şekil.4. Kromun, demire göre pasif ve bağışıklık bölgeleri

Şekil 4. den de (J.M.WEST, 1970), görüldüğü gibi çeliğe kromun ilavesi ile şekil 3.b.de korozyon bölgesinde bulunan "A" noktası şekil 4.de pasif bölgede bulunmaktadır. Pratikte, çeliklere ve soğutma suyu ekipmanlarının malzemelerine krom ilavesinin esas nedeni de budur.

Metallerin sulu ortamlar içindeki tutumları yani çözünüp çözünmeyecekleri serbest enerji değişimi ile belirlenir. Serbest enerji değişimi

$$-\Delta G = n EF \quad \dots \dots \dots (1.16)$$

denklemini ile ifade edilir (DORUK, 1982). Burada

n: Korozyon hücresinden geçen gram elektronların sayısı

F: 1 gram elektron yükünü (Faraday sabitesi 96,494 Kolon),

E: Korozyon hücresinin elektromotor kuvvetini (emk) gösterir.

Potansiyel - pH diyagramları korozyon problemlerine uygulanmak istenirse. Aşağıdaki ilişkilerin dikkate alınması gerekir.

Mevcut ($\Delta G < 0$) ise korozyon oluşur.

Mevcut ($\Delta G > 0$) ise korozyon oluşmaz.

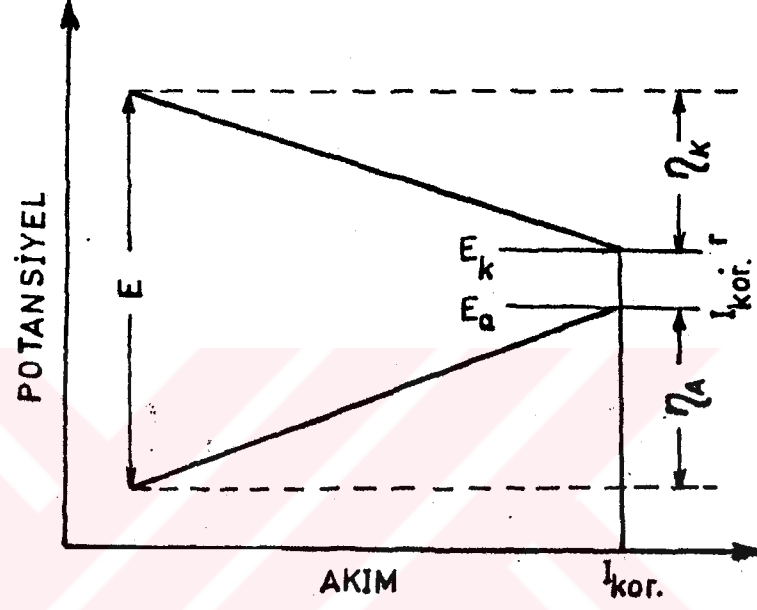
Burada bahsedilen korozyon eğilimi kavramı metallerin hangi koşullarda korozyona uğrayacaklarını belirler. Ancak, Ekonomik açıdan önemli olan metallerin hangi hızlarla çözünecekleridir. Bu sebepten dolayı, korozyon potansiyeli ve korozyon hızı kavramlarına açıklık getirmek faydalı olacaktır.

1.1.4. Korozyon Potansiyeli ve Korozyon Hızı

Korozyon olayı hücreden belirli bir akımın geçmesini gerektirir. Korozyon hücresi, elektrolit ile anot ve katot adı verilen iki elektrottan oluşur. Faradayın ikinci kanunu gereği korozyon hızı bu akımla doğru orantılıdır. Anot ve katotta oluşan polarizasyonun hızı korozyon hızını belirleyen en önemli faktördür. Şekilden de görüldüğü gibi korozyon hızı artan polarizasyon eğilimi ile azalma gösterir.

$$E = I_{kor} r + \eta_A + \eta_k \quad \dots \dots \dots (1.17)$$

Korozyon hızının saptanması denklem (1.17) deki ilişkinin çözümlenmesini gerektirir (DORUK, 1982).



Şekil.5.Polarizasyon diyagramı

Metalin korozyon hızı I_{kor} ile doğru orantılı olduğundan I_{kor} , korozyon akımı olarak adlandırılır. Çözünen metalin potansiyeli ise korozyon potansiyeli ($E'_K - E'_A = E_{kor}$) olarak tariflenir. E'_K ile E'_A arasındaki fark çok küçük olduğundan, çözünen metalin potansiyeli ölçmelerimize açıktır. Çizelge 1. 1 de bazı elementlerin standart korozyon potansiyelleri verilmiştir (GRENE, 1970).

Çizelge 1.1. Elektrokimyasal gerilim dizisi

Element	Standart oksitlenme potansiyeli, Volt(25°C için)	
Li	3.05	AKTİF
K	2.93	
Na	2.71	
Mg	2.37	
Al	1.66	
Ti	1.63	
Mn	1.18	
Nb	1.10	
Zn	0.763	
Cr	0.740	
Fe	0.440	
Cd	0.403	
Co	0.277	
Ni	0.250	
Mo	0.200	
Sn	0.136	
Pb	0.126	
H ₂	0.000	REFERANS
Cu	- 0.337	
Hg	- 0.789	
Ag	- 0.800	
Pt	- 1.2	
Au	- 1.5	SOY

1.2. Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu

1.2.1. Tanım

Yüksek korozyon dayanıcını kuvvetli pasifleşme eğilimine borçlu olan paslanmaz çelikler, demir-krom ve demir-krom-nikel alaşımlarıdır. İç yapılarına göre bunlar östenitik, ferritik ve martensitik çelikler olarak adlandırılır (DORUK, 1982).

1.2.2. Östenitik Paslanmaz Çelikler

Östenitik paslanmaz çelikler yüzey merkezli kübik yapıları nedeni ile antimanyetik özelliğe sahiptirler. Isıl işlem yolu ile sertleştirilmeleri olanaksızdır, ancak soğuk şekillendirme ile östenitin bir kısmını martensite dönüştürerek sertleşmeleri sağlanabilir.

Molibden ve silisyum ilavesi ile korozyon dayanıcı bazı etken ortamlara karşı önemli ölçüde artırılır. Molibden, sülfirik asit, fosforik asit, formik asit ve diğer organik asitlere karşı etkili bir alaşım elemanıdır. Silisyum ise östenitik paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı dayanıcını artırır.

Östenitik paslanmaz çeliklerin kullanımını sınırlayan etmenlerin başında tane sınırları korozyonu (intergranular corrosion) gelir. Bu tür korozyon çelikte içerilen serbest karbonun kromla birleşerek krom karbüre dönüşmesi sonucu ortaya çıkar. Bu nedenle kaynak işlemi görece çeliklerin serbest karbon içermemesi, yani karbon miktarının belirli bir alt sınır altında tutulması veya niyobiyum ilavesi ile kararlı hale getirilmesi gerekir. Herhangi bir nedenle oluşan karbürleri parçalamak ve böylece tane sınırları korozyonuna duyarlılığı gidermek için östenitik çelikler 1050-1100 C° sıcaklıktan hızla soğutulurlar. Bu işlem tam östenitik yapı yanında en yüksek korozyon dayanıcını sağlar.

Paslanmaz çeliklerde delik korozyonu sık rastlanan korozyon türüdür. Klor içeren, özellikle oksijenin yeterli hızla yayılmasına olanak vermeyen durgun ortamlarda hızla oluşur paslanmaz çelikten yapılmış mamulde delik korozyonuna izin verilmemelidir. Çünkü bu tür korozyonun tutunabildiği her yer korozyon ürünlerinin yığılması sonucu oksijen alamıyacak ve bu nedenle korozyon, söz konusu dar bölgeler üzerinde olanca hızı ile ilerleyecektir. Ortamdan kaynaklanarak çelik üzerinde yapışan maddeler (yosun, ve bazı organik maddelerin ısıtılmasından oluşan karbon parçacıkları) aynı ölçüde tehlikeli sayılabilirler.

Östenitik paslanmaz çeliklerin delik korozyonuna dayanıcı molibden ilavesi ile arttırılır. Ayrıca bazı anyonları (NO_3^- ve OH^-) ortama ilave ederek delik korozyonu tamamen önlenir. Örneğin; % 4 NaCl çözeltisinde delik korozyonu litre başına 8 gr NaOH ilave ederek tamamen önlenir. (LOGAN, 1970).

Bazı ortamlarda özellikle klor iyonu içerenlerde östenitik paslanmaz çeliklerin gerilimli korozyonla çatladıkları görülür. Soğuk şekillendirme, kaynak ve diğer işlemler sonucu çelik içinde kalan gerilimler bu tür bozunmaya yol açacak yüksekliğe ulaşabilirler. Bu nedenle iç gerilmelerin ısıtma işlemi (gerilim giderme tavlama) giderilmesi gerekmektedir. Östenitik paslanmaz çeliklerde gerilimli korozyon çatlaması 80°C nın altında pek görülmez (TRABANELLI ve ATADAL 1979). Gerilimli korozyon çatlamasına duyarlılık nikel miktarı ile azalır.

1.2.3. Ferritik Paslanmaz Çelikler

Ferritik paslanmaz çelikler demir-krom alaşımlarıdır. Krom miktarı % Ağı. 12-13 veya % Ağı. 17 civarındadır. Diğer alaşım elemanları arasında titanyum ve niyobiyum öncelikle sayılmalıdır. Bunlar tane sınırları korozyonuna dayanıklı çeliklerin bileşiminde yer alırlar. Ayrıca delik korozyonuna karşı ferritik paslanmaz çeliklerin bir miktar molibden içermeleri arzulananır. Kübik hacim merkezli yapıları ile ferritik çelikler manyetik özelliğe sahiptirler.

Ferritik paslanmaz çelikler genellikle östenitik olanlara kıyasla korozyona daha az dayanırlıdır. Bu özellik delik korozyonu için geçerlidir.

Ferritik paslanmaz çelikler, östenitik çeliklerin gerilimli korozyonla çatladığı klorlu ortamlarda başarı ile kullanılırlar. Buna karşılık ferritik çelikler hidrojenle çatlamaya duyarlılık gösterirler.

1.2.4. Martensitik Paslanmaz Çelikler

Martensitik paslanmaz çelikler çoğunlukla % Ağ. 13-17 krom içerirler. Karbon miktarı istenen sertliğe göre ağırlıkça % 0.1 ile 1.1 arasında değişir. Molibden (% 1.8 e kadar) ve nikel (% Ağ.1-4) en çok kullanılan alaşım elemanlarıdır. Martensitik paslanmaz çeliklerde en yüksek korozyon direnci sertleştirme ısıl işlemi ile sağlanır. Ancak sertleştirilmiş durumda gevrek ve kırılğan olan bu çelikler 620-750°C arasında tavlansarak süneklilik ve tokluk bir miktar artırılır. Bu işleme paralel olarak korozyon dayancında azalma görülür. Hidrojenle çatlama duyarlılığın minimum düzeye indirilmesi, sertliğin uygun bir tavlama ile 40 R_c altına düşürülmesini gerektirir.

1.2.5. Çift Fazlı (Duplex) Östenitik/Ferritik Çelikler

Petro-kimya tesislerinin konstrüksiyonu ve denizaltı ortamında kullanılan malzemelerin incelendiğinde östenitik paslanmaz çeliklerin düşük mukavemetinden, gerilimli, çukurçuk ve aralık korozyonuna karşı duyarlılığından dolayı kullanım alanlarının sınırlı olduğu görülür. Sülfürik ve fosforik asit gibi oldukça korosif ortamlar için ıslah edilmiş % Ağ. 25 ten fazla Ni ihtiva eden östenitik çelikler dahi kaynak edilebilme problemlerinden dolayı kullanım alanları daralmaktadır.

Diğer taraftan petro-kimya tesislerindeki üretimi artırmak için tasarımda yapılan değişiklik genellikle servis sıcaklığının ve

ortamın korosif etkisinin artmasına yol açmaktadır. Bu ortamda kullanılan malzemelerin de, paralel olarak bu ortamlara dayanıklı olacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Yüksek krom ihtiva eden çift fazlı östenitik/ ferritik çelikler bu ortamlar için geliştirilmiştir. Böylece östenitik ve ferritik fazların avantajları birleştirilmiştir. Bilindiği gibi östenit; tokluk ve genel korozyon direnci yüksek, ferrit ise gerilimli korozyon direnci ve mukavemeti yüksek olan fazdır.

Çift fazlı çeliklerin kaynak edilebilme kabiliyeti ve tokluğu bileşim elementlerinin ve ferrit östenit oranının kontrol edilmesi ile geliştirilebilir. Çift fazlı çeliklere nitrojen ilavesi ile delik korozyonuna karşı direnci geliştirilir. Alaşım elementlerinden nikelin esas fonksiyonu ise östenit ferrit oranını dengelemektir. % 50 ferrit, % 50 östenit oranının çeliğe optimum özellikleri kazandırdığı görülmüştür (CLARK ve GUHA, 1982).

1.3. Gerilimin Korozyona Etkisi

Bilindiği gibi, eğer bir metal parçası aynı anda belli bir gerilimin etkisi altında ise bu metalin korozyon davranışı farklı olacaktır. Metal statik çekme gerilimi altında ise, metalin kopma gerilimi akma noktasının oldukça altında vuku bulmaktadır (AGARD 1969). Bu olay gerilimli korozyon kırılması olarak bilinmektedir. Gerilimli korozyonun en önemli özelliği kimyasal ve mekanik etkilerin birbirini destekler nitelikte gelişmelidir.

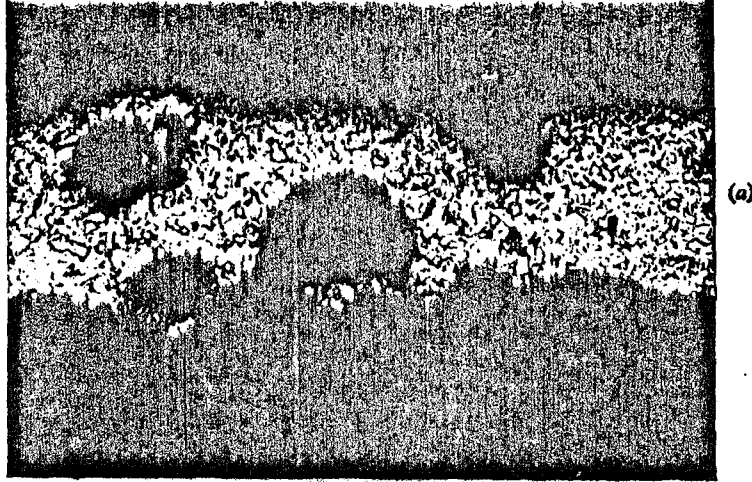
Gerilimin periyodik uygulandığı hallerde ise kopma olayı korozyon yorulması olarak adlandırılır. Kopmanın oluşmaması için belirli bir limit yoktur, korozyonun rolü bu olayda nispeten azdır. Korozyonun esas fonksiyonu yorulma kırılmasını hızlandıran çentikler oluşturmaktır.

Gerilimin etkisi ile hızlanan diğer bir korozyon türü de kavitasyonlu korozyondur. Metal yüzeyi üzerinden hızla akan suda oluşan alçak basınç kabarcıklarının patlaması sonucu yeterince büyük gerilim oluşarak metal yüzeyindeki koruyucu tabakanın zedelenmesine sebep olur. Bu bölgelerde korozyon hızı artarak karıncalanmalara sebep olur.

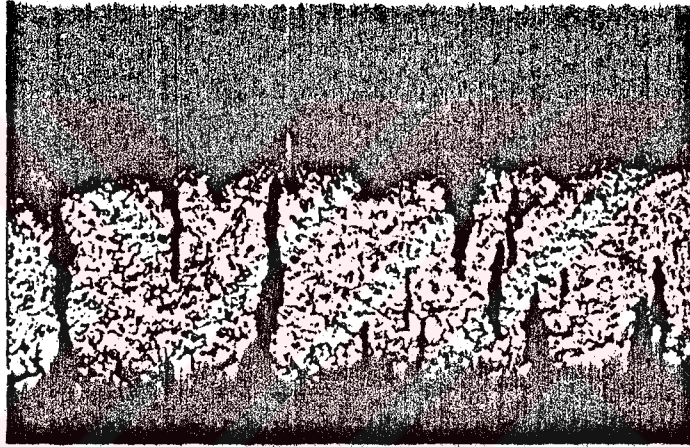
1.3.1. Tanelerarası Gerilimli Korozyon Kırılması

Tanelerarası gerilimli korozyon kırılmasının en önemli özelliği; gerilimin etkisi ile korozyon şeklinde meydana gelen değişikliktir. Şekil.6(a)(J.M.WEST, 1970) da kaynar klor çözeltisinde anodik çözülmeye bırakılmış 18 Cr-8 Ni tel görülmektedir. Şekil 6 (b) de ise tel aynı zamanda gerilim altında tutulursa, (a) daki deliklerin nasıl şiddetli çatlaklara dönüştüğü görülmektedir.

Tanelerarası gerilimli-korozyon kırılması daha çok alaşımlarda görülür. k.y.m.(Küçük yüzey merkezli) ve k.h.m.(Küçük hacim merkezli) yapıya sahip alaşımlar hariç diğer alaşımlar bu tür kırılmaya bağımsızlık gösterir.



(a)



(b)

Şekil.6. Tanelerarası gerilimli korozyon kırılması

k.y.m. yapıya sahip alaşımlara örnek olarak 18 Cr - 8 Ni östenitik paslanmaz çelikleri ve pirinci verebiliriz. İlki klor içeren ortamlarda, ikincisi ise amonyak içeren ortamlarda kırılmaya uğrarlar.

Uzun süreden beri östenitik çeliklerde gerilimli korozyon üzerine bir çok çalışmalar yapılmaktadır. 18 Cr - 8 Ni çeliğinin Cl^- içeren ortamdaki elektrokimyası ve deformasyon fiziğinin bilinmesine rağmen gerilimli korozyon mekanizması tam olarak anlaşılmamaktadır. Buna rağmen temel karakteristiği ise açıktır (J.M.WEST. 1970).

(i) Deneme geriliminin % 0.1 inden az çekme gerilmelerinde yarı-küresel deliklerin neticesinde oluşan oksit tabakasının yenilenmesi ve bozunması gibi alaşımda yüzey değişiklikleri oluşur.

(ii) Bu deliklerde oluşan tanelerarası çatlak çok yavaş olarak 0.3 mm ye kadar malzemenin içine nüfuz eder. Çatlakların küçük olması ve çatlak uçları arasındaki direncin yüksek olmasından dolayı korozyon potansiyelinde gözle görülür bir değişiklik olmaz.

(iii) Çatlaklardaki gerilim büyük boyutlara ulaşınca, dar olan çatlaklar genişlemeye başlar. Korozyon potansiyeli düşer, aynı zamanda hidrojen çıkışı görülür.

1.3.2. Gerilmeli Korozyona Karşı Alınacak Önlemler

Gerilmeli korozyon çatlama, klor içeren ortamlarda kullanılan paslanmaz çeliklerde sık sık oluşur. Şehir suyunda bulunan az miktardaki klor dahi bu tür çatlamalara neden olabilir. Gerilmeli korozyon 70-80°C nin altında görülmez.

Teorik olarak gerilmeli korozyonu önlemek için tasarımcının aşağıdaki önlemleri alması gerekir (TRABANELLI ve ATADAL, 1979).

- 1) Gerilimin giderilmesi veya azaltılması.
- 2) Klor konsantrasyonunun artmasına yol açan etkenlerin ortadan kaldırılması. Pratikte klor konsantrasyonunun artmasına yol açan ortamlardan bazıları şunlardır:
 - a) Isı transferi yüzeylerinde oluşan artıkların alt kısmı
 - b) Isı transferi yüzeyi ile temas halinde bulunan buhar-sıvı geçiş bölgesi.
 - c) Bağlantı yerlerinden sızan sıvının buharlaştığı bölgelerdir.
- 3) Çelik yüzeyi ile temas eden klorlu sıvının sıcaklığının 70°C den az olmasını sağlamak,
- 4) Gerilmeli-korozyon direnci yüksek olan alaşımların kullanılması. Eğer mekanik özellikler uygunsa molibden alaşımlı ferritik paslanmaz çelikler kullanılabilir.

1.3.3. Alaşım Elementlerinin ve Isıl İşlemlerin Korozyona Etkisi

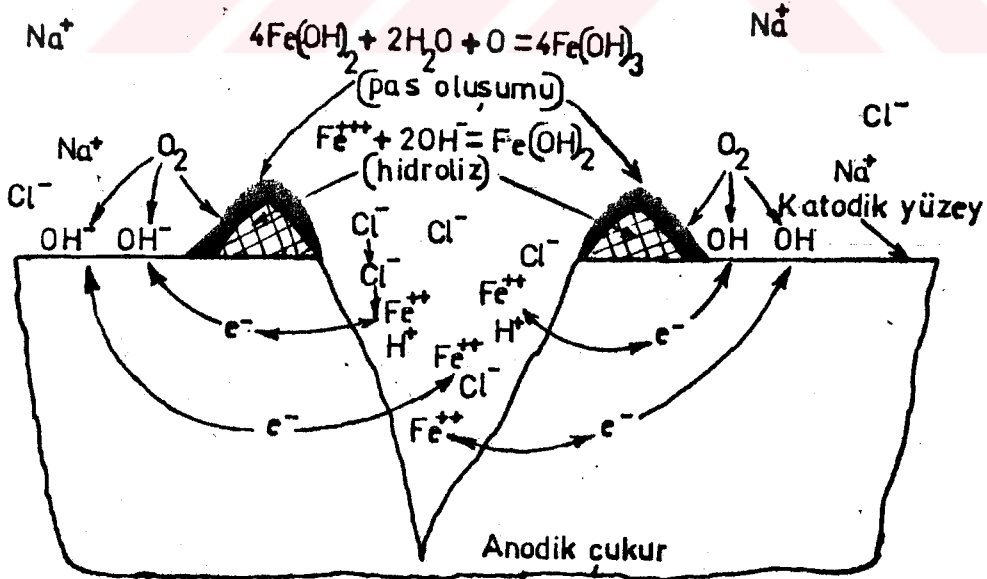
Demire krom ilavesi ile aktifleşme potansiyelinin ve kritik akımın yavaş yavaş düştüğü bilinmektedir. Böylece alaşımın hafif oksidantlar vasıtası ile pasifleşmesi sağlanabilir. Fe-18 Cr-8 Ni içeren östenitik paslanmaz çeliklerde, gerçek alaşım kompozisyonuna bağlı olarak çeşitli miktarlarda Si, Mo, Fe ve Ni ihtiva eden karmaşık bir Cr_2O_3 koruyucu tabakasının oluşması ile korozyona karşı direnç sağlar. Geniş şartlar altında koruyucu tabakanın, metali korosif etkilerden korumasına rağmen klor içeren ortamlarda tabaka aşınır. Usulüne uygun olarak yapılmıyan ısıl işlemlerde, kromun östenit tane sınırlarında $Cr_{23}C_6$ şeklinde çökmesi ile östenitik matrix bölgesel olarak kromdan arınarak bu bölgelerin pasifleşme eğilimini azaltır. Bu tip durumlar daha çok Fe-18 Cr-8 Ni paslanmaz çeliklerin kısa bir süre için (5-30 dk) 550-650°C civarında ısıtılması ile oluşur. Karbür daha çok komşu östenit tane ile yapışık olarak oluşur. Fabrikasyon olarak imal edilen Fe-18 Cr-8 Ni çelik kapların 600°C civarında ısıl işlem görmüş bölgelerinde meydana gelen bu tip bozulmalar "Kaynak Bozulmaları" (Weld decay) olarak adlandırılır. Bu etki, malzemenin karbon oranını (max % 0.03)'e azaltarak veya Niyobiyum ve Titanyum gibi alaşım elementleri katılarak, giderilebilir. Ti veya Nb'nin katılması ile $Cr_{23}C_6$ dan daha kararlı titanyum karbür veya Niyobiyum karbür (kolombiyum karbür) meydana gelir.

1.3.4. Klorürlerin Etkisi ve Çukurcuk Korozyonu

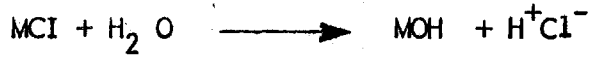
Çukurcuk korozyonu, korozyon olayının genellikle çok dar alanlar üzerinde yoğunlaşması sonucu meydana gelir. Toplam metal kaybı çok az olmakla beraber, metal parçalar çeşitli yerlerinden delinerek kısa zamanda kullanılamaz hale gelirler. Bu nedenle çukurcuk korozyonu bölgesel korozyon türlerinden korosif etkileri en tehlikeli olanıdır ve kontrolü zordur.

Çukurcuk korozyonunun oluşması genellikle alaşım bileşenlerine ve ortama bağlıdır. Bu bileşenlerdeki küçük değişikliklerin ve metal yüzeyinde pürüzlerin oluşması bu tür korozyonun başlamasına ve gelişmesine sebep olan en önemli faktörlerdir. Bilindiği gibi çukurcuk korozyonu koruyucu pasif tabakanın veya kaplamanın bozulması ile oluşur. Bu bölgelerde korozyon olayının yoğunlaşması sonucu tüm yapı hasara uğrar. Çözelti içerisinde bulunan bazı iyonların metal yüzeyinin zayıf noktaları ile reaksiyona girmesi çukurcuk korozyonunun hızlanmasına neden olurlar. Klor iyonları bunlar arasında en etkili olanıdır. Bu ortamlarda katodik olay klorürlerden kaynaklanan metal iyonlarının indirgenmesidir.

Pasif durumdaki bir metal NaCl ve çözülmüş oksijen içeren bir ortamla temas haline getirildiği zaman, klor iyonları pasif tutumu sağlayan yüzey tabakasının içine sızarak metalin o bölgelerde aktif duruma geçmesini sağlayacaktır. Aktif tutum kazanan yerlerin toplam alanı, halen pasif tabaka ile örtülü olan yüzey alanına oranla çok düşüktür. Bu koşul, metalin aktif duruma geçen noktalarında hızla çözünmesine ve yer yer çukurcukların oluşmasına yol açacaktır. (Şekil. 7)

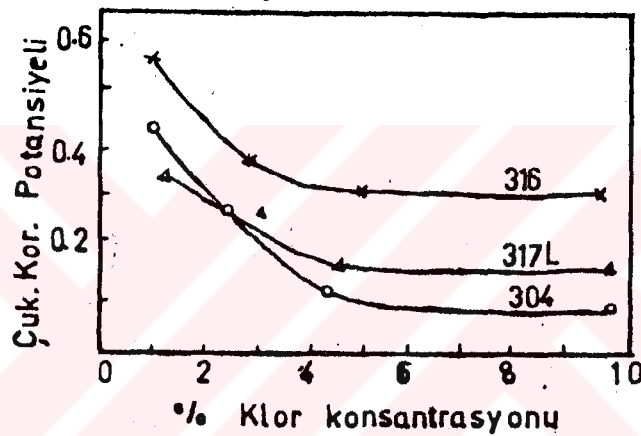


Şekil.7. Demir yüzeyinde çukurcuk korozyonun oluşumu



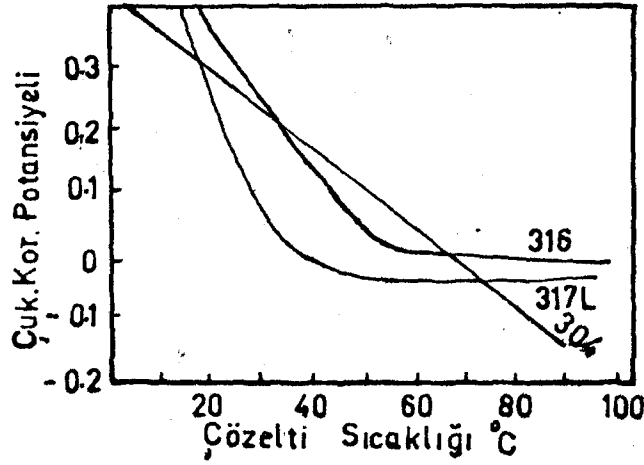
tepkimesi uyarınca metal klorürler hidrolize uğrayarak, hidrojen iyonlarının büyük miktarlarda ortaya çıkmasına olanak sağlarlar. Bu olay çukurcuklar içindeki ortama asit karakteri kazandırarak korozyon etkinliğini sürekli olarak artırır.

Paslanmaz veya alaşımlı çeliklerdeki korozyon direncini yükselten en önemli faktör, metal içerisindeki krom miktarıdır.



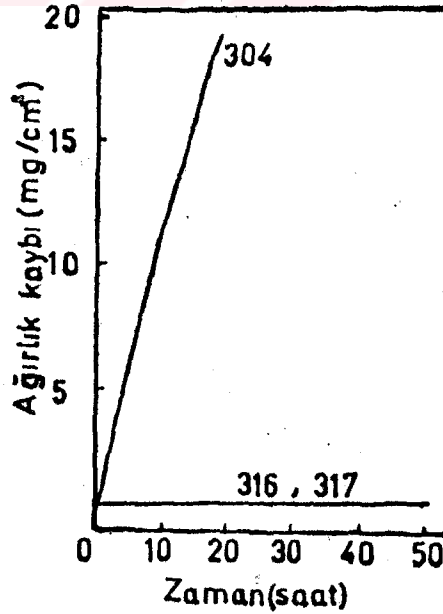
Şekil.8. Klor konsantrasyonunun çukurcuk korozyonu potansiyeline etkisi

Piyasada yaygın olarak kullanılan üç tip alaşımlı çeliğin çukurcuk korozyonu potansiyel değerleri Şekil 8. de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi çeliklerin aktif duruma geçmeleri için % 5 klor konsantrasyonu yeterlidir (Normal şartlarda deniz suyundaki klor konsantrasyonu bu değer üzerinde). Klor konsantrasyonunun artırılması ile (% 5 e kadar) çukurcuk korozyonu potansiyelinin aktif yönde değiştiği, % 5 ten sonra ise pasifleşme işleminin tamamlandığı görülmektedir. Bu şartlar altında 316 çeliğinin 304'e göre korozyon direnci daha iyidir. (MAN ve GAIBE, 1981).



Şekil.9. % 3 lük NaCl Çözeltisi içerisinde sıcaklığın çukurcuk korozyonu potansiyeline etkisi

Sıcaklığın etkisi Şekil. 9'da görülmektedir. Sıcaklığın 20°C den 50°C ye çıkarılması ile pitting potansiyelinde aktif yönde ani bir değişme olduğu görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda içerisinde molibden bulunmayan 304 çeliğinde çukurcuk korozyonu potansiyeli düşmeye devam etmektedir. Bunun sebebi ise belkide klor iyonlarının etkisinden ziyade, çeliğin aktivitesinin yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Molibdenyum içeren çeliklerde ise çukurcuk korozyonu potansiyeli sabitleşerek çukurcuk korozyonuna karşı dirençlerini muhafaza ederler.



Şekil.10. % 6 lük Fe Cl₃ çözeltisindeki ağırlık kaybı

1.3.5. Sıcaklığın Etkisi ve Yüksek Sıcaklık Korozyonu

Bilindiği gibi birçok yüksek sıcaklıktaki metaloksit sistemlerinin arayüzeylerinde gerilmeler meydana gelir. Diğer yandan 220°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, çelik tarafından absorbe edilen hidrojen, karbon ile reaksiyona girerek metan oluşturur. Sıcaklığın veya hidrojen basıncının artması ile reaksiyon hızında artar (TRABANELLI ve ATADAL, 1979).

Yüksek sıcaklığın kötü etkileri ile savaşmada ilk önlem molibden ve kromun alaşım elementleri olarak ana metale ilave edilmesidir. Bu elementler karbonu bağlayarak metanın oluşmasını engellerler. Sıcaklığın artması ile çeliği dengede tutmak için daha çok alaşım elementine ihtiyaç olacaktır.

Diğer bir koruma yöntemi ise metallerin, hidrojenden etkilenmeyen elementler ile kaplanmasıdır.

1.4. Çeşitli Ortamlarda Korozyon

1.4.1. pH Etkisi ve Sularda Korozyon

pH-değeri ortamın delik korozyonu bakımından etkinliğini belirleyen önemli bir göstergedir. Delik korozyonu öncelikle nötr ortamlarda oluşur. pH-değeri düşürülünce delik korozyonu yerini genel korozyona (homojen dağılımlı korozyona) terk eder. Buna karşılık pH-değerinin yükseltilmesi ile pasif tutumun etkinliği artar.

Suların korozyon etkinliğini belirleyen etmenler öncelikle su içinde çözülmüş oksijen miktarı ile karbonik asit, kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonat miktarıdır. Yumuşak sular sert sulara oranla daha saldırgandır.

Suların korozyona yol açıp açmayacakları ilk aşamada doyma endeksi ile açıklanır (DORUK 1982).

$$\text{Doyma endeksi} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

(gerçek)

pH (gerçek), suyun bilinen usullerle ölçülerek bulunan pH-değeridir. Doyma pH-değeri olarak adlandırılan "pH_s" suyun kalsiyum karbonatla denge halini tanımlayan bir büyüklüktür.

Doyma endeksi negatif olan sular korozyona yol açarlar. Korozyon hızı çözülmüş O₂ miktarı ile artar. Oksijen içermeyen sularda korozyon hızı pH-değeri ile değişir. Nötr sularda (pH = 7) korozyon hızı ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak düşen pH-değeri ile artış gösterir (BETZ, 1980).

Su tanımına giren ortamların pH-değeri 4 ile 10 arasında değişir. Havalandırılmış yani çözülmüş oksijen içeren sularda korozyon hızının pH-değeri ile değişmediği kabul edilir. pH-değerinin üst sınır ötesine itilmesi ile pasifleşme başlar ve korozyon hızında azalma görülür.

Sularda korozyon hızına etki eden faktörlerin belkide en önemlisi su içerisindeki çözünmüş gazlardır. Bunlar oksijen, karbondioksit, ve hidrojen sülfürdür.

Oksijenin metal yüzeyine ulaşma hızı, korozyon hızını tayin eder. Buna ilaveten oksijen diğer çözünmüş gazların (karbondioksit ve hidrojen sülfür) oluşmasını hızlandırır. Oksijen miktarının 25-35 ppm'e kadar olması halinde korozyon hızı oksijen miktarı ile artar, Daha yüksek konsantrasyonlarda metal yüzeyinin pasifleşmesinden dolayı korozyon hızında azalma görülür.

Karbon dioksit'in korozif etkisi oksijenin 1/10 u kadardır. Sulardaki karbon dioksitin en önemli etkisi, kalsiyum karbonatın çözünlüğüne ve çökmesine olan etkisidir.

Hidrojen sülfür oksijensiz ortamda dahi çeliğin hızla çözünmesine sebep olur. Korozyon problemlerin çoğu sudaki bakteriler tarafından üretilen hidrojen sülfürden kaynaklanır. Hidrojen sülfür miktarının 1.5 ppm'in altında olması halinde korozyon hızında önemli bir değişiklik görülmez.

1.5. Buhar Sistemlerinde Korozyon

Çelikten yapılan buhar sistemleri, eğer çelik uygun olarak seçilmiş ise ve servis şartları düzenli olarak kontrol edilirse, sonsuz ömre sahip olabilirler. Çelikten yapılmış bazı parçaların buhar sistemlerinde 40-50 yıldan beri devamlı olarak çalıştığı bilinmektedir (COBURN 1978).

Eğer çeliğin uygun olarak seçilmiş olmasına rağmen yinede hasar olursa bunun sebebini buhardaki yabancı artıklarda aramak gerekir. Bu olayın düzeltilmesinde, korozyona dirençli çelik seçimi yerine, servis şartlarının geliştirilmesi tercih edilir. Eğer servis şartlarının düzeltilmesi imkansız ise o zaman paslanmaz çelikten yapılmış parçaların kullanılması gerekli olabilir.

Buhar kazanı tasarımlarına bağlı olarak çelik, su, ıslak buhar, kuru buhar ve kondensat gibi değişik ortamlarla temas halinde olabilir. Sadece bir binayı ısıtmak için veya düşük basınçlı buhar elde etmek için kullanılan kazanlarda sıcaklık nadiren 325°C yi geçer. Buna karşın büyük merkezi güç kazanları süperkritik kazanlar olabilir. Bunlar 35 MPa (5000 psi) veya daha fazla basınca ve 675°C sıcaklığa göre tasarlanmışlardır.

Vanalı buhar sistemleri için geniş pratik tecrübelerle dayanarak çeşitli ortamlardaki değişik malzemelerin servis ömrü aşağıda gösterilmiştir (COBURN 1978).

- a) Max. sıcaklığın 400°C olduğu buhar sistemlerinde, karbon çelikleri (ASTM A216 grade WCB) 25-30 yıldan beri kullanılmaktadır.
- b) Max. sıcaklığın 450°C olduğu buhar sistemlerinde Karbon-Molibdenum çelikleri (ASTM A 217 grade WCI) 1934 den beri oldukça verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip çelikler kaynaklı yapılar için tavsiye edilmemektedir.

- c) Max. sıcaklığın 540°C olduğu buhar sistemlerinde (ASTM A 217 grade WC 6) Cr-Mo çelikleri 1946 yılından beri verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip çelikler kaynaklı yapılar için tavsiye edilmektedir.
- d) Max. sıcaklığın 570°C olduğu buhar sistemlerinde Cr-Mo çelikleri (ASTM A 217 grade WC 9). 1948 yılından beri verimli bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip çelikler kaynaklı ve çok az flanşlı yapılar için tavsiye edilir.

Buhar sistemlerinde korozyona yol açan ortamlar ve bunların kontrolü bundan sonraki bölümlerde incelenmiştir.

1.5.1. Beslenme Suyu

Hemen hemen bütün kaynaklardan gelen sular, çözülmüş tuzları, silikatları, çözülmüş oksijen, CO₂, Hidrojen sülfür, amonyak ve diğer bazı artıkları beraberlerinde taşır. Ca ve Mg tuzları (Sertlik) kimyasal işlemler ile arındırılabilir. Kireç sodası işlemleri (soğuk prosesler) karbonatları çökeltir, ve yumuşayan suyun filitre edilmesini gerektirir. Trisodyum fosfat ile yapılan işlemlerde sıfır sertlik elde edilir. Bu işlem 100°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılır.

1.5.2. Çözülmüş Katı Parçacıkların Temizlenmesi

Suyu yumuşatmak için en çok uygulanan metotlardan biri iyon değişimidir. Bu metot'ta sodyum iyonları, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile değişerek suyun sertliğini sıfıra yaklaştırır. Yumuşatılan beslenme suyunun sisteme girmeden önce filitre edilmesi gerekir.

Aynı şekilde, karmaşık demir iyonları şeklinde olmayan demir de tıkanıklığa sebep olabilir. Çözülmüş katı parçacıkları az miktarda ihtiva eden kaynaklardan gelen sularıda filitre ederek ilk arındırma işlemi yapılabilir. Bununla beraber çözülmüş katı parçacıklarınının 10.000

ppm veya daha fazla olan ortamlarda zar (membrane) teknolojisinin uygulanması gereklidir. Elektrodializ ve ters osmos ile suyun ilk arındırma işlemi yapılarak suyun iyon değişimi için gerekli dereceye gelmesi sağlanır. Herhangi bir su örneğindeki iyonlaşabilen çözülmüş katı miktarı, onun elektriksel iletkenliğinin ölçümü ile hesaplanabilir. Son günlerde, sodyum iyonu elektroduna bağlı bir gösterge vasıtası ile besleme suyunun kalitesi kontrol edilebilmektedir. Bu uygulama ile çözülmüş katı miktarının 0.1 ppb'ye kadar ölçülmesi mümkündür. Bu alet kazandan gelen doymuş buharın incelenmesinde de kullanılabilir. Bilindiği gibi katı artıkların ısıtıcı (superheater) veya türbin kanatları üzerinde çökmesi ısı transferini ve akışkanın akmasını engeller.

1.5.3. Oksijen Kontrol

Kondensat sistemindeki oksijen bozucu etkisinden dolayı oksijen miktarının kontrol edilmesi lazımdır. Genellikle, oksijen kontrol önce çözülmüş gazların çıkarılması ve daha sonra kalan oksijenin kimyasal maddeler ekliyerek temizlenmesi ile yapılır.

Mekaniksel havalandırma ise basınç veya vakum yöntemleri ile yapılır. Isıtılmış su gerekli olduğu zaman basınç (buhar) havalandırmaları, diğer hallerde ise vakum yöntemi kullanılır.

Buhar havalandırıcıları suyu pülverize ederek, oksijeni su akıntısı ile dışarı atar. Oksijen miktarının 7 ppb (part per billion)'ye kadar düşürülmesi gerekir. Vakum havalandırıcılarında ise buhar fiskiyeleri veya mekanik vakum pompaları kullanılarak gerekli vakum elde edilebilir. Vakum havalandırıcıları, buhar havalandırıcıları kadar verimli değildir. Bu sistemde artık oksijen miktarı 0.2 ppm ve artık CO₂ miktarı ise 2-10 ppm kadar olmaktadır.

Oksijen temizleme işlemi sodyum sülfite kullanılarak da yapılabilir. Ortalama olarak 8 ppm sülfite, 1 ppm oksijeni yok edebilir. Reaksiyonun tamamlanması için % 10 civarında fazla sodyum sülfite ihtiyaç vardır. Ayrıca reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak az miktarda bivalent metal iyonu (5 ppb Co veya Ni) kullanılabilir.

Bazı ortamlarda müsaade edilen max. çözünmüş oksijen miktarı aşağıda gösterilmiştir (COBURN 1978).

Soğuk sularda - 0.3 ppm

70°C civarındaki sıcak sularda - 0.1 ppm

Düşük basınçlı kazanlarda (1.7 Mp veya 250 psi den az)
0.03 ppm

Yüksek basınçlı kazanlarda - 0.05 ppm

Sodyum sulfit'in kullanılmasındaki dezavantajları ise şöyle özetleyebiliriz.

- a) Yüksek basınçlı buhar jeneratörlerinde (bazı şartlar altında) SO_2 ve H_2S 'in oluşması
- b) Metal katolizörün kazan tüplerini kaplıyarak koruncalanmalara sebep olmasıdır.

Sodyum sulfitin bu dezavantajlarından dolayı hidrazin'lerin kullanılmasına karşı gösterilen ilgi büyük ölçüde artmaktadır. Hidrazinlerin normal sıcaklıklarda ki etkisinin çok yavaş olmasına karşı yüksek sıcaklıktaki reaksiyon etkisi fazladır. Hidrazinin milyonda bir parçası 1 ppm O_2 ile reaksiyona girer. Oksijen konsantrasyonunun düşük olması halinde hidrazinler görevini etkili bir şekilde yerine getirir. Günümüzde hidrazinler 2.8 ile 17 MPa arasındaki basınçlarda çalışan kazanlarda kullanılmaktadır.

Yeterli oksijen kontrolü sağlamak için reaksiyona girmesi gereken sodyum sulfitin normalden 5- ile 25 ppm fazla olması gerekir. Hidrazin'lerin kullanılması halinde ise 15- ile 30 ppm fazladan hidrazine ihtiyaç vardır. Sodyum sulfit kullanımında kullanılan kontrol tekniklerinin daha basit olmasına karşın, hidrazin kullanılması halinde daha gelişmiş kontrol tekniklerine ihtiyaç vardır.

1.5.4. Tortu Oluşumu ve Kontrolü

Karbonat ve sülfat şeklindeki çözünebilir kalsiyum ve magnezyum tuzlarının artıkları kazan tüplerinin iç kısmını kaplıyarak ısı transferine engel olurlar. Kritik bölgelerdeki kalın tabakalar bir veya bir kaç bölgenin fazla ısınmasına sebep olarak kırılmalara neden olur. Tortular, ısıtılmış yüzeylerde daha çok dirseklerde ve büküm yerlerinde çökürlür. Kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat minerallerinin çökelerek tabaka oluşturma ihtimali fazladır.

1.5.5. Proses Ekipmanları ve Kazanların Kimyasal Temizleme İşlemi

Suyun islah edilmiş veya edilmemiş olmasına bağlı olmaksızın içerisinden sıcak su geçen ekipman ve kazanların iç yüzeylerinde tortular oluşmaktadır. Ekipman ve kazanlarda oluşan tortuları temizlemek için periyodik olarak frenlenmiş (inhibited) asitler, sürfaktan'lar ve diğer kimyasal maddeler kullanılır. Bu tür işlemlerin uygulanması esnasında dikkat edilmesi gereken nokta; metale zarar vermeden tüm iç yüzeylerin tamamen temizlenmiş olmasından emin olunmasıdır.

1.6. Soğutma Kulelerinde Korozyon

Sistem içerisinde korozyona neden olan mikrobiyolojik artıkları; bakteriler, yosunlar ve mantarlar olarak sınıflandırabiliriz. Bu sınıfın her bir türü metallerin korozyona uğramasına sebep olurlar. Bu tür korozyon belirli bölgelerde oluşan ve gözlenmesi çok zordur. Çoğunlukla ciddi bir hasar meydana geldikten sonra farkedilir.

Minerallerden ve diğer artıklardan oluşan yalıtkan tabaka ısı transferini engeller. Soğutma sistemindeki artıkların birçoğu biyolojik balçığın oluşmasına yolaçan maddeleri içerirler. Bu tip biyolojik balçıklar, güneş ışınlarına açık ve kapalı bölgelerde oluşabilir. Balçıkların temel özelliği; molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin ve oldukça düz yüzeylere dahi yapışma özelliğinin yüksek olmasıdır. pH ve çözünürlüğün değişmesi halinde ise bu tip balçıklar sert tabakaların oluşmasına yol açarlar.

Asetik, formik ve sülfürik asit yapıcı mikroplar ise metal kaplamaların bozunmasına neden olurlar, Aynı zamanda hidrojen sülfür üreterek, tuz iyonlarını yoğunlaştırarak ve oksijenin açığa çıkmasını sağlayarak metallerin korozyona uğramasına sebep olurlar.

Özet olarak; soğutma sistemlerinde korozyondan meydana gelen zararları iki kısma ayırabiliriz. Birincisi ekipmanlardan herhangi birinin korozyon olayı sonucunda kullanılamıyacak hale gelmesi ve bu arada fabrikanın durmasından dolayı oluşan zararlar. İkincisi ise korozyon olayları neticesinde oluşan ürünlerin sistem içerisinde tıkanmalara ve neticede verimin düşmesine sebep olmasıdır.

Soğutma sistemlerindeki korozyonu önlemek için iki yol vardır; ya metal değiştirilecek veya ortam değiştirilecek. Birinci yaklaşım ekonomik açıdan çok masraflı ve aynı zamanda genel korozyona dirençli yüksek alaşımlı çelikler gerilmeli korozyon gibi bölgesel korozyon türlerine çok duyarlıdır. İkinci yaklaşım ise malzemelerin bulunduğu ortamın korozif özelliklerinin giderilmesidir. Pratikte geniş olarak uygulanan metot'ta budur.

1.6.1. Soğutma Kulesi Suyunun Islahı

Sistem içerisindeki korozyonu minimuma indirmek, mikrobiyolojik artıkları gidermek, suyun akışını ve ısı transferini kolaylaştırmak için sirkülasyon yapan soğutma suyunun kimyasal işlemlerden geçirilmesi gerekir.

Bu tip sistemlerde su ıslahının amaçları

- a) Suyun sertliğinin azaltılması
- b) Suyun koroziv özelliklerinin giderilmesi
- c) Yüzeşte tortu tabakası oluşumunun önlenmesi
- d) Biyolojik korozyona neden olan mikrobiyolojik etkenlerin azaltılmasıdır.

Atmosfere açık soğutma sistemlerinde suyun ıslahı için uygulanan yöntemleri 3 gruba ayırmak mümkündür.

- i) Asidik ortam (pH = 6-6.7)
- ii) Nötr ortam (pH = 7 - 8)
- iii) Bazik ortam (pH = 8 - 9)

Asit işlemleri eskiden yaygın olarak kullanılırdı. Asit ilavesi ile sudaki karbonatlar çözünebilir tuzlara dönüştürülür (Klorat ve sulfatlar). Bu yolla karbonat sertliği azaltılarak, suyun sıcaklığının artmasına müsaade edilir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gerekli en önemli faktör pH değerinin 6 ile 6.7 arasında tutulmasıdır.

Yavaşlatıcı olarak, polifosfatlar (2 - 5 mg P_2O_5/l) silikatlarla beraber kullanılmaktadır. Bu işlemin verimi çalışma ortamına bağlı olarak değişebilir. Korozyona karşı iyi bir önlem alabilmek için $\frac{P_2O_5}{Ca}$ oranının çelikler için $\frac{2}{3}$ olması (TRABANELLI ve ATADAL, 1979), aynı zamanda akma hızının ve oksijen miktarının minimum düzeyde tutulması gereklidir. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun çalışma periyotlarında polifosfatlar, ortafosfatlara dönüşerek verimin azalmasına neden olurlar. Çinko iyonlarının (Zn Cl_2 ve Zn SO_4 olarak) ve/veya kromat iyonlarının polifosfatlara ilave edilmesi ile verim artırılabilir.

Kromatın zehirleyici etkisinden dolayı kullanım alanları daralmaktadır. Z n ihtiva eden kimyasal maddeler yavaşlatıcı olarak günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistemdeki polifosfat ve çinko kaybını minimum seviyede tutmak için pH kontrolunun sık sık yapılması gerekmektedir.

Bu devzavantajlarından ve yeni geliştirilen, pH değerine daha az bağımlı kimyasal maddelerin yaygın olarak kullanılmasından dolayı asitik uygulamalar azalmaktadır.

Nötür veya bazik çalışma şartları çok az pH kontrolu istemektedir. Dispersantlar fosfarik asit ve karboksilik asit ile beraber olarak bu tip sistemlerde yavaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu organik fosfat bileşenleri, inorganik fosfatlara göre hidroliz olayına karşı daha dengeli bir tutum gösterirler.

2. MATERYAL VE METOD

Bu araştırmada petro-kimya tesislerinden, kimyasal bileşimleri bilinen ve çalışma ortamı tanımlanan malzemeler alınıp incelenmeye tabi tutulmuşlardır.

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Malzemeler

Bu araştırmada kullanılan malzemeler petro-kimya tesisinin çeşitli kısımlarından alınan, korozyondan dolayı hasara uğramış numunelerdir.

Malzemelerin kimyasal bileşimleri izelge 2.1. de verilmektedir (Malzemelerin kimyasal bileşimleri üretici firmadan alınmıştır).

Malzemeler	% Ağırlık olarak						
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	S	C _u
304	0.08 max	18.5	9.5	1.25		0.25	0.08
304 L	0.03 max	18.5	10				
316	0.06	17	11.3	1.36	2.30	0.37	
316 L	0.02	18.6	14	1.50	2.15	0.42	
St 37	0.15			0.40		0.05	

2.2. Metod

Korozyon olayının oluştuğu b6lge çıplak g6zle veya b6y6te ile incelendi. Ayrıca korozyona uğramış b6lgenin yakınları ve sistemin ilgili elemanlarının korozyona etkisi araştırılmıştır. Karmaşık olayların daha detaylı olarak stereoskopik ve metalurjik mikroskop ile incelenmesi için ilgili yerlerden numuneler alınmıştır.

2.2.1. Tesiste Yapılan İncelemeler

Korozyona uğramış malzemelerin ilgili 6zellikleri fotograf çekmek suretiyle belirlendi. Korozyona uğramış b6lge ve uğramamış b6lge bir arada bulunacak şekilde, tesisten numuneler alınıp incelendi, ayrıca karşılaştırmak amacıyla kullanılmamış numuneler alındı.

Tesisten numuneler alınırken,

- a) Hasar g6rm6ř malzemeler 6zerindeki delillerin kaybolmasına,
- b) Parçaya daha fazla zarar verilmemesine ve komşu parçaların zedelenmemesine,
- c) Kesit alırken de numunenin iç yapısının değişmemesine dikkat edildi.

2.2.2. Laboratuvar alışmaları

Tesiste yeterli teçhizat olmadığından, tam ve kesin olarak korozyon mekanizmasını inceleyebilmek için korozyona uğramış numunelerin ve karşılaştırmak amacıyla alınan kullanılmamış malzemelerin mikroskopik incelemeleri yapıldı.

2.2.2.1. Metalografik Muayene

Metalografik inceleme yapmak için Vanox-M tipi metalurjik mikroskop kullanılmıştır. Malzemelerin iç yapısının ne şekilde değiştiği-

ni inceleyebilmek için, ısı değiştirgecinden alınan 304 kalite paslanmaz çelik numune metalografik hazırlamaya tabi tutulmuştur. Metalografik hazırlama; kalıplama, taşlama, parlatma ve dağlama olmak üzere dört kademedede yapılmıştır.

Kalıplama işlemi için numune, kauçuk kalıp içersine destekler yardımıyla yerleştirildi. Sıvı haldeki rezin ile katalizör karıştırılarak dikkatli bir şekilde kauçuk kalıba dökölüp sertleşmesi için bir müddet bekletildi.

İkinci kademedede, kalıplanmış numune sırasıyla 180, 320, 500 ve 800 nolu silikon karbürlü su zımparalarıyla taşlanmış, metil alkol ile yıkanmıştır.

Parlatma işleminde ise taşlama sonucu giderilmeyen çizgileri gidermek ve düzgün bir yüzey elde etmek için numune sırasıyla 2.5 ve 1.5 μ luk elmas pastalar ile, parafinle soğutma yapılarak parlatılmış su ve alkol ile yıkanmıştır.

Son kademedede ise % 10 luk oxalik asit çözeltilisi (10 gr oxalik asit kristali+100 cc Su) bir kaba dökölüdü 6 V luk doğru akım kaynağından gelen kablonun pozitif ucu numuneye, negatif ucu ise herhangi bir paslanmaz çelik parçaya bağlanarak çözeltili içersine daldırıldı. Numune çözeltili içersinde 10 sn bekletilerek elektroliz yoluyla dağlandı. Dağlama işleminde sonra, numune metil alkol ile yıkanıp kurutulularak mikroskopa hazırlanmıştır.

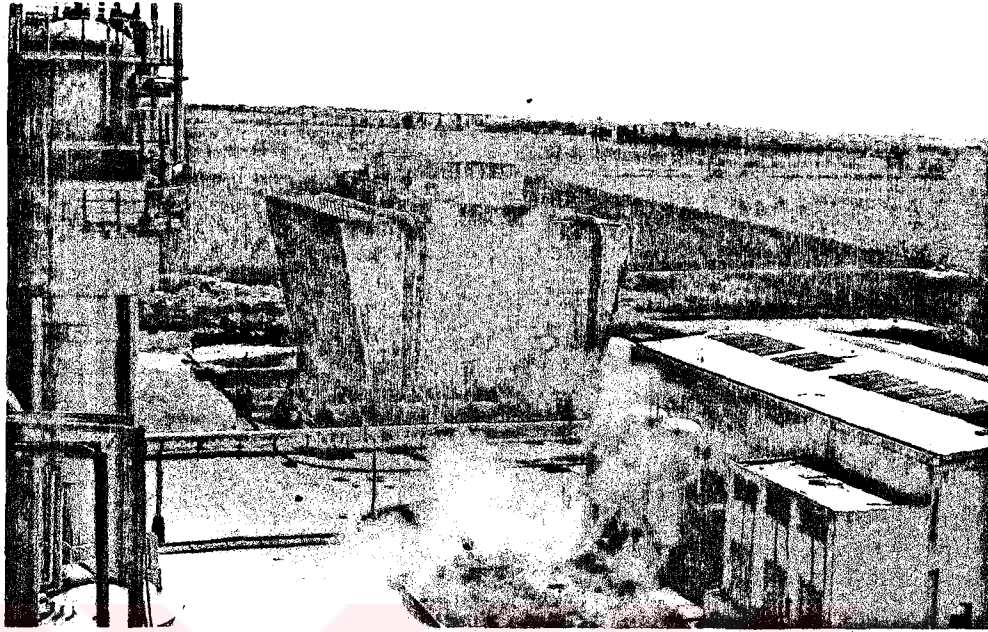
3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Petro-kimya tesislerinde ortamın saldırganlığından, hatalı işletme şartlarından ve bu ortamda kullanılan malzemelerin seçiminde yapılan hatalardan ileri gelen hasarlara sık sık rastlanmaktadır. Açıklamada kolaylık olması amacıyla işletmeyi kısım kısım inceleyip buralarda meydana gelen değişik korozyon olayları sunulup tartışılacaktır. Buna göre;

- 1) Su kulesi ve Soğutma Suyu Hattı
- 2) İşletmedeki Isı Değiştirgeci Hatları(Eşanjörler)
- 3) İşletmedeki Genel Boru, Franş ve Vanalar
- 4) Pompalardaki Korozyon
- 5) Tanklar ve Kolonlar

- 1) Su Kulesi ve Soğutma Suyu Hattı

Petro-kimya endüstrisinde soğutma suyu temini için kullanılan soğutma kulelerinin sürekli koruyucu bakım altında bulundurulmaları gerekmektedir. Şekil. 3.1'de soğutma kapasitesi 80.000.000 k cal/h olan bir su kulesi, Şekil 3.2'de ise kule üstü kollektör borusu gösterilmektedir. Soğutma kulesi fanlarından çıkan su zerreciklerinin havada oksijenle zenginleşerek kollektör boruları üzerine yağmurlama yapmaktadırlar. Yağmurlama ile başlayan çukurcuk korozyonu zamanla tüm boru yüzeyini kaplamaktadır. Şekil. 3.3, Bu olay ise borunun delinmesine ve yeni bir hasarın meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bu borular tesisin en kritik noktalarından biri olup, herhangi bir hasar, tüm tesisin duruşuna neden olacağından bu ekipmanların sürekli koruyucu bakım altında bulundurulması gerekmektedir. Örneğin, boru üzerine ceket geçirilerek ziftlenmesi veya periyodik olarak epoxy boyalarla boyanması bu ekipmanların çalışma ömrünü uzatacak, meydana gelebilecek hasarları engelliyecektir.



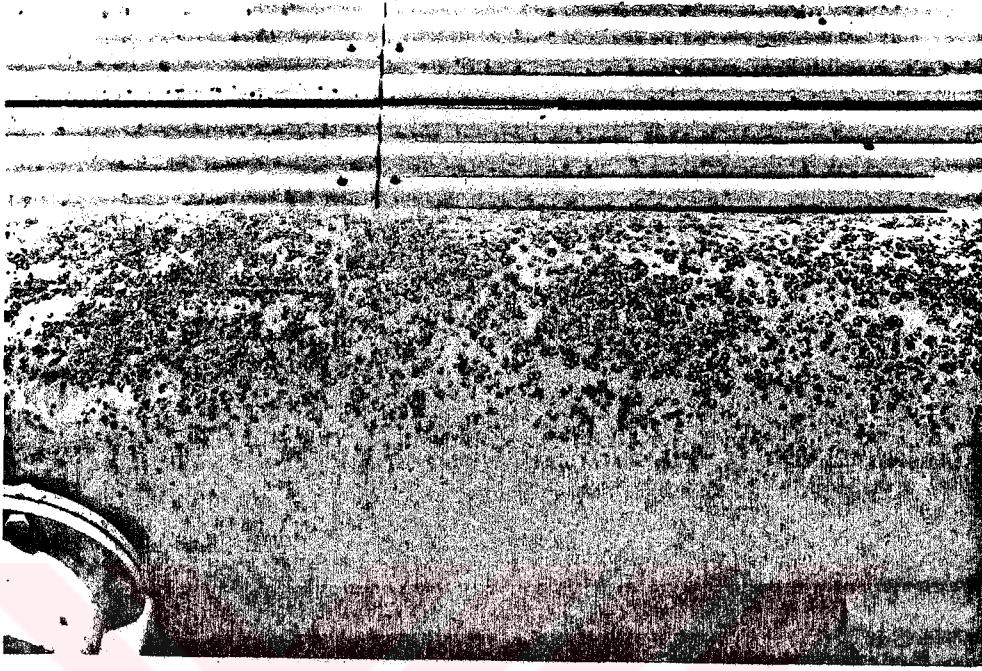
Şekil:3.1.Soğutma Kulesi Genel Görünüşü.

Soğutma kulelerinde problemlere neden olan diğer bir olayda aşırı derecede yosunlaşma ve mikro organizma üremesidir. Her ne kadar klor ilavesi ile bunlar önlenirse de, paslanmaz çelik soru hatlarına zarar vermemek için klor konsantrasyonu 0.3 ile 0.6 ppm arasında sınırlı tutulmalıdır. Yosunlaşma su kulesindeki nozulların tıkanmasına ve sonuç olarakta suyun kuleden taşmasına neden olmaktadır.

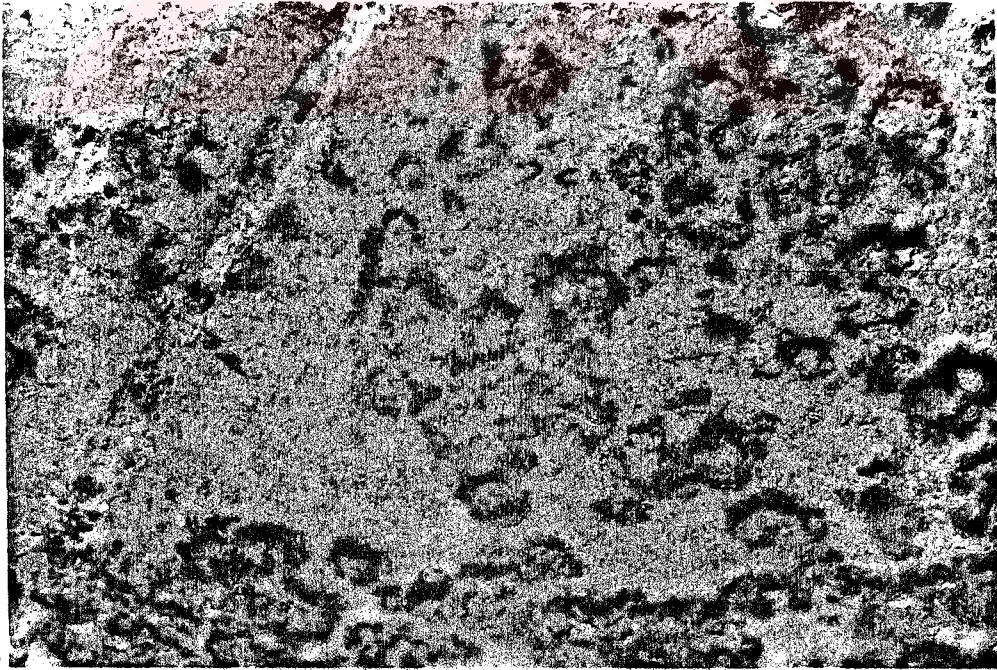
Kulede mikro organizmaların üremesi ve ölmesi sonucu sürekli H_2S (Hidrojen sülfür) ve sonuçta SO_2 (Kükürt dioksit) oluşacağından soğutma suyunun dolaştığı bölgelerde sülfürleşmeye neden olacaktır.

Yosunlaşma ve mikro organizmaların üremesi, kule üstü sıcak su havuzunun güneşten korunması ile büyük ölçüde önenebilir.

Boru içerisinde oluşan taşlama ise soğutma suyunun fonksiyonunu azalttığı gibi suyun akışını zorlayacak dolayısıyla pompaların fazla akım çekmesine neden olacaktır. Buna engel olmak için işletmeye verilen permutit su miktarının arttırılması ve zaman zaman asit şoku yapılması gerekmektedir.



Şekil 3.2. Soğutma kulesi kollektör borusu görünüşü.



Şekil 3.3. Şekil 3.2. de gösterilen boru yüzeyinin detaylı görünüşü.

2) İşletmedeki Isı Değiştirgeci Hatları (Eşanjörler)

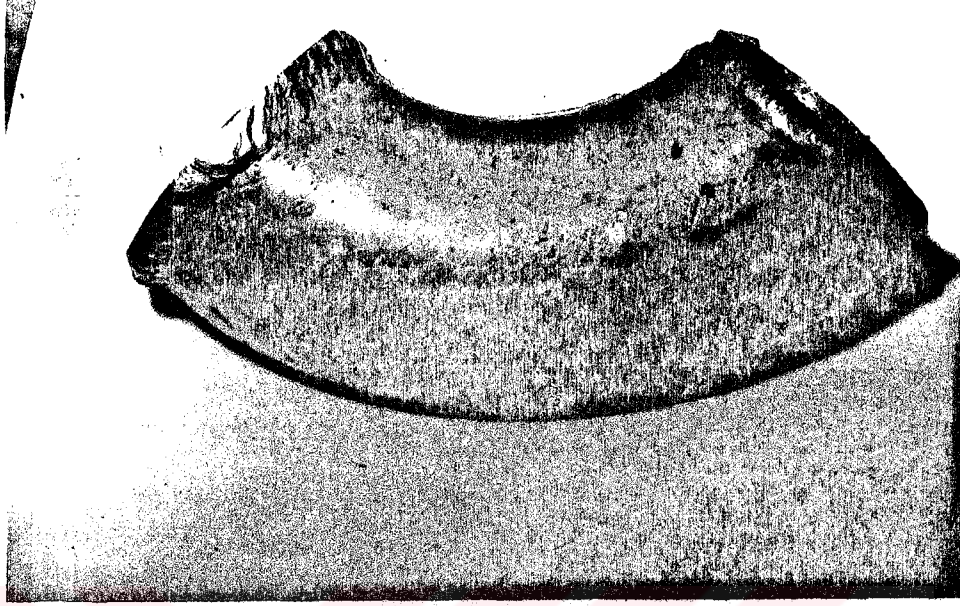
Petro-kimya tesislerinde kullanılan borular aynı zamanda ısı değiştirgeci görevi de yaptığından genellikle ceketli olarak kullanılırlar. Bu tür tesislerde akıtarma pompalar tarafından yapıldığından mamuller, hammaddeler ve yardımcı maddeler daima sıvı fazında bulunurlar. Oda sıcaklığında katı fazında bulunan maddelerin sürekli sıvı fazında bulunması gerektiğinden bunların bulunduğu boruların etrafına çapı daha büyük bir boru geçirilerek borudan buhar veya ısı transfer yağı vasıtasıyla, iç borudaki maddenin sürekli sıvı fazında kalması sağlanır.

Şekil 3. 4 a-b de 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş bir dirsek kesiti görülmektedir. Bu parça ceketli boru sisteminde iç borunun dirsek kısmını göstermektedir. Bu dirseğin içinde asit sayısı yaklaşık 250 olan aromatik bir sıvı geçmektedir. Dış borudan, yani ceket kısmından sıcaklığı 300°C olan ısı transfer yağı geçmektedir. Isı transfer yağının basıncı 8 kg/cm^2 olup iç borudaki aromatik bileşiğin basıncı ise 32 kg/cm^2 dir. İç boru 304 kalite paslanmaz çelik malzemelerden, ceket borusu ise St 37 kalite malzemedен imal edilmiştir.

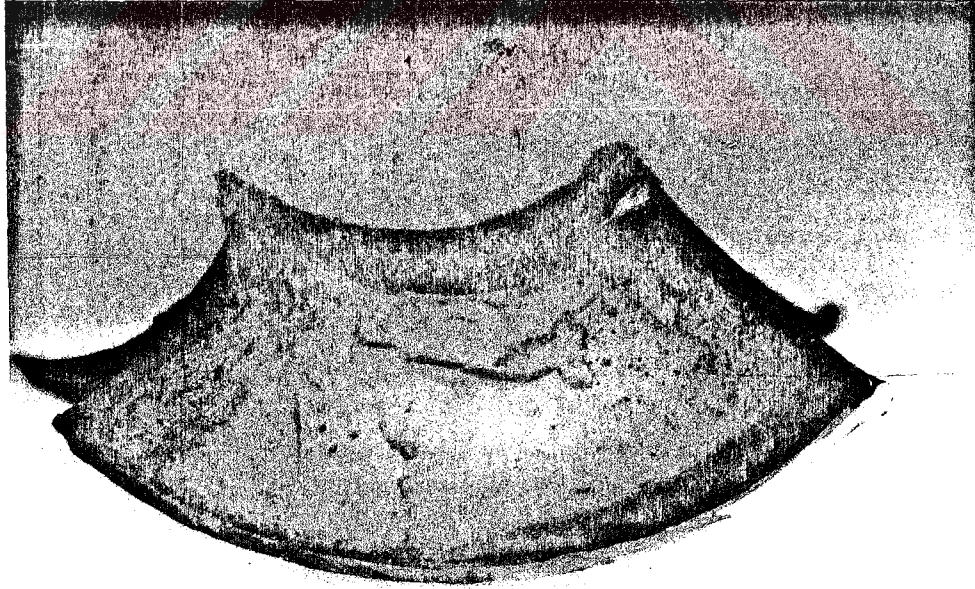
İşletme sırasında, ısı transfer yağının ısı transferi yapmadığı tespit edilmiştir. İşletme tarafından yapılan analizlerde, ısı transfer yağının sıfır olan asit sayısının 50 ye yükseldiği tesbit edilmiştir. Bu da iç borudan geçen aromatik bileşiğin ısı transfer yağına karıştığını yani iç boruda bir deliğin olduğunu göstermektedir.

Yapılan incelemelerde, kaynak bölgesi civarının aşırı derecede korozyona uğradığı görülmektedir (Şekil. 3.4 b).

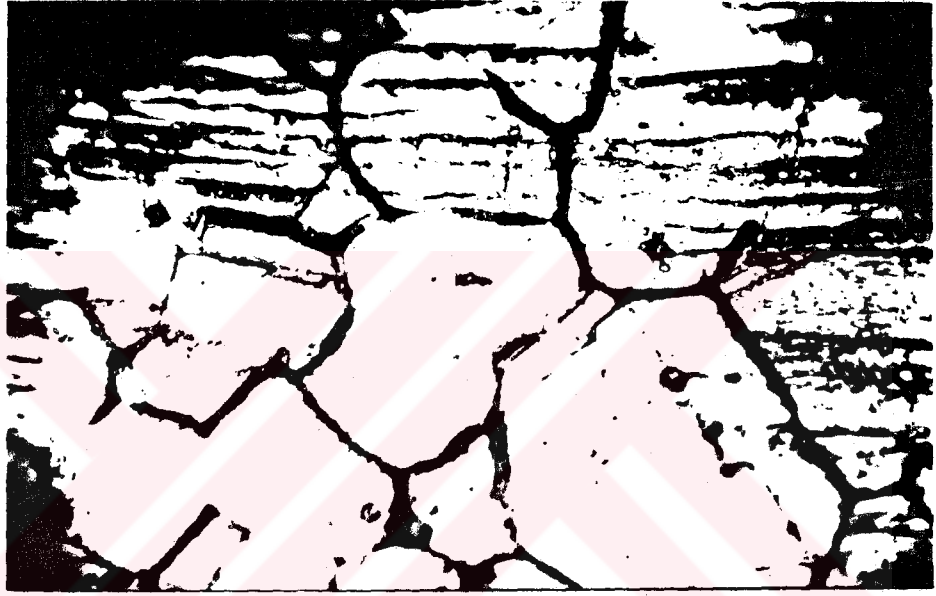
Paslanmaz çeliklerde alaşım elementlerinin en önemlisi krom, paslanmaz çeliğe korozyon dayanıcını arttırmak amacıyla ilave edilir. 304 kalite paslanmaz çeliklerde kaynak esnasında meydana gelen ısıdan dolayı, kaynak bölgesi civarında, tane sınırları boyunca krom karbür çökmesi meydana gelmektedir(Şekil. 3.5).



Şekil 3.4 a. 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiş bir dirseğin dış kısmı.



Şekil 3.4.b. Şekil 3.4.a daki dirsekten geçen asidik akışkanın kaynak bölgesinde meydana getirdiği korozyon.



Şekil 3.5. 304 kalite paslanmaz çelik dirsekte kaynak bölgesinde tane sınırları boyunca oluşan krom karbür çökmesi.

Malzeme korozif bir ortamla karşı karşıya geldiğinde kroma olan gereksinimi artacaktır. Kaynak bölgesindeki krom, krom karbür olarak bağlandığından korozyon dayancına hiçbir katkısı olmayacaktır, dolayısıyla kaynak bölgesinin demirden bir farkı olmayacaktır. Burada da benzeri bir durum gözlenmektedir. Bu tür asidik ortamlarda 304 L veya 316 L kalite paslanmaz çeliklerin kullanılması gerekir. Bu kalite malzemelerde karbon miktarının çok düşük olması nedeniyle krom karbür oluşturacak karbon olmayacaktır. Diğer bir alternatif ise, Ti-veya Nb-Lu paslanmaz çeliklerin kullanılmasıdır. Bu elementlerin kendileri karbür oluşturacağından, Kromun bağlanmasını engelliyecilerdir. Ayrıca paslanmaz çeliklerin kaynaklı birleştirilmelerinden sonra, sadece kaynak bölgesi ısı işleme tabi tutulursa çökelmiş krom karbürler tekrar çözelerek ilk hallerini alırlar.

3) İşletmedeki Genel Boru, Flanş ve Vanalar

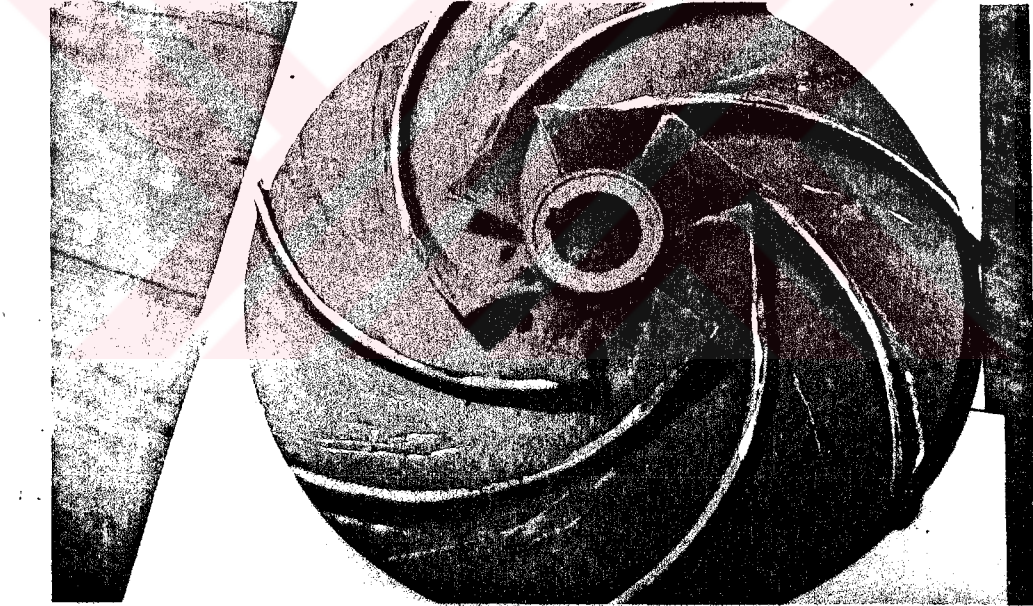
Petro-Kimya tesislerinde en çok kullanılan ekipman şüphesiz borudur. Borular kaynaklı ve flanşlı olarak birleştirildiklerinden dolayı fazla miktarda ek yeri içermektedir. Bu nedenle galvanik eşlemeler büyük önem taşımaktadır.

Tesiste yapılan incelemeler sonucu boruların karbon çeliğinden imal edildiği ve bunların 304 kalite paslanmaz çelik flanşlar ile bağlandığı görülmüştür. Flanşların ise karbon çeliğinden imal edilmiş civatalar ile bağlandığı saptanmıştır. Korozif ortamda çalışan bu ekipmanlar yanlış galvanik eşlemeden dolayı da çalışma ömrünün büyük bir kısmını yitirmektedir. Bu sistemde borular ve civatalar flanşlara nazaran daha aktif malzemelerden imal edildiklerinden dolayı anotu oluşturacak, flanşlar ise katod durumuna geçerek bir galvanik pilin meydana gelmesini sağlayacaktır. Buna ortamın saldırganlığı da ilave edildiğinde ekipmanların çalışma ömrünün ne denli azaldığı görülecektir. Böyle bir sistemde boruların tamamen paslanmaz çelikten imal edilmesi ve doğru bir galvanik eşlemenin yapılmasını gerektirmektedir.

Boru hatlarının desteksiz olarak uzatılması borularda gerilmeler yaratacağından, gerilimli korozyon kırılmasına neden olurlar. Bu gibi hallerde gerekli yerlere desteklerin konulması ile gerilmeler ortadan kaldırılmalıdır.

4) Pompalardaki Korozyon

Petro-kimya tesislerinde en çok kullanılan ekipmanlardan biride pompalardır. Pompaların çalışma karakteristiği göz önüne alındığında pompalardaki korozyonu hızlandıran faktörlerin yüksek akışkan hızı, erozyon ve kavitasyon olduğu görülür. Şekil 3.6.da kavitasyonlu korozyona uğramış bir kondensat pompası uskuru görülmektedir.



Şekil.3.6.Kavitasyonlu korozyona uğramış bir pompa uskuru

Burada kavitasyonun oluşması buhar basıncına bağlıdır. Bilindiği gibi eğer sıvı basıncı buhar basıncının altında ise sıvı buharlaşır. Pompa uskuru dönerken hızın düşük, dolayısıyla basıncı yüksek olduğu bölgelere ulaşan buhar kabarcıkları patlayarak uskur yüzeyini aşındırır. Bu şiddetteki kuvvetler bir çok metalde plastik şekil değişimine neden olacak boyuttadır. Şekil. 3.6 da görüldüğü gibi, metal yüzeyinde

süngerimsi, aözenekli çukurcuklar oluşur. Kondensat içerisinde bulunan artıklar kavitasyonlu korozyon hızını arttırmaktadırlar.

5) Tanklar ve Kolonlar

İşletmedeki tanklarda ve kolonlarda kalınlık ölçümleri yapılmaktadır. Kalınlık ölçümlerinin korozyon ilerleyişi hakkında ayrıntılı bilgi vermesi mümkün değildir. Bu en iyi şekilde, tanklarda ve kolonlarda "KOROZYON İKAZ" deliklerinin açılması ile sağlanır. Örneğin, bir tankın et kalınlığı 6 mm ise ve 2 mm korozyon payı verilmiş ise, burada 1.5 mm çapında ve 4 mm derinliğinde bir ikaz deliği delinir. Tanktaki korozyon, korozyon payını aşmış ise delikten sızıntı başlar ve gerekli önlemler alınır.

Tanklarda katodik korumaya geçilmesi gerekmektedir. Bu da, ya kurban anot kullanarak veya harici akım verilerek yapılabilir.

Bu çalışma neticesinde elde edilen sonuçları ise şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1) Soğutma kulesindeki kule üstü sıcak su toplama havuzlarında görülen yosunlaşma, kule verimini düşürmektedir.
- 2) Kule üstü kollektör borularında, yağmurlamadan dolayı oluşan bölgesel korozyon, zamanla büyük boyutta hasara neden olabilecek niteliktedir.
- 3) Paslanmaz çelik boru hatlarında yapılan kaynak esnasında meydana gelen kromkarbür çökmesi o bölgelerin korozyon direncini düşürmekte ve yer yer delinmelere neden olmaktadır.
- 4) Pompalarda oluşan kavitasyondan dolayı pompa uskurları kavitasyonlu korozyona uğramakta, ve kondensat içerisindeki katı parçacıkların oluşturduğu erozyonun da korozyonu hızlandırmasıyla pompa uskurları kısa zamanda kullanılamaz hale gelmektedirler.

- 5) Tesisteki genel boru hatlarında kullanılan malzemelerin hatalı galvanik eşlemelerden dolayı galvanik korozyona uğramakta ve çalışma ömrünün % 50 sini kaybetmektedir.



ÖZET

Endüstriyel tesislerde, özellikle petro-kimya tesislerinde korozyondan dolayı oluşan ekonomik kayıplar küçümsenmeyecek boyuttadırlar. Bu kayıplar, çürüyen metalin değiştirilmesi gibi doğrudan olabildiği gibi, üretimin durması veya verimin düşmesi gibi dolaylı yollardan da olabilir.

Bu çalışmada, bir petro-kimya tesisinde incelemelerde bulunulmuş, tez çalışması süresince, tesiste korozyondan dolayı oluşan veya ileride olması muhtemel hasarlar fotoğraf çekmek ve numuneler almak suretiyle araştırılmıştır. Daha sonra numunelerin detaylı bir şekilde incelenmesi yapıp, hasara neden olan korozyon türleri saptanmıştır. Ayrıca bu hasarların giderilmesi veya asgariye indirilmesi için gerekli önlemler sunulmuştur.

Su kulesi kollektör borularında gözlenen korozyon olayı; su kulesinden çıkan su zerreciklerinin borular üzerine yağmurlama yapmasından kaynaklanmaktadır. Borulardan herhangi birinin delinmesi halinde büyük boyutlarda zarara yol açabilecek olan bu olay, boruların iyi bir şekilde ortamdaki yalıtılması ile önlenabilir.

Tesisteki tanklarda ve kolonlarda korozyondan dolayı oluşabilecek hasarı önlemek için yapılan kalınlık ölçümlerinin, korozyonun ilerleyişi hakkında ayrıntılı bilgi vermesi mümkün değildir. Bu en iyi şekilde tanklarda ve kolonlarda korozyon ikaz deliklerin açılması ve katodik korumaya geçilmesi ile sağlanır.

İşletmede kullanılan paslanmaz çelik boru hatlarında yapılacak eklemeler veya herhangi bir kaynaklı değişiklik için herşeyden önce korozyonun göz önüne alınması gerekmektedir. Aksi takdirde kaynak dikişleri yanında delinmeler oluşacaktır.

Soğutma kulesinde ve ilgili aksamlarındaki korozyon olaylarını önlemek için alınması gerekli önlemleri ise şu şekilde sıralayabiliriz.

- 1) Soğutma suyu niteliğinin sürekli olarak kontrol altında tutulması
- 2) Soğutma suyunun, çamurdan, bakterilerden ve yosunlardan arıtılması
- 3) Korozyon önlemi için soğutma suyuna ilave edilen inhibitörlerin derişiminin fazla dalgalanmaması
- 4) Soğutma suyuna verilen permutit su miktarının artırılması
- 5) Kondensat hatlarındaki kavitasyonu önlemek için işletme şartlarının (akışkan hızının) düzeltilmesi ve kondensat içerisindeki artıkların giderilmesi gerekmektedir.



SUMMARY

In industrial plants, especially in petro-chemical ones, the total cost of losses due to corrosion is considerably high. Some of the costs are direct due to the replacement of the damaged parts, and some are indirect due to the decreased plant efficiency and plant downtime.

All the necessary data to accomplish the research goals have been taken in a petro-chemical plant in this region. Many specimens were obtained from damaged parts in the plant on which various tests have been applied, and their informative photographs have been taken. All such data have been analyzed in detail to define and classify types of corrosion failures.

The corrosion phenomena observed in collector pipes of the cooling towers are originated by means of water droplets sprayed on the collector pipes. Failure of any pipe due to corrosion which can result in a considerable replacement or repair cost, can be avoided simply by insulating the pipe from the environment.

Wall thickness measurements of the vessels and the columns can not give detailed information about the progress of corrosion for prevention. Good results against corrosion in the vessels and columns can be obtained by opening corrosion warning holes and by using cathodic protection.

First of all, corrosion phenomena should be taken into account when any design change in the welded joints of the stainless steel pipe lines needed or any welding process required. Otherwise pitting will take place in the heat affected zone.

The required precautions for preventing corrosion phenomena in cooling towers and related equipments can be summarized as follows.

- 1) Water Characteristics should be controlled regularly.
- 2) The algae, slime and bacteria present in cooling water should be eliminated.

- 3) The inhibitor concentration added into cooling water should not be altered.
- 4) The amount of permutite water feeded into cooling water should be increased.
- 5) In order to avoid cavitation in the condensate lines, it is required that the service conditions (e.g. fluid velocity) should be regulated and the remaining solid particles in condensed water and any gaseous phase should be removed.



KAYNAKLAR

- ALVAREZ, M.G., GAVELE, J.R., 1984. The Mechanism of Pitting of High Purity Iron in NaCl Solutions. *Corrosion Science*, 24, 1, 27-47.
- BETZ, 1980. Handbook of Industrial Water Conditioning 8.bası.
- BERRY, W.E., 1980. Corrosion by Water and Steam (A.Brasunas. editör) Basic Corrosion Course. 11.bası. NACE, Houston, Texas (s.17-1, 17-21).
- CLARK, C.A, GUHA.P., 1983. Improvement in Corrosion resistance, Mechanical properties, and weldability of duplex austenitic/ferritic steels: *Materials and Corrosion*. 34, 1, 27-31.
- COBURN, K.S., 1975. Corrosion Characteristics. (T.LYMAN. editör). *Metals Handbook Properties and Selection: Iron and Steel*. 9.bası. American Society For Metals. OHIO.S.717-759.
- DORSEY, J.S., 1984. Controlling External Underground Corrosion, *Chemical Engineering*, 30, 3, 77-84.
- DORUK, M., 1979. Genel Korozyon 'SEGEM Ankara' (91 s.)
, 1982. Korozyon ve Önlenmesi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Ankara (248 s.)
- GÖNCEL, O.T. 1982. Ders Notları.
- GREAVE, H.R., WRIGHTON, H., 1975. *Practical Microscopical Metallography*, Whitefriars Press.ltd. London (220 s.).
- GREENE, N.D., 1980. Corrosion-Related. Chemistry and Electrochemistry. (A.BRASUNAS. editör) Basic Corrosion Course 11. bası. NACE, Houston, Texas (S. 3-1, -3-19)
- HANKS, R.W., 1970. *Materials Engineering Science*, Harcourt, Brace and World, Inc. New York.
- KIRBY, G.N., 1980. How to Select Materials, *Chemical Engineering*, 26, 11, 86-104.

- LOGAN, H.L., 1980. Stress Corrosion (A.Brasunas. editör) Basic Corrosion Course 11. bası NACE, Houston, Texas (S.10.1,-10-19.)
- MAN, H.C., GABE, D.R., 1981 A study of pitting Potentials For Some Austenitic Stainless Steels Using a Potentiodynamic Technique. CORROSION SCIENCE 21, 9, 713-721.
- PASCALI, R., BENVENUTY, A., VENGEZ, D., 1984 Carbon Content and Grain Size Effects on the Sensitization of AISI Type 304 Stainless Steel. CORROSION, 40, 1, 21-33.
- RAYMOND, W., DENABURG, C.R., TAYLOR, D.O. 1975. Corrosion Falures, Metals Handbook Failure Analysis and Prevention. 8. bası. American Society For Metals. OHIO. S.168-205.
- SHREIR, L.L., 1978. Corrosion, Newnes Butter worths, London, (2 65 s.)
- TRABANELL J, G., ATADAL, A.R., 1979 Corrosion and Protection. SEGEM. Ankara 236 s.)
- WEST, J.M., 1970. Electrodeposition and Corrosion Prosesess. Van Nostrand. London. (286 s.)

TEŞEKKÜR

Bana bu konuyu yüksek lisans tez çalıőması olarak veren ve bu çalıőmanın yűrűtűlmesini űstlenerek, çalıőmalarıma bűyűk ilgi ve anlayıőla yűn veren ve araőtırma sűresince deęerli yardım ve katkıları-
nı esirgemeyen Sayın Hocam Doç.Dr.O.Tuęrul Gűncel'e içtenlikle teőekkűr
ve űűkranlarımı sunarım.



ÖZGEÇMİŞ

1957 Yılında Adana'da doğdum. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Adana'da tamamladım. 1975 yılında İ.T.Ü. Müh.Mim.Fakültesine girdim. 1977 yılında kendi isteğimle İ.T.Ü.den ayrıldım. Aynı yıl Orta Doğu Teknik Üniversitesi Gaziantep Mühendislik Fakültesi Makina Bölümüne girdim. 1982 yılında aynı Fakültenin Makina Bölümünden iyi derece ile mezun oldum.

Mezuniyet sonrası 1982 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makina bölümünde Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. 1983 yılında açılan araştırma görevlisi sınavını kazanarak aynı bölümde göreve başladım. Halen Ç.Ü.Mühendislik Mimarlık Fakültesi Makina Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.