

Ankara Şeker Fabrikası'nda Değişik Ünitelerden Alınan  
Şerbet Örneklerinde Çelik Türlerinin Korozyon Direnç Ölçümleri,  
Uygun Malzeme Seçimi ve Maliyet Analizi Çalışmaları

Hediye Deniz Ada

**DOKTORA TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2014

The Measurement of Corrosion Resistance of some Type of Steels in  
Juice received from different Units in Ankara Sugar Factory, Selection of  
Suitable Materials and Cost Analysis Studies

Hediye Deniz Ada

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Chemistry

April 2014

Ankara Şeker Fabrikası'nda Değişik Ünitelerden Alınan  
Şerbet Örneklerinde Çelik Türlerinin Korozyon Direnç Ölçümleri,  
Uygun Malzeme Seçimi ve Maliyet Analizi Çalışmaları

Hediye Deniz Ada

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Gözen Bereket

Nisan 2014

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Hediye Deniz Ada'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Ankara Şeker Fabrikası'nda Değişik Ünitelerden Alınan Şerbet Örneklerinde Çelik Türlerinin Korozyon Direnç Ölçümleri, Uygun Malzeme Seçimi ve Maliyet Analizi Çalışmaları " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Gözen Bereket

**İkinci Danışman** : -

**Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Gözen Bereket

**Üye** : Prof. Dr. Semra Bilgiç

**Üye** : Prof. Dr. Mustafa Anık

**Üye** : Doç. Dr. Necmettin Caner

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Arzu Pınarbaşı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada şeker sanayiinde yaygın olarak kullanılan düşük karbon çeliği St 37.2, paslanmaz çelikler 304L ve 316L ve akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2 çeliği Ankara Şeker Fabrikası'nın çeşitli bölümlerinden alınan gerçek şerbet ortamındaki korozyon davranışları korozyon ölçme yöntemlerinden Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Lineer Polarizasyon (LP), Tafel Polarizasyon (TP) ve Kupon Testi (ASTM D 3263) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Yapılan analizlerde Ankara Şeker Fabrikası için en doğru malzemenin seçilebilmesi için 3 kampanya dönemi boyunca (2009-2010, 2010-2011, 2011-2012) çeşitli parametrelere bağlı olarak analizler gerçekleştirilmiştir. Üç Kampanya dönemi boyunca elde edilen değerler aynı olmamakla beraber paralellik göstermiştir. Kantitatif sonuçlar paslanmaz çelik türleri için EIS ve kupon testleriyle, St 37.2 için de LP, kupon testi ve EIS ile elde edilmiştir. Tafel extrapolasyon yöntemiyle hiçbir çelik türü için kantitatif sonuçlar bulunamamıştır. Tüm çelik türleri için en korozif ünitenin ham şerbet ünitesi olduğu gösterilmiştir. Şeker endüstrisinde korozyon konusunda henüz dünyada yaygın olarak kullanılmayan EIS yöntemi ile yıllardır rutin olarak uygulanan kupon testi arasında belli bir bağıntı olduğu anlaşılmış ve EIS yönteminin şeker prosesinde korozyon araştırmaları için uygun ve doğru bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Farklı ölçüm yöntemleri kullanılarak saptanan korozyon direnci sonuçları aynı olmamakla beraber paralellik gösterdiği saptanmıştır. Değerlerdeki farklılıkların yöntemlerin dayandığı çalışma prensiplerinden kaynaklandığı literatür çalışmalarıyla da yorumlanarak açıklanmıştır. 316L çeliğinin korozyona karşı 304L 'ye göre bilinen tüm üstünlüklerine rağmen pahalı olması Ankara Şeker Fabrikası için gerekli olmaması sebebiyle 304L' in araştırılan çelik türleri içinde en uygun çelik olduğu tüm yöntemlerle ispatlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Şeker, Korozyon, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Kupon Testi, Akımsız Ni Kaplama.

## SUMMARY

In this study, corrosion behaviors of St 37.2 which is commonly used in sugar industry, 304L and 316L stainless steel and electroless nickel coated St 37.2 steel were investigated in different types of juice produced in Ankara Sugar Factory by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Polarization (LP), Tafel Polarization (TF) and Coupon Test (ASTM D 3263).

The measurements have been carried out for selecting the most suitable materials during 3 (three) sugar campaign period(2009-2010, 2010-2011, 2011-2012) with several parameters. Quantitative results were obtained with EIS and coupon test for stainless steels. While the values were not same, it shows parallelism with each other. Quantitative results were obtained with LP, coupon test and EIS for St 37.2 . However quantitative results was not obtained for any studied steel with tafel extrapolation method , it was observed that the highest corrosion rates for all studied steel types were in raw juice. EIS method which is not yet commonly used in the field of corrosion in sugar industry, it was found a constant factor relationship with the coupon test which is used for years is observed. In this way, EIS method is indicated the suitable and accurate method for corrosion in sugar industry.

The all obtained data with used measurement methods were shows parallelism with each other during three sugar campaign period. The values indicated some variation which results from working principles of used methods. This was explained by the results obtained in literature research. 316 L stainless steel is more corrosive resistance than 304L in sugar process; besides that, it is more expensive. Therefore, in the sugar beet processing the 304L steel which is not fully widespread used in sugar industry in our country is the best solution for solving corrosion problems.

**Key Words:** Sugar, Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Coupon Testi, Electroless Nickel Plating.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, motive eden, değerli vaktini bana ayıran Saygıdeğer Danışman Hocam Prof.Dr. Gözen BEREKET'e çok teşekkür eder, sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, her türlü maddi-manevi olanaklar sağlayan TŞFAŞ Teknolojik Araştırmalar Müdürü Fatma ERDEM'e, özellikle deneysel çalışmalarım da en büyük destekçim olan, dostluğuyla beni hep teşvik eden Enerji Ekonomisi ve Korozyon Birimi Müdür Yrd. Selda ALTANLAR'a çok teşekkür etmek istiyorum.

Doktora çalışmalarım süresince beni yönlendiren, değerli görüşlerini paylaşan Saygıdeğer Hocalarım Prof.Dr. Semra BİLGİÇ ve Prof.Dr. Mustafa ANIK'a içtenlikle teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince beni hep cesaretlendiren, teşvik eden, destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen özellikle eşime, sonra tüm ailem ve dostlarıma çok teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET.....</b>	<b>V</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>VI</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xii</b>
<b>TABLolar DİZİNİ .....</b>	<b>xviii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xx</b>
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.TEORİK TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Korozyon.....	3
2.2. Korozyonun Elektrokimyasal Temeli.....	5
2.3. Karma Potansiyel Kuramı.....	7
2.4. Korozyonun Elektrokimyasal Termodinamik Uygulaması.....	9
2.4.1 Potansiyel – pH diyagramları.....	10
2.4.2.Pasifleşme.....	12
2.5. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik.....	14
2.6. Korozyon ve Çeşitleri .....	19
2.6.1. Genel Korozyon.....	20
2.6.2. Galvanik korozyon.....	20
2.6.3. Aralık korozyonu.....	21
2.6.4. Çukur korozyonu.....	22
2.6.5. Kabuk altı korozyon.....	23
2.6.6. Fili form korozyon.....	24
2.6.7. Seçimli korozyon.....	24
2.6.8. Taneler arası korozyon.....	25
2.6.9. Erozyonlu korozyon.....	26



## İÇİNDEKİLER (Devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.6.10. Kavitasyon .....	27
2.6.11. Gerilmeli korozyon çatlamaşı.....	27
2.6.12. Yorulmalı korozyon.....	28
2.6.13. Kaçak akım korozyonu.....	28
2.6.14. Mikrobiyolojik korozyon.....	29
2.7. Çelik ve Özellikleri.....	29
2.8. Şeker Endüstrisinde Korozyon.....	33
2.8.1. Şeker pancarı.....	34
2.8.2. Şeker pancarından şeker üretimi.....	37
2.8.2.1. Meydan.....	37
2.8.2.2. Ham fabrika.....	38
2.8.2.3. Buharlaştırma (tephir) istasyonu.....	41
2.8.2.4. Pişirme.....	43
2.9. Şeker Endüstrisinde Korozyona Dair Literatür Çalışması.....	43
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>49</b>
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	49
3.2. Çalışmada Kullanılan Hücre.....	49
3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Bileşimi.....	50
3.4. Elektrot ve Kuponların Hazırlanması.....	50
3.5. Korozyon Ölçümlerinin Yapıldığı Şerbetin Hazırlanması.....	51
3.6. Korozyon Testleri.....	51
3.6.1. Kupon testleri (ASTM D 3263) .....	51
3.6.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	52
3.6.3. Polarizasyon Direnci yöntemi.....	55
3.6.4. Tafel Ekstrapolasyon yöntemi.....	58
3.6.5. Akımsız Ni ile kaplama.....	59
3.7. Deneyin Yapılışı.....	61

## İÇİNDEKİLER (Devam)

### Sayfa

<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>62</b>
4.1. 2009-2010 Kampanya Dönemindeki Korozyon Direnç Ölçümleri.....	64
4.1.3. 2009-2010 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerinde yapılmış kupon testi sonuçları .....	64
4.1.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları.....	65
4.1.2. Linear Polarizasyon Yöntemi sonuçları.....	69
4.1.3. Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları.....	69
4.1.4. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	72
4.2. 2010-2011 kampanya dönemindeki korozyon direnci ölçümleri.....	74
4.2.1. 304L ve St 37.2 çelikleri için alınan kupon testi sonuçları.....	74
4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları.....	75
4.2.4. Linear Polarizasyon Yöntemi (LP) sonuçları.....	84
4.2.5. Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları.....	90
4.2.6. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	95
4.3. 2011-2012 Kampanya Dönemi Analizleri.....	96
4.3.1. 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerinde alınan kupon testi sonuçları.....	96
4.3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları.....	98
4.3.3. Linear Polarizasyon Yöntemi (LP) sonuçları.....	104
4.3.4. Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları.....	106
4.3.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	109
4.4. 2011-2012 Kampanya Dönemi Zamana Bağlı Korozyon Ölçümleri.....	110
4.4.1. Zamana bağlı Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi sonuçları.....	110
4.4.2. Zamana bağlı Linear Polarizasyon sonuçları.....	118
4.4.3. Zamana bağlı Potansiyodinamik Polarizasyon sonuçları.....	119
4.4.4. Zamana bağlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analiz sonuçları.....	121
4.4.5. St 37.2 kuponu için Optik Mikroskop görüntüsü.....	125
4.4.6. ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma) analizi sonuçları.....	127
4.5. Maliyet Hesabı .....	129

**İÇİNDEKİLER (Devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.5.1. Ankara Şeker Fabrikası Kule Difüzörü için şerbetle temas eden yüzeyin AISI 304L veya AISI 316L ile kaplanması durumunda maliyet hesabı.....	128
4.5.2. Ankara Şeker Fabrikası Buharlaştırıcılarının 304L veya 316L ile değiştirilmesi durumunda maliyet hesabı . . . . .	131
<b>GENEL SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	<b>135</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>138</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Evans Diyagramı.....	6
Şekil 2.2. Karma Potansiyel Teorisi.....	8
Şekil 2.3. Saf demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı.....	11
Şekil 2.4. 25 <sup>0</sup> C’de Fe-H <sub>2</sub> O sistemi için Pourbaix diyagramı.....	12
Şekil 2.5. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.....	13
Şekil 2.6. Asitli ortamda demir için E-I Eğrileri.....	16
Şekil 2.7. Bir tepkime için yük aktarımı olayı.....	17
Şekil 2.8. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-logi eğrileri.....	17
Şekil 2.9 Ham şerbet üretim prosesinin basit gösterimi.....	38
Şekil 2.10. Buharlaştırıcıların basit proses diyagramı.....	41
Şekil 2.11. Buharlaştırıcılardan bir kesit .....	42
Şekil 3.1. Elektrokimyasal analizler için hazırlanan deney düzeneği.....	49
Şekil 3.2. (a) çalışmalarda kullanılan elektrot. (b) Çalışmalarda kullanılan kupon.....	51
Şekil 3.3. İ <sub>gerçek</sub> ve İ <sub>sanal</sub> akım değerlerinin bulunması.....	54
Şekil 3.4. Z <sub>sanal</sub> ve Z <sub>gerçek</sub> arasındaki ilişkiden impedans değerinin (Z) bulunması.....	55
Şekil 3.5. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	57
Şekil 3.6. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	59
Şekil 4.1. Kristal şeker üretimine ait basit üretim şeması.....	63
Şekil 4.1.a. 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri.....	65
Şekil 4.1.b 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri.....	66
Şekil 4.2.a 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Nyquist eğrileri.....	66
Şekil 4.2.b 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Bode eğrileri.....	66
Şekil 4.3.a. 304L ve 316L elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette alınan Nyquist eğrileri.....	67
Şekil 4.3.b 304L ve 316L elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbette alınan Bode eğrileri .....	67
Şekil 4.4 304L ve 316L paslanmaz çelikleri için kullanılan eşdeğer devre.....	68

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.5. 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.....	70
Şekil 4.6. 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Potansiyodinamik Polarizasyon eğriler.....	70
Şekil 4.7. 304L ve 316L elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.....	71
Şekil 4.8.a 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri .....	75
Şekil 4.8.b 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri .....	76
Şekil 4.9.a 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Nyquist eğrileri .....	76
Şekil 4.9.b. 304L, akımsız ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Bode eğrileri .....	77
Şekil 4.10.a 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Nyquist eğrileri .....	77
Şekil 4.10.b 304L, akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Bode eğrileri .....	78
Şekil 4.11.a 304L, akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Nyquist eğrileri .....	79
Şekil 4.11.b 304L, akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Bode eğrileri .....	79
Şekil 4.12.a 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri .....	80
Şekil 4.12.b 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Bode eğrileri .....	81
Şekil 4.13.a St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri .....	81
Şekil 4.13.b St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Bode eğrileri .....	82
Şekil 4.14.a Akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri.....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.14.b Akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Bode eğrileri.....	83
Şekil 4.15. Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.16. Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.17. Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Linear Polarizasyon eğrileri.....	87
Şekil 4.18. Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Linear Polarizasyon eğrileri.....	87
Şekil 4.19. St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Linear Polarizasyon eğrileri.....	88
Şekil 4.20. Akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Linear Polarizasyon eğrileri.....	88
Şekil 4.21. 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Akım-Potansiyel eğrileri.....	91
Şekil 4.22. 304L, akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Akım-Potansiyel eğrileri.....	91
Şekil 4.23. 304L, akımsız ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Akım-Potansiyel eğrileri.....	92
Şekil 4.24. 304L, akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Akım-Potansiyel eğrileri.....	92
Şekil 4.25. 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri.....	93
Şekil 4.26. St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri.....	93
Şekil 4.27. Akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri.....	94
Şekil 4.28.a 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri.....	98
Şekil 4.28.b 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri.....	99

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.29.a . 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbetlerde alınan Nyquist eğrileri.....	99
Şekil 4.29. b 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbetlerde alınan Bode eğrileri.....	100
Şekil 4.30.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan Nyquist eğrileri.....	100
Şekil 4.30.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan Bode eğrileri.....	101
Şekil 4.31.a 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki Nyquist eğrileri.....	101
Şekil 4.31.b 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki Bode eğrileri.....	102
Şekil 4.32. St 37.2 elektrotunun ham şerbetteki Linear Polarizasyon eğrisi.....	104
Şekil 4.33. St 37.2 elektrotun kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrisi.....	104
Şekil 4.34. St 37.2 elektrotun sulu şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrisi .....	105
Şekil 4.35. St 37.2 elektrotun 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette elde edilen Linear Polarizasyon eğrisi .....	105
Şekil 4.36. 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	107
Şekil 4.37. 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonra ham şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	107
Şekil 4.38. 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	107
Şekil 4.39. 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	108
Şekil 4.40.a 304L elektrotun sulu şerbette <u>0.,3. ve 60.günlerde</u> alınan Nyquist eğrileri.....	111
Şekil 4.40.b 304L elektrotun sulu şerbette <u>0.,3. ve 60.günlerde</u> alınan Bode eğrileri.....	111
Şekil 4.41.a St 37.2 elektrotun sulu şerbette <u>0.,3. ve 60.günlerde</u> alınan Nyquist eğrileri.....	112
Şekil 4.41.b St 37.2 elektrotun sulu şerbette <u>0.,3. ve 60.günlerde</u> alınan Bode eğrileri.....	113

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4. 42.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 0. günde alınan Nyquist eğrileri.....	114
Şekil 4. 42.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 0. günde alınan Bodet eğrileri.....	114
Şekil 4. 43.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 3. günde alınan Nyquist eğrileri.....	115
Şekil 4. 43.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 3. günde alınan Bodet eğrileri.....	115
Şekil 4. 44.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 60. günde alınan Nyquist eğrileri.....	116
Şekil 4.44.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 60. günde alınan Bode eğrileri.....	116
Şekil 4.45.a St 37.2 çeliğine ait 0. gün Linear Polarizasyon eğrisi.....	118
Şekil 4.45.b St 37.2 çeliğine ait 3. gün Linear Polarizasyon eğrisi.....	118
Şekil 4.45.c St 37.2 çeliğine ait 60. gün Linear Polarizasyon eğrisi.....	118
Şekil 4.46. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 0.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri .....	120
Şekil 4.47. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 3.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.....	120
Şekil 4.48. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 60.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.....	121
Şekil 4.49. 304L çeliklerinin 0,3 ve 60. gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri	121
Şekil 4.50. St 37.2 çeliklerinin 0,3 ve 60. gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri.....	122
Şekil 4.51.a Sulu şerbette 304L elektrot için 0. günde alınan SEM görüntüsü.....	122
Şekil 4.51.b Sulu şerbette 304L elektrot için 3. günde alınan SEM görüntüsü.....	123
Şekil.4.51.c Sulu şerbette 304L elektrot için 60. günde alınan SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.52.a Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 0. günde alınan SEM görüntüsü.....	123
Şekil 4.52.b Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 3. günde alınan SEM görüntüsü.....	124
Şekil 4.52.c Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 60. günde alınan SEM görüntüsü.....	124
Şekil 4.53. St 37.2 çeliğine ait optik mikroskop görüntüler.....	126



**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)****Şekil****Sayfa**

Şekil 4.54. St 37.2 ve 304L kuponlarının ham şerbet içinde 3 gün bekletilmesi sonucunda elde edilen şerbet renkleri.....128

## TABLOLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 2.1. Standart elektrot potansiyel serisi.....	10
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan çelik numunelerinin % bileşimi.....	50
Tablo 4.1. 2009-2010 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi analiz sonuçları .....	64
Tablo 4.2. 2009-20110 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları.....	68
Tablo 4.3. Çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi ve EIS ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması .....	72
Tablo 4.4. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi analiz sonuçları.....	74
Tablo 4.5. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları.....	84
Tablo 4.6. 2010-2011 kampanya döneminde alınan Linear Polarizasyon eğrilerine ait kantitatif değerler.....	89
Tablo 4.7. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan kupon testi analiz sonuçları ile EIS ölçümleri sonucu elde edilen mpy değerlerinin karşılaştırılması.....	95
Tablo 4.8 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerindeki kupon testi sonuçları .....	97
Tablo 4.9 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları.....	103
Tablo 4.10. 2011-2012 Kampanya Döneminde Çeşitli Birimlerden alınmış Şerbet Örneklerinin Linear Polarizasyon Sonuçları.....	106
Tablo 4.11. 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan kupon testi analiz sonuçları ile EIS ölçümleri sonucu elde edilen mpy değerlerinin karşılaştırılması.....	109
Tablo 4.12. 2011-2012 kampanya döneminde sulu şerbet örneklerinde zamana bağlı alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları.....	117
Tablo 4.13. 2011-2012 kampanya döneminde sulu şerbette zamana bağlı linear polarizasyon sonuçları .....	119

**TABLolar DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 4.14 Ham şerbet ünitesi (difüzör) için EIS eğrileri sonucu elde edilen Rp değerleri ile 2012 yılı çelik levhalar için birim fiyatlarının karşılaştırılması....	131
Tablo 4.15 Ankara Şeker Fabrikası buharlaştırıcı borularının 304L ya da 316L ile değiştirilmesine ait maliyet hesabı.....	132
Tablo 4.16 Buharlaştırıcılar için EIS eğrileri sonucu elde edilen Rp değerleri ile 2012 yılı çelik borular için birim fiyatlarının karşılaştırılması.....	133

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$\Delta G$	Gibbs serbest enerji değişimi kcal/mol
$E^0_{\text{pil}}$	Pil potansiyeli, volt
$E$	Elektrot potansiyeli, volt
$E_{\text{corr}}$	Denge korozyon potansiyeli
$E_{\text{pp}}$	Metalin pasifleşme potansiyeli
$P$	Basınç, atm
$C$	Derişim, molarite
$\eta$	Aşırı gerilim
$R$	Direnç, ohm
$K$	Öziletkenlik, mho/cm
$P$	Özdirenç, ohm.cm
$W$	Ağırlık azalması, mg
$D$	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>
$A$	Yüzey alanı, inç kare
$T$	Süre, saat
mpy	Yılda mil
$R_p$	Polarizasyon direnci, ohm.cm <sup>2</sup>
$R_{\text{ct}}$	Yük transfer direnci, ohm.cm <sup>2</sup>
$\dot{I}_{\text{corr}}$	Korozyon akım yoğunluğu, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
$n$	Pürüzlülük faktörü
$J$	Sanal sayı
$B$	Stern – Geary sabiti, volt
$\beta_a$	Anodik Tafel sabiti, mV/Dec
$\beta_c$	Katodik Tafel sabiti, mV/Dec

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Korozyon metal ve alaşımların çevreleri ile etkileşimi sonucu meydana gelen kaçınılmaz bir olaydır. Bu, metal ve çevre bileşenleri arasında meydana gelen bir ara yüzey reaksiyonudur. Korozyon oluşumunun temel nedeni bir sistemin Gibbs serbest enerjisinin düşmesidir.

Metalik yapıların üretiminde metal yüksek enerjili bir hal almaktadır. Düşük enerjili haline geri dönmek için güçlü bir eğilime sahiptir. Bu doğal hale dönüş korozyon olarak adlandırılır. Korozyon bir çukur ya da çatlak şeklinde lokal olarak ya da geniş bir alan boyunca uzanan genel bir bozulma şeklinde oluşabilir. Korozyon metal ve alaşımların yıkımına yol açarken aynı zamanda atık malzeme kaynağı olarak da çevreyi kirletir. Yapıların güvenli ve verimli çalışması söz konusu olduğu için korozyon neticeleri basit bir materyal kaybından çok daha önemlidir. Borular, tanklar, makinelerin metal parçaları, gemiler, köprüler v.s. yapılardaki malzeme kaybından kaynaklanan ekonomik kayıplar önemli korozyon sorunlarıdır (Eddy, 2010, Aytac , 2005).

Endüstriyel tesislerde, özellikle kimya sanayinde korozyondan dolayı kayıplar oldukça yüksektir (Selbe, 1980). Yenme, aşınma, darbe, ve oyulmalara neden olan mekanik faktörlerle birleştiğinde korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar çok yüksek değerlere çıkmaktadır ( Trabenelli, 1976 , Trabenelli , 1988).

Şeker fabrikasyonunda korozyon şeker sanayinin gelişimi ile birlikte dikkati çekmiş ve çeşitli araştırmacılar tarafından, korozyon açısından prosesin çeşitli basamakları malzeme ve ortam yönünden incelenmiştir. Şeker fabrikasyonunda yaygın olarak görülen korozyon türleri erozyondan kaynaklanan korozyon, çukurcuk korozyonu, stres korozyonu ve yüksek sıcaklık korozyonudur (Altanlar S. ve arkadaşları, 2006). Ankara Şeker Fabrikası'nda kullanılan çelik malzemeler genel

anlamda St 37.2 olarak bilinen ferritik çeliktir. Şeker endüstrisinde yaygın olarak kullanılan St 37.2 çeliği düşük birim fiyatlı, iyi mekanik özelliklere sahip olmasına karşın şerbet ortamında korozyona uğrayabilmekte ve oluşan korozyon hasarları yüksek maliyete neden olabilmektedir. Bu nedenle bir çok ortamda korozyon dirençlerinin yüksek olduğu paslanmaz çelik türleri ile St 37.2 kullanılan parçaların değiştirilmesi ya da kaplanması çözümüne gidilmesi dikkate alınmalıdır. Bunu dışında St 37.2 'nin akımsız Ni kaplanması seçeneğinin de incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla değişik ünitelerden alınan şerbet örnekleri içerisinde St 37.2, Ni kaplanmış St 37.2, 304L ve 316L elektrotların korozyon dirençlerini kupon testi, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Linear Polarizasyon (LP) ve Tafel (TP) yöntemleri ile ölçülmesi hedeflenmiştir. Ankara Şeker Fabrikası şerbetlerinde ve kazan sularında korozyon testleri belli zamanlarda kupon testleri ve Tafel Extrapolasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Ancak yukarıda bahsedilen dört ölçüm yönteminin bir arada uygulanması ankara Şeker Fabrikası'nda şimdiye kadar yapılmamıştır.

Ayrıca Ankara Şeker Fabrikası'nda 2009-2010, 2010-2011 ve 2011-2012 kampanya dönemlerinde, arıtımından önce ham şerbette, II. Kireçleme şerbette, sulu şerbette ve 2A buharlaştırıcı kademelerinden alınan şerbette pH, briks ve iletkenlik değerleri ölçülerek kampanya dönemine bağlı olarak pH ve briksin St 37.2, Ni kaplı St 37.2 , 304L ve 316L malzemelerinin korozyon dirençleri dört yöntemle ölçülmesi hedeflenmiştir. Ayrıca zamana bağlı korozyon direnci ölçümleri ve yüzey analiz yöntemleri ile ölçümler düşünülmüştür. Son olarak örnek maliyet hesaplarının yapılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışmada 2. bölümde korozyon mekanizması ve şeker endüstrisi ile ilgili teorik bilgiler ve literatür çalışmaları, 3. bölümde korozyon ölçüm yöntemleri, 4. bölümde şeker endüstrisinde korozyon ölçüm uygulamaları ve maliyet analizleri yer almaktadır. Sonuçlar ve Öneriler bölümünde ise 4. Bölümde elde edilen bulgular sonucunda varılan sonuçlar ve öneriler değerlendirilmiştir.

## BÖLÜM 2

### TEORİK TEMELLER

#### 2.1. Korozyon

Malzemelerin zaman içerisinde buldukları ortamın etkisiyle tahribata uğraması korozyon olarak tanımlanır. Korozyonun en fazla görüldüğü malzeme türü ise elektrokimyasal reaksiyonlara eğilimlerinin yüksek olmasından dolayı metallerdir. Metallerin korozyona uğrama miktarları oksijene olan ilgilerinden kaynaklanır. Serbest halde kararlı olan (Titanyum v.b.) metallerin korozyon dayanımları daha yüksekken, oksijen ilgisi nispeten daha fazla olan (demir v.b.) metaller daha kolay oksitlenme eğilimindedirler (Altanlar S. , 2006).

Korozyon problemi metalik çağın başlangıcı kadar eskidir. Fakat hala korozyon teorisi ya da mekanizması hakkında çok şey bilinmemektedir. İlk güvenilir korozyon mekanizması önerileri 1903'de Whitney ve 1907'de Cushman tarafından yapılmıştır. Bunu değişik korozyon tepkileri takip etmiştir. Korozyon kavramını bu kadar karmaşık yapan sebep metallerin minimum enerji seviyesinde kalma istekleridir. Tüm metaller doğada bulunduğu eski haline dönmeye çalışır (Gerengi H. , 2008).

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Bugün, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi daha da artmaktadır;

- Metal kalınlığının incilmesi sonucunda mekanik kuvvet kaybı ve yapısal arızalar meydana gelir. Metal veya metal içeren yapılarda önemsiz gibi görülen madde kayıpları mekanik kuvvette azalma veya tam bir çöküş yaratabilir.
- Yapısal hasarlar veya ani arızalar insanlık için büyük tehlikeler yaratabilir köprülerde, arabalarda, uçaklarda v.s.). 1967'de Ohio Nehri üzerindeki köprünün ve birkaç yıl önce Goa'da Mondovi Nehri

üzerindeki köprünün çöküşleri önemli insan ve malzeme kaybı kazaları olarak kabul edilebilir.

- Mal ve eşyaların değeri, korozyondan kaynaklanan görünüm kalitesindeki düşüş nedeniyle azalabilir.
- Tekne, tank, boru, v.s. parçalardaki korozyon kaynaklı deliklerden sızan maddelerden dolayı çevre kirlilikleri meydana gelir.
- Metal parçaların korozyon kaynaklı yüzey bozulmaları sonucu ısı ve elektrik iletkenliği, gibi özelliklerinde kayıplar meydana gelir. Güvenlik, operasyon ekipmanları, basınç tekneleri, buhar kazanları, radyoaktif materyallerin metalik kısımları, türbün kanatları ve çarkları, köprü kabloları, uçak parçaları, gibi önemli malzemeler korozyon kaynaklı büyük hasarlara uğrayabilir.
- Subap, pompa gibi mekanik parçalar sıvı korozyon ürünlerinden kaynaklı zarara uğrayabilir.

Korozyon: ekonomik bir problem,

Korozyon, modern yaşamın kabul ettiği her yıl milyarlarca dolar kayıplara neden olan en önemli problemlerden biridir. Bununla ilgili olarak İngiltere, Hindistan, Amerika gibi ülkeleri de kapsayan çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar göstermiştir ki, korozyon kaynaklı ekonomik kayıplar bir ulusun gayri safi milli hasılasının %1-5 arasında yer almaktadır. Devlet hazineleri ile ilgili bu tahminler bir yana korozyon doğal kaynaklarımızı tüketmesi açısından da en önemli problemlerden biridir. Mevcut korozyon önleme teknolojileri ile ancak %15'e yakın bir koruma sağlanabilmektedir. Günümüzde kullanılan önleme tekniklerinden bazıları;

- Özel dayanıklı malzemeler seçmek
- Kaplama ve astarlama yapmak
- Katodik koruma uygulamak
- İnhibitör kullanmaktır.

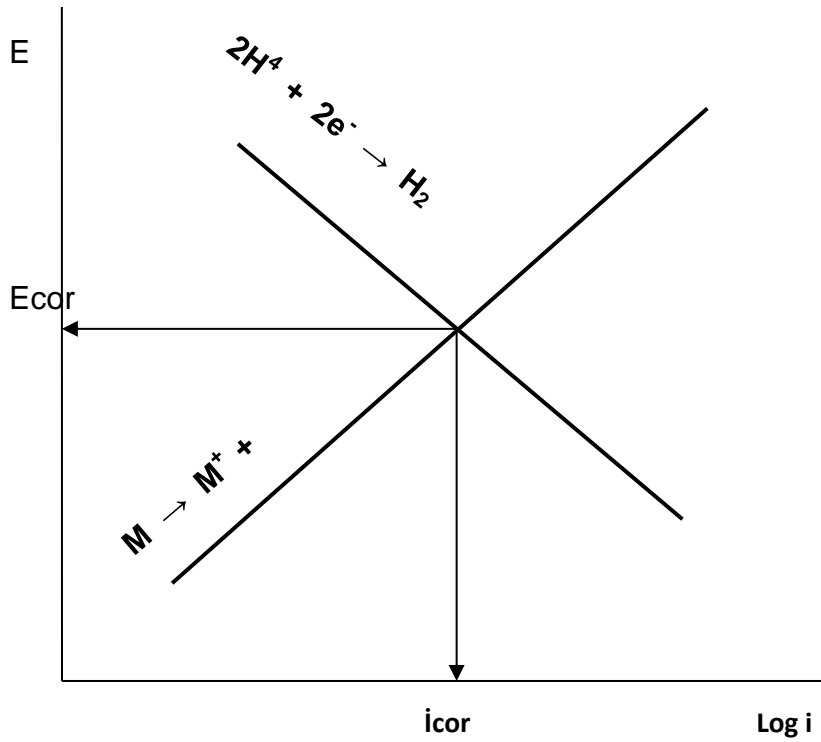


## 2.2. Korozyonun Elektrokimyasal Temeli

Islak atmosferde, yer altında, beton içinde ya da su altında metallerdeki korozyon; bir metalden diğerine, aynı metalin yüzeyinden bir noktadan diğer bir noktaya geçen galvanik akımlardan kaynaklanır. Bu elektrik akımının gerçekleşebilmesi için elektrik akımının geçişine izin veren ortamda ıslak bir iletken veya elektrolit olmak zorundadır. Korozyonun öngörülebilmesi için elektrolit varlığı vazgeçilmez bir koşuldur. Sulu ortam özellikle de tuzlu su mükemmel bir elektrolittir (Altanlar, 2006).

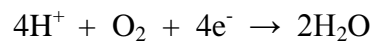
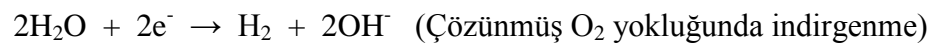
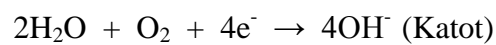
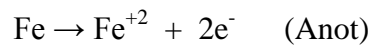
İlk olarak 1800’de Volta tarafından korozyonun meydana gelişi deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu deneye göre bir çözelti içinde eş zamanlı olarak akım verilen iki metal oldukça aktiftir. Buna göre farklı metaller bağlantıdayken korozyon oluşur. Evans ve Hears’in 1932’de çelik bir plakayı dik olarak KCl çözeltisine batırması sonucu alt ve üst kısımlarından akım geçişi elektrokimyasal hücre varlığının bir kanıtı olmuştur. Onların oluşturdukları anodik ve katodik bölgeler için hazırlanmış akıma karşı potansiyel eğrileri Evans diyagramı olarak bilinir (Şekil 2.1) . Korozyon akımı çözülmüş metal ağırlığı ile doğru orantılıdır (Üneri S, 2011).

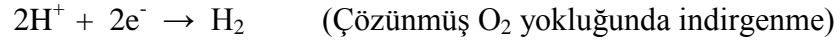
Altın, platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller su, hava, çeşitli gazlar, buharlar ve atmosferik etkenlerin etkisiyle giderek aşınırlar. Yani metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada buldukları en kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi minerallere dönüşür (Üneri, 2011).



Şekil 2.1. Evans Diyagramı

Bir metalin elektrokimyasal reaksiyonu için metal-çevre ara yüzeyinde elektrokimyasal bir hücre oluşumu şarttır. Bir metal – elektrolit ara yüzeyinde denge potansiyeli adı verilen bir potansiyel vardır. Metal – elektrolit ara yüzeyinde oluşan korozyon da bir elektrokimyasal hücre oluşumudur. Bu hücre oluşumu bir metal bir elektrolite batırıldığında yüzeyinde anot ve katot denilen iki farklı davranışa sahip bölgeler meydana gelmesi şeklinde gözlenir. Bu şekilde meydana gelen bir hücre Galvanik bir hücredir. Elektrokimyasal olarak korozyon aslında bir metal çözünmesidir. Bir Fe – H<sub>2</sub>O sisteminde tüm pH'larda anodik katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





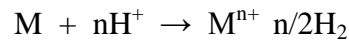
Anodik çözünme reaksiyonu her durumda aynıdır. Ancak demirin çözünme oranı her bir durum için farklı olabilmektedir. O<sub>2</sub> varlığında suyun katotta indirgenme reaksiyonu, yokluğundakinden çok daha hızlı gerçekleşmektedir. O<sub>2</sub> varlığındaki potansiyel ile yokluğundaki potansiyel arasındaki fark 0,8 V'dur. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları birbirini tamamlar. Ancak demirin yükseltgenmesi veya korozyonu olayı çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Buna ek olarak konsantrasyon hücresi halindeki alan katodik hücreden her zaman daha küçüktür. Bu da korozyon prosesindeki aşınma sürecini yavaşlatır. Bir metal – çevre sisteminde havalandırılmalı hücre oluşumu galvanik hücre oluşumundan daha hasar vericidir.

Korozyon; elektrokimyasal hücre tipi, anot ve katot konumları, yüzey alanı, oluşum hızı, çevre gibi etkenlerle değişik formlarda meydana gelebilir.

### 2.3. Karma Potansiyel Teorisi

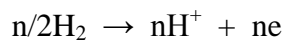
Karma potansiyel kuramının asıl kurucusunun 1938' de Wagner ve Traud olduğu kabul edilmektedir. Karma potansiyel kuramı iki basit varsayımdan oluşur (Üneri, 2011).

- Herhangi bir elektrokimyasal tepkime iki ya da daha çok kısmi yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine parçalanabilir. Örneğin;

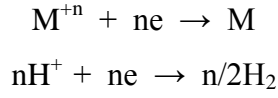


tepkimesi bölünebilir.

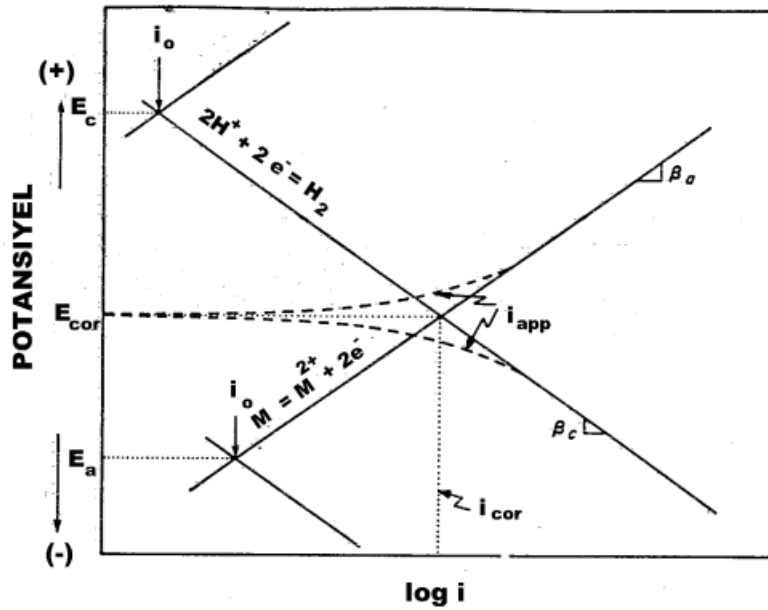
Yükseltgenme tepkimeleri;



İndirgenme tepkimeleri;



- Bir elektrokimyasal tepkime süresince net elektrokimyasal yük birikmesi olmaz. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli, iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli ( $E_{cor}$ ) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı ( $I_{cor}$ ) denir (Şekil 2.2). Korozyon akımının elektrotun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu ( $i_{cor}$ ), metalin korozyon hızını verir.



Şekil 2.2. Karma Potansiyel Teorisi

## 2.4. Korozyonun Elektrokimyasal Termodinamik Uygulaması

Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ( $\Delta G < 0$ ) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. Metallerin mineral hale dönüşme eğilimlerinden şu sonuçlar çıkartılabilir;

- Bir işlem istemli ise, buna zıt olan işlem istemsizdir.
- Hem istemli, hem de istemsiz işlemler olasıdır, ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemsiz olayların olabilmesi için, sisteme belli bir yönde etki yapılmalıdır.

Diğer bütün olaylar gibi korozyon olayı da termodinamik yasalarına uyar. Yani metaller doğada buldukları kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler. Altın, platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller, su, hava, çeşitli gazlar, buharlar ve atmosferik etkenlerin etkisiyle giderek aşınırlar. Genel olarak çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışı ile çözünürler. Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden büyük (sıfır volt) ve oksijenin çözünme potansiyelinden küçük olan (+1,23 volt) metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar, ancak oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden büyük olan metaller örneğin altın, genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar (Üneri, 2011).

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Tablo 2. 1. incelendiğinde aktif metal diye adlandırdığımız Li, Na ve Mg gibi elementlerin standart elektrot potansiyelleri diğerlerine nazaran daha yüksektir.

Tablo 2.1. Standart elektrot potansiyel serisi

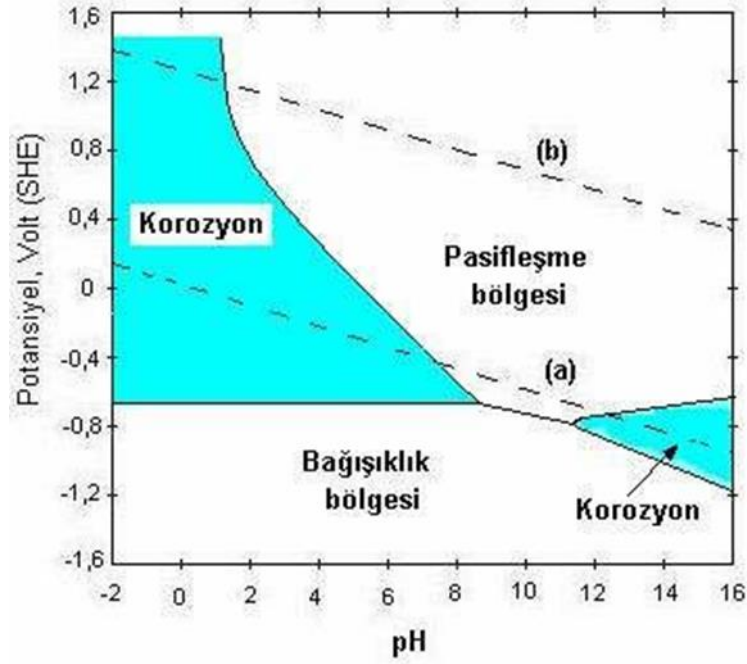
<u>Elektrot</u>	<u>Elektrot Reaksiyonu</u>	<u>Standart Elektrot Potansiyeli (Oksidasyon), Volt</u>
Na / Na <sup>+</sup>	Na → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2,714
Mg / Mg <sup>2+</sup>	Mg → Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+2,363
Mn / Mn <sup>2+</sup>	Mn → Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1,180
Al / Al <sup>3+</sup>	Al → Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1,662
Zn / Zn <sup>2+</sup>	Zn → Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,763
Fe / Fe <sup>2+</sup>	Fe → Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0,440
Pt / H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,000
Cu / Cu <sup>2+</sup>	Cu → Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,337
Hg / Hg <sup>2+</sup>	Hg → Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,780
Ag / Ag <sup>+</sup>	Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0,799
Au / Au <sup>3+</sup>	Au → Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,500

#### 2.4.1 Potansiyel – pH diyagramları

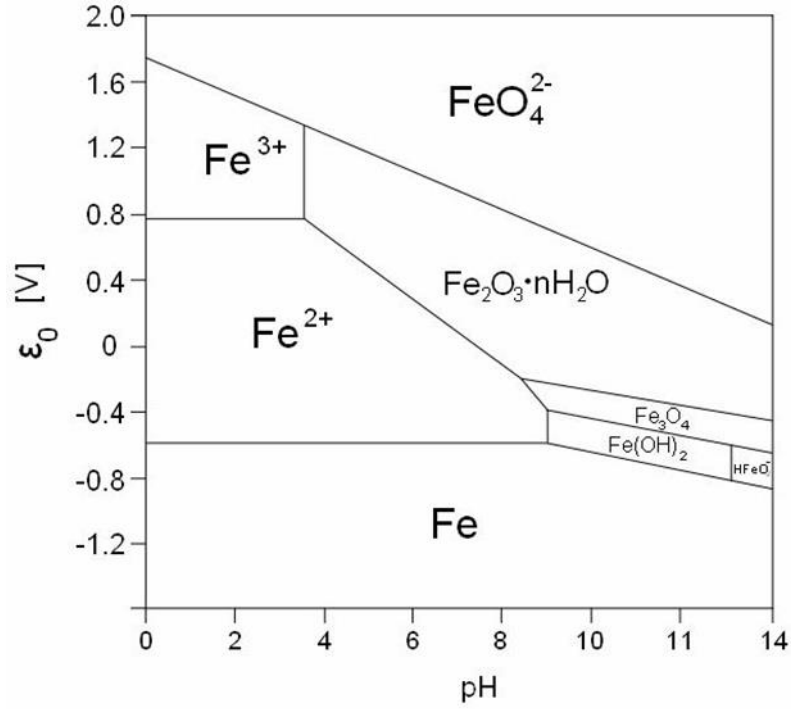
Korozyon olaylarında elektrokimyasal tepkimelerin de yürüdüğü kanıtlandıktan sonra korozyon sorunlarının kimyasal termodinamik yöntemiyle çözülemeyeceği, elektrokimyasal termodinamikten yararlanılması gerektiği anlaşılmıştır. Pourbaix ve arkadaşları tarafından birçok elementin 25°C sıcaklığı için Pourbaix diyagramları çizilmiştir.

Potansiyel - pH diyagramları, metalin korunması için hangi potansiyel ve pH aralığında çalışılacağını, anodik veya katodik koruma imkânlarını verir. Bu grafikler yardımıyla, hangi şartlarda ne tip bir reaksiyonun gerçekleşeceği önceden belirlenebilir. Bu diyagramlar su ile beraber sistemde mevcut diğer iyonlar, [örneğin klorür (Cl<sup>-</sup>) ve sülfat

( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dikkate alınarak ta çizilebilir. Ayrıca termodinamik olarak kararlı olmayan fakat pratikte kararlı oldukları bilinen ara fazlarda dikkate alınarak geliştirilebilir. Bu şekilde uygulamaya daha yakın sonuçlar verebilecek bir diyagram elde edilir. Ancak potansiyel-pH diyagramları metal bileşiklerinin koruyucu olup olmadıklarını söylemez. Reaksiyon hızını da bildirmezler (Pierre, 2006). Aşağıda Şekil 2.3'de Potansiyel-pH diyagramındaki bölgelerin anlamı ve Şekil 2.4'de  $25^\circ\text{C}$ 'de Fe-H<sub>2</sub>O sistemi için Pourbaix diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.3. Potansiyel-pH diyagramındaki bölgelerin anlamı

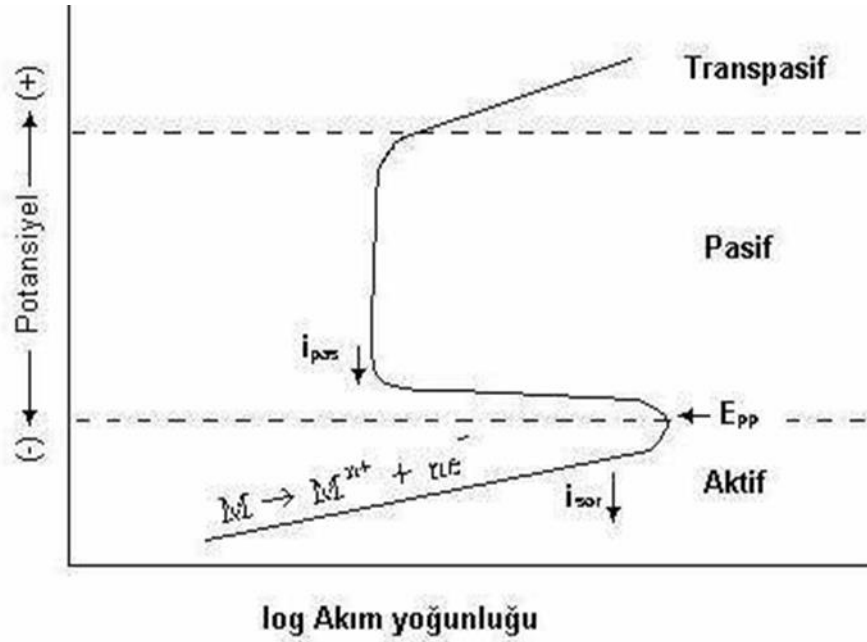


Şekil 2.4. 25<sup>0</sup>C’de Fe-H<sub>2</sub>O sistemi için Pourbaix diyagramı.

#### 2.4.2.Pasifleşme

Demirin nitrik asit içinde reaksiyonunda tipik bir pasifleşme olayı gözlenir. Eğer bir çelik parçası önce nitrik asit içinde, daha sonra da bakır sülfat içine daldırılırsa bakırın pasifleşmiş olan çelik üzerinde toplanmadığı görülür. Çelik parçası bir cam çubuk ile çizilecek olursa pasiflik bozulur ve bakır çelik üzerinde toplanmaya başlar. Buna benzer dayanıksız pasiflik filmleri teknikte koruyucu olarak kullanılamaz.





Şekil 2.5. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi(Yalçın, Koç, 1997).

Şematik olarak çizilmiş olan bu diyagramda üç potansiyel bölgesi mevcuttur.

**Aktif Bölge:** Potansiyelin  $E_{pp}$  (Pasifleşme potansiyeli) değerinden daha negatif olduğu bölgede metal şiddetle korozyona uğrar.

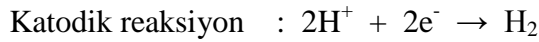
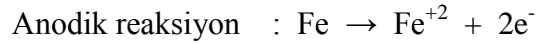
**Pasif Bölge:** Bu bölgede metal pasif haldedir. Metal potansiyeli bu aralıkta tutulabildiği süre, korozyon hızı minimum bir değerde kalır.

**Transaktif Bölge:** Pasif filmin bozulduğu bu bölgede korozyon hızının yeniden arttığı görülür. Korozyon pasifleştirici filmin bozulmuş olduğu noktalarda çukur oluşumu şeklinde yürür.

Aktif-pasif-transpasif geçişi gösteren metaller orta ve yüksek yükseltgeyici gücü olan ortamlarda pasifleşirler. Çok yüksek yükseltgeme gücü olan ortamlarda bu gereçler korozyona karşı dirençlerini yitirirler. Metallerin pasiflik özelliklerinden korozyona karşı yeni koruma yöntemleri geliştirilmiştir.

## 2.5. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Elektrokimyasal termodinamik ile korozyon sırasında meydana gelen tepkimeleri saptamak mümkündür. Ancak reaksiyon hızları hakkında bilgi vermez. Reaksiyon hızı elektrokimyasal kinetikten faydalanarak saptanabilir. Elektrokimyasal kinetik ile korozyon ilişkisi pil reaksiyonları ile açıklanabilir:



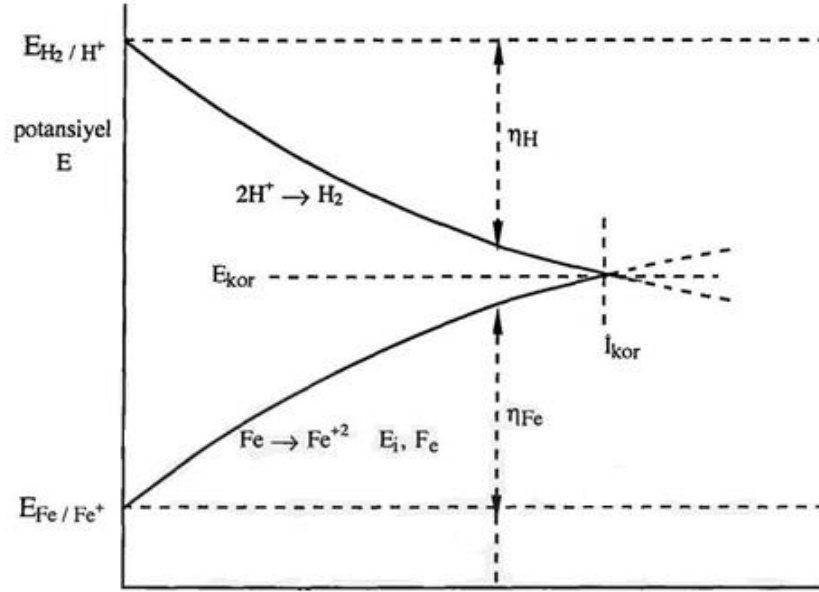
Bu reaksiyonları içeren bir pilde devreye direnç uygulanarak sistemden akım geçişi önlendiğinde ( $i_a = i_c$ ) ölçülen potansiyel denge potansiyeli yani pilin EMK'idir ve şu eşitlik ile verilir.

$$E_d = e_{c,d} - e_{a,d}$$

Burada  $e_{c,d}$  katodun denge potansiyelini,  $e_{a,d}$  anodun denge potansiyelini göstermektedir. Denge potansiyelinde yararlanarak

$$\Delta G = F.E_d.n$$

eşitliği ile pilin serbest enerji değişimini yani reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini saptamak mümkündür.



Şekil 2.6. Asitli ortamda demir için E-I Eğrileri

Devreye uygulanan direnç küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon reaksiyonunun olması sağlanarak hız ve potansiyel ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller denge durumunda ölçülen değerlerden farklıdır. Akım altında ölçülen potansiyel değerleri ( $e_i$ ) devreden geçen akıma ( $I$ ) karşı grafiğe geçirilirse yukarıda gösterildiği gibi akım-potansiyel eğrileri elde edilir.

Bir elektroda akım verildiğinde potansiyelin değişmesi elektrodun polarize olduğunu gösterir. Akım altındaki böyle bir elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir,  $\eta$  ile gösterilir ve

$$\eta = e_i - e_d$$

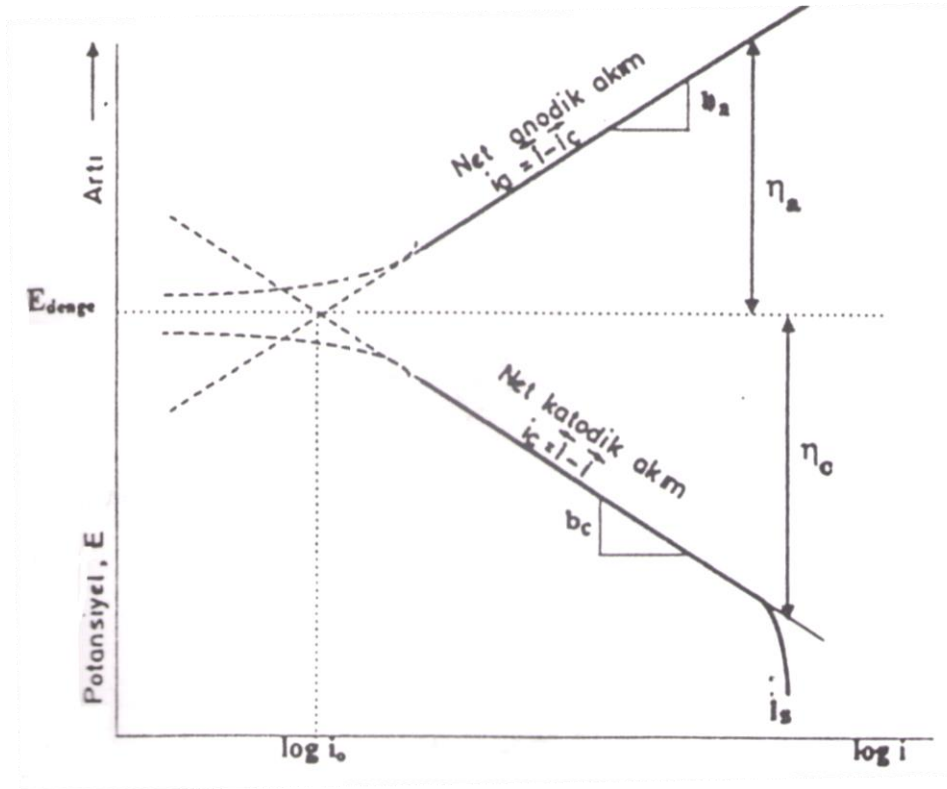
şeklinde bulunur.

Akım altındaki bir elektrodun potansiyelinin ( $e_i$ ) korozyon potansiyelinden ( $E_{kor}$ ) sapmasına polarizasyon denir ve  $\eta$  simgesiyle ifade edilir ve

$$\eta = e_i - E_{kor}$$

şeklinde bulunur.

Bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içinde daldırıldığı zaman, metalin yükseltgenerek çözünmesi ve iyonların indirgenerek metal yüzeyine çökmeleri aynı hızda olunca dinamik bir denge kurulur. Bu denge kurulduğu zaman elektrot/elektrolit faz sınırında yürüyen reaksiyon her iki yönde eşit hızlarda olmak üzere denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile yürür ve  $i_a = i_c = i_0$  ile gösterilir.  $i_0$ 'ın büyüklüğü E-log*i* çizgelerinde aynı reaksiyonun Tafel doğrularının doğrusal kısımlarının ekstrapolasyonu ile belirlenir.



Şekil 2.7 Bir tepkime için yük aktarımı olayı

Denge potansiyelinden başlayarak metale katodik ve anodik yönde akım uygulanarak çizilen E-log*i* eğrilerinde üç bölge vardır.

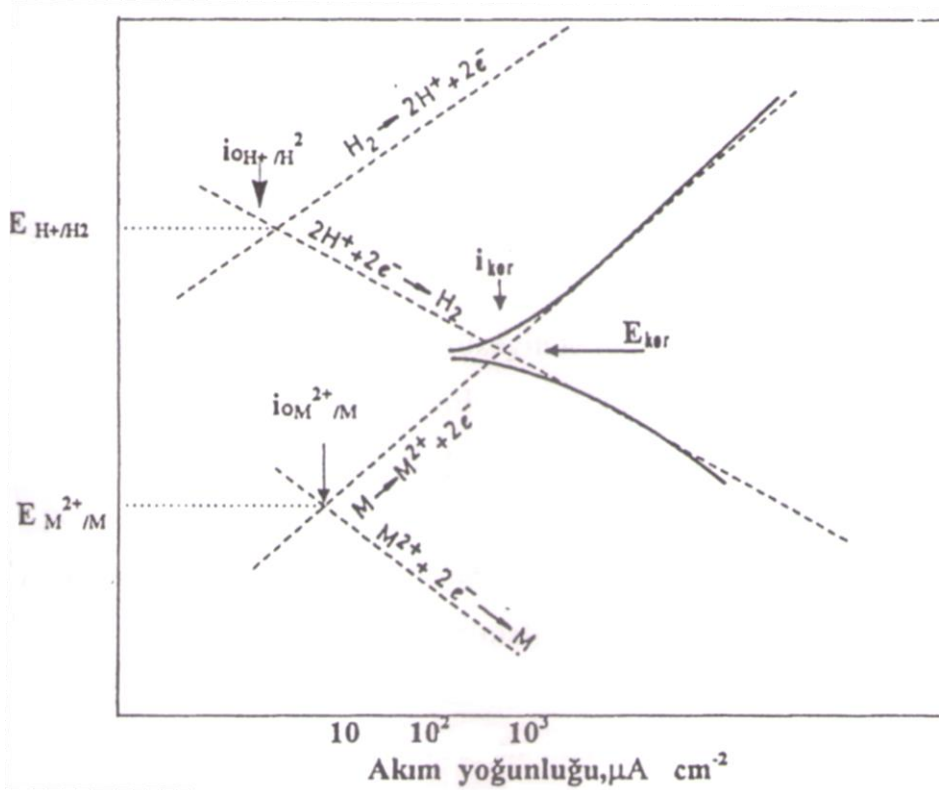
1.  $i$ 'nin küçük değerleri ( $< 10 \cdot i_0$ ) ve aynı zamanda aşırı gerilim  $\eta$ 'nın da küçük değerleri için  $\eta$  ile  $i$  arasında çizgisel bir bağıntı vardır.

$$\eta = RT \ln i / zF i_0$$

Denge potansiyeline yakın olan bölgede  $\eta$ -1 bağıntısının çizgisel olduğu, aşırı gerilim,  $\eta$ , akım yoğunluğu  $i$ 'ye karşı çizgiye geçirilirse görülür. Şekil 2.7'da  $\eta$ -log*i* çizgisinde kesikli çizgilerle gösterilen bu bölge eğri biçimindedir.

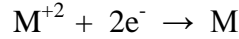
2.  $i > 10 \cdot i_0$  ve aşırı gerilimin 0,052 Volt'tan daha büyük olduğu bölgelerde E-log*i* eğrileri çizgiseldir. Tafel doğruları bu bölgelerde geçerlidir.
3.  $i$ 'nin büyük ( $i \gg i_0$ ) olduğu bölgelerde Tafel doğrusundan sapma görülebilir. Bu sapma genellikle anodik eğrilerde direnç polarizasyonundan kaynaklanır. Katodik eğrilerde ise derişim polarizasyonu nedeniyle oluşan sınır akımı ( $i_s$ ) sonucu sapma olur.

M metalinin asitli bir çözeltide korozyona uğradığı ve bu sırada metal yüzeyinde hidrojen açığa çıktığı düşünülürse bu durum Şekil 2.8'de gösterilen biçimde Tafel doğrularından yararlanılarak açıklanabilir.



Şekil 2.8 Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log*i* eğrileri

M metalin kendi iyonlarını içeren bir ortamda  $E_{M^{+2}/M}$  denge potansiyelinde bulunduğu düşünülürse metal denge potansiyelinde  $i_{0M^{+2}/M}$  denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile her iki yönde aynı hızla reaksiyon verir. Denge potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse metal iyonları indirgenirler.

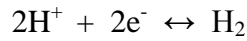


Bu indirgenme olayını karşılayan Tafel doğrusu Şekil 2.8 'de eksi eğimle gösterilmiştir. Denge potansiyelinden başlayarak anodik akımı verildiğinde metal,



reaksiyonuna göre yükseltgenir. Metalin bu çözünme (korozyon) durumu artı eğimli doğru ile verilmiştir.

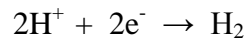
Metal yüzeyinde hidrojen çıkışı çizginin üst kısmında gösterilmiştir. M metali üzerinde



denge reaksiyonunun,  $i_{OH/H_2}$  denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile yürüdüğü ve hidrojen çıkışı denge potansiyelinin de  $E_{OH/H_2}$  olduğu belirtilmiştir. Bu denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verilirse M metali yüzeyinde hidrojen,



reaksiyonuna göre yükseltgenir. Bu yükseltgenme eğimi artı olan Tafel doğrusu verir. Hidrojen denge potansiyelinden başlayarak katodik yönde akım verilirse  $H^{+}$  iyonları



reaksiyonuna göre indirgenirler. M metali yüzeyinde hidrojen çıkışını gösteren ve Tafel doğrusunu karşılayan eğri eksi eğimle gösterilmiştir. Bu doğru M metalinin yükseltgenme doğrusunu bir noktada kesmektedir. Bu doğruların üzerindeki herhangi

bir kısmı  $i$  akım yoğunluğu o potansiyelde ilgili reaksiyonun akım terimiyle hızını verir. Doğruların kesişme noktasında hidrojen iyonlarının metal yüzeyinde indirgenme hızı,  $i_{OH/H_2}$  M metalinin yükseltgenme hızı  $i_{M/M^{+2}}$  'ye eşit olmalıdır. Bir diğer deyimle M metalinin bu kesişme noktasında korozyon (çözünme) hızı, hidrojen iyonlarının indirgenme hızına eşittir.  $i_{H^+/H} = i_{M/M^{+2}} = i_{kor}$  metalin korozyon hızını gösterir. Doğruların kesiştiği noktanın potansiyeli ise M metalinin korozyon potansiyelini,  $E_{kor}$ , verir. Asitli ortamda korozyona uğrayan M metalinin bir karşılaştırma karşı potansiyeli ölçülürse bu  $E_{kor}$  değeri bulunur. Korozyon potansiyeli ne hidrojen denge potansiyeli ne de metal denge potansiyeli olmayıp bunların arasındaki bir büyüklüktedir. Korozyon potansiyelinin büyüklüğü metalin yükseltgenme olayı ile, korozyon sırasındaki indirgenme olayının parametrelerine bağlıdır.

Korozyon potansiyeli bir karma potansiyeldir. Karma potansiyel, iki ya da daha çok yükseltgenme ve indirgenme olayının yürüdüğü bir sisteme değen elektrotun gösterdiği potansiyeldir. Durgunluk potansiyeli, açık devre potansiyeli, kararlı denge potansiyeli ve uzlaşım potansiyeli eş anlamlarda kullanılır.

Korozyon potansiyelinde anodik ve katodik akımlar birbirine eşit iseler de metalin net bir çözünmesi (korozyonu) söz konusudur. Metalin korozyon hızı korozyon akımına eşittir ama bu akımın büyüklüğü devreye bağlanan bir galvanometre ile ölçülemez.

## 2.6. Korozyon ve Çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 15 ayrı korozyon çeşidi vardır. Bu korozyon çeşitlerinin oluş nedenleri ve karakteristik özellikleri su şekilde açıklanabilir.

### 2.6.1. Genel korozyon

Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinde her tarafta eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Atmosfer ortamında ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen tamamı aynı cins malzemeden üretilmiş olan metaller homojen korozyona uğrar. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşididir. Çünkü metal delinmeden ve kırılmadan uzun süre işletmede kalabilir. Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır.

Genel korozyonu önlemek amacıyla aşağıdaki işlemler uygulanır (Altanlar S., 2006):

- Boyama,
- İnhibitör,
- Katodik koruma ve kaplama.

### 2.6.2. Galvanik korozyon

Farklı potansiyellerdeki farkta iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından kaynaklanan korozyon cinsidir. Farklı malzeme kullanımından kaynaklanan korozyon; farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas halinde iken aralarında bir galvanik pil oluştururlar ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur. Korozyon hızı, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine bağlıdır. Örneğin bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda bakırdan dolayı çelik korozyona uğrayacaktır.

Galvanik korozyonun pratikte etkili olması aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

Çevrenin Koroziflik Derecesi: Metallerin içinde bulunduğu çevre ne derece korozif özellikte ise galvanik etki daha şiddetle kendini gösterir. Bu durum atmosferik korozyonda daha belirgindir. Deniz atmosferinde galvanik etki daha hızlı bir korozyona neden olur. Eğer kuru bir atmosfer söz konusu ise galvanik korozyon olmaz.



Metaller Arası Mesafe: Galvanik korozyon, iki metalin birbirine bağlandığı noktada en şiddetli olarak kendini gösterir. Mesafenin etkisi çözeltilinin iletkenliğine bağlıdır. Elektrolit direnci fazla ise korozyon olayı hemen bağlantı yakınında oyuk şeklinde kendini gösterir. Eğer çözelti iletkenliği yüksek ise korozyon olayı daha geniş bir alana dağılacaktır.

Katot / Anot Yüzey Oranı: Büyük bir katot ile küçük bir anottan oluşan bir galvanik hücrede anot kısa sürede yıpranır, katot /anot oranının büyük oluşu anot akım yoğunluğunun büyümesine ve küçük bir bölgeden fazla miktarda madde kaybına neden olmaktadır. Örneğin bakır plakaları çelik perçin ile tutturulmasında, çelik perçinler kısa sürede parçalanır. Kaplama yapılmış bir malzemede, kaplamanın ufak bir hasar görmesi durumunda büyük katot küçük anot etkisi görülür ve kaplamanın hasar gördüğü yerde malzeme delinmeye kadar gidebilir.

Galvanik korozyonu engellemek için birtakım uygulamalar yapılabilir;

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

Bu uygulamalardan bazen bir tanesi yeterli olurken bazen birkaç tanesini uygulamak gerekebilir (Mamaş S. , 2003).

### **2.6.3. Aralık korozyonu**

Korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Perçin, civata, conta gibi altı örtülü yüzeylerde ve aralıklarda meydana gelen önemli bir korozyondur. Aralık korozyonunun meydana gelmesi için aralığın çözeltilinin girebileceği kadar geniş, aynı zamanda çözeltilinin çıkamayacağı kadar dar olmalıdır. Sistemin mekanizması; aralık

içinde bulunan sözü geçen çözelti durgun olduğu için gerekli oksijen kısa zamanda tükenir. Böylece aralığın içi ve dışı arasında oksijen iyonu konsantrasyonu farkı aralık korozyonuna sebep olur. Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için sıvının içine girebileceği kadar geniş ama durgun bir bölge sağlayabilecek kadar da dar olmalıdır. Bu nedenle aralık korozyonu, genellikle santimetrenin binde biri genişliğindeki aralık ya da daha küçük deliklerde olur. Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki bölgeler ise katot olur. Korozyonun etkili olduğu bölge, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile korozyonun başlaması için yeterlidir (Gürü M. ve arkadaşları, 2004).

Aralık korozyonunu önlemek için ya da korozyonunu azaltmak için aşağıdaki yöntemler uygulanır, ya da işlemler yapılır.

- Perçin ve cıvata ile birleştirmeler yerine lehim kullanılır.
- Depolar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır. Tam boşaltma yıkama ve temizlemeyi kolaylaştırır ve kabın dibinde çökelmeleri önler.
- Donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalıdır.
- Proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonlar) mümkün olduğunca uzaklaştırılmalıdır.
- Boru hatlarında, akış hızının her yerde aynı olmasına dikkat edilmelidir.

#### **2.6.4. Çukur korozyonu**

Korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelen korozyona çukur korozyonu denir. Bu çukurların derinliği, yaklaşık olarak çapı büyüklüğündedir. Çukurların ağız bölgeleri genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Metal yüzeyinde karıncalanma görünümünde, tehlikeli bir bölgesel hasardır. Korozyonun sebep olduğu malzeme kaybı diğer homojen korozyonlara göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz

hale gelirler. Bu bakımdan en tehlikeli korozyon çeşididir. Çukurlar çekirdeklenme ve ilerleme aşaması olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Çukurun çekirdeklenmesi için pasif filmin hasara uğraması gerekir. Çukur çekirdeklendiği zaman ilerlemesi oyuğun tabanında artan asitlik sebebiyle oyuk içindeki metal çözünmesinin artması ile olur. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktada kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türüdür. Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar ve oto katalitik reaksiyonlar hızlı bir şekilde gelişir. Çukur korozyonu sadece durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tank tabanlarında, akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir.

Çukur korozyonuna etki eden başlıca etmenler şunlardır:

- Metalürjik farklılık
- Çözelti içinde klorür iyonu bulunması
- Çözelti hızının azalması

Çukur korozyonunu önlemede, aralık korozyonu için önerilen yöntemler uygulanır. Çukur korozyonuna uğramış ya da uğrama eğilimli olan malzemeler kesinlikle fabrika ya da donanım için kullanılmamalıdır.

### **2.6.5.Kabuk altı korozyon**

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

### 2.6.6 Fili form korozyon

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Fili form korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyon türüne kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir fili form diğer bir fili formu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder. Fili form korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından baslar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder. Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması fili form korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağlı olarak az etkilemektedir .

### 2.6.7.Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bir alaşım içinde bulunan metallere birinin diğerinden önce korozyona uğramış halidir. %70 Cu + %30 Zn'den oluşan pirinç içinde bulunan Zn kolayca korozyona uğrayabilir. Korozyon sonucu, alaşım yüzeyinde Zn konsantrasyonu azalır ve normal sarı renk, bakır kırmızısına dönüşür. Çok sık rastlanan bu seçimli korozyon olayına “çinko azalması” adı verilir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır. Sık rastlanan diğer bir seçimli korozyon olayı da, grafitizasyon denilen gri dökme demirde oluşan korozyondur. Gri dökme demir içinde %2-4 oranında karbon bulunur. Dökme demir içinde grafit katot ve demir anot olur. Böylece bir galvanik korozyon olayı gerçekleşir. Demir çözünür ve grafit iskelet

halinde kalır. Beyaz dökme demir içinde karbon serbest halde bulunmaz. Bu nedenle beyaz dökme demirde grafitizasyon olayı meydana gelmez.

### **2.6.8.Taneler arası korozyon**

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortama girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşimini oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir. Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir. Yine buna benzer olarak, paslanmaz çeliklerde taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından taneler arası korozyona dayanıksızdır. Taneler arası korozyon bakımından 18-8 paslanmaz çelik çok özel bir durum gösterir. Bu çelik normal hallerde korozyona çok dayanıklı olduğu halde, 500-800 °C'a ısıtıldığında korozyona duyarlı hale gelir. En şiddetli sıcaklık etkisi 650 °C'ta bir saat bekletildiğinde gösterilir. Bunun nedeni bu sıcaklıkta tane sınırlarındaki kromun son derece azalmasıdır. Paslanmaz çeliklerde en az %12 oranında krom bulunmalıdır. Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkiye süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiminin oluşması ve

taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez .

### **2.6.9. Erozyonlu korozyon**

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına erozyon korozyonu denir. Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Su içinde hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır. Erozyonlu korozyonunu birçok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar .

Erozyon korozyonu önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır.

- Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak,
- Tasarımı iyi yapmak,
- Korozif ortamın değiştirilmesi,
- Malzemeyi kaplamak,
- Katodik koruma uygulamak,

### **2.6.10. Kavitasyon (oyuk hasarları)**

Oyuk hasarları (kavitasyon), erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Kavitasyon korozyonu hızla akan sıvıların malzeme yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir. Oluşan şok dalgaları yüzeye çarparak malzeme yüzeyini örten tabakayı tahrip ederler. Açığa çıkan metal çözünerek korozyona uğrar. Bu tür korozyona uğrayan yüzeylerin görünümü kaba ve deliklidir, oyuklar sıktır, yüzeyde petek görünümü oluşur. Bu olay genelde hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde ortaya çıkar.

Genel olarak oyuk hasarlarından (kavitasyon), erozyonlu korozyonu önlemek için uygulanan işlemleri uygulayarak korunabilir .

### **2.6.11. Gerilmeli korozyon çatlaması (stres korozyon)**

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılmalıdır. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bu tip korozyona saf metallerden çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Stres korozyonunu önlemek için;

- stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı,
- korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir.

### 2.6.12. Yorulmalı korozyon

Sürekli veya değişken gerilmeler ve korozyon olayının birleşmesi sonucu metalin hızlı bir şekilde çatlaması veya kırılması şeklinde görülen olaydır. Gerilme nedeni ile oluşan çatlama veya kırılmalar çok küçük kırıklarla başlayarak taneler boyunca artar. Korozyon söz konusu olmadan, yalnızca yorulma etkisi ile birçok çeliğin çekme dayanımı normal dayanım değerinin yarısına kadar düşebilir. En büyük düşüş, tatlı su, tuzlu su ve rutubetli hava etkilerinin görülmesi halinde görülür. Düşük alaşımli birçok süper kalite çelikler adi karbon çeliğinden yorulmalı korozyona daha az dayanıklıdır. Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı, ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir .

### 2.6.13. Kaçak akım korozyonu

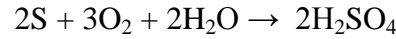
Toprak zemin içerisinde tren, tramvay ve metro gibi raylı taşıtların kaçak akımı yeraltı borularında çok şiddetli ve hızlı korozyona sebep olur. Hattın her noktasında toprağa doğru bir akım oluşur ve metal Faraday Kanununa göre korozyona uğrar. Bilhassa raylı taşıttan yayılan kaçak akım negatif kutbun raya bağlandığı nokta civarında borudan tekrar raya döner ve korozyon riski oluşturur. Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç konularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikle raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metalik bağ üzerinden geçmesi sağlanabilir. Bu yolla hem korozyon önlenmiş, hem de gereksiz akım sarfiyatı azaltılmış olur .



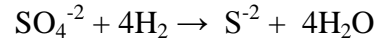
#### 2.6.14. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır. Bazı hallerde mikroorganizmanın kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikler bakteriler tarafından elementel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. Thiobacillus thio oxidans gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementel kükürdü sülfata oksitler (Wesley, 2013).

Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.



Anaerobik bakterilerden olan desulfovibrio bakterisi sülfatı indirir. Bu tür bakteriler hidrojeni kullanarak sülfat iyonlarını sülfür haline indirir.



Oluşan sülfür iyonları H<sub>2</sub>S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır. Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organometalik metal bileşikler kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak birçok mikroorganizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapte olabilir .

#### 2.7. Çelik ve Özellikleri

Endüstride en çok kullanılan metallere olan çelik kullanım alanının genişliği ve dayanıklılığı ile son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Endüstriyel süreçlerde büyük

önem taşıyan ekipmanların üretimi, inşaat sektörü gibi birçok kullanım alanı olan çelik günümüzün en önemli metallere biridir.

Çelik %50' den fazlası demir olmak üzere demirin çeşitli elementlerle alaşımı olarak tanımlanmaktadır. Bu alaşım elementlerinden en önemlisi karbondur ve çeliğin bütün türleri %0,5-1,5 oranında karbon içermektedir. %2'den daha az karbon içeren alaşımlı çelikler ve alaşımsız çelikler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Karbon çeliği olarak da isimlendirilen alaşımsız çelikler karbon yanında eser miktarda farklı elementler de içerir. Karbon çelikleri içerdikleri karbon oranına göre şöyle sınıflandırılabilir;

Düşük karbonlu çelikler : %0-0,25

Orta karbonlu çelikler : %0,25-0,60

Yüksek karbonlu çelikler : %0,60-1,50

Paslanmaz çelikler esas olarak mükemmel korozyon dirençlerinden dolayı kullanılırlar. Mükemmel korozyon direnci yüksek krom içeriklerinden kaynaklanır. Krom metal alt katmanlarını korozyondan koruyan oksit bir film oluşturarak metal yüzeyini pasif hale getirir. Ancak bu koruyucu filmin oluşması için paslanmaz çelik yüzeyin oksitleyici maddeler ile temas etmesi gerekir.

Paslanmaz çeliklerin korozyonunu kontrol eden pasif filmin özellikleridir. Filmin oluşmaması veya homojen olarak çözünerek ortadan kalkması paslanmaz çeliklerin üniform (tekdüze) korozyona uğramasına yol açar. Pasif filmin bölgesel bozunması ve korozyon olayının buralarda yerleşmesi bölgesel korozyon olarak tanımlanan oyuklanma, aralık, gerilme korozyonu olarak tanımlanan ve kontrol altına alınması zor korozyon türlerinin oluşmasını sağlar (Eren, 2005).

Alaşımlı çelikler alaşım elemanının miktarına göre ikiye ayrılır;

– Az alaşımlı çelikler ( $< \% 5$ ), bu tür çeliklerde alaşım elemanı % 5' ten azdır.

Genellikle yüksek mukavemetli yapı çeliği ve makine parçaları üretiminde elverişlidirler.

– Yüksek alaşımlı çelikler ( % 5 > ), alaşım elemanı % 5 den fazladır. Özel amaçlarda kullanılır. Örneğin; % 18 Cr / % 8 Ni - Paslanmaz çelik, % 14 Mn – Kayaları delmede, % 20 den fazla Cr - Yüksek sıcaklığa dayanıklı kalıp çeliklerin üretiminde kullanılır (Gerengi , 2008).

Bazı alaşım elementlerinin çeliğe etkisi şunlardır;

### **Krom**

Krom paslanmaz çeliklerin pasifleşmesini etkileyen en önemli alaşım elementidir. Paslanmaz çeliklerin yüzeyinde oluşan pasif film büyük oranda krom oksitten oluşmakta ve alaşımın krom içeriğinin artışı pasif film içerisindeki krom miktarının da artmasına neden olmaktadır. Bu geçirimsiz oksit tabakası alaşım yüzeyinde kendiliğinden oluşur. Pasifleşmenin tam olarak gerçekleşmesi için katı çözültü içindeki krom yüzdesinin mutlaka %12'den büyük olması gerekir. Ancak çelik içinde bulunan karbonla kromun  $Cr_{23}C_6$  halinde krom karbür oluşturması nedeniyle 1 gr karbon 16,6 gr kromu bağlar ve krom yüzdesinde azalma meydana gelir.

### **Nikel**

% 1-5 Ni bulunduran çeliklerin direnci azdır, sertleşmeye hassasiyeti arttırır. Çelik içerisinde % 3-5 oranında Ni bulunması 350 0C'ye kadar, sıcakta direnci ve akış sınırını yükseltir. Bu nedenle bu çelik türleri kazan yapımında kullanılır. Nikel kritik soğuma hızını düşürür, özellikle kromla birlikte tam sertleşme oluşturur. Daha yüksek nikel oranı korozyona karşı direncini arttırır. Nikel ve krom birlikte kullanıldığında iki element birbirinin olumsuz etkilerini giderir. Yüksek karbonlu çeliğe nikel eklenmesi önerilmez. Çünkü nikel karbürler oluşur ve bunlar da karasız olduğundan grafitte ayrılma eğilimi gösterirler. Eğer daha yüksek karbon oranı isteniyorsa mangan oranı arttırılmalıdır.

### **Molibden**

Molibden paslanmaz çeliklerin korozyonu üzerinde önemli etkileri olan bir alaşım elementidir. Klorlu ortamlarda alaşımın çukurcuk korozyonuna karşı

dayanıklılığını artırır. Pasifleşmeyi kolaylaştırır. Dolayısıyla indirgen ortamlarda (örneğin sülfürik asitli ortamlarda) korozyon direncini artırır (Collins et al. ,1973).

### **Bakır**

Paslanmaz çelikler içine bakır katılarak asitli ortamlara ve klorür etkisine karşı dayanıklılıkları artırılabilir. Bakır katılması ile oksitleyici asitlere karşı korozyon direnci de artar.

### **Selenyum ve Kükürt**

Selenyum ve kükürt paslanmaz çelik alaşımlarının işlenebilme özelliklerini artırıcı rol oynar.

### **Silisyum**

Mangan gibi ergimiş çelik üzerinde oksit temizleyicidir. Oksijeni bağlayarak çeliğin karbonu ile reaksiyona girip karbondioksit oluşumunu önleyici bir etkiye sahiptir. Dökme çeliğin sıklığını artırır ve diğer elementlerin çökmesini önler. %0.5'ten fazla oranda olursa çekme direncini ve belirli koşullar altında akma sınırını yükseltir. %1.5'ten fazla silisyum ilavesi ise çeliği aşınma dayanıklı kılar. Oranına kadar malzemenin soğuk ve sıcak direnci yükselir. Ancak böyle bir çelik numunesi 1080 °C 'nin üstünde dövüldüğünde yüzey çatlaması gösterir. Bu etki nikel ilavesiyle önlenir.

### **Fosfor**

Çelik içerisindeki en büyük oranı %0.06 olmalıdır. Krom ve bakırla birlikte bulunduğu bazı oksitleyici gazlara karşı kimyasal dayanıklılığı artırır. Kömür ve kok vagonları daha çok fosforlu çelikten yapılır. Malzemenin homojenliğin geniş ölçüde bozarak çeliği gevrek hale getirir ve soğukta dökülme kabiliyetini kısıtlar.

### **Mangan**

Oksit temizleyici özelliği nedeniyle çeliklerde daima belli bir oranda bulunur. %0,8'in altında mangan içeren çelikler "mangan alaşımlı çelik" olarak adlandırılır. Mangan akma sınırını çekme direncini ve aşınma dayanıklılığını artırır. %0,8-3

oranında mangan içeren çelikler ise “mangan çeliği” olarak isimlendirilir (Yurt A., 2000). Yüksek mangan miktarı çeliğin su alma kapasitesini artırır da bu etki vanadyum ve molibden ilavesiyle azaltılır. Yüksek manganlı çelikler hem darbeye hem de aşınmaya karşı dirençli olduklarından direncin önemli olduğu parçaların yapımında tercih edilir.

### **Alüminyum**

Demir ve mangana bağlanmış oksijeni kendi üzerine çekerek oksijenin zararlı etkisini ortadan kaldırarak oksit temizleyici olarak görev yapar. Yoğrulmaya ve bazlara karşı direnci artırır ve soğukta kırılabilirliği azaltır.

### **Vanadyum**

Çeliğin su alma kapasitesini artırır. Ancak bu sınırlı olmalıdır.

## **2.8. Şeker Endüstrisinde Korozyon**

Şeker sanayii korozyon konusunda hammadde ve üretim işlemi yönünden risk altındadır. Asıl korozyonun parasal yönü çok büyüktür. Özellikle erozyona neden olan sürtünme, çarpma ve kaviteasyon gibi etkilerle birleşince büyük önem kazanır. Teknolojik yönden şeker fabrikasında korozyon ve yıpranma proseslerinin var olması fabrikanın kapasitesini büyük ölçüde etkiler.

Korozyon ve yıpranma nedeniyle fabrikanın kapasite düşmesi bazı uygulamalar ve önlemlerle engellenebilir. Örneğin;

- Materyalin kullanım amacına uygun olarak seçimi, korozyonun ve aşınmaya karşı özelliklerinin göz önüne alınması.
- pH, akış hızı, sıcaklık gibi proses parametrelerinde değişimlerden kaçınarak koşulların kontrol altına alınması.
- Kampanyalar arası revizyonla kalınmaması, hiç değilse kritik kısımlar için ön programlı servis yapılması.

- Boya, reçine uygulaması, çeşitli yapıda kaplama madde kullanılması, metalik sprey sistemleri kaynak ve diğer metotlar gibi koruyucu önlemler alınması (Altanlar , 2006).

### 2.8.1. Şeker pancarı

*Şeker pancarının bileşimi* ; %16 su, %16 sakkaroz, %2,5 pektinler, %1,2 selüloz, %1,7 mineraller, %1,1 azotlu bileşikler, organik asitler, lipit türevleri, rafinoz ve invert şeker (İnternet, 2012).

Elde edilen rafine şekerin %99,9' u sakkarozdur. İntert şeker bitki canlı iken bulunmamaktadır. Ancak söküldükten sonra oluşmaktadır. Bekleme süresine bağlı olarak, kristalleşme olduğundan invert şekerler istenmez.

#### *Sakkaroz :*

- Glukoz ve fruktozdan oluşan bir disakkarit olup indirgen değildir.
- Suda kolay ve çabuk çözünürken, kolaylıkla kristalleşir.
- 100 °C' den itibaren karemelizasyon başlar.
- İntersiyona uğrar.
- Higroskopik özelliği orta derecededir.
- pH 6-9 arasında stabildir.
- Özgül ağırlığı 1,58 olup, 1 gr'ının hacmi 0,63 cm<sup>3</sup> tür.
- Erime noktası ortalama 185 °C' dir.
- Metal hidroksitleriyle birleşerek sakkaritleri meydana getirirler.
- Hidrat formu görülebilir yani su bağlayabilir (Hidratlı sakkaroz)
- Tatlılığı referans olarak kabul edilir.
- Fruktoz ve invert şekerin tatlılığı daha fazladır.

#### *İntert Şeker :*

- %0,1 invert şeker bulunması normal olarak kabul edilmektedir. Soğuk vurmüş köklerde bu miktar, %1' i geçebilmektedir.

- Suda çözünürken, kristalleşmez ve şeker kaybına yol açar.
- Sakkarozun kristalleşmesini zorlaştırır.
- İndirgen olduğu için, istenmeyen bazı bileşikler meydana getirebilmektedir.
- Renk kararmasına yol açmaktadır. Şekerin rafinasyonda işlemin uzun sürmesine ve masrafların artmasına neden olur.

***Rafinoz :***

- Trisakkarit olup, yapısı stabildir ve değişikliğe uğramadan melasa geçer.
- %0,3 civarına doğal olarak kökte bulunmaktadır. Olumsuz şartlarda kökün rafinoz içeriği artarken, rafinozun büyük çoğunluğu melasa geçer.

***Pektin :***

- Hasat erken yapılırsa; pektin miktarı artarken, pancarın şeker miktarı azalır.
- Pektinler posada kalır.
- İşlemleri (osmoz olayını) zorlaştıran bileşiklerdir.

***Azotlu Bileşikler :***

- İşlemleri zorlaştıran maddeler olup, büyük bölümü melasa geçer.

***Asitler :***

- Bileşik oluşturarak (tartarik asitten tartar oluşturarak) işlemleri zorlaştırır.
- Oksalik asit, taş oluşturmaya çok meyilli bir asit olup pancarda bulunur ve oldukça ekşidir.

***Mineraller :***

- Melasın besin değerini artırır.

***Selüloz :***

- Pektinler gibidirler.

***Glikozitler :***

- En önemlisi saponin olup, triterpen glikozittir. Köpük oluşturduğu için sorun oluşturur. Kökte %0,1 civarında bulunurken bir kısmı melasta ve bir kısmı da posada kalır. Köpürmeyi önlemek için, çeşitli yağlar kullanılmaktadır.

Şeker pancarı iki yıllık bir bitkidir. Birinci yıl, tohumdan kök ve yapraklar oluşur ve kökte besin olarak sakkaroz toplanır. Şeker üretimi için pancarın bu devresinden yararlanır. İkinci yıl bitki tohum verir. Şeker pancarının yoğunluğu 0,65-0,82 g/cm<sup>3</sup> ve donma noktası 2-4 C° dir (Kavas, 2003, Silin, 1986).

Şeker pancarının bileşimi, kullanılan tohum cinsi, toprak, gübreleme, iklim koşulları, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi sırasındaki süre ve koşullar ile benzeri faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir. Şeker pancarı yaklaşık %75 su, %25 kuru maddeden oluşmuştur. Kuru maddenin en önemli bileşeni, pancarın yaklaşık %17,5 ini oluşturan sakarozdur. Suda çözünen maddeler, şerbet üretimi sırasında şeker ile birlikte ekstrakte olduğundan şerbet arıtımını etkileyen en önemli faktörlerdir. Suda çözünmeyen şeker dışı maddelere mark adı verilir. Mark şerbet üretimi esnasında küspe adı verilen, şekeri ve suda çözünen bileşenleri ekstrakte edilerek alınmış pancar atığında toplanır. Küspe fabrikasyonun bir yan ürünüdür ve çiftçiye hayvan yemi olarak satılır. Suda çözünen şeker dışı maddeler inorganik ve organik olarak iki kısımda incelenebilir. İnorganik şeker dışı maddeler toplam olarak pancarın %0,6 sını oluşturur. Bunlar şeker işletmelerinde K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve Cl miktarları cinsinden ifade edilir. Organik şeker dışı maddeler, azotlu ve azotsuz olarak iki gruba ayrılabilir. Azotlu organik bileşikler pancarın %1,2 sini oluşturur. Fabrikasyonda azotlu bileşiklerin rolü çok fazladır. Bunlar pancarda protein, amonyak, amit, betain ve aminoasit şeklinde bulunabilmektedir. Ekstraksiyon sırasında amino asitlerin hemen hemen tamamı ham şerbete geçer. Arıtımda bir kısım aminoasitler kalsiyum karbonat çökeleği tarafından adsorbe edilir. Amitlerin tamamı şerbet üretiminde ham şerbete geçerler ve kireçlemede ve buharlaştırmada parçalanırlar. Oluşan amonyak gaz halinde uzaklaşır. Kimyasal ve biyokimyasal açıdan betain son derece kararlıdır ve değişmeden melasa kadar gider. Arıtımda uzaklaştırılamayan azotlu şeker dışı maddelere zararlı azot denilir. Proteinler, amonyak ve bazı aminoasitler



arıtımında uzaklaştırıldığından, aminoasitlerin çoğu, betain ve nitratlar zararlı azot olarak kabul edilmektedir. Pancarın %0,9 unu oluşturan azotsuz organik maddeler, invert şeker, pektin, çeşitli organik asitler, yağ ve saponin gibi bileşikler halindedir.

### **2.8.2. Şeker pancarından şeker üretimi**

Bir şeker fabrikası yapılan işlemlere göre dört bölümde incelenebilir.

- a) Meydan: Pancar ve diğer işletme malzemelerinin alındığı, silolandığı ve fabrikasyona hazır bir hale getirildiği bölümdür.
- b) Ham Fabrika: Şerbet üretiminin ve arıtımının yapıldığı bölümdür.
- c) Rafineri: Şerbetin koyulaştırılması, oluşan koyu şerbetin kristallendirilmesi, ayrılması ve kurutularak torbalanması işlemlerinin yapıldığı bölümdür.
- d) Yan Tesisler: Şeker fabrikasyonu için gerekli işletme malzemeleri ve enerjinin üretildiği veya yan ürünlerin değerlendirildiği tesislerdir. (Kireç ocağı, buhar kazanı, türbinler, su arıtma tesisleri, küspe kurutma tesisi gibi (İnternet, 2005).

#### **2.8.2.1. Meydan**

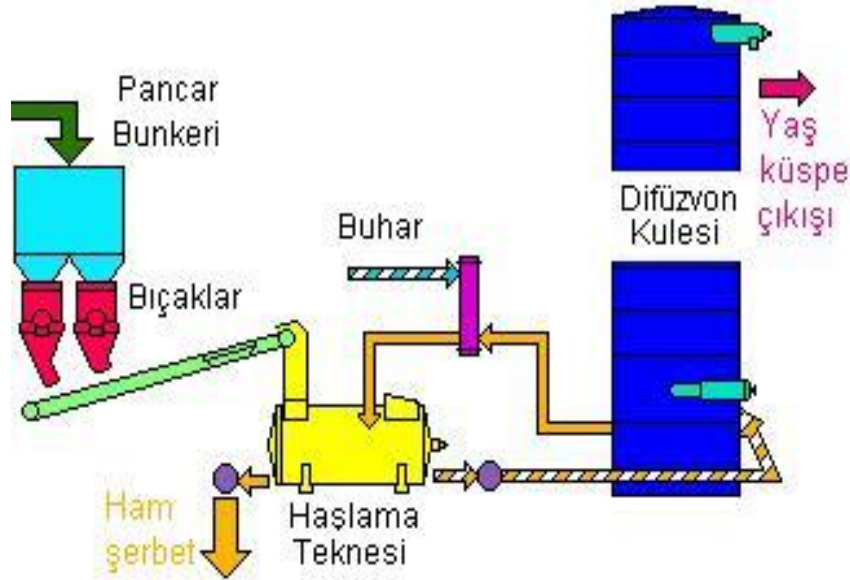
Şeker pancarı ekimi yapıldıktan sonra yılın belli aylarında sökülür. Söküm genellikle Eylül-Kasım ayları arasında yapılır ve sökülme yapılan pancarlar işlenmek üzere fabrikaya taşınır. Fabrikaya ulasan pancarlar Meydan'ın kontrolünde günlük işletmeye veya silolara yönlendirilir. Günlük işletmeye yönlendirilen pancarlar fabrika sahasındaki beton silolardan su yardımıyla pancar yıkama istasyonuna sevk edilir. Bu istasyonda pancar, taşından, toprağından ve otundan temizlenir, işletmeye hazır hale getirilir. Pancar yıkama tesisinde yıkama işleminde yan sistemlerde pancar, kendi ağırlığının yedi katı kadar su kullanılarak yıkanır. Kullanılan su havuzlarda çöktürülüp durultma işlemine tabi tutulduktan sonra tekrar kullanılır. Bu yolla su ekonomisi sağlanmış olur. Şeker fabrikalarında kullanılan su çoğunlukla derin kuyu pompaları yardımıyla yer altından temin edilir. Meydan tesislerinde tehlikeli korozyon görülmemektedir. Burada görülen korozyon erozyon nedeniyle olmaktadır. Bu

tesislerde en çok korozyonun görüldüğü kısım yıkama teknesidir. Buradaki korozyonun sebebi ise ortamın çok nemli olmasıdır. Korozyonu önlemenin en etkili yolu oluşan buharı uzaklaştırmak için hava sirkülasyonu sağlamaktır. Yeni projelerde yıkama üniteleri fabrika dışında kurulmaktadır. Bu, uygulama korozyon sorununu çözmek için yardımcı olacaktır.

### **2.8.2.2. Ham fabrika**

Ham fabrika kısmında proses şu bölümlerden oluşur:

- Pancarın kıyılması,
- Difüzyon işlemi,
- Şerbetin arıtılması,
- Filtrasyon,
- Berrak şerbetin koyulaştırılması



Şekil 2.9 Ham şerbet üretim prosesinin basit gösterimi

Çok eskiden pancardaki şeker, pancarın preslenmesiyle elde edilen usareden kristallendirilirdi. Daha sonra su ile ekstraksiyon yöntemi ve bu yöntemde ters akım prensibiyle çalışan çeşitli sistemler geliştirildi. Uzun yıllar şeker sanayisinde önemli bir yer tutan Robert Batarya Difüzörü artık yerini sürekli çalışan kule veya tekne sistemlerine terk etmiştir. Türkiye'de son difüzyon bataryası Erzurum fabrikasında 1979 yılında kaldırılmıştır. Şerbet üretiminde amaç kuru madde kapsamı ve arılığı yüksek bir ham şerbet ve seker oranı düşük ve sıkılabılme yeteneği yüksek bir sulu küspe elde etmektir.

### Şerbet Arıtımı

Ham Şerbetin Arıtılması:

Arıtım işlemi şu aşamalarda gerçekleşir:

- a) Kireçlemeler,
- b) Karbonatlamalar ve filtrasyon,

### *Kireçlemeler:*

Difüzörden gelen ham şerbet, içerisinde şeker dışı yabancı maddeler de bulunduran %12-15 şeker içeren bulanık bir sıvıdır. Ham şerbetin arıtılması için en uygun ve ucuz yöntem kireçle muameledir. Şerbetin yabancı madde içeriğine göre % 1,5 - 2,0 kireç kullanılır. Kireç, kireç tasının kireç ocaklarında yakılmasıyla elde edilir. Ortaya çıkan sönmemiş kireç suyla söndürülerek kireç sütü haline dönüştürülür. Kireç sütü ham şerbetle karıştırılarak kireçleme işlemi gerçekleştirilir. Kireçleme iki aşamada yapılır. Ön kireçlemede şerbete kireç sütü ilave edilerek pH 6-7 'den 11,0-11,2 çıkarılır. Bu işlem kademelidir, yani ayarlanabilir 6 kanatla bölmelere ayrılmış yatay ön kireçleme teknesinde her kademedede pH bir öncekinden daha yüksek değere çıkarılır. Bu sırada şerbetin alkalitesi 0,18-0,22 g CaO/100 ml değerine ulaşır. Şerbetin sıcaklığı ise 55-60 °C' dir. Burada şu reaksiyonlar oluşur:

- İlk önce verilen kireçle ham şerbetin asitleri nötrleşir.
- Aynı zamanda çözünmeyen Ca tuzlarının kompleksleri çökeler.

Baziklik arttıkça yani pH 9,00 – 11,00 ortamında ham şerbet içindeki kolloidler pıhtılaşır. Daha ziyade protein-pektin kompleksinden ibaret bu pıhtılaşmanın pH 10,8–11,2 ortamında bir optimumu vardır. Önce bir soğuk ana kireçleme aşamasından geçirilip alkalitesi 1,3 – 1,5 g CaO/100 ml değerine ulaşan ham şerbetin sıcaklığı 85 °C'ye yükseltilir ve sıcak ana kireçlemeye yani ikinci kireçlemeye gönderilir. Sıcak ana kireçlemede sıcaklık çok önemlidir. Sıcaklık, burada oluşacak kimyasal reaksiyonlara ve  $\alpha$ -amino azot miktarına göre ayarlanır. Ön kireçlemede çökme ve pıhtılaşma reaksiyonları oluşurken II. kireçlemede oluşan reaksiyonlar şerbeti stabil hale getirirler. Burada şerbetteki invert şeker de reaksiyona girerek parçalanır. Şeker fabrikaları kendi kullanacağı kireci kendi kireç ocaklarında uygun kalitedeki kireç taşıyı kok ile 900°C'de yakarak elde eder. Bu sırada CO<sub>2</sub> gazı da çıkar ve bu gaz da arıtım istasyonunda karbonatlamalarda kullanılır.

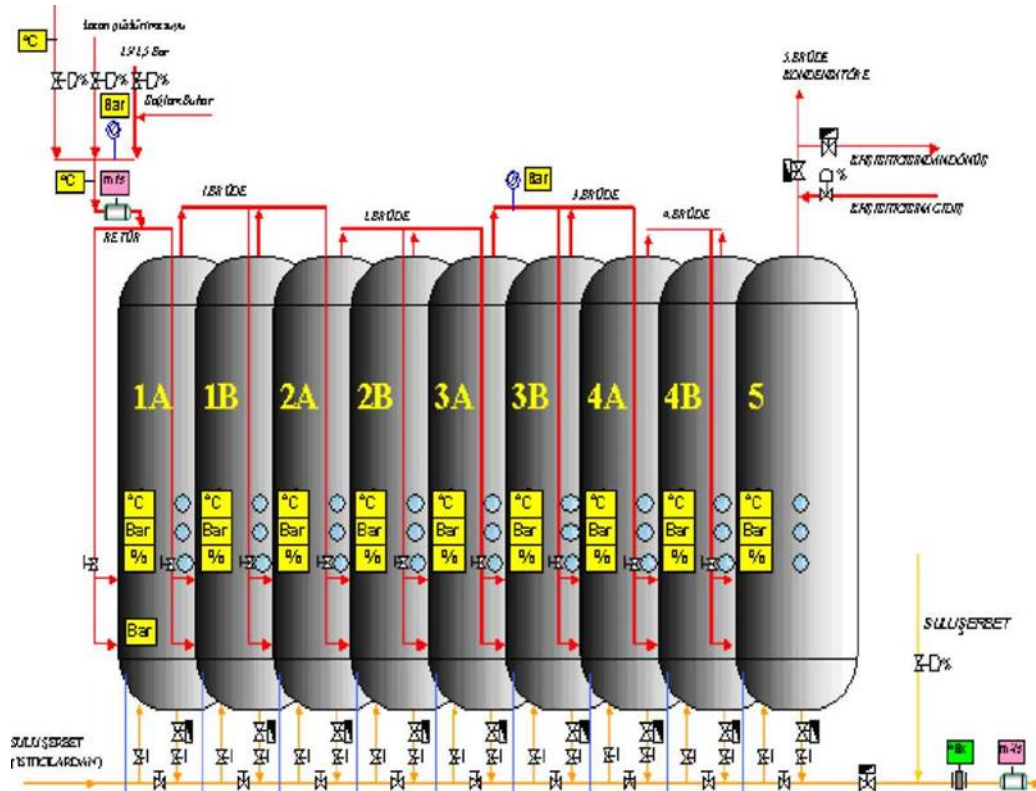
#### *Karbonatlamalar ve filtrasyon:*

Kireçlenmiş şerbete CO<sub>2</sub> verme işlemidir. Karbonatlamalarda daha önce oluşan sakkaratlar bozunur, kirecin fazlası ise CaCO<sub>3</sub> şeklinde çöker. Bu çökme işlemi daha sonra yapılacak süzme işlemi kolaylaştırır. Karbonatlama işlemi iki kademe gerçekleştirilir. Birinci karbonatlamada sıcak ana kireçleme işlemi yapılmış şerbete pH 10,8 - 11,2 oluncaya kadar CO<sub>2</sub> gazı verilir. CO<sub>2</sub> gazı silindirik yapıdaki I. Karbonatlama cihazının tabanında bulunan gaz dağıtım boruları yardımıyla verilir. Sıcaklık 85°C civarındadır. Karbonatlanmış şerbet süzülme üzere filtre istasyonuna gönderilir. Önce kandil tip yoğunlaştırma filtrelerinde karbonatlanmış şerbet yoğunlaştırılır. İkinci aşamada ise bu yoğun çamurun bir kısmı ön kireçlemeye maya olarak gönderilip, kalanı pres filtrelere gönderilir. Filtrelerde ayrılan kuru maddesi yaklaşık % 70 olan filtre çamuru ayrılarak fabrikadan uzaklaştırılır. Her iki filtrenin şerbeti birleştirilerek son kireçlemeye gönderilir. Son kireçlemede süzölmüş şerbete ön kireçlemenin alkalite değerine ulaşmıncaya kadar kireç sütü karıştırılarak son defa kireçleme işlemi yapılır. Kireçlenmiş şerbet, yine I. Karbonatlamaya benzeyen silindirik yapıdaki II. Karbonatlama cihazına gelir. II. karbonatlamada sıcaklık yaklaşık 90-93°C'dir ve şerbete ikinci defa pH 9,0-9,3 ve alkalite de 0,020-0,022 g CaO/100 ml oluncaya kadar CO<sub>2</sub> gazı verilerek ortamda kalan kireç tuzları çöktürülür.

Karbonatlanmış şerbet, II.Karbonatlama kandil filtrelerine gönderilir. Bu filtrelerde şerbet süzülerek %13-15 seker içerikli sulu şerbet elde edilir .

### **2.8.2.3. Buharlaştırma (tephir) istasyonu**

Sulu şerbet "tephir" olarak bilinen buharlaştırıcılarda koyulaştırılarak 68-70 Brix'e getirilir (koyu şerbet). şerbet evaporatöre alttan girer, ısıtma kamarası içinden geçen 3 ile 3,5 m boyundaki borularda (kapasiteye göre 3000 ila 6000 adet) borunun dışındaki ısıtma buharının etkisiyle buharlaşarak yükselir ve ısıtma kamarasının tam ortasındaki geniş sirkülasyon borusundan tekrar aşağı inerek ayrı bir yoldan diğer evaporatöre girer. Brüde olarak adlandırılan şerbet buharı ise, birlikte şurup sürüklenmemesi için oldukça yüksek tutulan Brüde kamarasından ve bir şurup tutucudan geçtikten sonra evaporatörün üzerinden alınır ve diğer kullanma yerlerine gönderilir. Şeker fabrikasının buharlaştırma istasyonunda bu buharlaştırıcılardan birkaç tanesi yan yana dizilmiştir ve 4 ya da 5 kademe halinde çalışırlar.



Şekil 2.10 Buharlaştırıcıların basit proses diyagramı



Şekil 2.11. Buharlaştırıcılardan bir kesit

Bu çalışmada buharlaştırıcı aparatlarından, 2009-2010, 2010-2011 ve 2011-2012 yılları kampanya dönemlerinde 2A ve 3A buharlaştırıcı boruları korozyon açısından incelenmiştir.

Isıtılan sulu şerbet I. kademe tephire gönderilir. Buhar kazanından gelen 2,5 atü basınçtaki buhar, bu tephirin buhar kamarasını beslemektedir. Şerbet burada yaklaşık 1,8-2,0 barda yoğunluğu artarak kendi akışıyla daha düşük basınçtaki bir sonraki kademeye geçer. Bu kademeye ısıtma buharı olarak birinci kademenin şerbet buharı beslenmektedir. İşlem bu şekilde devam ederek son kademe de şerbet yoğunluğu % 60-65 'e ulaşır. Sıcaklığı ise 88-90<sup>0</sup>C civarındadır. Böylece tephirlerde buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş olur. Tephirlerin çalışma prensibi sürekli ve şerbet bu cihazlarda akış halindedir. Tephirlerde şerbet yoğunlaşırken rengi de bir miktar koyulaşır (Werner,

1977). Buharlaştırıcı borularında meydana gelen korozyon hem buharlaştırıcıyı hem de kazan ve türbini etkilemektedir.

#### **2.8.2.4. Pişirme (kristallendirme)**

Rafineri ünitesinde kristal şeker pişirimi işlemi koyu şerbetin, kristal beyaz şurubu, orta şeker ve rafine şeker ilavesini takiben hazırlanan standart şurubun kuru madde içeriği % 92-93 oluncaya kadar koyulaştırılması işlemidir. Bu işlem sırasında şeker kristallenir. Kristallendirmede maksat, şurup içinde çözülmüş halde bulunan şekeri mümkün olduğu kadar yüksek bir verimle kristal halinde piyasaya sürmek ve buraya kadar gelen safsızlıkları da gidermektir. Pişirim işleminde önce vakum cihazı buharla temizlenerek yeni pişirime hazırlanır. Sonra vakum pompalarının da yardımıyla vakum kazanı içerisinde vakum oluşturularak % 35-40 kadar, kuru maddesi % 66-70 olan standart şurup vakum kazanına alınır. Buhar kamerasına buhar açılarak pişirim işlemine başlanır. Kuru madde % 80-81 olduğunda pudra şekerinin izopropil alkolle karıştırılması ile elde edilen maya ile mayalama işlemi yapılır. Pişirime devam edilerek ortama verilen küçük kristallerin büyümesi sağlanır. Bu işlem % 92-93 kuru maddeye ulaşıncaya kadar devam eder. Buhar kapatılarak pişirim işlemine son verilir ve elde edilen lapa tevzii teknesine ve buradan da refrijerant denilen bekletme kazanlarına alınır. Bilahare santrifüjlerde işlenerek kristal şeker şuruptan ayrılır. Santrifüjlerde aynı anda yıkamada yapılır. Santrifüjlerden elde edilen kristal şeker kurutulup elendikten sonra piyasaya verilmek üzere 50 kg. lık polipropilen torbalara doldurularak ambalajlanır (Altanlar,2006).

### **2.9. Şeker Endüstrisinde Korozyona Dair Literatür Çalışması**

Literatürde, şeker endüstrisindeki korozyonun elektrokimyasal yöntemlerle test edildiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca bu çalışmaların birçoğu şeker endüstrisindeki gerçek şerbet ortamında yapılmış değildir.

Sprunchuk ve arkadaşları DIN 1624 çeliğinin difüzyon şerbetinde ve 0-20 Bx'lik şeker çözeltilerindeki elektrokimyasal durumunu incelemişler ve negatif elektrot potansiyeli ve korozyon hızının sakkaroz konsantrasyonu arttıkça düştüğünü fakat iletkenlik arttıkça yükseldiğini göstermiştir. Böylece briksin şerbetteki etkisi şeker çözeltilerinininkinin tersine olmaktadır (Sprunchuk, 1973 ).

Genie' ye göre ham şerbet üretim difüzörlerinde görülen erozyon pancar girintilerine yapışan ve yıkanması çok güç olan toprak ve kum nedeniyle oluşmaktadır. Erozyonun önemi difüzörün tip ve tasarımına bağlıdır. Ham şerbette toprak ve kum bulunması difüzörün yıpranmasını artırır. Bulunmaması halinde bile şerbet+kıyım karışımının kendisi de yıpratıcı olduğundan probleme bu açıdan bakarak malzeme seçimine gidilmesi gerekmektedir. Difüzörlerdeki korozyon ve aşınmaya karşı çeşitli önlemler uygulanmaktadır. Genie'ye göre difüzörün alt tarafında paslanmaz çelik kullanımı, diğer bazı boya ve kaplamalar da önerilmesine karşılık korozyona karşı yegane önlemdir (Genie, 1982).

Hargreaves ve arkadaşlarına göre, şeker sanayiinde ki şerbet ısıtıcıları ve buharlaştırıcılarını boru malzemelerinin korozyon, aşınma dayanıklılığı, iyi temizlenebilme özelliği ve ısı transferi yönünden incelenmiştir. Buna göre Avustralya'da şerbet ısıtıcılarında ve buharlaştırıcılarda yumuşak çelik boruların servis ömrü genel korozyon ve erozyondan dolayı 2 yıldır. Pirinç boru, özellikle şerbetlerdeki organik bileşiklerin ayrışması ile açığa çıkan amin türevleri ve amonyakın neden olduğu stres (baskı) korozyonu kırılmalarına karşı dirençsizdir. Fosfor deoksidasyonu yapılmış bakırdan yapılan borular pirinçten yapılanlara göre amonyak ve aminli ortamda korozyon kırılmalarına daha dayanıklı olduğu halde yine de etkilenmektedir. AISI 430 ve ferritik % 17 kromlu paslanmaz çeliklerden yapılan ısıtıcı ve buharlaştırıcı boruları korozyona karşı dirençlidir. Aralık ve stres durumlarından korunmalıdır. Şerbet ve şuruplarda klorür seviyesi normalse, klorürün neden olduğu çukur (pitting) korozyonu görülmez. Normalden daha yüksek klorür seviyelerinde korozyona daha dayanıklı paslanmaz çelik (örneğin AISI 316) önerilmektedir. Şerbet ısıtıcıları ve buharlaştırıcılarda paslanmaz çeliğin erozyon dayanıklılığı açısından bakır ve pirinçten çok daha üstün olduğundan da bahsedilmiştir (Hargreaves, 1988, Erdem F. çeviri notlarından,1988).



Chakrapani ve arkadaşları dört kademeli buharlaştırıcılarda pirinç boruların, üç kademeli buharlaştırıcılarda ise çelik boruların korozyona dayanıklılığını ölçmüşler ve çelik borulardaki korozyonun pirinç borulardan daha fazla olduğunu göstermişlerdir (Chakrapani, 1988, Erdem F. çeviri notlarından, 1988).

Hale tarafından yapılan araştırmaya göre Avrupa'da başlangıçta yumuşak çelik borular kullanılmaktaydı. Yumuşak çelik bakır, pirinç ve paslanmaz çelikten çok ucuz olduğu halde daha kısa sürede korozyona uğramakta ve ancak 3 yıl dayanmaktaydı. Kampanya içerisinde risk göze alınamadığı için her yıl boru değiştirmek normal hale gelmişti. Montaj ve bakıma harcanan paranın fazla olması şeker sanayini daha ekonomik bir alternatif arayışına yöneltmiştir. Böylece bakır ve pirinç korozyona daha dayanıklı olmaları ve yüksek ısı transfer katsayıları nedeniyle yumuşak çeliğin yerini almışlardır. Daha sonra ürün miktarını arttırmak için azotlu gübrelerin kullanımı ile buharlaştırıcılarda fazlaca amonyak açığa çıkınca pirinç borularda kırılmalara ve çinkosuzlaştırmaya neden olmuş ve boruları vaktinden evvel devre dışı bırakmıştır. Bakır esaslı alaşımların korozyonu prosesin her aşamasını da, özellikle son üründe kirlenme riskini getirmiştir. Ayrıca kazan besleme suyunda hiç istenmeyen bakır kirliliği olasılığı çok artmıştır. Hale'ye göre ferritik ve östenitik paslanmaz çelikler iyi alternatif malzemelerdir. Hale şeker sanayii sınırları için korozyona en dayanıklı malzemenin AISI 304 olduğunu ileri sürmektedir. Önerilen AISI 304 çeliği bile bazı özel koşullarda problem yaratabilmektedir. Bunlar özellikle klorürün neden olduğu çukur korozyonu ve stres korozyon kırılmalarıdır. Yine Hale tarafından yürütülen denemeler çeşitli buharlaştırıcı kademelerinde klorür miktarı 1000 ppm e vardığı halde paslanmaz çelik borularda korozyon olmadığını göstermiştir. Hale'e göre yüksek şeker kapsamı etkili bir korozyon inhibitörüdür (Hale,1988, Erdem F. çeviri notlarından, 1988).

Clarke ve arkadaşları şeker sanayiinde dubleks paslanmaz çeliklerin uygulanması olasılığı üzerinde çalışmıştır. Bu şekilde östenitik-ferritik yapıya sahip ve demir, krom, nikel kapsayan alaşımlarda; bu alaşımların stres gerilimine direnci bahsedilen diğer iki gruptan daha yüksektir. Buradan da anlaşılmaktadır ki buharlaştırıcı borularında östenitik tip (örneğin AISI 304) veya ferritik tip (AISI 430) paslanmaz çelik uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır (Clarke,1988).

Cash ve arkadaşları 8 adet yüksek alaşımlı çelik ile şeker kamışı şerbetlerinde korozyon ölçümleri yapmıştır. Kullandıkları çelikler içinde 304L, 316L, 444 ve 3CR12 çelikleri de vardır. Karışık şerbetler içinde değişik bekletme süreleri içinde olası çukurcuk korozyonuna dayanım için önerilen çelikler 316L, 444 ve 3CR12 olmuştur. Ancak içlerinde aynı zamanda ekonomik de olanı 3CR12'dir. Çukurcuk korozyonunun yüksek klorür içeren ortamlarda meydana gelen bir deformasyon olduğu da ayrıca belirtilmiştir (Cash, 1992).

By Ram Kumar ve arkadaşları, 1995'de şeker kamışı şerbeti içinde 360 saat beklettikleri yumuşak çelik için brix etkisini tartışmış ve korozyon inhibitörü olarak poliakrilamidi denemişlerdir. Kullandıkları inhibitörün oksijen miktarı ve sıcaklık arttıkça koruyucu etkisinin olduğunu göstermişlerdir. Kullandıkları proses şerbetlerinin brix değerleri arttıkça korozyona karşı bir koruma sağlandığını da yaptıkları analizlerle göstermişleridir ( Ram Kumar 1995).

Karavaizoğlu ve diğerlerinin 1998' de yaptığı çalışmada difüzör ünitesindeki farklı derişimlerdeki şerbet çözeltilerinin difüzör malzemesi üzerindeki etkisinin incelenmesi için üst bölme şerbeti, alt bölme şerbeti ve ham şerbet ortamlarına düşük alaşımlı St 37, AISI 304, AISI 304 L X2CR NiMoN225 alaşım, GX7CrNiMoNb18.0 alaşım alüminyum ve pirinç malzemelerinin açık potansiyellerinin ölçülmesi, akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve korozyon hızlarının ölçülmesi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda AISI 304, AISI 304 L çelikleri ile hazırlanan elektrotlar aynı cihazla bütün şerbet ortamlarında 0,01-0,02mm/yıl gibi düşük bir korozyon hızı göstermiştir. Çalışma sonucunda kule difüzörlerinin delinme nedeni ile 8 yılda bir bazı kısımlarının değiştirmesi gerekileceği kanaatine varılmıştır (Karavaizoğlu, 1998).

E.Zumelzu ve arkadaşları Cr oranı yüksek (14-30 %) olan çeliklerin korozyon dirençlerini Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) görüntüleme yöntemi, çözelti analizi ve elektrokimyasal bir yöntem olan polarizasyon direnci yöntemi ile test etmişlerdir. Ancak elektrokimyasal test sürecinde şerbet yerine fosforik asid, sakaroz, sodyum klorid, silikon, su ve sitrik asit bileşenlerinden oluşan yapay şerbet kullanmışlardır (Zumelzu, 2003).

Zumelzu ve arkadaşları Cr yüzdesi % 24 olan paslanmaz çeliğin şerbet ortamındaki korozyonunu araştırmak için SEM, Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS), Lineer Polarizasyon ve Tafel Ekstrapolasyon yöntemlerini kullanmışlar SEM görüntülerini gerçek şerbet ortamında almışlardır. Ancak Lineer Polarizasyon ve Tafel Ekstrapolasyon yöntemlerinde elektrolit olarak yapay deniz suyu ortamı kullanmışlardır. Mikroyapıda zamana bağlı meydana gelen değişiklikler için yapay deniz suyu ortamına geçen Fe, Cr, Ni analizlerini yapmışlardır. Yumuşak çelik ve paslanmaz çeliklerin (Cr oranları %11-%15 arasında değişen dört adet paslanmaz çeliğin) korozyon davranışlarını potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle ham şerbet ortamında araştırmışlar ve korozyon hızlarını ve çukurcuk korozyonu eğilimlerini ölçmüşlerdir (Zumelzu, 2006).

Panigrahi ve arkadaşları buharlaştırıcılarda meydana gelen korozyonu araştırmışlar ve düşük karbonlu bir çelik olan ASTM A 36 çeliğini incelemişlerdir. Şeker kamışı şerbeti ile yaptıkları çalışmalarda buharlaştırıcılardaki yüksek sıcaklığın da etkisiyle meydana gelen korozyonun pitting korozyon olduğunu tane boyutunda incelemeler yaparak söylemişlerdir (Panigrahi, 2007).

Goel ve arkadaşları şeker endüstrisindeki korozyon sorunlarını araştırmak için 4 farklı fabrikayı ziyaret etmişler ve seçtikleri 7 farklı paslanmaz çelik çeşidiyle değişik yöntemler kullanarak korozyon araştırmaları yapmışlardır. Çalışmalarında prosesin çeşitli aşamalarında kullanılan aparatların yapımında kullanılacak paslanmaz çelik malzemelerden yapılmış kuponlarla kupın testleri yapılmış ve yıpranma hızları araştırılmıştır. Belli zamanlarda alınan kuponların ayrıca SEM görüntüleri alınmış ve söz konusu paslanmaz çeliklerden hazırlanmış elektrotların şeker kamışı şerbeti içindeki polarizasyon eğrileri ölçülerek korozyon dayanımı konusunda sıralama yapılmıştır. Seçtikleri çelikler içinde 304 çeliği en dayanıklı paslanmaz çelik olarak belirlenmiştir. Ayrıca fabrikaların proses aparatlarının 304 çeliğe dönüştürülmesi sırasında ortaya çıkacak maliyet de hesaplanmıştır (Goel, 2007).

Drumoo C.Richard ve arkadaşları 304L çeliğinin taze ve beklemiş şerbet ortamında korozyon hızını ve çukurcuk korozyon eğilimini potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır (Drumoo, 2008).

Camila A.Faraias Vannesa ve arkadaşları buharlaştırıcılardan alınan şerbet ortamında 5 adet karbon çeliğinin ve iki adet Cr paslanmaz çeliğinin (Cr %18-12) korozyon hızlarını Lineer Polarizasyon, Tafel ve EIS yöntemleri ile ölçmüşlerdir. Her yöntemle bulunan hızların aynı olmaması dışında en dirençli çeliğin AISI 444 Cr paslanmaz çeliği olduğunu bulmuşlardır (Camilla, 2011).

Wesley ve arkadaşları, AISI 304L, AISI 444 ve AISI 1010 çeliklerinin ham şeker kamışı şerbetinde korozyon davranışlarını klasik kütle kaybı yöntemi ve akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri ile ölçmüşler ve SEM görüntüleri ile bir sonuca gitmişlerdir. Çalışılan çelikler içinde AISI 444'ün içerdiği %2 molibden katkısından dolayı daha yüksek bir korozyon davranışına sahip olduğunu göstermiş ve önermişlerdir (Wesley, 2012)

Tengur ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Mauritius'daki (Afrika) bir şeker fabrikasında korozyon sorunlarını araştırmışlardır. Bunun için çeşitli ünitelerden alınmış şeker kamışı şerbeti örnekleri kullanılarak 3Cr12 düşük karbon çeliği, 304L ve 316L paslanmaz çelikleri üzerinde Tafel korozyon testleri uygulanmıştır. Birimlere göre korozyon çeşitleri gösterilmiş, en korozif şerbetin düşük pH'a sahip ham şerbet olduğu kullanılan çelik elektrotlar içinde korozyona en dayanıklı çelik türünün diğerlerine göre fazla olan molibden ve krom içeriği nedeniyle 316L olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 316L çeliği kullanmayan bu fabrika için 2009 yılı korozyon temelli değiştirilmesi ve onarılması gereken ekipman masraflarının 550 000 USD olduğunu, bunun da referans alınan şeker fabrikasının yıllık cirosunun yaklaşık %6' na eşit olduğunu söylemişlerdir (Tengur, 2012).

Wesley ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bir düşük karbon çeliği olan AISI 1010 ile ferritik çelikler AISI 439 ve AISI 444, ayrıca östenitik bir çelik olan AISI 304 çelik elektrotlarını şeker kamışı şerbeti içinde bekletmiş ve Tafel korozyon testleri uygulamışlardır. Ayrıca çelik kuponlarının Wesley ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bir düşük karbon çeliği olan AISI 1010 ile ferritik çelikler AISI 439 ve AISI 444, ayrıca östenitik bir çelik olan AISI 304 çelik elektrotlarını şeker kamışı şerbeti içinde bekletmiş ve Tafel korozyon testleri uygulamışlardır. Ayrıca çelik kuponlarının yüzeyinde bir çeşit bakteri izole ederek biyofilm oluşturmuşlar ve bu sayede biyolojik

korozyon araştırması da yapmışlardır. Çalışma sonucu Tafel tekniği ile bulunan korozyon ölçümleri sonucu en dayanıklı elik türü AISI 439 olurken, biyolojik korozyondan en az etkilenen elik türü ise AISI 444 olmuştur ( Wesley, 2013).

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır;

- Gamry Instruments 3.2
- National Instruments Ltd. PCI-750-Potansiyostat-Galvanostat Dijital Kart
- 750 ml Kapasiteli Cam Korozyon Hücresi
- Lavha Halinde (Pt) platin Elektrot
- Ag/ AgCl(k) |Cl<sup>-</sup> elektrot (Potansiyeli KCl derişimine bağlı)
- Sayısal g-ölçer, EM77G İletkenlik Ölçer , Elektromekanik Aygıtlar Fabrikası (EMAF) yapımı
- Jeol Marka JSM 6400 SAM Yüzey Analiz Cihaz
- Wissenschaftlich Technische pH 7110 pH metre
- Index Instrument GPR 11-37 model refraktometre

#### 3.2. Çalışmada Kullanılan Hücre



Şekil 3.1. Elektrokimyasal analizler için hazırlanan deney düzeneği

Çalışmada 750 ml'te 4 ağızlı cam hücre kullanılmıştır.

### 3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Bileşimi

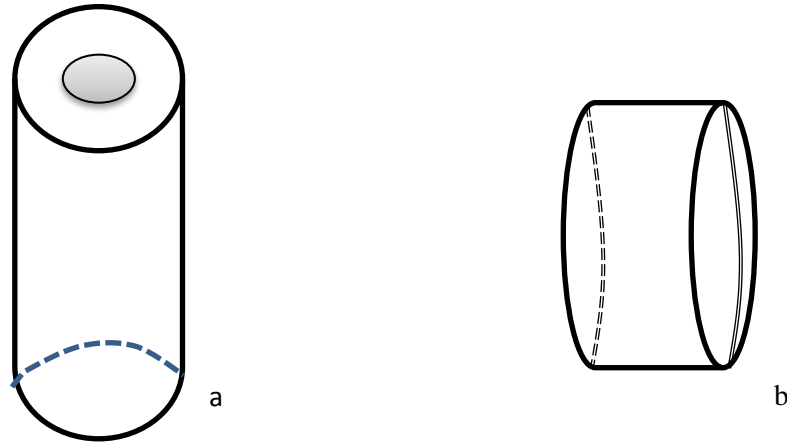
Bu çalışmada deneysel korozyon ölçümlerinde şeker sanayinde oldukça yaygın kullanılan yumuşak çelik St 37.2, düşük karbon çelikleri 304L ve 316L ve akımsız Ni ile kaplanmış St 37.2 elektrotlar kullanılmış ve deneyler Ankara Şeker Enstitüsü Korozyon Şubesi Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan elektrotlar Outokumpu isimli bir Amerikan firmasından temin edilmiştir. Korozyon ölçümlerinden önce elektrotlar sırasıyla 3-1-0.5 mikronluk alümina çözeltileri ile parlatma kumaşı yardımıyla zımparalanmış ve saf suyla yıkanmıştır.

Tablo 3. 1. Çalışmada kullanılan çelik numunelerinin % bileşimi

Numune Adı	%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%P	%Si	%S	%Cu
St37.2	0,063	0,016	0,018	0,014	0,528	-	0,181	0,012	0,047
304L	0,03	19	10	-	0,045	1	2	0,03	-
316L	0,03	17	12	2,04	2	0,045	0,75	0,03	-

### 3.4. Elektrot ve Kuponların Hazırlanması

Şekil 1.a. da gösterilen resim çalışmada kullanılan elektrot numune aittir. Bu elektrotların tümü  $4,9 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahiptir. Elektrotun tamamı şerbetle nüfus etmektedir. Kuponlar ise et kalınlığı 1.5mm, dış çapı 35mm olan çelik borulardan 10 cm boyunda parçalar kesilerek şekil 1.b. de gösterildiği gibi hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. (a) çalışmalarda kullanılan elektrot. (b) Çalışmalarda kullanılan kupon

### 3.5. Korozyon Ölçümlerinin Yapıldığı Şerbetin Hazırlanması

Ankara Şeker Fabrikası'nda 2009-2010, 2010-2011 ve 2011-2012 kampanya dönemlerinde, arıtımından önce ham şerbet ünitesi, II. Kireçleme ünitesi, sulu şerbet ünitesi ve 2A buharlaştırıcı kademelerinden alınan şerbetlerde , pH ve brix (kuru madde) değerleri ölçülmüştür.. Şerbetlere herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır.

### 3.6. Korozyon Testleri

#### 3.6.1. Kupon testleri (ASTM D 3263)

Kupon testi Şeker Fabrikaları'nda rutin olarak yapılan uluslararası standardı olan bir testtir. Bu test, gerçek proses ortamında demir ve çelik malzemelerin incelme miktarlarının ölçülemediği durumlarda laboratuvar ortamında incelme oranı belirlenmesi amacıyla geliştirilmiş bir uygulamadır. Bu test demir ve çelik türler için iki farklı şekilde uygulanmaktadır. Elde edilen değerler mm/yıl cinsinden değerlendirilmektedir. Ancak burada EIS değerleri ile karşılaştırma yapılması için son aşamada mpy'ye çevrilmiştir.

#### Demir Kupon Testi



- Kupon asetona batırılır.
- (1+1) HCl çözeltisinde 10 dakika bekletilir.
- Sıcak NaHCO<sub>3</sub> çözeltisine batırılır.(100gr/1Litre)
- Su ile yıkanır.
- Aseton ile kurutulur.
- Tartım alınır.
- 6 saat sıcak kum banyosunda şerbet içinde bekletilir.
- Kupon yıkanıp aseton ile kurutulur.
- Desikatörde bekletildikten sonra ikinci tartım alınır.

#### Çelik Kupon Testi

- Kupon asetona batırılır.
- Yıkanıp aseton ile kurutulur.
- Desikatörde tutulup ilk tartım alınır.
- 6 saat sıcak kum banyosunda şerbet içinde bekletilir.
- Kupon yıkanıp aseton ile kurutulur.
- Desikatörde bekletildikten sonra ikinci tartım alınır.

Her iki uygulama sonucunda da alınan değerler;

*İncelme miktarı (mm/yıl): (ilk ağırlık-son ağırlık)x365x24/yüzey alanı+test süresix7830*

eşitliği ile hesaplanmış ve aşağıdaki dönüşüm uygulanarak mpy' çevrilmiştir.

$$\text{mpy} = 0,0254 \text{ mm/yıl} \quad [3.1]$$

### **3.6.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi**

Korozyona uğrayan elektrotların küçük genlikte çok sayıda değişen frekanstaki alternatif potansiyel sinyallerine verdiği yanıtlar elektrokimyasal empedans

spektroskopisi (EIS) ile analiz edilir. EIS ölçümleri ile korozyon hızı, inhibitör etkinliği, kaplama performansı, pasif tabaka karakteristikleri gibi korozyon için önemli olan kavramlar incelenir. Bu tekniğin en büyük avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının bozulmasıdır. Diğer yöntemlerde (Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve polarizasyon direnci yöntemi) sadece DC uygulaması yapıldığı için yüzeyler değişime uğramaktadır.

Elektrokimyasal bir hücreye bir potansiyel uygulandığında hücreden akım geçer. Geçen akıma karşı koyma yeteneği dirençtir. Doğru akım (DC) devrelerinde akım-potansiyel ilişkisi Ohm Yasası ile verilmektedir.

$$E = I.R \quad [3.2.]$$

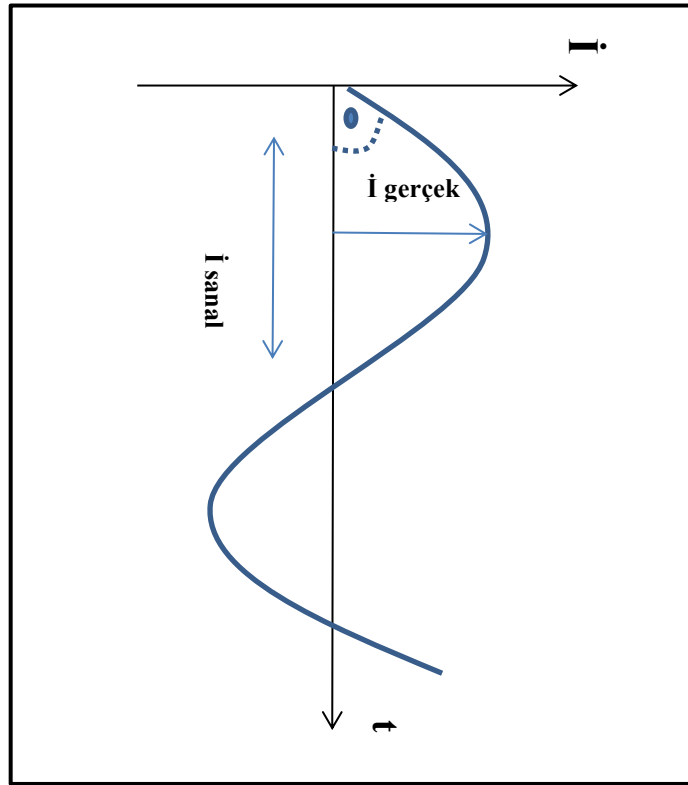
Burada E uygulanan potansiyel, I hücreden geçen akım, R ise dirençtir.

Eğer uygulanan potansiyelin sinüsoidal alternatif potansiyel sinyali  $V(t)$  ise zamanın fonksiyonu olan  $I(t)$  akım yanıtı arasında direnç yerini  $Z(\omega)$  ile gösterilen empedans alır. Empedansın açılal frekansı ( $\omega$ )'ın bir fonksiyonu olup

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad [3.3]$$

şeklinde yazılır.

Empedans büyüklükleri kompleks sayılarla ifade edilir. Bunlar reel ve imajiner (sanal) kısımlardan oluşmaktadır. Empedans grafiklerinde yatay ekseninde reel kısım, dikey ekseninde imajiner kısım gösterilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Bu diyagramlarda elde edilen yarım daire şeklindeki grafikler malzemenin korozyon direnci hakkında fikir verir. Malzemenin korozyon direnci büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyür. Empedansın gösteriminde kullanılan diğer bir grafik de Bode diyagramıdır. Bunların gösteriminde de yatay ekseninde frekansın logaritması dikey ekseninde ise empedansın mutlak değerinin logaritması gösterilir.



Şekil 3.3.  $\dot{I}_{\text{gerçek}}$  ve  $\dot{I}_{\text{sanal}}$  akım değerlerinin bulunması

$$\dot{I}_{\text{gerçek}} = \dot{I}_x = \dot{I} = |\dot{I}| \sin(\omega t) \quad [3.4]$$

$$\dot{I}_{\text{sanal}} = \dot{I}_y = \dot{I} = |\dot{I}| \cos(\omega t) \quad [3.5]$$

3.4. ve 3.5. eşitlikleri kullanılarak ;

$$|\dot{I}|^2 = |\dot{I}_x|^2 + |\dot{I}_y|^2 \quad [3.6]$$

Akım için yazılan bu eşitlikler gerilim için de aynen yazılabilir. Akım gerilimden ‘ $\theta$ ’ açısı kadar geri olduğunu varsayarak eşitlik 2.7. ve 2.8. ve benzer şekli olan;

$$E_x = |E| \sin(\omega t) \quad [3.7]$$

$$E_y = |E| \cos(\omega t) \quad [3.8.]$$

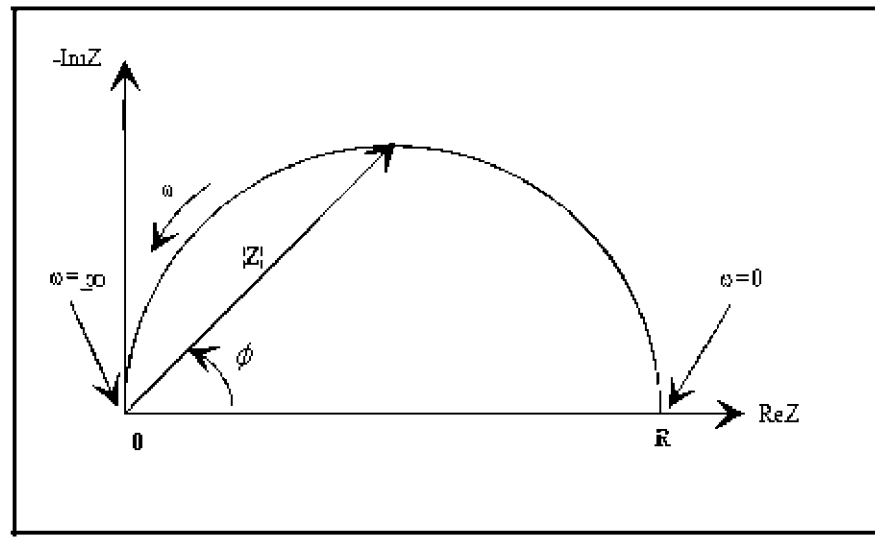
Eşitlik 3.3. ‘da veriler yerine konarsa ;

$$Z = E/I \rightarrow |E| \sin(\omega t) / |\sin(\omega t + \Phi)| \rightarrow Z_{\text{sanal}} \quad [3.9]$$

$$Z = E/I \rightarrow |E| \cos(\omega t) / |\cos(\omega t + \Phi)| \rightarrow Z_{\text{gerçek}} \quad [3.10]$$

$\Phi$  burada gerilim ve akım arasındaki geri dönüt farkıdır.  $Z_{\text{sanal}}$  ; hayali impedans ,  $Z_{\text{gerçek}}$  ; gerçek impedans olarak tanımlanmaktadır. Şekil 3.4.' e bakılarak bu iki gerilim türü arasında yazılacak eşitlik;

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{sanal}}^2 + Z_{\text{gerçek}}^2} \quad [3.11]$$



Şekil 3.4.  $Z_{\text{sanal}}$  ve  $Z_{\text{gerçek}}$  arasındaki ilişkiden impedans değerinin ( $Z$ ) bulunması

Bu çalışmada EIS ölçümleri için her bir çelik türü için 10000 ile 0,005 Hz frekans aralığında 10mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri aşağıdadır. Bu grafiklerin incelemesinde ZsimpWin 3.20 programı kullanılmıştır. Bu program ile uygulanacak en uygun devrenin RQR devresi olduğu anlaşılmıştır.

### 3.6.3. Polarizasyon Direnci yöntemi

Korozyon hızı belirlemek için “çizgisel polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi” oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde Stern Greary, aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon

potansiyelinden uygulanan  $\Delta E$  (+/- 20mV) potansiyel fark ile buna karşı devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad [3.12]$$

Buradan  $I_{cor}$  çekilirse,

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

Burada;

$R_p$ : Polarizasyon direnci,  $(dE/dI)_{i \rightarrow 0}$  polarizasyon eğrisinin  $E_{cor}$  potansiyeli yakınındaki eğimi

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

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

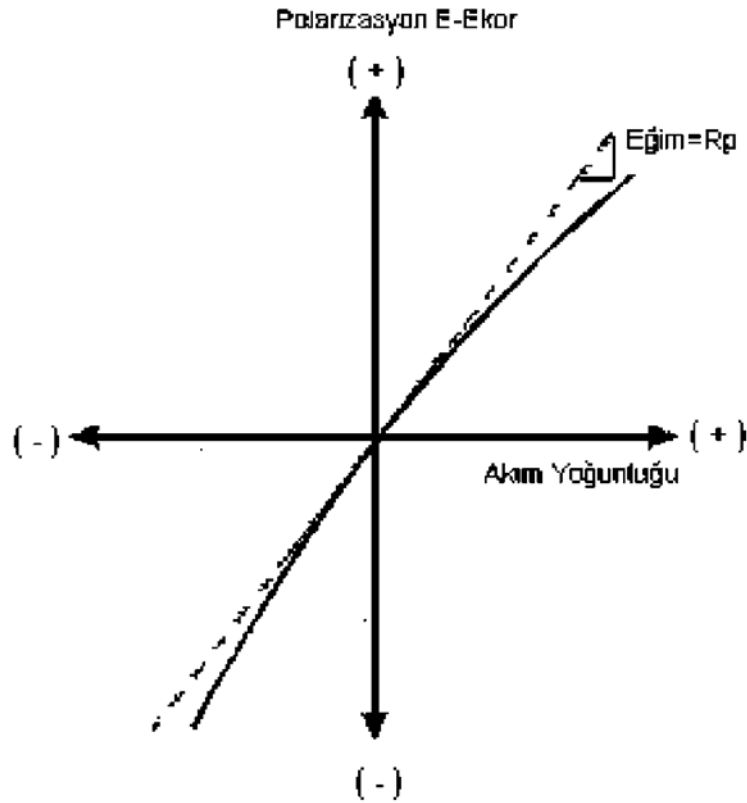
şeklinde bulunur.

Burada R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık,  $\alpha_a$  ve  $\alpha_c$  anodik ve katodik transfer katsayılarıdır. Transfer katsayıları, büyüklükleri genellikle 0,5 olan, verilen bir elektrokimyasal kinetik bağıntının deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 coulomb) göstermektedir. E ile I arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmallere (3.13.) denklemi elde edilmiştir:  $\beta_a \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)]$  yerine B yazılarak denklem;

$$I_{cor} = B \quad \text{elde edilir.}$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğriden korozyon akımı; uygun değerlerin 3.13. denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  polarizasyon eğrileri kullanılarak bulunmalıdır. Metot hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde  $\Delta E/\Delta I = R_p$  (hücre direnci veya empedansı) alınarak bağıntı 3.13.'de yerine konulursa  $I_{cor} = B/R_p$ 'den bulunur. Buradaki  $R_p$  (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür (Üneri, 1987, Mansfel, 1976).

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Şekil 3.5.'te çizilen  $\Delta E/\Delta I$  eğrileri elde edilir. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir.



Şekil 3.5. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.

Bağıntı 3.13. ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir.

$$i_{cor} = \Delta m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad [3.13.]$$

Burada  $\Delta m$  kütle azalması,  $F$  faraday sabiti,  $n$  korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiliye geçme değeri,  $M_k$  metalin atom gramının kütlesi,  $\Delta t$  zaman aralığıdır.

$$\Delta m = B \cdot \Delta I \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n$$

Lineer polarizasyon ölçümleri, açık devre potansiyelinde +/- 20 mV aralığında 0,125 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sadece St 37.2 ve akımsız Ni ile kaplanmış ST 37.2 elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. 304L 'de aktif çözünme gerçekleşmediği için sağlıklı lineer eğriler elde edilememektedir.

#### 3.6.4. Tafel Ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon çözelti ile metal arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlardan ilki metalin çözünme reaksiyonunu temsil eden anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında meydana gelen O<sub>2</sub> veya H<sup>+</sup>'nin indirgenmesini temsil eden katodik reaksiyondur. Korozyonun anodik ve katodik Tafel eşitlikleri yardımıyla "Eş. 3.15." elde edilir (Karacif , 2005).

$$i = i_{kor} \{ \exp[2.303(E - E_{kor})/\beta_a] - \exp[2.303(E - E_{kor})/\beta_c] \} \quad [3.14]$$

Burada:

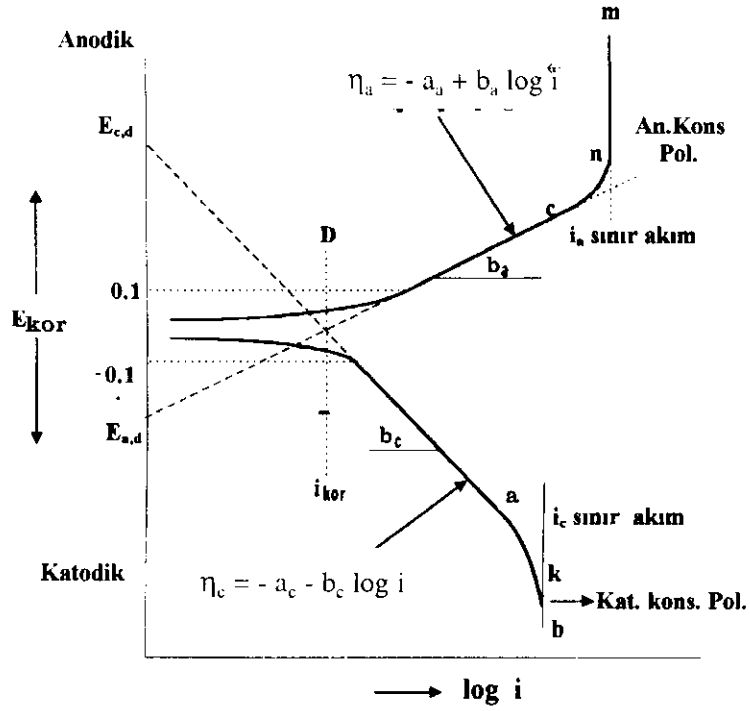
$i$  : Ölçülen hücre akımı (amper)

$i_{kor}$  : Korozyon akımı (amper)

$E_{kor}$  : Korozyon potansiyeli (volt)

$E$  : Elektroda uygulanan gerilim (volt)

$\beta_a, \beta_c$  : Anodik ve katodik Tafel eğimleri



Şekil 3.6. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 3.6. 'de görüldüğü gibi polarizasyon eğrilerinde uygulanan dış akım belirli bir değere ulaştıktan sonra lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Bir elektrot korozyona uğradığında aynı anda yürüyen anodik ve katodik reaksiyonlar karma bir potansiyel değerine ( $E_{kor}$ , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşılık gelen akım da korozyon akımıdır ( $i_{kor}$ ). Tafel ekstrapolasyon yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir. Bunların çizgisel kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı  $i_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  bulunur.

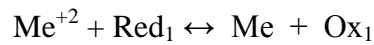
### 3.6.5. Akımsız Ni ile kaplama

Günümüzde nikel kaplama modern yüzey teknolojisinin en çok kullanılan proseslerinden biridir. Akımsız nikel kaplama katalitik etkisi olan metal yüzeyinde



nikel iyonlarının bir indirgeyici etkisi ile nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Elektrik akımı kullanmadan nikel iyonlarının otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama işlemine de akımsız nikel kaplama denir. Akımsız olarak elde edilen kaplamalar saf nikel katmanları olmayıp daha çok nikel fosfor veya nikel bor alaşımlarıdır. Nikel kaplamalar, nikel tuzlar içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi iletken veya katalitik bir malzeme üzerinde redükleyicinin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline dönüşmesinin sonucu elde edilir. Günümüzde özellikle korozyona, aşınmaya ve sürtünmeye yüksek dirençlerinin yanında sertlikleri, süneklikleri ve lehimlenebilirlikleri açısından da çok değişik uygulama alanları bulmuşlardır (Akay I., 2010). Bir çok endüstri alanında kullanılmakta olan akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları olarak şunlar sayılabilir; kağıt fabrikaları, otomotiv, petro-kimya, gıda, uçak, madencilik, elektronik, tekstil, petrol, plastik, optik, matbaa, uzay, nükleer, bilgisayar, silah v.b. Endüstriyel uygulamalarda kalınlığı her tarafa eş olan tabakalar elde edilebilir. Bu yüzden karmaşık şekilli parçalara dahi uygulanabilir (Şen, 2009).

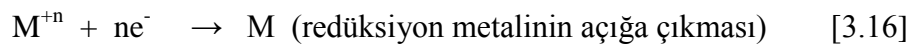
Akımsız kaplama, elektrik akımı kullanmadan birikintilerin üretilmesi genel işlemlerini içermektedir. Elektronlar, yükseltgenme çifti arasındaki değişim olan çözeltideki kimyasal reaksiyonlar aracılığı ile tedarik edilebilir. Bunlardan bir tanesi  $Me/Me^{+2}$  ve diğeri indirgeme elemanıdır.



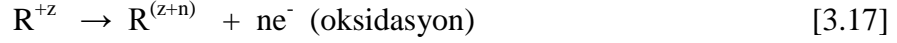
Çözeltide yükseltgenmeye hazır indirgeme elemanı bulunduğu işlem akımsız indirgemedir. Akımsız nikel kaplama üretimi katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir redükleyici etkisi ile redüklenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Nikel metalinin kendisi de katalitik etki gösterdiği için nikelin metalik hale dönüşmesinden sonra nikel yüzeyinde devam eder.

Metal iyonunun redüklenmesi;

Katalitik yüzey



Bir başka iyonun oksitlenmesi;



şeklinde toplam reaksiyon;



Yaptığımız analizlerde kullanılan St 37.2 elektrot Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. laboratuvarlarında akımsız nikel ile kaplanmıştır.

### 3.7. Deneyin Yapılışı

Bu çalışmada Ankara Şeker Fabrikası'nda 2009-2010 kampanya döneminde, arıtımından önce ham şerbette, II. Kireçleme şerbetinde, sulu şerbette ve 2A buharlaştırıcı kademelerinden alınan şerbette 304L ve 316L çelik elektrotlar için EIS ve linear polarizasyon yöntemleri ve kupon testleri uygulanarak korozyon dayanımları karşılaştırılmıştır. Testler sonucunda 316L'nin 304L'den büyük bir üstünlük göstermemesi ve yüksek maliyetli olması nedeniyle kullanımının gereksiz olduğu düşünülerek 2010-2011 kampanya döneminde testlere dahil edilmemiştir. Bu yeni kampanya döneminde 304L, St 37.2 ve Ni ile kaplanmış St 37.2 için aynı korozyon testleri denenmiş ve Ni kaplanmış St 37.2'in 304L kadar dayanıklı görünmemesi üzerine kullanılabilir en uygun çelik türünün 304L olacağı düşünülmüştür. 2011-2012 kampanya döneminde ise 304L ve St 37.2 çelik kupon ve elektrotlarının tüm bir kampanya dönemi boyunca sulu şerbette bekletilerek zamana bağlı olarak değişimleri gözlenmiştir. Bunun için belli zamanlarda şerbetten çıkarılan elektrotlarda Linear Polarizasyon, EIS ve Tafel yöntemleri ile korozyon dirençlerine bakılmış, kuponlarda ise SEM görüntüleme yöntemi ile yüzey değişimleri izlenmiştir. Ayrıca tüm birimler için de anlık korozyon testleri de uygulanmıştır. Zamana bağlı korozyon araştırması yaparken sulu şerbeti seçmemizin nedeni özellikler yüzey analizi yaparken yüzeydin en az kirlenmesini, tortu kalmamasını sağlayacak olan şerbet çeşidi olmasındandır. Tüm bu analizlere ek olarak şerbete geçen demir konsantrasyonunu görmek amacıyla Maden Tetkik Arama araştırma laboratuvarlarında bulunan ICP cihazı ile şerbete geçen

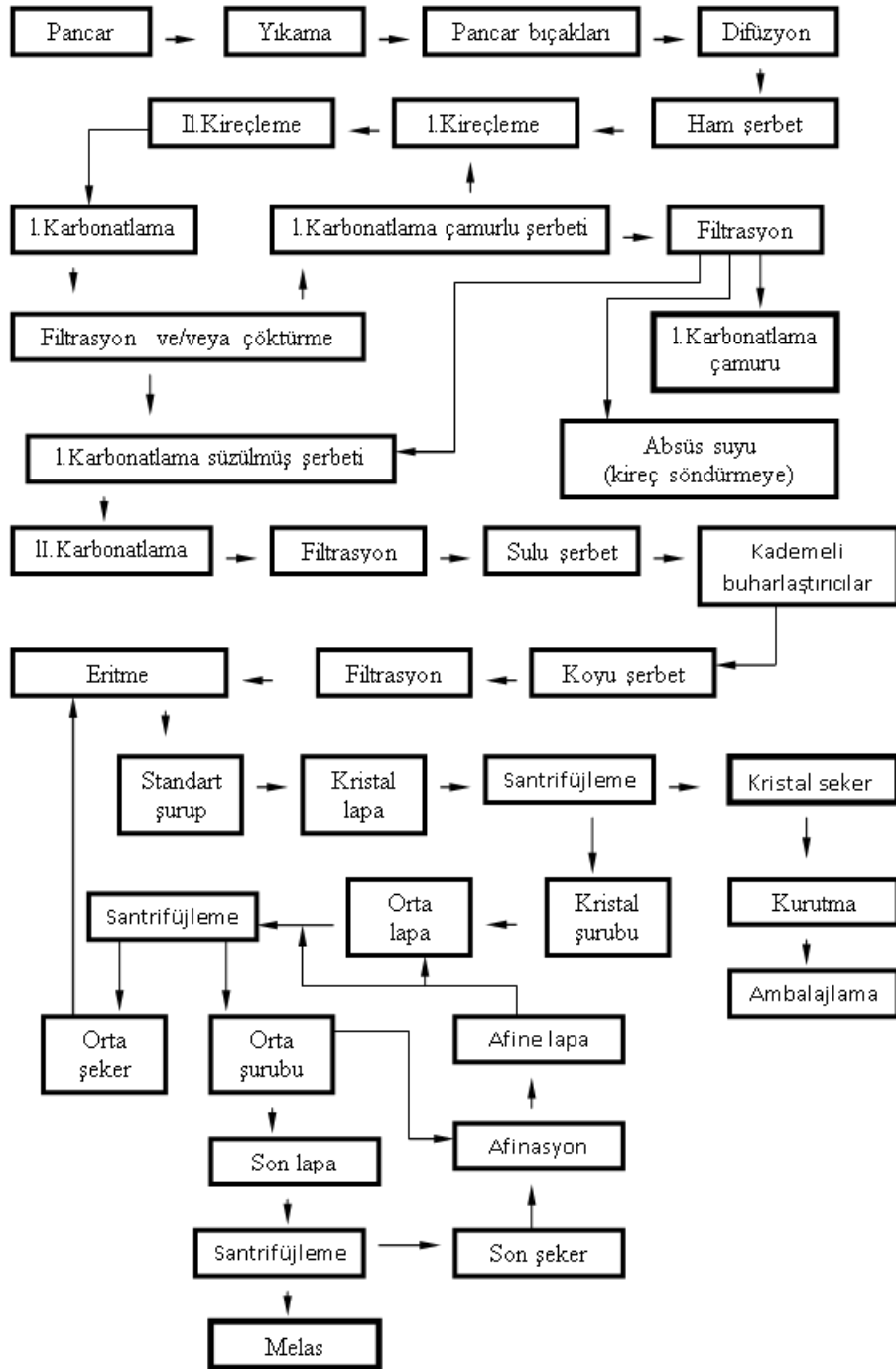
demir miktarı ölçülmüştür. Bunun için 304L ve St 37.2 çelik kuponlar 3 gün boyunca ham şerbette bekletilmiştir. Ayrıca St 37.2'nin optik mikroskopta incelenmesi de korozyona uğrama şekli hakkında fikir vermiştir.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ankara Şeker Fabrikası kurulum aşamasında kullanılan çelik malzemeler genel olarak St 37.2 olarak bilinen yumuşak çelik malzemedir. St 37.2 çeliği ucuz ve iyi mekanik özelliklere sahip, fabrikasyonu kolay olmasına rağmen şerbet ortamında zamanla korozyona uğrayarak korozyon hasarlarından dolayı oldukça yüksek maliyetlerde zararlara neden olabilmektedir. Bu nedenle 304L ve 316L gibi daha yüksek korozyon direncine sahip paslanmaz çeliklerin şeker fabrikalarında kullanımına geçilmesi gerekmektedir. Şeker fabrikalarında diifüzörlerde ve arıtım basamaklarında korozyonun en önemli nedeni düşük pH ve pancarla birlikte bu üniteye giren taş, kum ve toprağın neden olduğu erozyondan kaynaklanmaktadır. Buharlaştırıcı borularındaki korozyonun en önemli nedenleri ise şerbetin korozif özellikleri, yüksek sıcaklık, oksijence zengin havalandırılmalı hücreler ve malzeme kalitesi olduğu düşünülmektedir. Ankara Şeker Fabrikası'nda şeker üretim süreci şekil 4.1. 'de verilen akım şemasına göre yapılmaktadır.

Şekerde korozyona etki eden faktörlerden bazıları pH, Cl<sup>-</sup>, ve katı madde oranı (brix) 'dır. Bu nedenle ham şerbet, sulu şerbet, kireçlemeden sonraki ham şerbet ve buharlaştırıcı şerbetleri örnekleri değişik kampanya dönemlerinde toplanarak brix, iletkenlik ve ve pH analizleri yapılmış ve ayrıca ağırlık azalması, EIS, LPR, ve TP yöntemleri uygulanarak malzemelerin korozyon testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Kristal şeker üretimine ait basit üretim şeması.

#### 4.1. 2009-2010 Kampanya Dönemindeki Korozyon Direnç Ölçümleri

Bu dönemde öncelikle St 37.2 yerine kullanılması hedeflenen 304L ve 316L paslanmaz çeliklerinin korozyon dirençleri araştırılmış ve hangisinin korozyon direnci bakımından üstün olduğu ortaya konmaya çalışılmıştır.

##### 4.1.1. 2009-2010 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerinde yapılmış kupon testi sonuçları

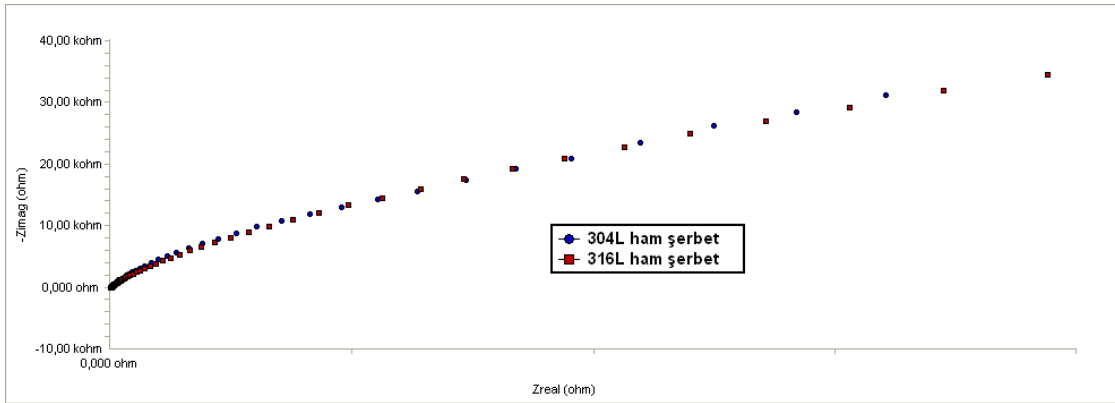
Tablo 4.1. 2009-2010 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi analiz sonuçları

Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	16,52	6,75	0,0042
Ham Şerbet	316L	16,52	6,75	0,0037
Sulu Şerbet	304L	15,82	8,75	0,0025
Sulu Şerbet	316L	15,82	8,75	0,00252
2A Buh.	304L	35,50	8,79	0,0021
2A Buh.	316L	35,50	8,79	0,00205

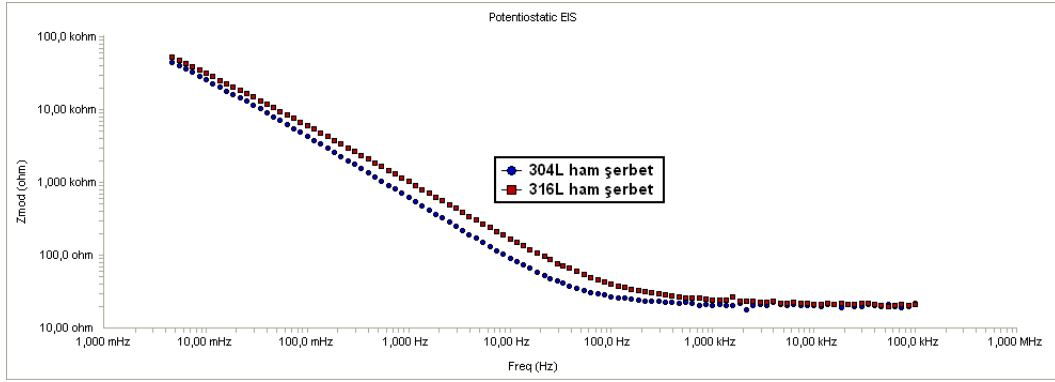
Tablo 4.1 incelendiğinde en yüksek ağırlık kaybına uğrayan çelik kuponlar ham şerbete maruz bırakılanlardır. Bunu sulu şerbet takip etmektedir. En az korozif şerbet 2A buharlaştırıcısından alınan şerbettir. Ancak fabrikasyon ortamında 2A buharlaştırıcısı 130<sup>0</sup>-140<sup>0</sup> derecelere varan sıcaklığa sahiptir. Bu sıcaklığı laboratuvar ortamında yakalamak ve ölçümleri bu şekilde gerçekleştirmek mümkün olmadığı için oda sıcaklığında analiz yapılmıştır. Dolayısıyla korozifliği ham şerbete yakın oranlarda olabilmektedir. Bu çalışmada 2A buharlaştırıcısından alınan şerbet ile laboratuvar ortamında analizler gerçekleştirilmiştir. Briks oranı yüksek olan 2A şerbeti laboratuvar ortamında en az krosyona neden olan şerbet gibi görünmektedir. 316L, 304L çeliğinden çok küçük bir farkla daha dirençli durmaktadır.

#### 4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları

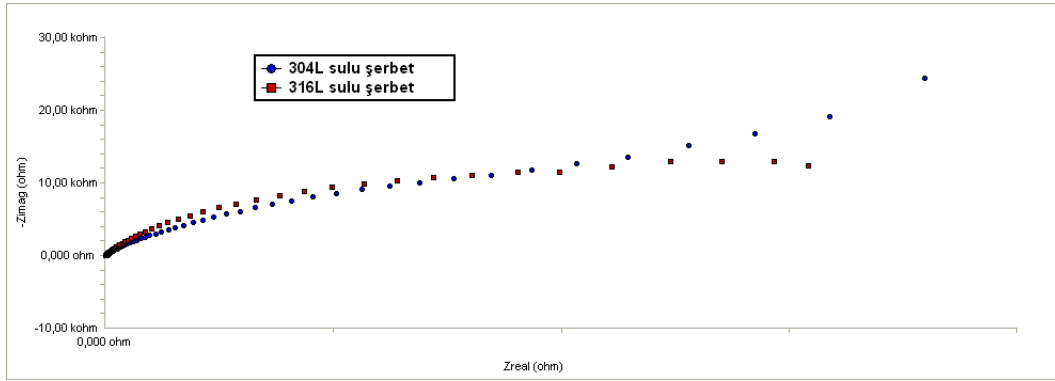
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de 304L ve 316L elektrotların ham şerbet, sulu şerbet ve 2A buharlaştırıcısından alınan şerbet örneklerinde kaydedilen Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir.



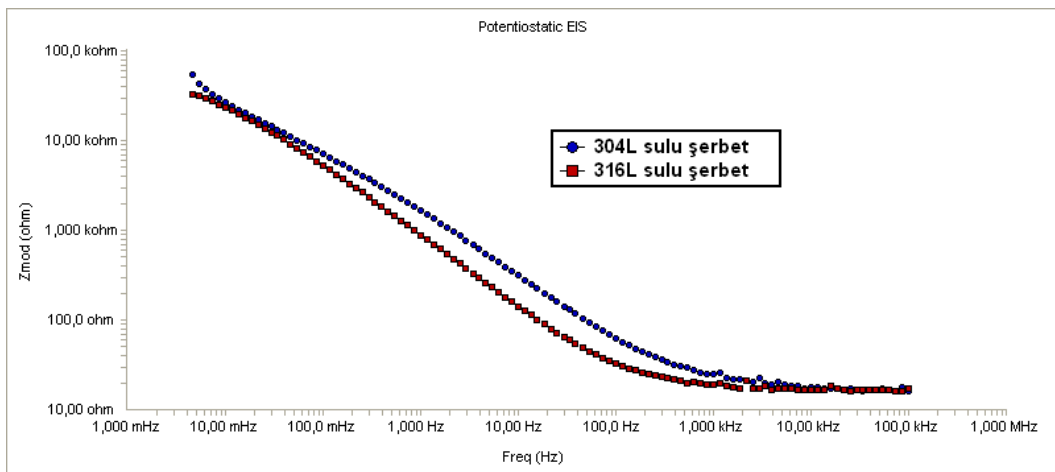
Şekil 4.1.a 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri



Şekil 4.1.b 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri

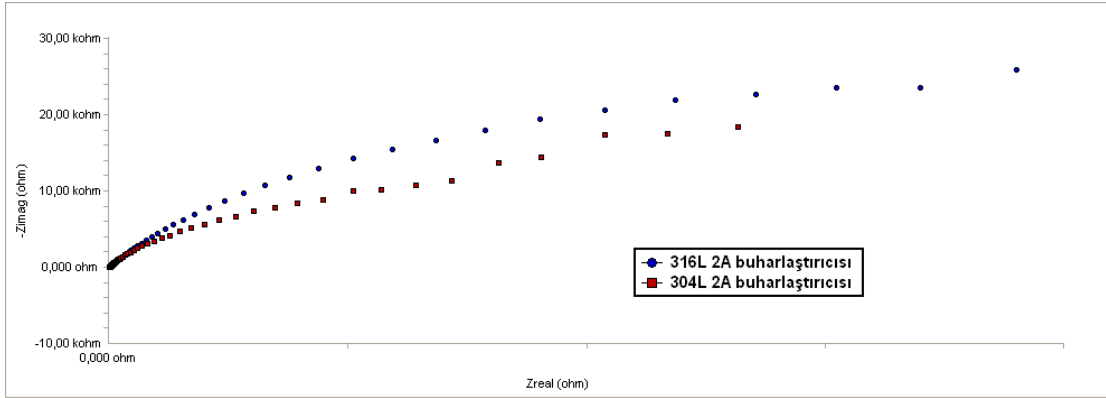


Şekil 4.2.a 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Nyquist eğrileri

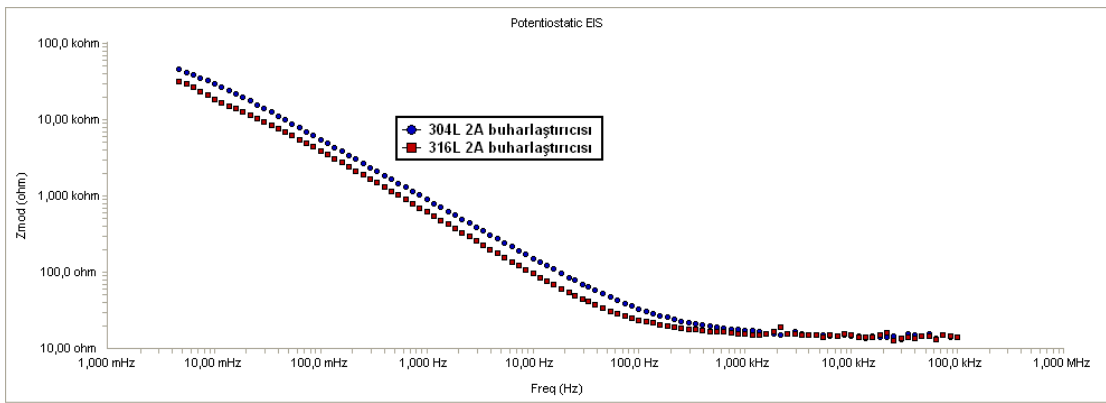


Şekil 4.2.b 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Bode eğrileri



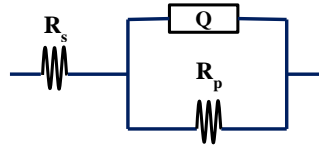


Şekil 4.3.a. 304L ve 316L elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette alınan Nyquist eğrileri



Şekil 4.3.b 304L ve 316L elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbette alınan Bode eğrileri

Nyquist eğrileri ZSimpwin 3.21 yazılımı ile analiz edilmiş ve eşdeğer devrenin deneysel verilere uygunluğunun belirlenmesinde deneysel ve teorik değerler arasındaki farkın kareleri toplamına eşit olan  $X^2$  değeri dikkate alınmıştır. Şerbet örneklerindeki korozyon analizi için şekil 4.4’de verilen eşdeğer devre kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.



R(Q(R))

Şekil 4.4 304L ve 316L paslanmaz çelikleri için kullanılan eşdeğer devre

Tablo 4.2. 2009-2010 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları.

	<b>Metal</b>	<b>Briks</b>	<b>pH</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(kohm)</b>	<b>Q<sub>1</sub></b> <b>(Ss<sup>-n</sup>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b> <b>(kohm)</b>
<b>Ham Şerbet</b>	<b>304L</b>	<b>16,52</b>	<b>6,75</b>	<b>0,0207</b>	<b>0,000339</b>	<b>0,8499</b>	<b>259,5</b>
<b>Ham Şerbet</b>	<b>316L</b>	<b>16,52</b>	<b>6,75</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,000232</b>	<b>0,787</b>	<b>261,5</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>304L</b>	<b>15,82</b>	<b>8,75</b>	<b>0,01678</b>	<b>0,00017</b>	<b>0,714</b>	<b>294,8</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>316L</b>	<b>15,82</b>	<b>8,75</b>	<b>0,01724</b>	<b>0,00025</b>	<b>0,8032</b>	<b>295,18</b>
<b>2A Buh.</b>	<b>304L</b>	<b>35,50</b>	<b>8,79</b>	<b>0,01486</b>	<b>0,000252</b>	<b>0,79</b>	<b>365</b>
<b>2A Buh.</b>	<b>316L</b>	<b>35,50</b>	<b>8,79</b>	<b>0,01493</b>	<b>0,0003626</b>	<b>0,8154</b>	<b>376,5</b>

Bode eğrilerinin kalitatif sonuçları ile R(Q(R)) devre analizi ile elde edilen ve tablo 4.2 ' de verilen kantitatif sonuçlarda 316L'nin 304L'ye göre korozyon direnci çok az daha fazladır. 304L'den farklı olarak %2-3 oranında molibden içermektedir. Molibden paslanmaz çelikler için pasifleşmeyi kolaylaştırıcı bir katkı elementidir. Ayrıca molibden yüksek sıcaklıktaki ortamlarda çeliğe belli bir korozyon dayanımı da kazandırmaktadır. 316L bu bakımdan 304L'ye göre daha yüksek bir korozyon direncine sahip olmalıdır

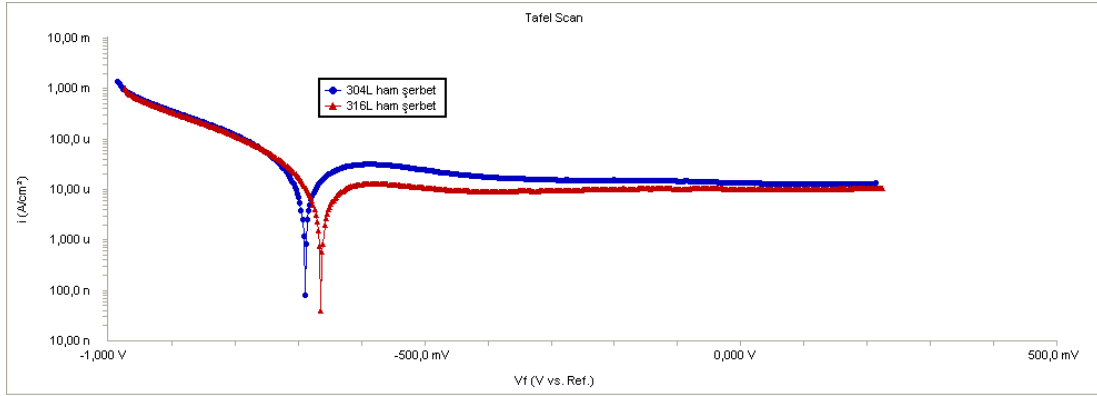
304L ve 316L' nin şerbet çözeltileri içindeki korozyon dirençlerini incelerken Linear Polarizasyon yöntemi kullanılmamıştır. Bunun nedeni bu yöntemin uygulanabilmesi için  $\Delta E/\Delta I$  eğrilerinin kullanılan ölçüm aralığında çizgisel olması gerekliliğidir (Jones A.A, 1996). Ancak alınan eğrilerde aktif çözünme olmadığı için bu çizgisellik gözlenememiştir.

#### **4.1.3. Linear Polarizasyon Yöntemi sonuçları**

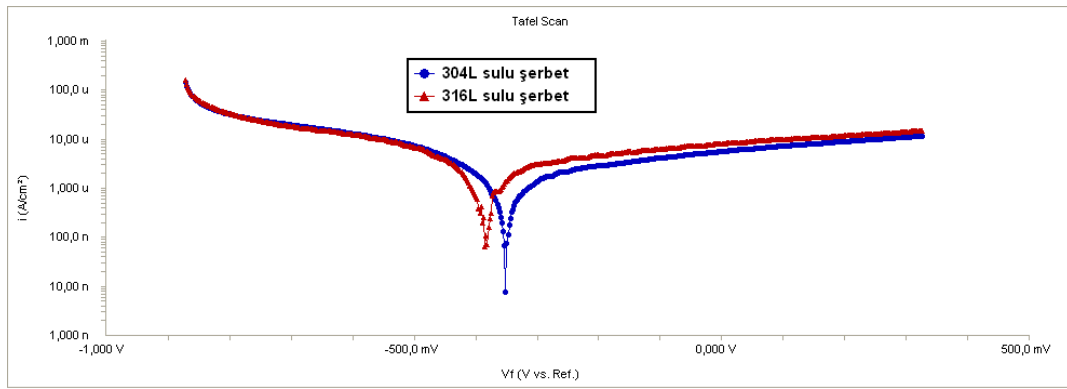
2009-2010 kampanya döneminde yapılan korozyon direnci analizlerinde Linear Polarizasyon yöntemi uygulanmamıştır. Akım-potansiyel eğrilerinin +/- 20 mV aralığında çizgisel olması gerekir. Bunun için de temel şart kullanılan malzemede, korozif ortama maruz bırakıldığı sırada aktif çözünme olmasıdır. 304L ve 316L paslanmaz çelikleri şeker çözeltisinde aktif çözünmeye uğramamaktadır.

#### **4.1.4. Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları**

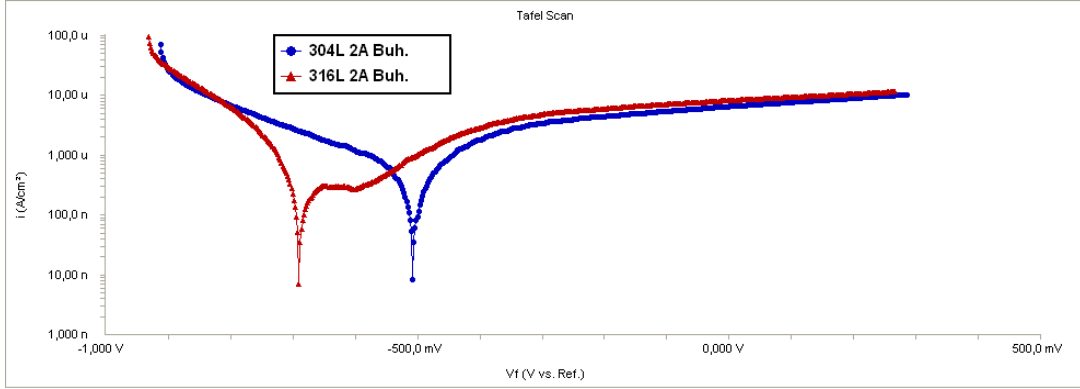
Bu yöntem açık devre potansiyelinden itibaren +/- 0,6V potansiyel aralığında, 1mV/s tarama hızıyla alınmıştır. Şekil 4.5, 4.6 ve 4,7' de ham şerbet, sulu şerbet ve 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.5. 304L ve 316L elektrotların ham şerbette alınan Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri



Şekil 4.6. 304L ve 316L elektrotların sulu şerbette alınan Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri



Şekil 4.7. 304L ve 316L elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

Tafel extrapolasyon yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde maksimum duyarlılık elde etmek için E-log i eğrilerinde on katı kadar akım yoğunluğunda çizgisellik görülmelidir (Jones, 1996). Şekillerden görüleceği gibi bu genişlikte çizgisel Tafel bölgesi gözlenmediğinden Tafel Extrapolasyon yöntemi uygulanmamış akım yoğunlukları kalitatif olarak karşılaştırılmıştır. Tüm eğrilerde 316L elektrotla elde edilen sonuçlarda az da olsa daha düşük akım yoğunlukları elde edildiği görülebilir. Dolayısıyla 316L çeliği 304L çeliğine göre az da olsa korozyona karşı daha dirençli davranmaktadır.

Verilen şekillerin tümü incelendiğinde şerbetlerde 316L'nin 304L'ye üstünlüğünden bahsetmek çok da mümkün değildir. Molibden katkısı yüksek sıcaklık ve klorlu ortamlar söz konusu olduğunda avantajlıdır. Yapılan analizlerin laboratuvar ortamında yapıldığı düşünülecek olursa bu sıcaklıkta 316L'nin 304L'ye göre daha yüksek bir korozyon direnci göstermemesi bu şekilde açıklanabilir. Şerbetlerdeki klor konsantrasyonu araştırılarak 316L'nin gerekli olduğu bölgeler belirlenebilir. Ancak buraya kadar yapılan araştırmalarda buharlaştırıcılar dışında 316L'ye ihtiyaç duyan bir ünite gösterilemez. Buharlaştırıcılarda 316L kullanımının nedeni de 130-140<sup>0</sup>C 'lere varan sıcaklıktır. Ancak unutulmamalıdır ki 316L, 304L'ye göre çok daha maliyetli bir paslanmaz çeliktir.

#### 4.1.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Tablo 4.3. Çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi ve EIS ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması

Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)	EIS Değerleri ile Hesaplanan Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	16,52	6,75	0,0042	0,049
Ham Şerbet	316L	16,52	6,75	0,0037	0,043
Sulu Şerbet	304L	15,82	8,75	0,0025	0,031
Sulu Şerbet	316L	15,82	8,75	0,00252	0,03
2A Buh.	304L	35,50	8,79	0,0021	0,024
2A Buh.	316L	35,50	8,79	0,00205	0,0233

Her iki yöntemle elde edilen sonuçlar paralel ancak aynı değildir. Bunun nedeni korozyon ölçüm hızlarının dayandığı teorik temellerin farklı olması olabilir. Kupon testi ile hesaplanan mpy ile EIS değerleri sonucu hesaplanan mpy değerleri arasında yaklaşık ‘‘12’’ katlık bir fark vardır. Bunu bir X faktörü olarak değerlendirerek yorum yapılabilir. Kupon testleri deneysel bölümde de belirtildiği gibi ASTM 3263’ e göre yapılmıştır. Şerbet çözeltisinde 6 saat bekleme sonunda korozyon ürünleri basit yıkama ile uzaklaştırılıp tartım alınarak ağırlık azalması saptanmıştır. Ancak (Wesley, 2012) ağırlık azalması testlerini ASTM G 31 (ASTM G 31,2004)’ e göre yapmışlardır. Burada şerbet çözeltisi otoklav’da 30 dakika süreyle sterilize edildikten sonra 1250 saat boyunca kuponlar bu şerbette bekletilmiş, korozyon ürünleri için de ultrasonik temizlik

yapıldıktan sonra kurutulup ağırlık azalması ölçülmüştür. Ankara şeker Fabrikası'nın kullandığı ASTM 3263 çok eski bir standarttır. Kanımızca basit yıkama ile korozyon ürünleri yeterince uzaklaşmamakta korozif ortamda uzun süre (1250 saat) bekleme ise ağırlık kaybının fazla olup hatanın daha aza indirgenmesini sağlamaktadır.

Tablo 4.3.' de özellikle 2A buharlaştırıcısından alınan şerbet örneklerinde 304L ve 316L çok yüksek bir korozyon direnci göstermektedir. (Ramkumar, 1993) yaptığı çalışmada şeker çözeltisinde briks miktarı arttıkça korozyon dayanımının arttığını söylemektedir. 2A buharlaştırıcısı şerbetleri 2009-2010 kampanya döneminde 35,5 değerinde çok yüksek bir briks değerine sahip bulunmaktadır. Bu nedenle korozif etkisi düşüktür. Ancak gerçek proseste yüksek sıcaklıktan dolayı bu direnç çelikler açısından düşmektedir. 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetin oda sıcaklığında analiz edildiği hatırlatılmalıdır. Gerçek proseste 316L yüksek sıcaklık ortamında 304L'ye üstünlük gösterecektir. Ancak sıcaklığın asıl etkisi klorürlü ortamda daha çok kendini göstermektedir. Ankara Şeker Fabrikası'nda kullanılan proses suyunda klorür iyonu yoğunluğuna rastlanmamaktadır.

Ayrıca Tablo 4. 3.' de çeliklerin en düşük korozyon dayanımı gösterdiği şerbet ham şerbet olarak görünmektedir. Bunun sebebi ham şerbetin prostesteki şerbetler içinde en düşük pH'a sahip şerbet oluşundandır. (Tengur L., 1983 ve Gupta S.K. et al.,2002) yaptıkları çalışmalarda ham şerbetin kireçlenmiş ham şerbetten daha korozif olduğunu söylemiştir. (Durmoo S. et al., 2008) ' de yaptıkları çalışmalarda asitliğin korozyon üzerindeki etkisini araştırırken pH düştükçe korozyonun arttığını söylemişlerdir.

Verilen tablolarda EIS ölçümleri sonucu alınan sayısal değerlerle kupon testleri arasında bir paralellik gözlenmektedir.

#### **4.2. 2010-2011 Kampanya Dönemindeki Korozyon Direnci Ölçümleri**

Korozyon direnci bakımından şerbet ortamında 316L çeliği 304L'ye göre az da olsa olmasına karşı maliyet yönünden 316L'nin 304L' ye göre çok pahalı olması dikkate alınarak 2010-2011 kampanya döneminde 316L göz ardı edilerek bu kez 304L,

St 37.2 ve akımsız nikel kaplanmış St 37.2 üzerinde korozyon direnci testleri uygulanmıştır. 2010-2011 kampanya döneminde 304L, St 37.2 ve akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2' nin korozyon direnci ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.1. 304L ve St 37.2 çelikleri için alınan kupon testi sonuçları

Kaplamanın zarar görebileceği düşünülerek akımsız Ni kaplanmış St 37.2 için kupon testi uygulanmamıştır.

Tablo 4.4. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinin kupon testi analiz sonuçları

Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	14,70	6,84	0,0056
Ham Şerbet	St 37.2	14,70	6,84	0,21
Kireçlenmiş Ham Şerbet	304L	14,9	9,03	0,004
Kireçlemiş Ham Şerbet	St37.2	14,9	9,03	0,09
Sulu Şerbet	304L	14,03	8,82	0,0042
Sulu Şerbet	St37.2	14,03	8,82	0,0081
2ABuh	304L	30,22	8,87	0,0029
2A Buh.	St 37.2	30,22	8,87	0,037

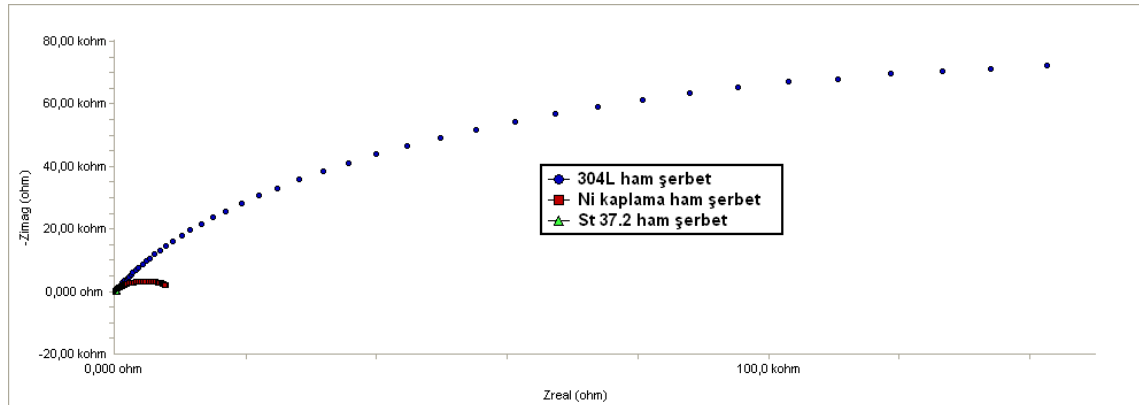
Tablo 4.4 incelendiğinde St 37.2'nin özellikle ham şerbette 304L' ye oranla çok daha yüksek oranda korozyona uğradığı gözlenmektedir. Yani korozyon direnci 304L' ye göre çok düşüktür. 2009-2010 kampanya dönemiyle karşılaştırıldığında 2009-2010 kampanya döneminde 304L'nin genel olarak daha dirençli olduğu görünmektedir.



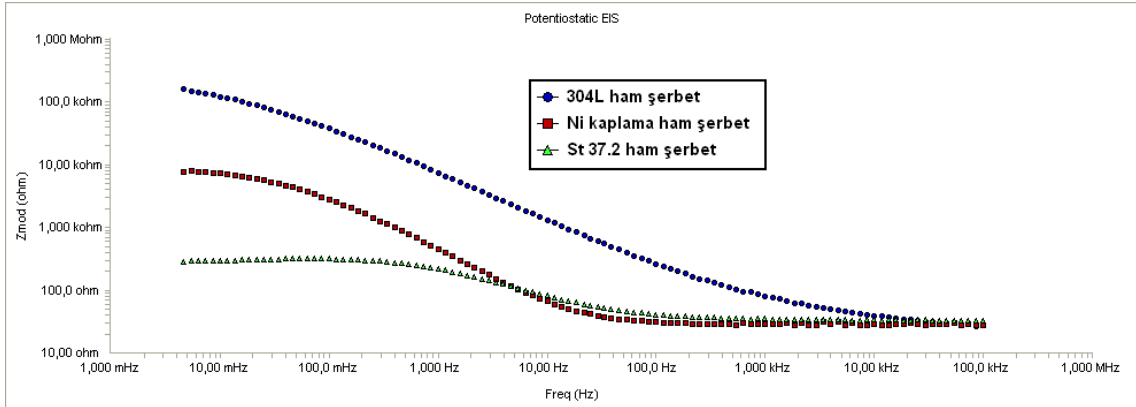
Bunun nedeni 2009-2010 kampanya döneminde birimlere ait şerbet örneklerinin 2010-2011 kampanya dönemine göre briks oranlarının daha yüksek oluşundandır.

#### 4.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları

2010-2011 kampanya döneminde de 2009-2010 kampanya dönemine ait koşullarda EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğriler daha önce de belirtildiği gibi R(Q(R)) devresi kullanılarak kantitatif değerlere dönüştürülmüştür. Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11,4.12, 4.13, 4.14’da ham şerbet, kireçlenmiş ham şerbet, sulu şerbet ve 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerde 304L, St 37.2 ve Ni ile kaplanmış St 37.2 elektrotların korozyon dirençlerine ait EIS eğrileri verilmiştir. Ayrıca 2A buharlaştırıcısı için vakumlu ortamda ölçümler de yapılmıştır ( Azot geçirilerek O<sub>2</sub> uzaklaştırılmıştır).

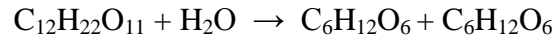


Şekil 4.8.a 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri

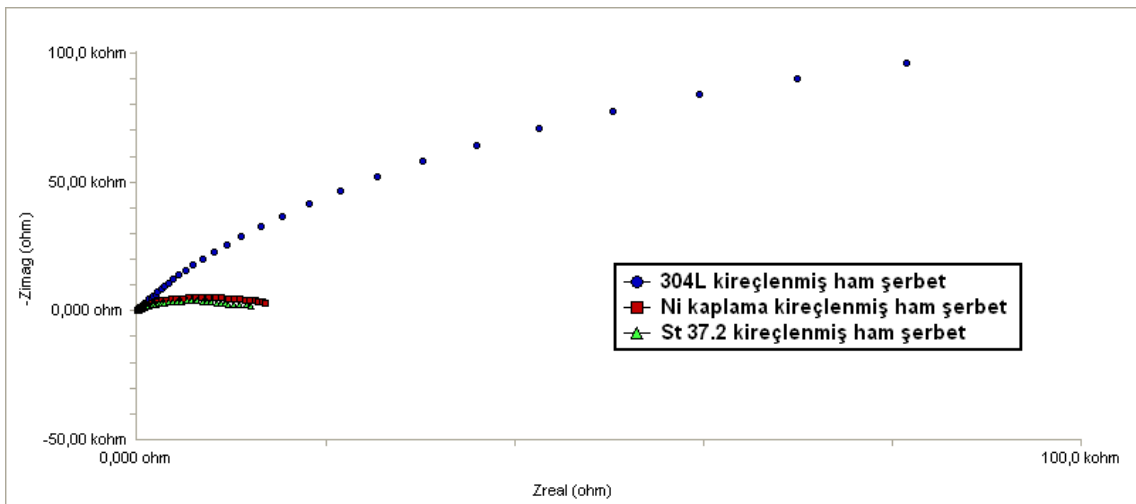


Şekil 4.8.b 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri.

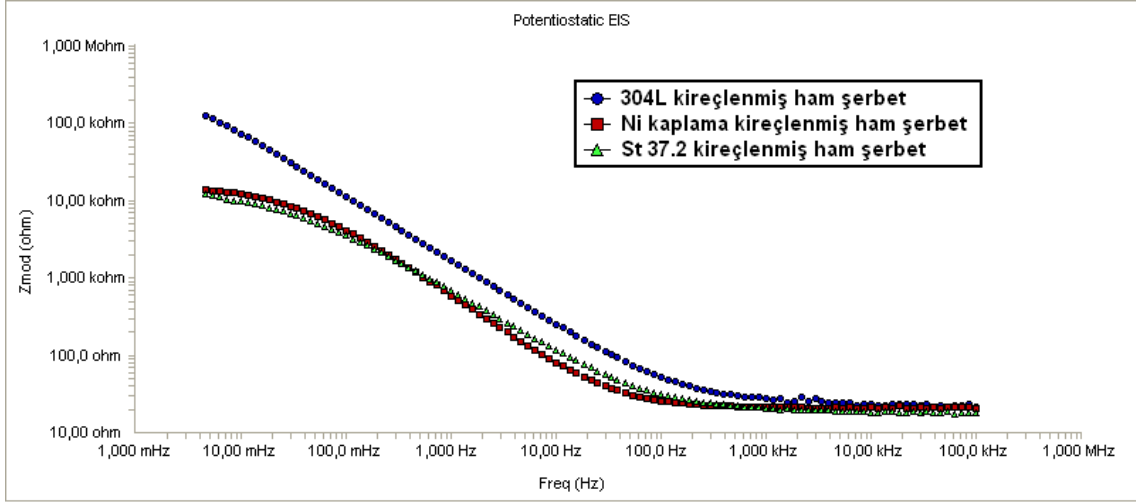
Ham şerbet, pancarların kıyımına uğradıktan sonra difüzörlerde suyla muamelesi sonucu oluşan asitliği 5,5-6,5 arası değişebilen prosesin ilk şerbetidir. Asidik pH'da sakkaroz , D-glükoz ve D-früktoz adı verilen küçük moleküllere hidroliz olur.



2010-2011 kampanya döneminde bu değer 6,8'dir. Şekil 4.10 incelendiğinde St 37.2 akımsız Ni ile kaplandığında korozyon dayanımında bir artış olduğu ancak 304L'ün sahip olduğu dirence ulaşamadığı gözlenmektedir.

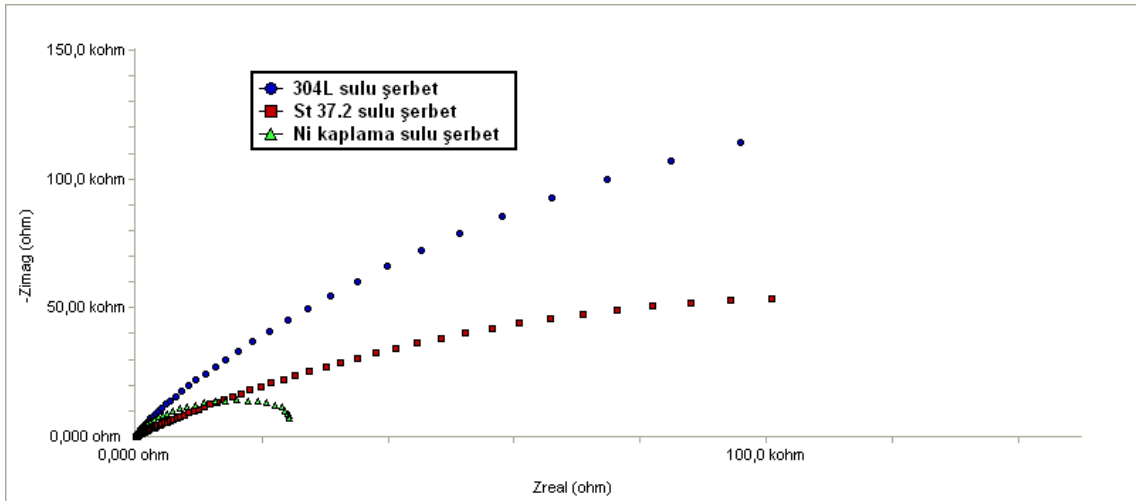


Şekil 4.9.a 304L, Akımsız Ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Nyquist eğrileri

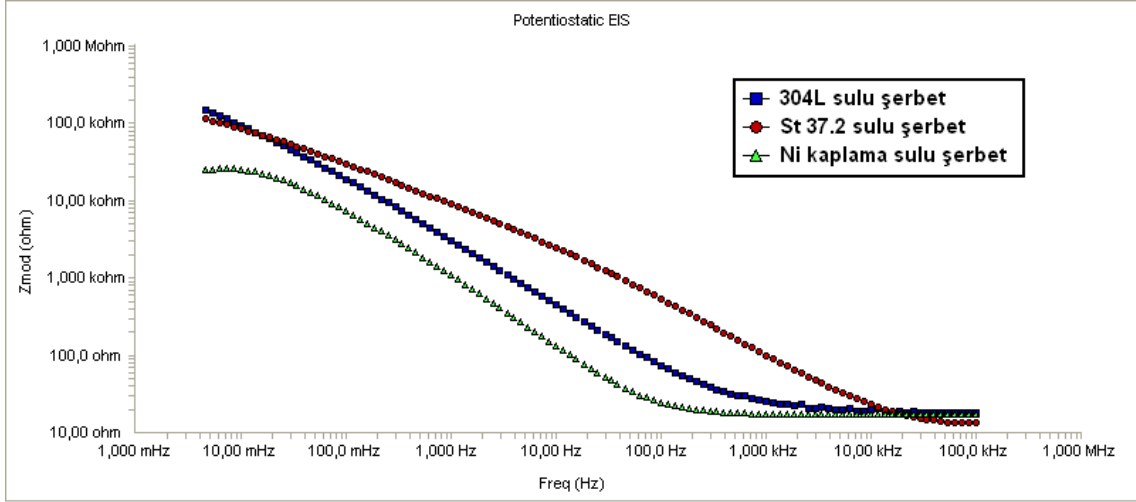


Şekil 4.9.b. 304L, akımsız ni kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Bode eğrileri

Kireçlemeden sonra elde edilen ham şerbet henüz CO<sub>2</sub> geçirilmemiş sadece pH'nın bir miktar artırılması ve organik azotlu bileşiklerin uzaklaştırılması için kireçleme işlemi yapılmış ham şerbettir. Şekil 4.9.a ve 4.9.b incelendiğinde 304L St 37.2 ,ve akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'ye göre korozyona karşı daha dayanıklıdır. Akımsız nikel kaplama St 37.2'ye bir ölçüde korozyon dayanımı kazandırmış gibi görünse de bu değerler 304L'nin oldukça altında kalmıştır.

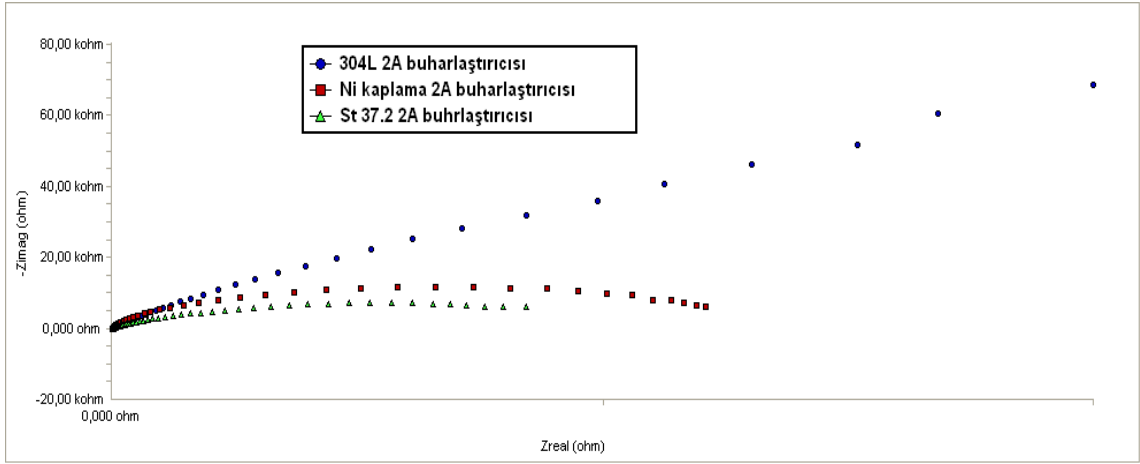


Şekil 4.10.a 304L, Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Nyquist eğrileri

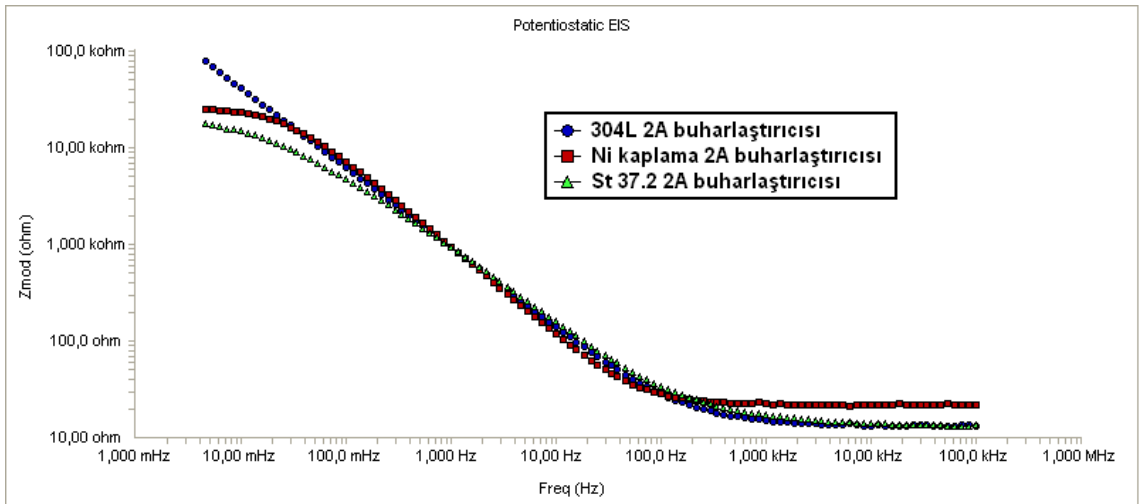


Şekil 4.10.b 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Bode eğrileri

Sulu şerbet şeker üretim prosesinde kireçleme ve karbonatlamadan sonra elde edilen, henüz buharlaştırıcılara girmemiş şerbettir. Sulu şerbet pH'ı yüksek bir şerbet olmasına rağmen içerdiği  $\text{CaCO}_3$  tuzları ekstra bir korozif etki yaratmaktadır. İncelenen üç çelik türü içinde en yüksek korozyon dayanımı 304L çeliğine aittir. Kupon testleri incelendiğinde ve karşılaştırıldığında da 304L en az ağırlık kaybına sahip olan çelik kupondur. Kupon testleri ve EIS ölçümleri birbirleri ile paralellik göstermektedir. Kuponların en fazla ağırlık kaybına uğradığı şerbet türü de ham şerbet olmuştur. Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2 elektrodu analizler yapılırken en son sulu şerbet ile çalışılmıştır. İlk analizlerde akımsız nikel kaplanmış St 37.2, St37.2 çeliğine belirli bir korozyon dayanımı sağlasa da sulu şerbete gelindiğinde kaplama inceliyor yok olmaya başladığından artık korozyon dayanımından söz edilemez duruma gelmiştir. Bu da göstermektedir ki nikel kaplama zamanla incelebilmekte ve St 37.2'nin korozyon dayanımına etkisi yok olabilmektedir.



Şekil 4.11.a 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Nyquist eğrileri

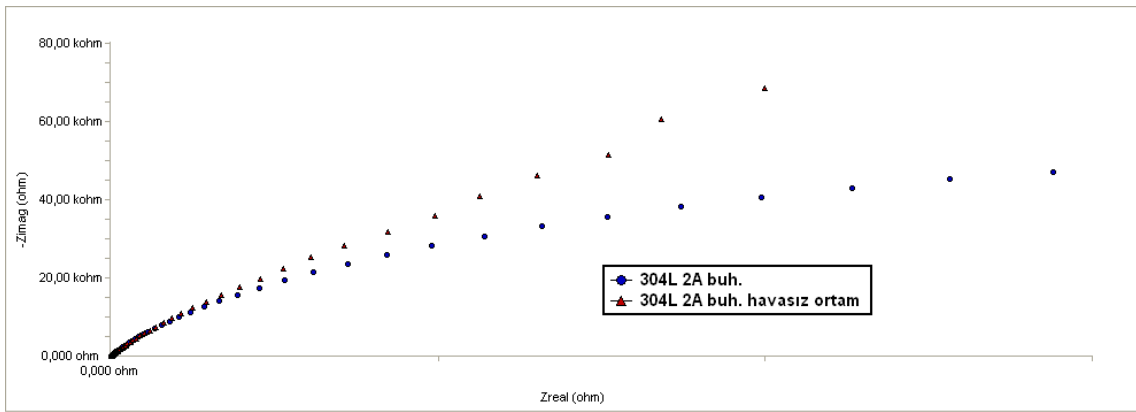


Şekil 4.11.b 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Bode eğrileri

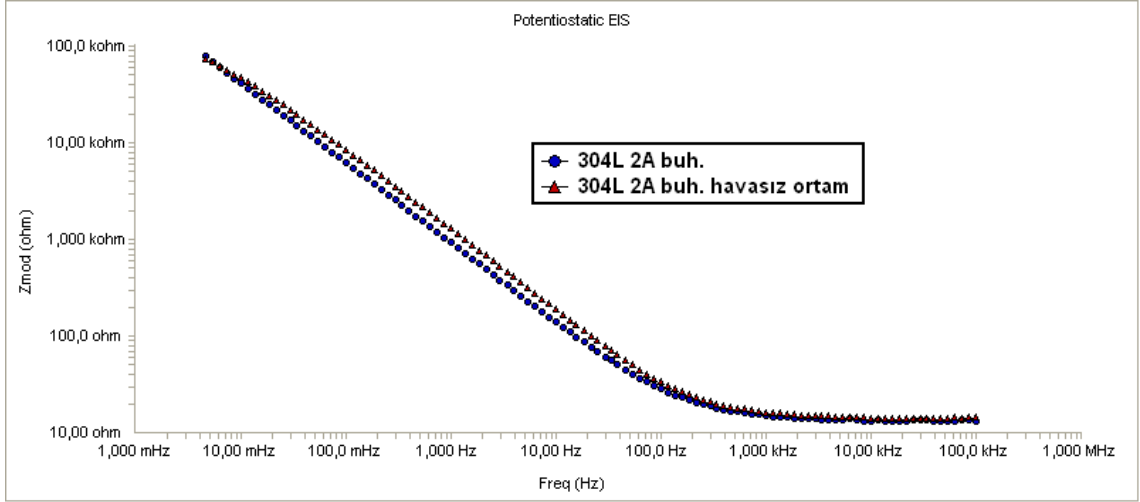
Buharlaştırıcılar şeker üretim prosesinde yüksek sıcaklık ve basıncın olduğu bölmelerdir. Burada şerbetlerin koyulaştırılması ve içeriğindeki şekerin gittikçe kristallendirilmesi sağlanır. Ankara Şeker Fabrikası'nda 5 adet bulunan buharlaştırıcıların gerçek ortamını sağlayarak korozyon deneyleri yapmak mümkün değildir. Bundan dolayı elektrokimyasal korozyon ölçümleri laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilmiştir. Gerçekte buharlaştırıcılarda sıcaklık 140°-150°'yi bulabilmektedir. Şekil 4.11.a ve 4.11.b verilen eğriler 304L nin diğer iki çelik türüne

göre korozyon dayanımının daha iyi olduğunu göstermektedir. Prosesin kendisinde sıcaklık çok yüksek değerlere çıktığı için buharlaştırıcılarda St 37.2 veya akımsız ni kaplı St 37.2 korozyona daha da dayanıksız kalacaktır. Oysaki 304L içeriğindeki nikel katkısı (%8-12) sayesinde yaklaşık 300°'ye kadar bir dayanıklılık gösterecektir. Ayrıca içerdiği Cr'un oluşturacağı CrO/Cr(OH)<sub>2</sub> koruma tabakası da buna katkı sağlayacaktır.

Buharlaştırıcılar yüksek vakumlu ortamlardır. Bunu sağlamak ve havasız ortamda da çelik numunelerinin korozyon dayanımını göstermek için N<sub>2</sub> gazı geçirilerek oksijeninden arındırılan şerbetler üzerinde de ayrıca karşılaştırılmalı olarak EIS korozyon ölçümleri yapılmıştır. Aşağıda buna ait şekiller verilmiştir.

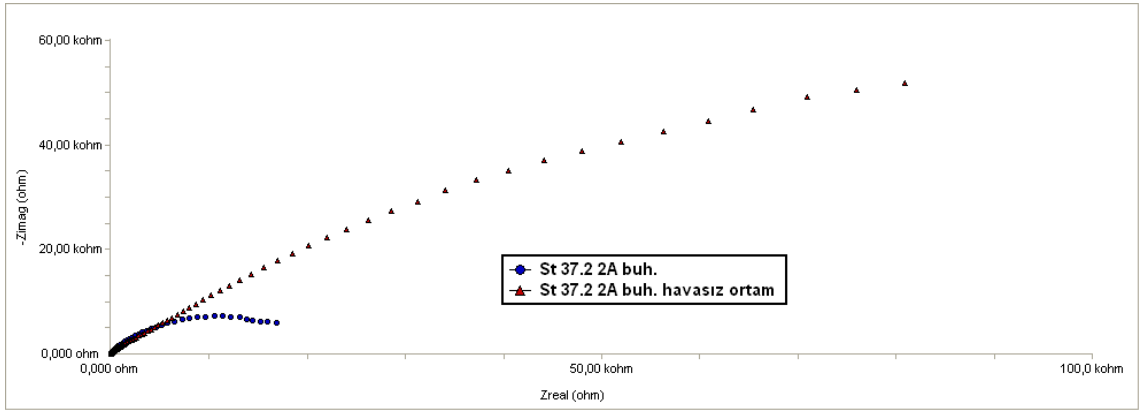


Şekil 4.12.a 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri

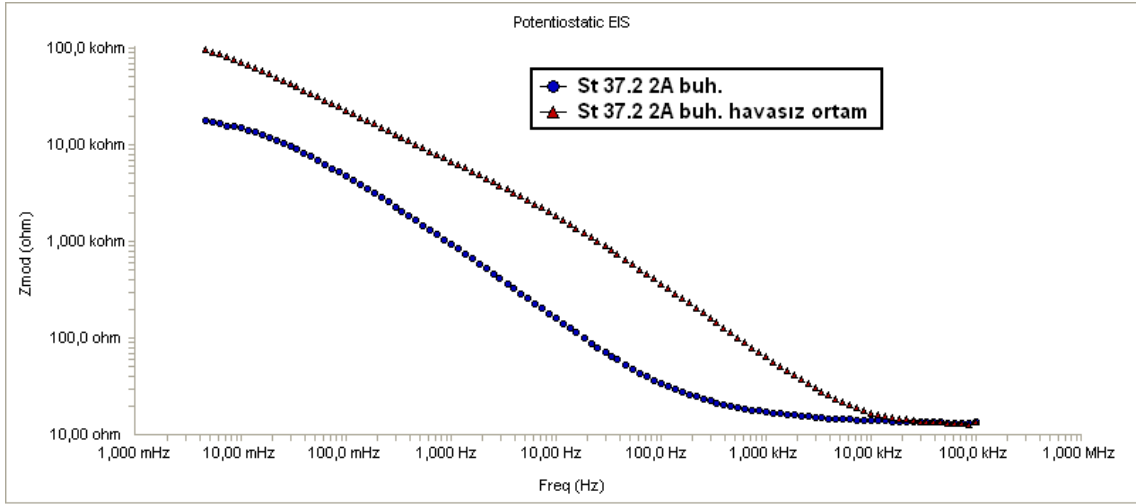


Şekil 4.12.b 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Bode eğrileri

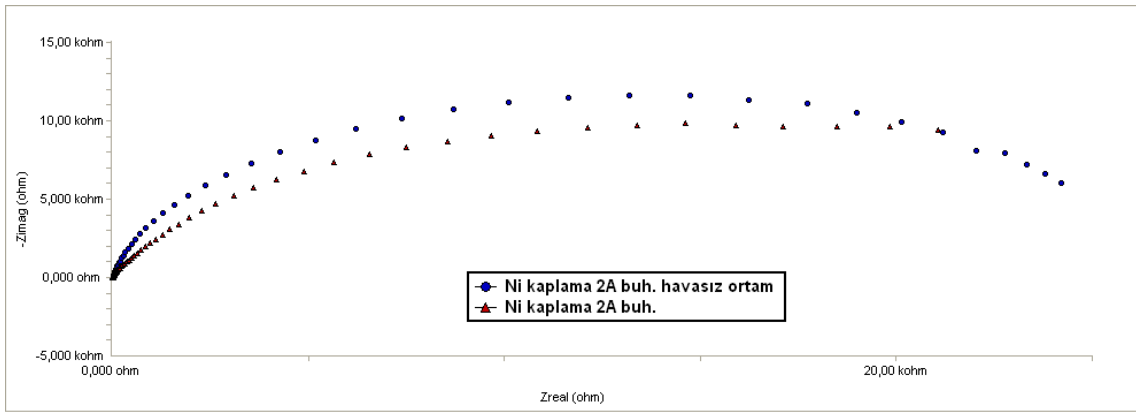
Oksijenli (havalı) ortamda çeliklerin daha fazla korozyona uğraması beklenir. Şekil 4.12.a ve şekil 4.12.b incelendiğinde 304L oksijenli ortamda oksijensiz ortama göre daha fazla korozyona uğramıştır.



Şekil 4.13.a St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri

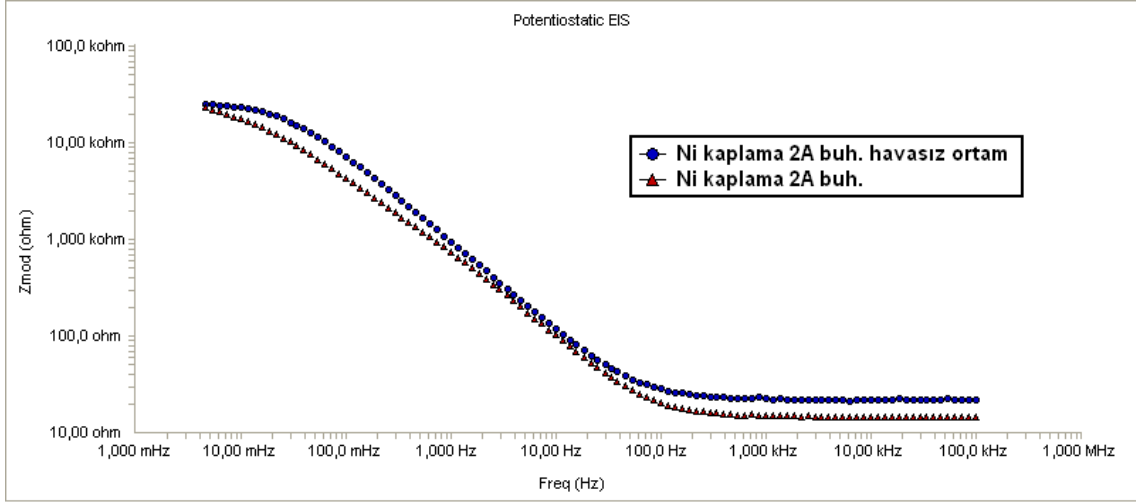


Şekil 4.13.b St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Bode eğrileri



Şekil 4.14.a Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. Şerbetlerinde alınan Nyquist eğrileri





Şekil 4.14.b Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Bode eğrileri

Üç çelik türü de havasız ortamda havalı ortama göre daha büyük korozyon dayanımına sahiptir.  $O_2$  varlığında korozyon hızının artmasının nedeni  $O_2$ 'nin verdiği indirgenme reaksiyonudur (Üneri, 2011). Ancak üç çelik türü içinde gerek havalı gerekse havasız ortamda en yüksek korozyon direncine sahip çelik 304L olmuştur.

Tablo 4.5. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları

	<b>Metal</b>	<b>Briks</b>	<b>pH</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(kohm)</b>	<b>Q<sub>1</sub></b> <b>(Ss<sup>-1</sup>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b> <b>(kohm)</b>
Ham Şerbet	<b>304L</b>	14,70	6,84	0,0326	0,000036	00,715	218
Ham Şerbet	<b>Ni kap.</b>	14,70	6,84	0,028	0,00046	0,8732	8,13
Ham Şerbet	<b>St 37.2</b>	14,70	6,84	0,034	0,00074	0,7348	4,88
Kireçlemeden sonra	<b>304L</b>	14,9	9	0,02403	0,000128	0,8249	254
Kireçlemeden sonra	<b>Ni kap.</b>	14,9	9	0,0213	0,000033	0,8845	13,42
Kireçlemeden sonra	<b>St37.2</b>	14,9	9	0,01899	0,0003416	0,7847	11,7
Sulu Şerbet	<b>304L</b>	14,03	8,82	0,00189	0,0000779	0,8078	256
Sulu Şerbet	<b>Ni kap.</b>	14,03	8,82	0,01711	0,000188	0,8978	25
Sulu Şerbet	<b>St 37.2</b>	14,03	8,82	0,08668	0,000031	0,6562	125
2A Buh.	<b>304L</b>	30,22	8,87	0,0136	0,0002337	0,8271	273
2A Buh. (Havasız)	<b>304L</b>	30,22	8,87	0,0136	0,0001347	0,8435	296
2A Buh.	<b>Ni kap.</b>	30,22	8,87	0,022	0,0002	0,9118	26,6
2A Buh. (Havasız)	<b>Ni kap.</b>	30,22	8,87	0,014	0,0003	0,8471	27,5
2A Buh.	<b>St37.2</b>	30,22	8,87	0,01398	0,00027	0,7632	20,5
2A Buh. (Havasız)	<b>St37.2</b>	30,22	8,87	0,01455	0,000098	0,6151	108

Ankara Şeker Fabrikası Buharlaştırıcıları vakumlu ortamdan oluşmaktadır. Bu amaçla deneyin yapılışı sırasında 2A Buharlaştırıcısı şerbetleri üzerinden N<sub>2</sub> gazı

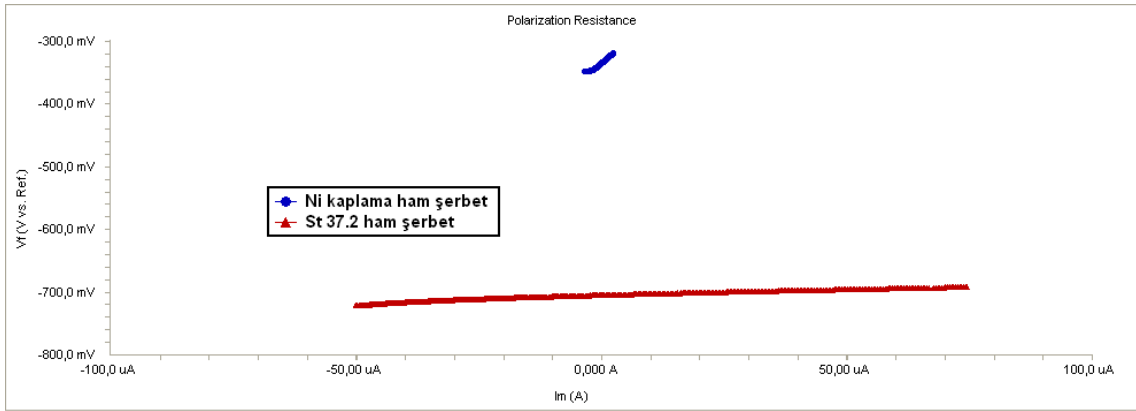
geçirilerek O<sub>2</sub> gazı uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve oksijensiz ortamda korozyon direnci ölçümleri yapılmıştır. Tablo 4. 5. 'de buna ait EIS ölçüm sonuçları verilmiştir. Beklendiği gibi havasız (oksijensiz ) ortamda çeliklerin korozyon dayanımı artmıştır. Ancak bu durumda da en dayanıklı çelik türü 304L olmuştur. En korozif şerbet yine ham şerbet olarak görünmektedir.

(Wesley et al., 2012) yaptığı çalışmada 304L çeliğinin sulu çözeltilerde yüzeyinde ince bir film oluştuğunu ve bu filmin kararlı bir yapıda olması nedeniyle korozyon oluşumuna karşı koruma sağladığını söylemiştir. Ancak St 37.2 St 37.2 üzerinde oluşan yapışkan olmayan gözenekli oksit filmi korozyondan koruyamamakta ve korozyon direnci 304L' ye göre çok daha düşük olmaktadır (Wesley, 2013, Pohlman,1997).

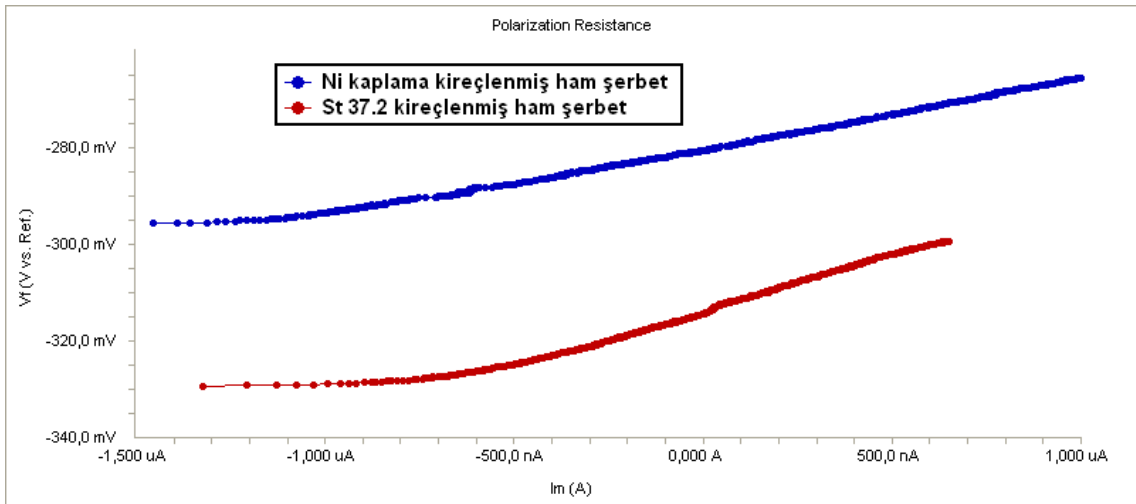
2009-2010 kampanya dönemi ile 2010-2011 kampanya dönemi EIS değerleri karşılaştırıldığında 2009-2010 kampanya döneminde 304L'nin 2010-2011 kampanya döneminden korozyona karşı daha dirençli davrandığını görebiliriz. Bunun nedeni 2009-2010 kampanya döneminde genelde şerbetlerin briks oranlarının daha yüksek ve pH değerlerinin (özellikle ham şerbetin) daha düşük olmasındandır. Ancak sonuçlar yine de paralellik göstermektedir.

#### **4.2.4. Linear Polarizasyon Yöntemi (LP) sonuçları**

Bu yöntem 2009-2010 kampanya dönemi ölçümlerinde de bahsedildiği nedenlerden dolayı 304L paslanmaz çeliği için uygulanmamış, St 37.2 ve akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2 elektrotlar için uygulanmıştır. Bu ölçümlerde ham şerbet ünitesi, kireçlenmiş ham şerbet ünitesi, sulu şerbet ünitesi ve 2A buharlaştırıcı ünitesi şerbetleri kullanılmıştır. Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20' de buna ait LP eğrileri verilmiştir.

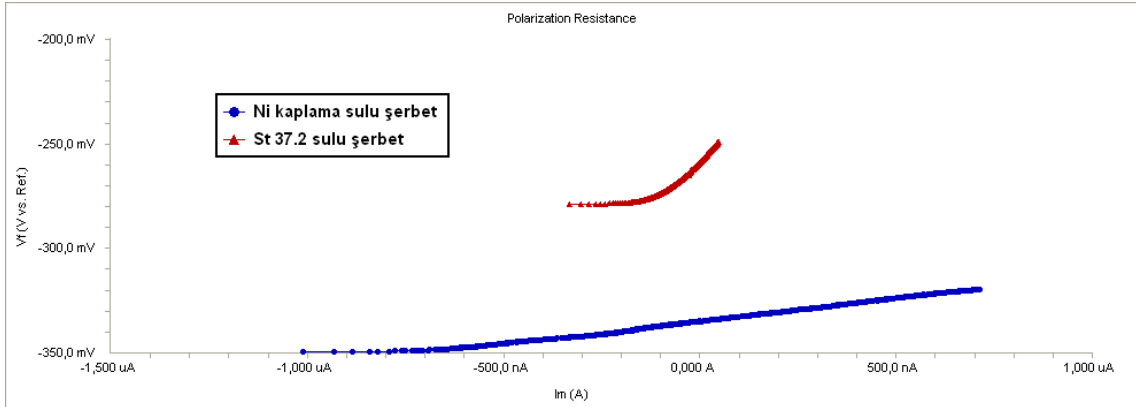


Şekil 4.15. Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrileri



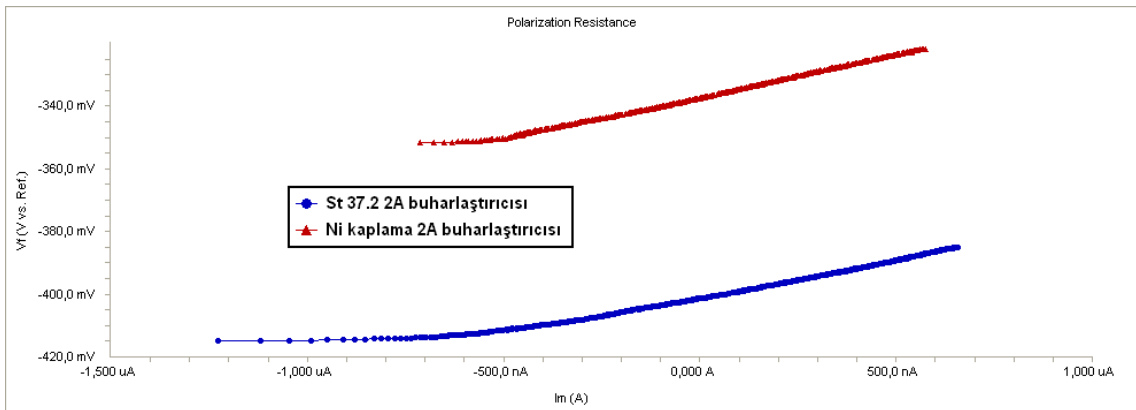
Şekil 4.16. Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrileri

Linear polarizasyon eğrileri aktif çözünmenin olduğu durumlarda lineardir. 304L ile bu değer alınmamış ancak St 37.2 ve akımsız nikel ile kaplanmış St37.2 'den oldukça linear olabilen eğriler elde edilebilmiştir. Bu da St 37.2 ve akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'nin yüksek pH'a sahip, içinde karbonat tuzları içermeyen bundan dolayı korozif etkisi diğer proses şerbetlerinden daha az olacağı tahmin edilen kireçlemeden sonra ham şerbette bile aktif çözülmeye uğradığını göstermektedir.



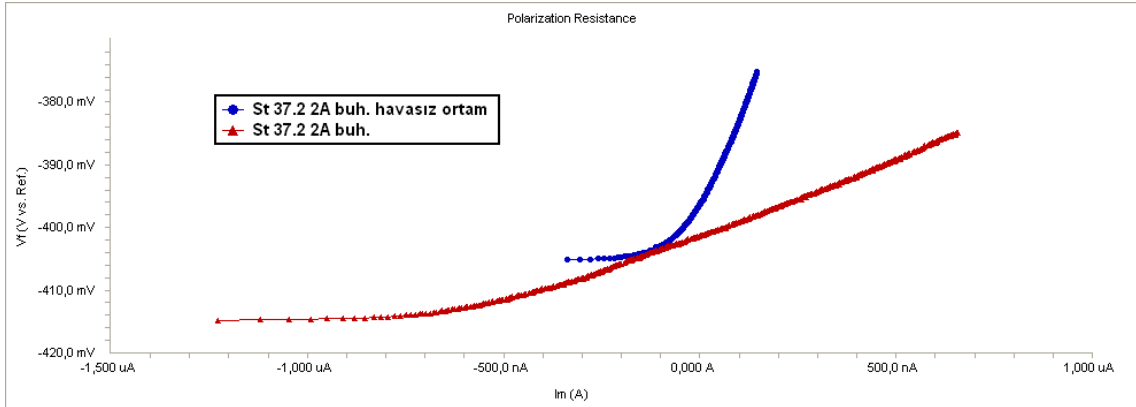
Şekil 4.17. Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Linear Polarizasyon eğrileri

Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2 elektrodu analizler yapılırken en son sulu şerbet ile çalışılmıştır. İlk analizlerde akımsız nikel kaplanmış St 37.2, St37.2 çeliğine belirli bir korozyon dayanımı sağlasa da sulu şerbete gelindiğinde kaplama inceliyor olmaya başladığından artık korozyon dayanımından söz edilemez duruma gelmiştir. Bu da göstermektedir ki nikel kaplama zamanla incelebilmekte ve şeker St 37.2'nin korozyon dayanımına etkisi yok olmaktadır.



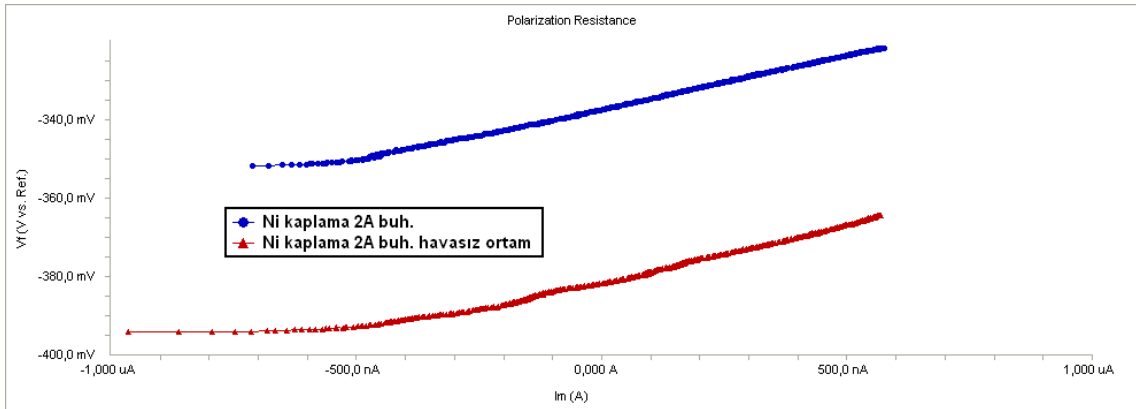
Şekil 4.18. Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Linear Polarizasyon eğrileri

Şekil 4.18. 'de daha eksi potansiyele sahip St 37.2 'nin daha fazla korozyona uğradığı gözlenmektedir.



Şekil 4.19. St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Linear Polarizasyon eğrileri

Havasız ortamda St 37.2 daha az korozyona uğramıştır. Havalı ortamda alınan eğri daha lineardir.



Şekil 4.20. Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Linear Polarizasyon eğrileri

Havasız ortamda akımsız nikel kaplanmış St 37.2 daha az korozyona uğramıştır. Havalı ortamda alınan eğri daha lineardir.

Tablo 4.6. 2010-2011 kampanya döneminde alınan Linear Polarizasyon eğrilerine ait kantitatif değerler

Şerbet	Metal	Briks	pH	Ecor (mV)	İcor ( $\mu$ A)	Rp (kohm)
Ham Şerbet	Ni kapl.	14,70	6,84	-332,6	394	6,38
Ham Şerbet	St37.2	14,70	6,84	-705,3	770	2,23
Kireçlenmiş ham şerbet	Ni Kapl.	14,9	9	-280,6	189,4	13,76
Kireçlemiş ham şerbet	St 37.2	14,9	9	-313,5	195	11,30
Sulu Şerbet	Ni kapl.	14,03	8,82	-335,9	124,1	21
Sulu Şerbet	St37.2	14,03	8,82	-257,8	19,79	136
2ABuh	Ni kapl.	30,22	8,87	-337,6	98,13	26,55
2ABuh	St37.2	30,22	8,87	-401,3	120,8	21,56
2ABuh.(Havasız)	Ni kapl.	30,22	8,87	-383,7	96,81	26,91
2ABuh.(Havasız)	St37.2	30,22	8,87	-396,3	24,92	104,6

Tablo 4.6 'da görüldüğü gibi şerbet örneklerinde yapılan ölçümler sırasında ölçülen Ecor değerleri ile korozyon hızları arasında yakın ilişki vardır. Ecor değerleri negatife kaydıkça korozyon hızları da artmaktadır. (Wesley et al.,2013) yaptıkları

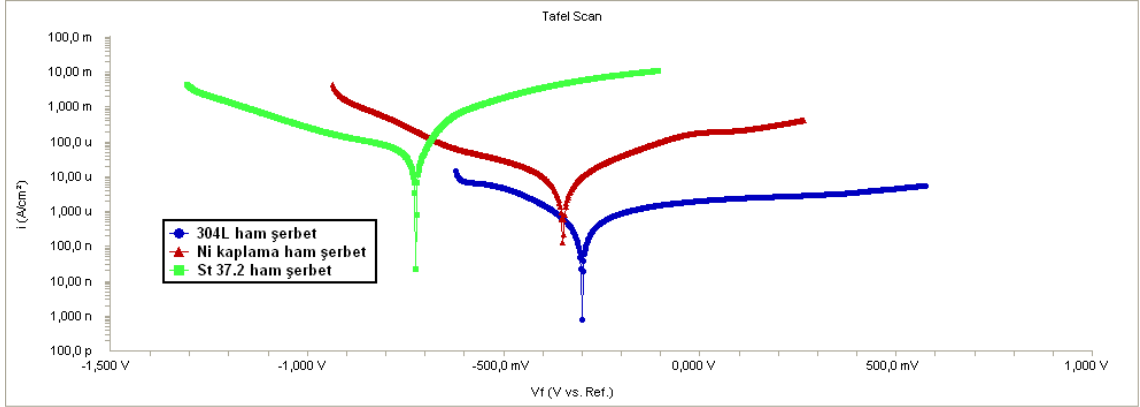
çalışmada ham şerbet örneklerinde paslanmaz çelik türleri ve karbon çeliğinden hazırlanan elektrotlar yaptıkları ölçümlerde karbon çeliğinin Ecor değerini paslanmaz çelik türlerine göre daha negatif bulmuşlar ve karbon çeliği için daha yüksek korozyon hızı kaydetmişlerdir.

Tablo 4.6 incelendiğinde 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerde oksijenli ve oksijensiz ortamlarda ayrı ayrı ölçümler alınmıştır. Linear polarizasyon ölçüm değerleri St 37.2 ve akımsız nikel kaplanmış St 37.2 için yapılmıştır. Nikel kaplanmış St 37.2 ve St 37.2 çeliklerin her ikisi de havasız ortamda korozyona karşı daha büyük bir direnç gösterse de bu direnç artışı St 37.2 için çok fazla olmaktadır. Bu artış farkı EIS değerleriyle de paralellik göstermektedir. Tablo 4.5. 'da EIS değerleri incelendiğinde de da havasız ortamda St 37.2 Ni kaplanmış hali ile karşılaştırıldığında daha büyük bir korozyon direncine sahip olmuştur. Tablo 4.5.'deki Rp polarizasyon direnci ile Tablo 4.6'deki linear polarizasyon Rp değerleri paralellik göstermektedir. Bu da göstermektedir ki özellikle prosesin havalandırmasız bölümlerinde kullanılmak üzere St 37.2'ye akımsız nikel kaplama uygulaması yapmak gereksizdir. St 37. 2 bu havalandırmasız ortamda daha dirençli davranabilmektedir. Ama bu direnç 304L ile karşılaştırıldığında yeterli değildir. 304L, linear polarizasyon ve EIS değerleri incelendiğinde her iki ölçümde de diğer çelik türlerine göre tüm şerbetlerde daha az korozyona uğramıştır.

#### **4.2.5. Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları**

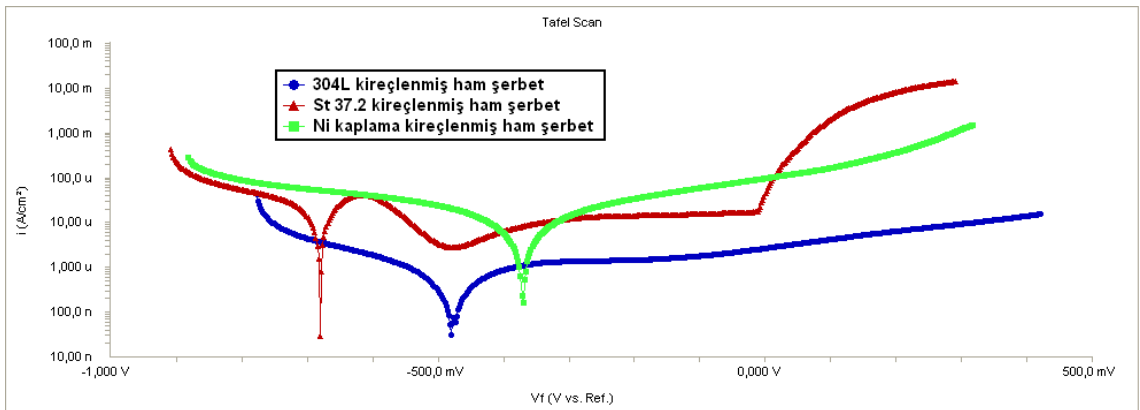
Bu yöntem 304L, St 37.2 ve akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2 elektrotlar ile ham şerbet ünitesi, kireçlenmiş ham şerbet ünitesi, sulu şerbet ünitesi ve 2A buharlaştırıcısı şerbetlerinden alınan şerbetlerde bölüm 4.1.3'de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.1.3'de açıklanan nedenlerden dolayı 2009-2010 kampanya döneminde olduğu gibi 2010-2011 kampanya döneminde de potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde Tafel extrapolasyon uygulanmamıştır. Bunun yerine akım – potansiyel eğrileri kalitatif olarak yorumlanabilmiştir. Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26 'de buna ait Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri verilmiştir.



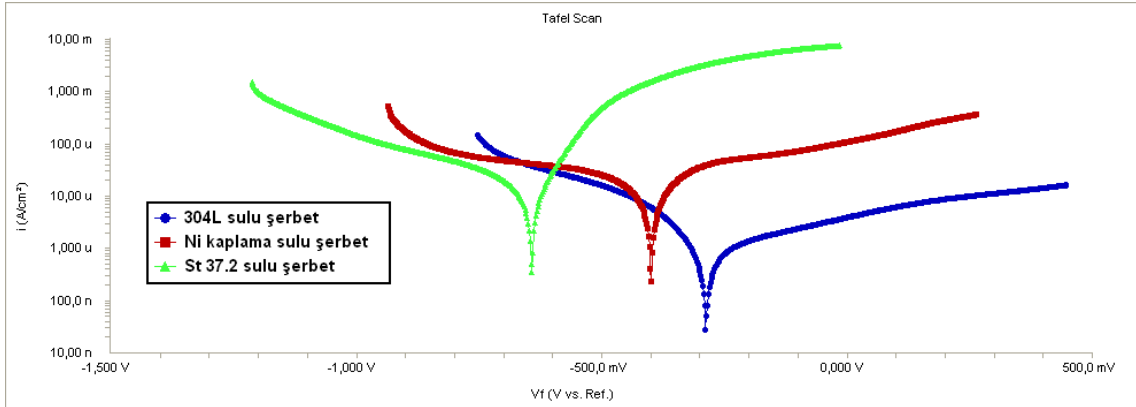


Şekil 4.21. 304L, Akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Akım-Potansiyel eğrileri

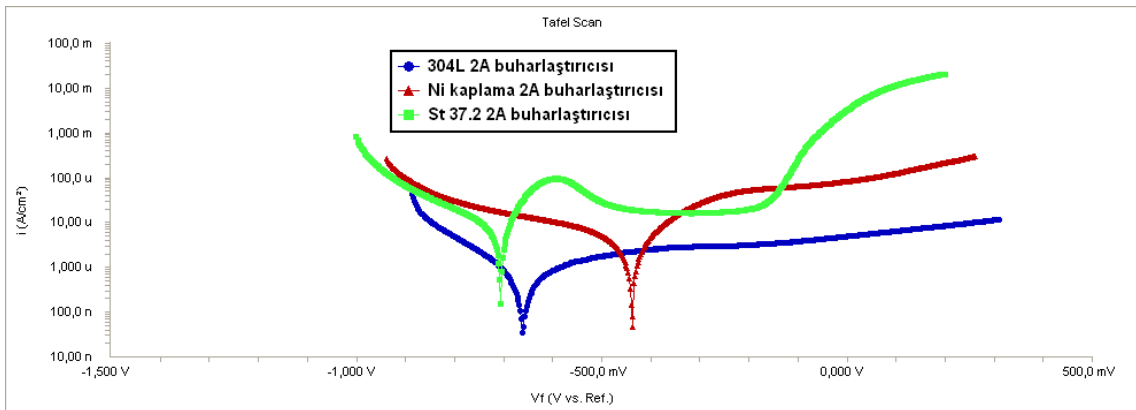
Şekil 4.21. ham şerbette alınan akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Bilindiği gibi prosesin en korozif şerbeti ham şerbettir. nikel kaplı St 37.2 akım potansiyelini daha daha az negatif değerlere kaydırmış olsa da 304L 'nin sahip olduğu akım yoğunluğu çok daha düşüktür. Dolayısıyla en yüksek korozyon direnci gösteren çelik 304L olmuştur. Ayrıca 304L' ye ait eğri en pozitif potansiyele kaymış olmandır. Dolayısıyla korozyona karşı en dirençli davranan çelik türü olmuştur.



Şekil 4.22. 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Akım-Potansiyel eğrileri



Şekil 4.23. 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların sulu şerbetteki Akım-Potansiyel eğrileri

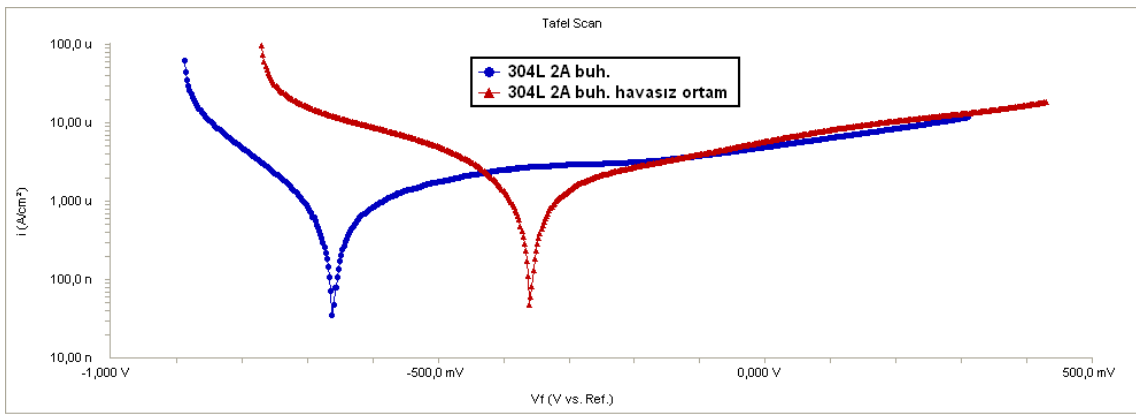


Şekil 4.24. 304L, akımsız nikel kaplı St 37.2 ve St 37.2 elektrotların 2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetteki Akım-Potansiyel eğrileri

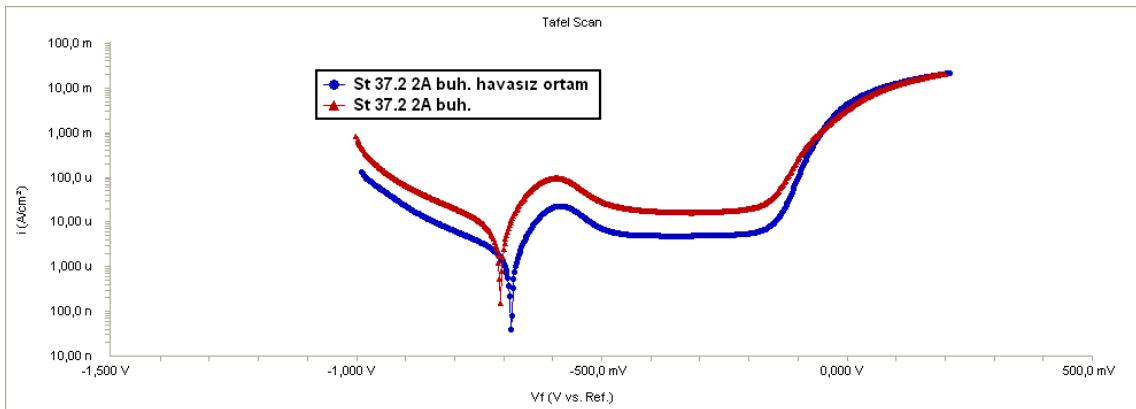
Şekil 4.22 ve 4.24 incelendiği zaman St 37.2 elektrotla elde edilen polarizasyon eğrilerinde yüksek potansiyelerde akım artışı görülmektedir. Akım artışı şöyle izah edilebilir. Bu eğrilerde St 37.2 denge potansiyelleri SHE' e göre -300 mV, çözelti pH değerleri ise 9 civarındadır. Pourbaix diyagramından (şekil 2.3) St 37.2'in  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  bölgesinde olduğu ve bu oksit tabakasının gevşek bağlı ((Wesley, 2013, Pohlman, 1997) olması nedeniyle pozitif potansiyelerde kırılma görülebilmektedir. Dolayısıyla yüksek potansiyellerdeki akım artışı bu oksit tabakasındaki bir yüzey bozunması ya da bir yerel korozyona aittir. Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'da akım-potansiyel

eğrilerinde en düşük akım yoğunluğu 304L elektrotta gözlenmiş dolayısıyla korozyona en dirençli olan çelik türü 304L olmuştur.

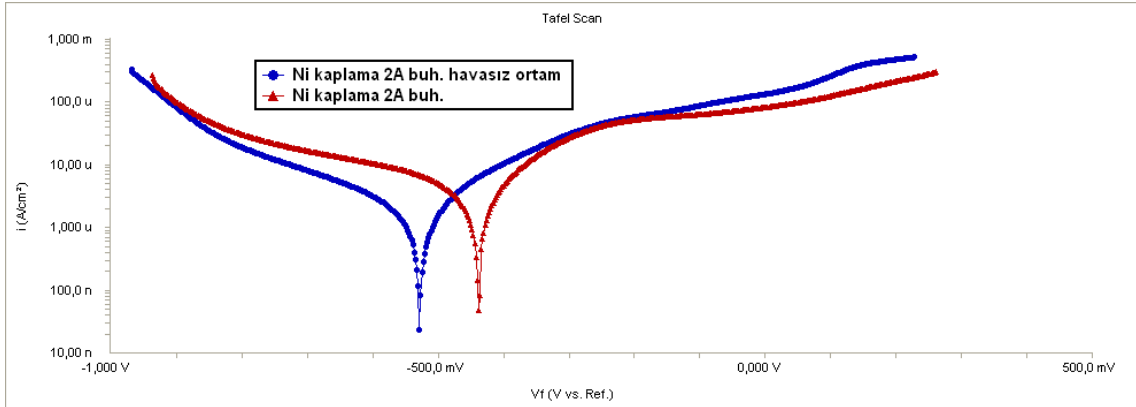
2A Buharlaştırıcısından alınan şerbetler üzerinde havasız ortamda da akım-potansiyel eğrileri alınmış ve havalı ortam ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu işlem çalışılan üç elektrot için de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.25. 304L'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri



Şekil 4.26. St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri



Şekil 4.27. Akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2'nin oksijenli ve oksijensiz ortamda 2A Buh. şerbetlerinde alınan Akım-Potansiyel eğrileri

Havasız ortamda elektrotların korozyon direnci daha yüksektir. Akım potansiyel eğrileri de bu sonucu desteklemektedir.

#### 4.2.6. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Tablo 4.7. 2010-2011 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan kupon testi analiz sonuçları ile EIS ölçümleri sonucu elde edilen mpy değerlerinin karşılaştırılması

Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)	EIS Değerleri ile Hesaplanan Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	14,70	6,84	0,0056	0,067
Ham Şerbet	St 37.2	14,70	6,84	0,21	2,5
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	304L	14,9	9,03	0,004	0,053
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	St37.2	14,9	9,03	0,09	1,1
Sulu Şerbet	304L	14,03	8,82	0,0042	0,05
Sulu Şerbet	St37.2	14,03	8,82	0,0081	0,1
2A Buh.	304L	30,22	8,87	0,0029	0,032
2A Buh.	St 37.2	30,22	8,87	0,037	0,43

Tablo 4.7 incelendiğinde kupon testleri ile EIS ölçümleri ile hesaplanan mpy değerleri paralellik göstermektedir. St 37.2, kireçlemeden sonraki ham şerbette sulu şerbete göre daha dirençsiz davranırken 304L tersine kireçlemeden sonraki hem şerbette sulu şerbete göre daha güçlü bir korozyon dayanımı göstermiştir. Kupon testi ile

hesaplanan mpy ile EIS değerleri sonucu hesaplanan mpy değerleri arasında yaklaşık ‘12’ katlık bir fark vardır. Bunu bir X faktörü olarak değerlendirerek yorum yapılabilir. Gerekli açıklama bölüm 4.1.4’de verilmiştir.

### **4.3. 2011-2012 Kampanya Dönemi Analizleri**

2011-2012 kampanya döneminde 304L ve St 37.2 çelikleri üzerinde çeşitli birimlerden alınan şerbetlerle elektrokimyasal korozyon deneyleri ve kupon testleri gerçekleştirilmiş, ayrıca meydana gelen korozyonun kinetiğini inceleyebilmek amacıyla zamana bağlı korozyon ölçümleri de gerçekleştirilmiş, SEM görüntüleri ve çözeltiye geçen demir konsantrasyonu analizleri ile sonuçlar desteklenmiştir. Bu kampanya döneminde akımsız nikel ile kaplanmış St 37.2 elektrot kullanılmamıştır. Bunun nedeni geçen kampanya döneminde denenmiş ancak verim alınmamış olmasıdır. Bu nedenle yeni kampanya döneminde bu elektrottan vazgeçilmiştir. Oksijensiz ortamda çalışmak özellikle buharlaştırıcılarda var olan yüksek vakumdan dolayıydı. Ayrıca buharlaştırıcılar yüksek sıcaklığa sahip bölümlerdir. Ancak bu sıcaklıklarda deney yapmak mümkün olmadığı için oda sıcaklığında çalışılmıştır. Tam koşulları sağlayamadığımız ve oksijenli ortamda yüksek korozyon gerçekleştiğini 2010-2011 kampanya döneminde gösterdiğimiz için bu analizler 2011-2012 kampanya döneminde tekrarlanmamıştır.

#### **4.3.1. 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerinde alınan kupon testi sonuçları**

Tablo 4.8’de 2011-2012 kampanya dönemine ait çeşitli birimlerden alınmış şerbet örnekleri içindeki kupon testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.8 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınan şerbet örneklerindeki kupon testi sonuçları

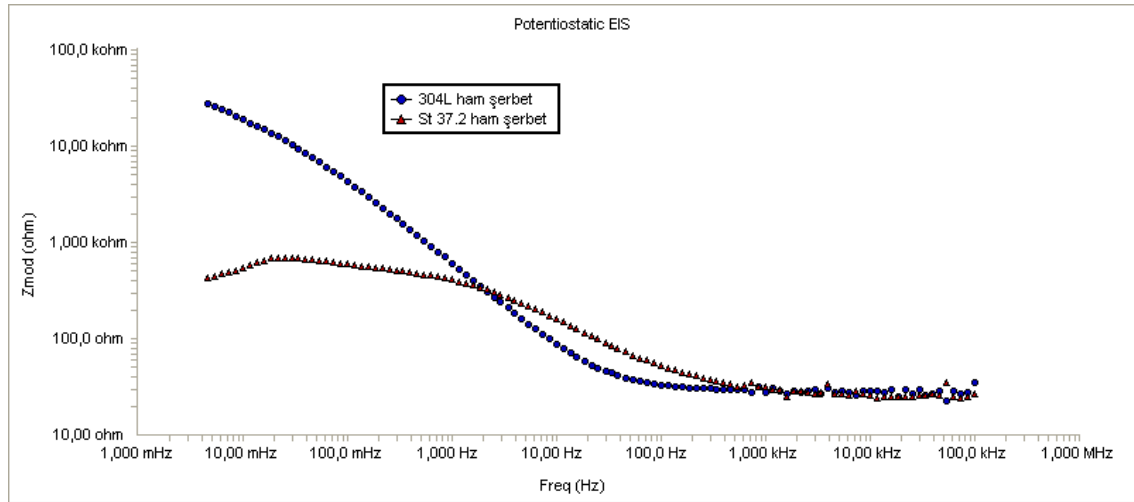
Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	15,58	5,92	0,0061
Ham Şerbet	St 37.2	15,58	5,92	0,37
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	304L	14,89	9,03	0,0038
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	St37.2	14,89	9,03	0,084
Sulu Şerbet	304L	14,80	8,97	0,0038
Sulu Şerbet	St 37.2	14,80	8,97	0,0075
2A Buharlaştırıcısı	304L	30,34	9,13	0,0037
2A Buharlaştırıcısı	St37.2	30,34	9,13	0,041

Tablo 4.8 incelendiğinde en korozif şerbet ham şerbet ve buna en dayanıklı çelik türü 304L olarak görünmektedir. 2011-2012 kampanya döneminde üretilen şerbetlerin pH ve briks değerleri 2010-2011 kampanya dönemiyle karşılaştırıldığında kampanya dönemine bağlı olarak şerbet örneklerinin pH ve briks değerleri değiştiği için kupon testi sonuçları farklılık göstermektedir. Örneğin ham şerbette 2010-2011 kampanya

dönemi ile 2011-2012 kampanya dönemi karşılaştırıldığında 2011-2012 kampanya döneminde hem pH hem de briks oranı daha düşük olduğu için her iki çelik türü için de inceleme miktarı daha fazladır.

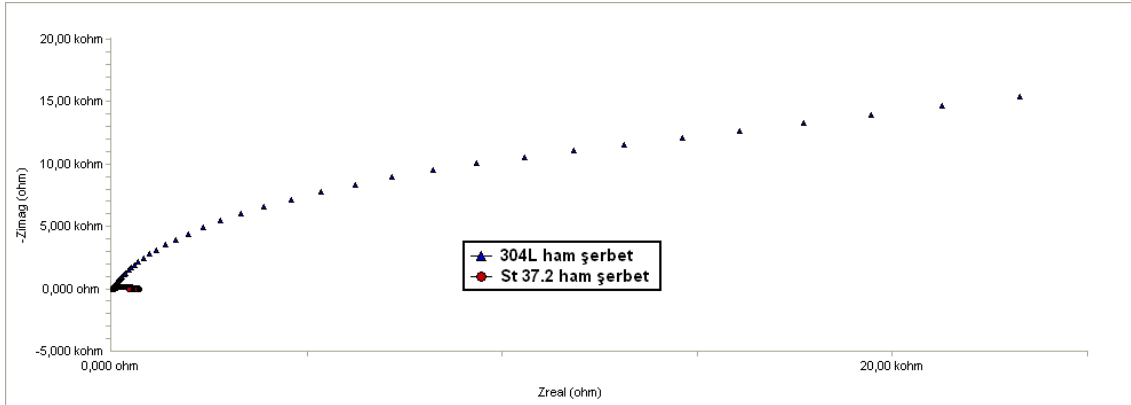
#### 4.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçüm sonuçları

2011-2012 kampanya döneminde 304L ve St 37.2 elektrotlarla çeşitli birimlerde alınan şerbet örnekleriyle kaydedilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.28, 4.29 , 4.30 ve 4.31’ de görülmektedir.



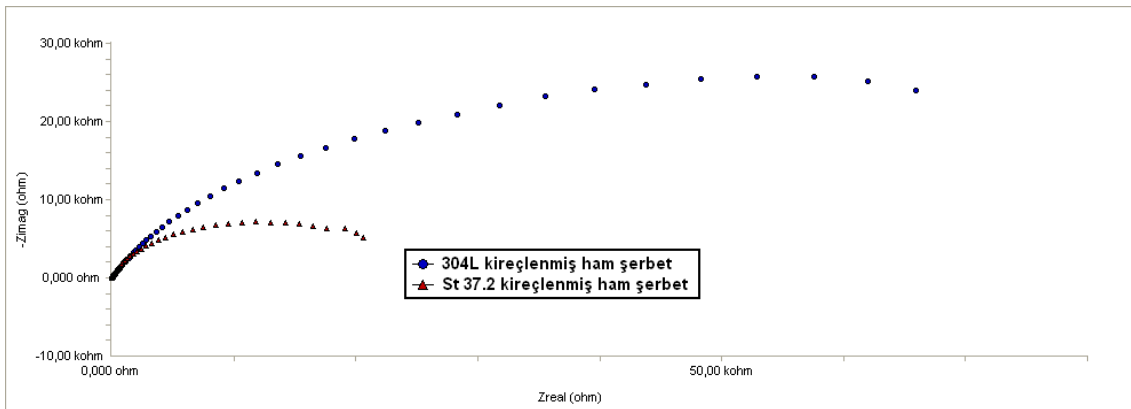
Şekil 4. 28. a 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Bode eğrileri



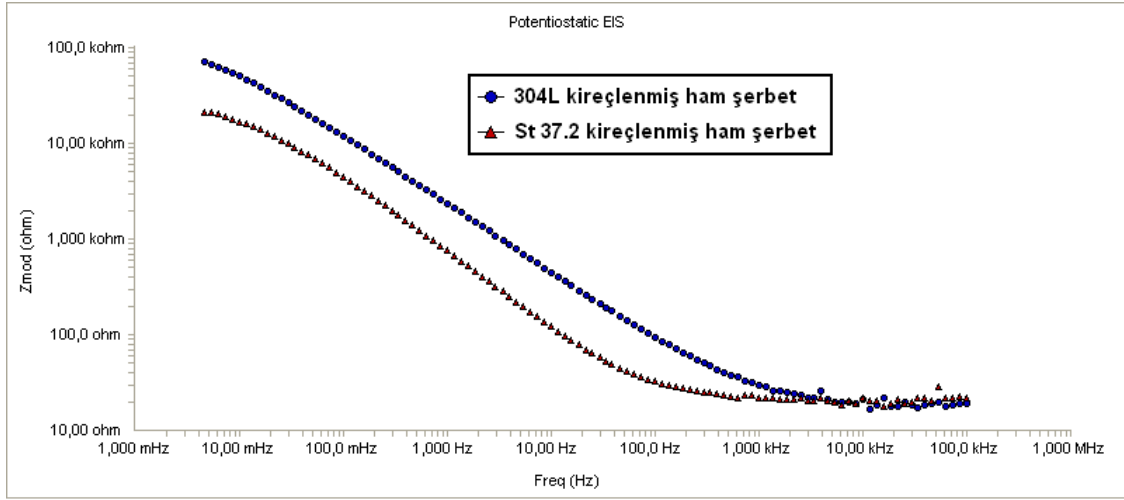


Şekil 4. 28.b 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan Nyquist eğrileri

Şekil 4.28 incelendiğinde 304L St 37.2' ye göre ham şerbette korozyona karşı daha dirençli davranmaktadır.

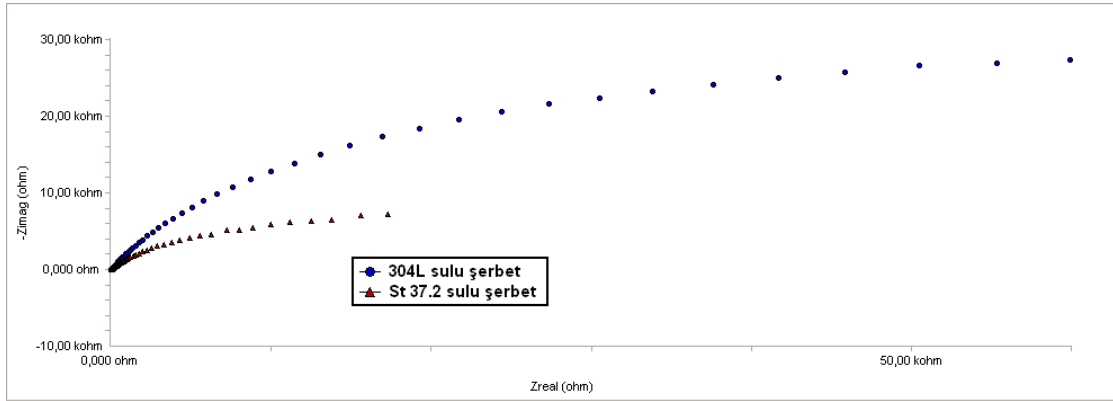


Şekil 4.29.a . 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbetlerde alınan Nyquist eğrileri

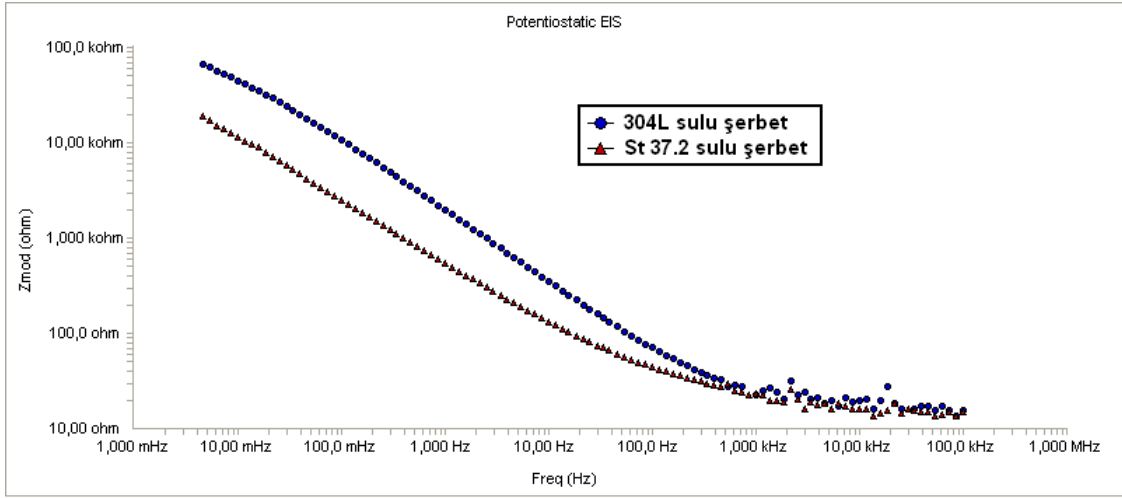


Şekil 4.29. b 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonraki ham şerbetlerde alınan Bode eğrileri

Şekil 4.29 incelendiğinde kireçlenmiş ham şerbette 304L'nin St 37.2'ye göre daha yüksek bir korozyon direnci gösterdiği anlaşılmaktadır.

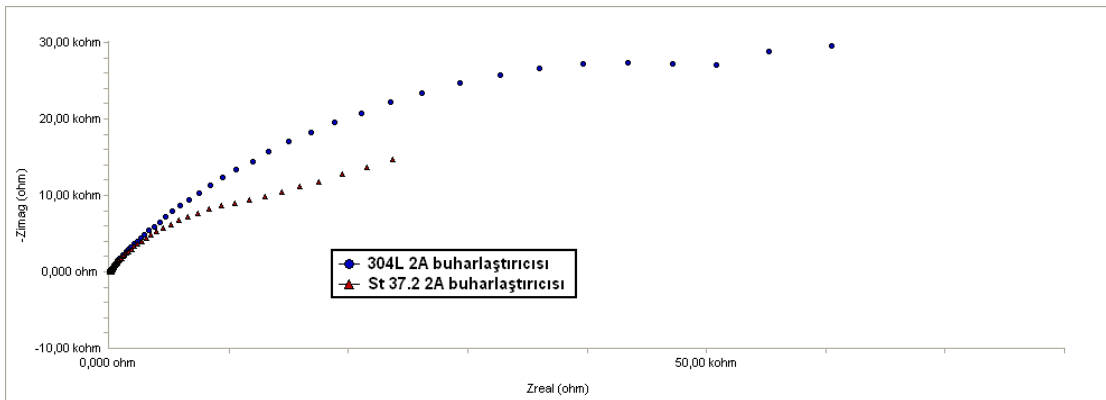


Şekil 4. 30.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan Nyquist eğrileri

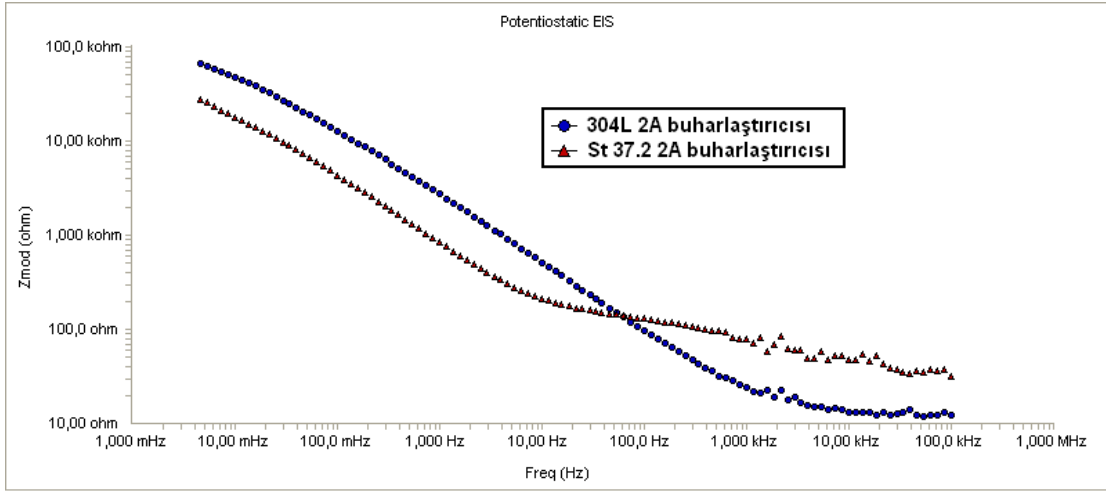


Şekil 4. 30.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan Bode eğrileri

Şekil 4.30 incelendiğinde 304L korozyona karşı sulu şerbette St 37.2 'den daha dirençli davrandığı anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.31.a 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki Nyquist eğrileri



Şekil 4.31.b 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki Bode eğrileri

Şekil 4.31 incelendiğinde 2A buharlaştırıcısı şerbeti içinde St 37.2 eliğinin 304L'ye göre daha düşük bir korozyon direnci gösterdiği açıktır.

2011-2012 kampanya döneminde elde edilen EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitlemesi yapılarak kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Tablo 4.9'da bu sonuçlar verilmiştir.

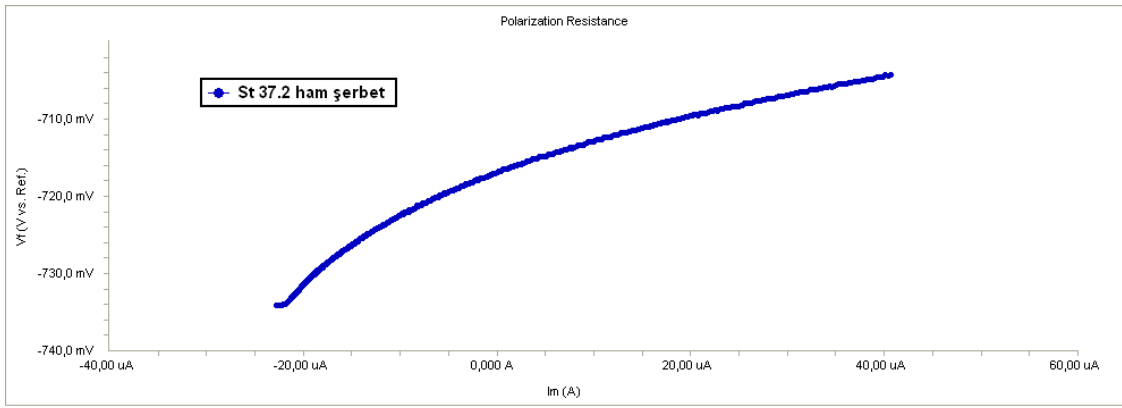
Tablo 4.9 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları

	Metal	Briks	pH	R <sub>s</sub> (kohm)	Q <sub>1</sub> (Ss <sup>-n</sup> /cm <sup>2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>p</sub> (kohm)
Ham Şerbet	304L	15,58	5,92	0,137	0,000068	0,87	178
Ham Şerbet	St37.2	15,58	5,92	0,124	0,0001	0,7651	3,07
Kireçlenmiş Ham Şerbet	304L	14,89	9,03	0,086	0,000015	0,7557	267
Kireçlenmiş Ham Şerbet	St 37.2	14,89	9,03	0,104	0,000059	0,8142	11,5
Sulu Şerbet	304L	14,80	8,97	0,091	0,000025	0,7533	283
Sulu şerbet	St37.2	14,80	8,97	0,0824	0,000098	0,6551	145
2A Şerbeti	304L	30,34	9,13	0,059	0,00002	0,728	288
2A Şerbeti	St37.2	30,34	9,13	0,070	0,00031	0,6535	26,1

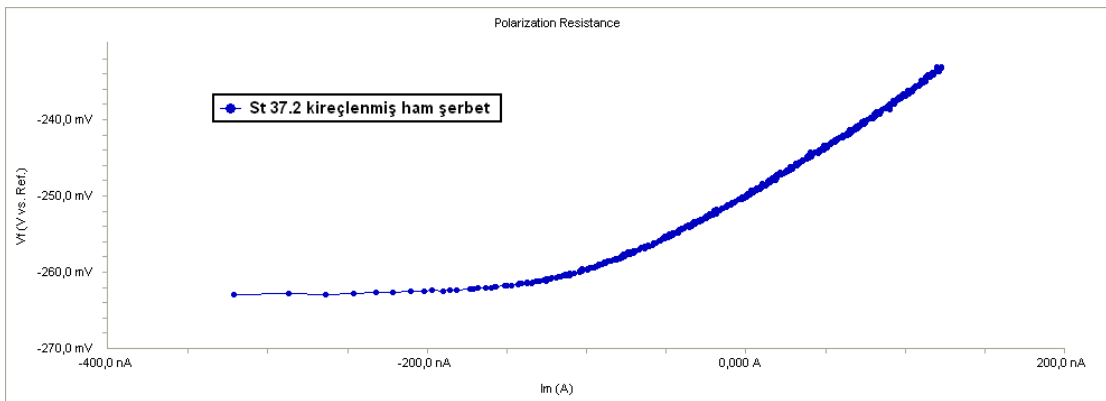
Tablo 4.8 incelendiğinde 2010-2011 kampanya dönemiyle paralel sonuçlar gözlenmektedir. 2010-2011 kampanya dönemi için de en korozif şerbet ham şerbet olmuştur. 304L, St 37.2'ye göre korozyona karşı yaklaşık 50 kat daha dirençli davranmıştır. 2011-2012 kampanya döneminde de iki çelik türü de en fazla ham şerbete karşı dirençsiz davranmaktadır. 2011-2012 kampanya döneminde ham şerbet ortamında 304L, St 37.2'den yaklaşık 60 kat daha fazla dayanıklı davranmıştır.

### 4.3.3 Linear Polarizasyon Yöntemi (LP) sonuçları

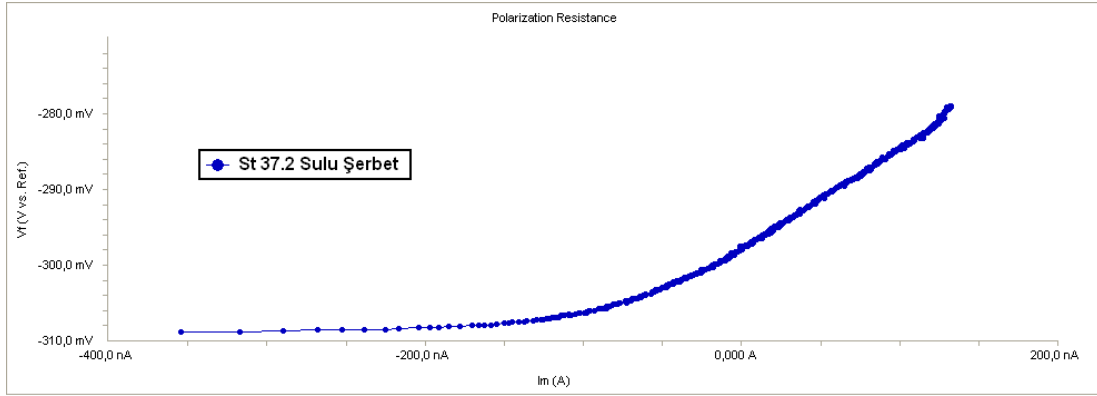
Bu yöntem 2010-2011 kampanya döneminde de olduğu gibi sadece St 37.2 elektrot için uygulanabilmiştir. 304L' ye daha önceki bölümlerde de açıklandığı nedenlerle linear polarizasyon yöntemi uygulanmamıştır. Şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35' da St 37.2 'nin çeşitli birimlerdeki şerbet örneklerinde alınan LP eğrileri verilmiştir.



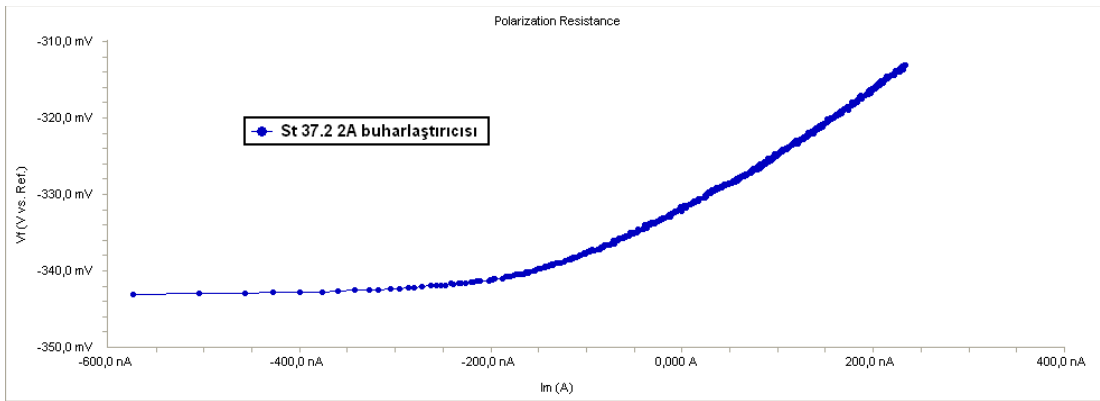
Şekil 4.32. St 37.2 elektrotunun ham şerbetteki Linear Polarizasyon eğrisi



Şekil 4.33. St 37.2 elektrotun kireçlemeden sonraki ham şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrisi



Şekil 4.34. St 37.2 elektrotun sulu şerbette alınan Linear Polarizasyon eğrisi



Şekil 4.35. St 37.2 elektrotun 2A buharlaştırıcısından alınan şerbette elde edilen Linear Polarizasyon eğrisi

Şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35 incelendiğinde St 37.2 tüm şerbet türlerinde aktif çözünme verdiğiinden linear eğriler vermiştir. Dolayısıyla LP yöntemiyle korozyon hızı tayini mümkün olmuştur.

Tablo 4.10. 2011-2012 Kampanya Döneminde Çeşitli Birimlerden alınmış Şerbet Örneklerinin Linear Polarizasyon Sonuçları

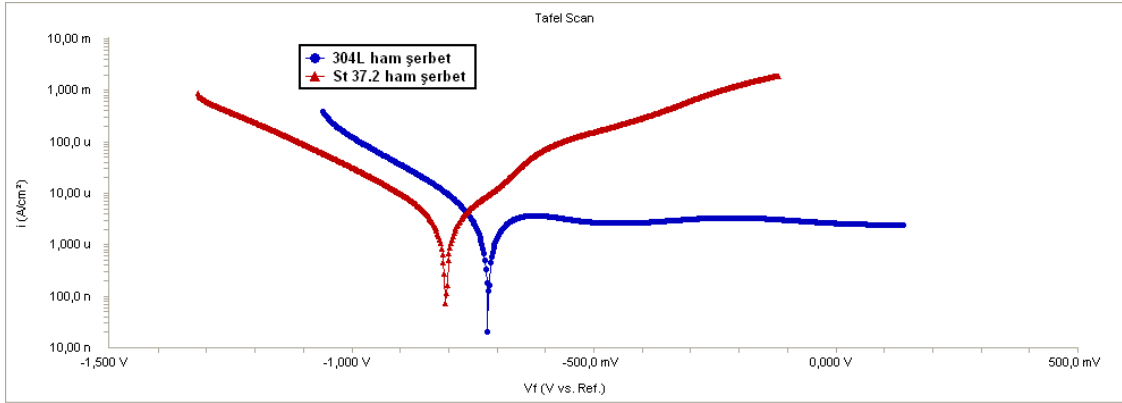
Şerbet	Metal	Briks	pH	Ecor (mV)	İcor ( $\mu$ A)	Rp (kohm)
Ham Şerbet	St 37.2	14,89	5,92	-716,9	563	4,62
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	St37.2	14,89	9,03	-249,9	231,9	11,2
Sulu Şerbet	St 37.2	14,80	8,97	-297,9	175	116
2A Buharlaştırıcısı	St 37.2	30,34	9,13	-290,1	212,6	23,1

Tablo 4.10 incelendiğinde 2010-2011 kampanya dönemiyle paralel sonuçlar görülmektedir. Ayrıca değerler de mertebe olarak yakındır. Ham şerbet en korozif şerbet iken, 2A buharlaştırıcısı en az korozyon yaratan şerbet gibi davranmıştır. Ancak gerçek proseste 2A buharlaştırıcısında yüksek sıcaklık nedeniyle daha yüksek korozyon gerçekleştiği bilinmektedir. Burada laboratuvar ortamında yapılan analizlerde yüksek briks oranı nedeniyle iki çelik türü için de en az korozyon yaratan şerbet gibi görünmektedir.

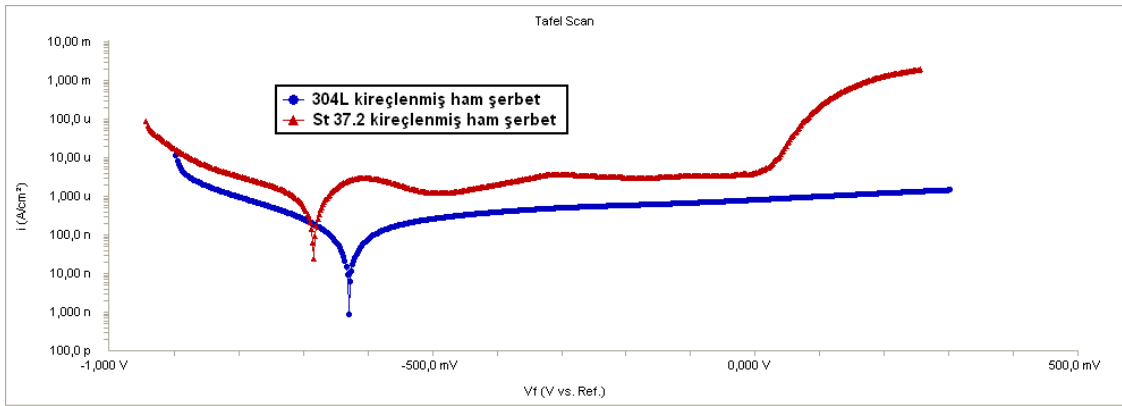
#### 4.3.4 Potansiyodinamik Polarizasyon ölçüm sonuçları

Bu yöntem 2011-2012 kampanya döneminde 304L ve St 37.2 elektrotlar için ham şerbet ünitesi, kireçlenmiş ham şerbet ünitesi, sulu şerbet ünitesi ve 2A buharlaştırıcısından alınan şerbet örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36, 4.37, 4.38 ve 4.39'da buna ait Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri verilmiştir.

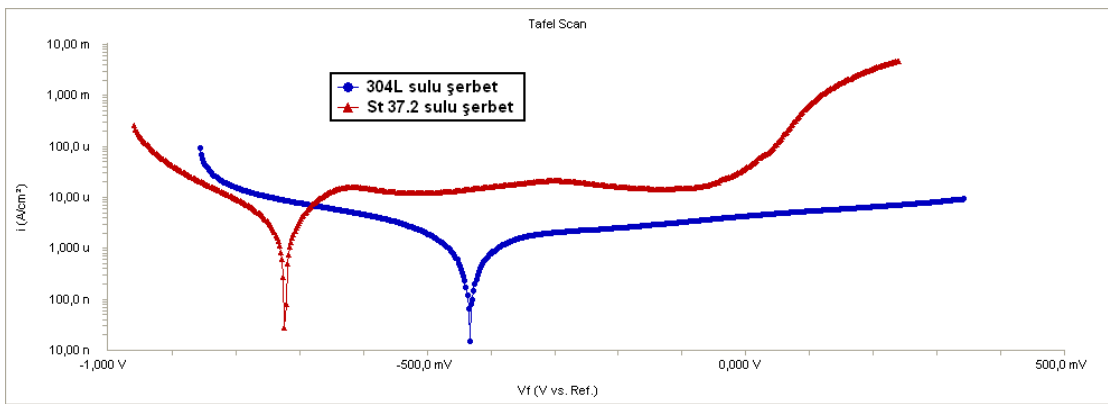




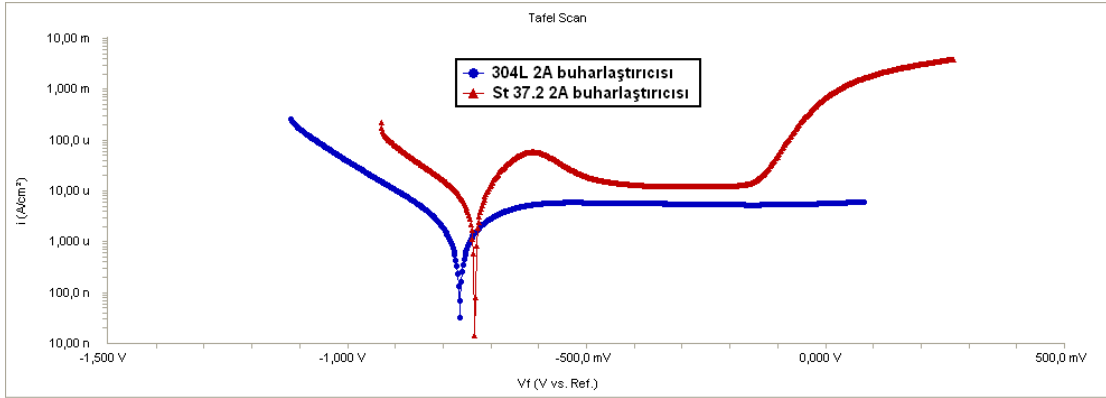
Şekil 4.36. 304L ve St 37.2 elektrotların ham şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.37. 304L ve St 37.2 elektrotların kireçlemeden sonra ham şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.38. 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.39. 304L ve St 37.2 elektrotların 2A buharlaştırıcısından alınan şerbetlerdeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Verilen şekillerin tümü incelendiğinde çeşitli birimlerde alınan şerbet örnekleriyle yapılan ölçümlerde en yüksek akım yoğunluğuna sahip elektrot St 37.2 olmuştur. Bölüm 4.1.2 'de belirtilen nedenlerden dolayı bu yöntemi değerlendirirken ekstrapolasyon uygulamadık. Sonuçları sadece kalitatif olarak karşılaştırdık. Şekillerin tamamında korozyona daha dayanıklı davranan 304L'nin korozyon denge potansiyelinin (EOCP) anodik bölgeye kaydığı gözlenmektedir.

#### 4.3.5 Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Tablo 4.11 2011-2012 kampanya döneminde çeşitli birimlerden alınmış şerbet örneklerinde alınan kupon testi analiz sonuçları ile EIS ölçümleri sonucu elde edilen mpy değerlerinin karşılaştırılması

Şerbet	Metal	Briks	pH	Kupon Testi ile Korozyon Hızı (mpy)	EIS Değerleri ile Hesaplanan Korozyon Hızı (mpy)
Ham şerbet	304L	15,58	5,92	0,0061	0,076
Ham Şerbet	St 37.2	15,58	5,92	0,37	4,4
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	304L	14,89	9,03	0,0038	0,05
Kireçlemeden Sonra Ham Şerbet	St37.2	14,89	9,03	0,094	1,1
Sulu Şerbet	304L	14,80	8,97	0,0038	0,045
Sulu Şerbet	St 37.2	14,80	8,97	0,0075	0,088
2A Buharlaştırıcısı	304L	30,34	9,13	0,0037	0,044
2A Buharlaştırıcısı	St37.2	30,34	9,13	0,041	0,49

Tablo 4.11 incelendiğinde kupon testi ve EIS ölçüm sonucu hesaplanan mpy değerleri birbiriyle paralellik göstermektedir. Diğer kampanya dönemlerinde de karşılaşılan kupon testi sonucu hesaplanan mpy ile EIS devre analizi sonucu hesaplanan mpy değerleri arasındaki yaklaşık 12 katlık oran burada da görülmektedir.

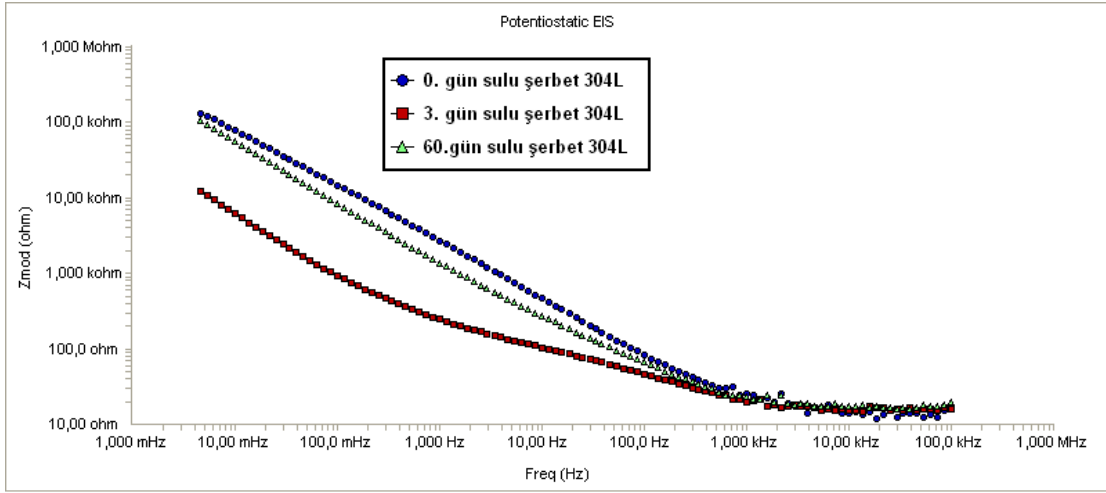
#### **4.4. 2011-2012 Kampanya Dönemi Zamana Bağlı Korozyon Ölçümleri**

2011-2012 kampanya döneminde korozyonun kinetiğinin araştırılması amacıyla belli zamanlarda belli bir şerbet üzerinde St 37.2 ve 304L için EIS analizi uygulanmış bu arada yapısal değişimleri gözlemlemek amacıyla hazırlanmış kuponlar üzerinde SEM görüntüleri alınmıştır. Zamana bağlı elektrokimyasal korozyon hızı ölçümleri için EIS yöntemi uygulanmıştır. Çünkü EIS tahribatsız bir korozyon ölçüm tekniğidir (Amirudin A.,1995), (Mansfeld, 1995).

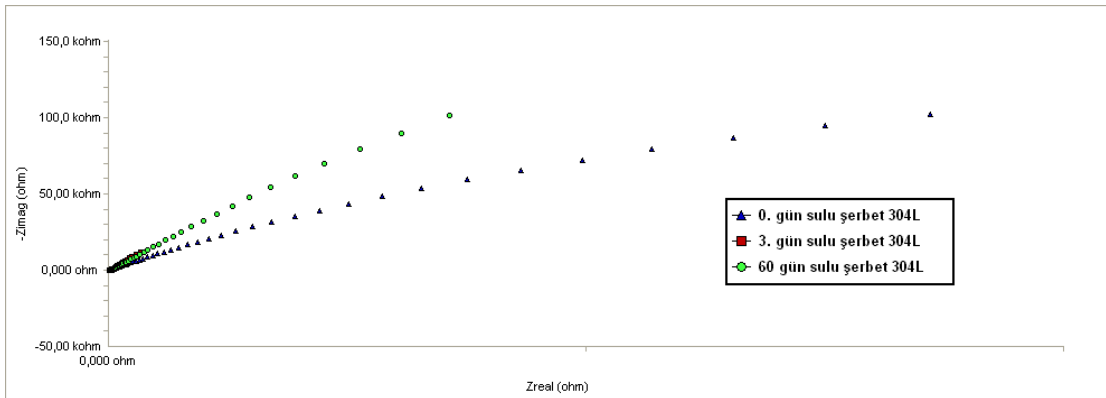
Tüm bu işlemler için seçilen şerbet sulu şerbettir. Sulu şerbetin seçilme nedeni yüzey görüntüleme yöntemi uygulanacağı için kuponu en az kirletecek, en açık renkli ve yüzeyde birikinti oluşturmayacak şerbet türü oluşudur. Bu amaçla elektrot ve kuponlar sulu şerbet içinde kampanya dönemi boyunca (60 gün) bekletilerek belirli zamanlarda korozyon ölçümleri ve aynı zamanda yüzey görüntülemesi yapılmış ve iki çelik türü için de korozyon kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

##### **4.4.1. Zamana Bağlı Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi sonuçları**

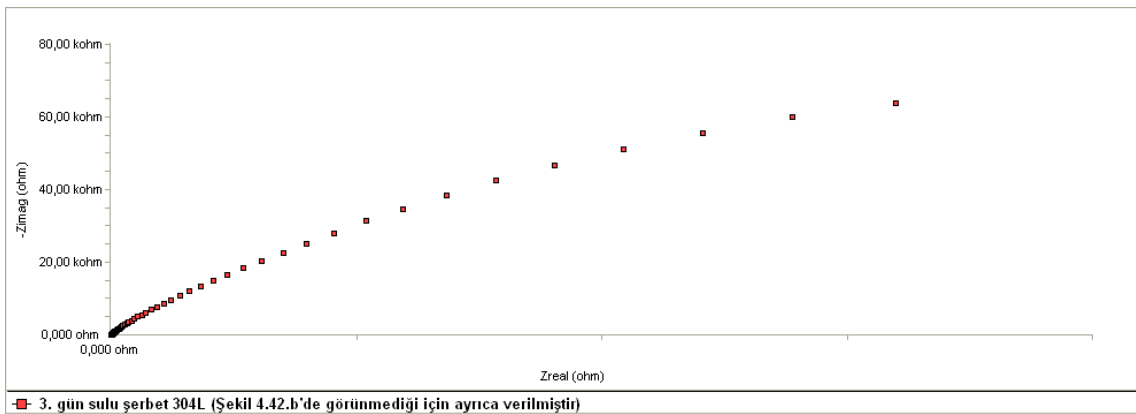
0. günde alınan elektrokimyasal korozyon analiz sonuçları bölüm 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.40 ve 4.41.'de 3. Ve 60. günlerde sulu şerbet içinde 304L ve St 37.2 elektrotlara ait Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir.



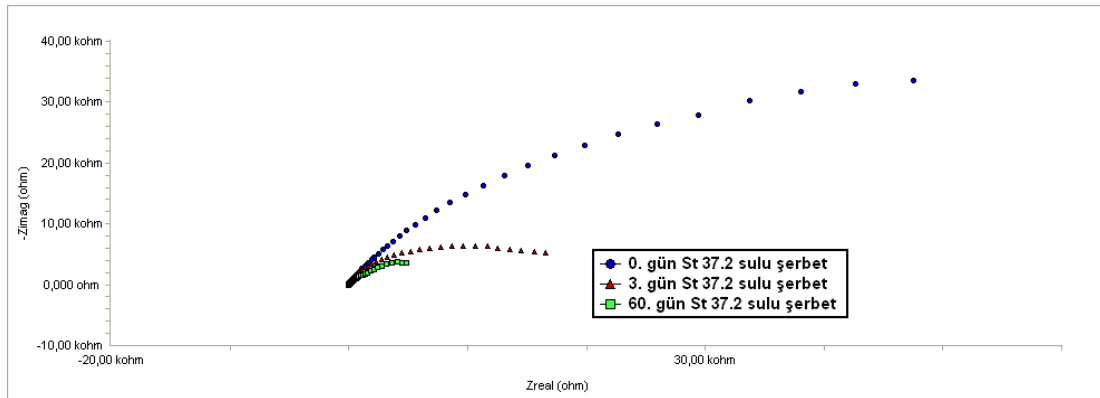
Şekil 4.40.a 304L elektrotun sulu şerbette 0.,3. ve 60.günlerde alınan Nyquist eğrileri



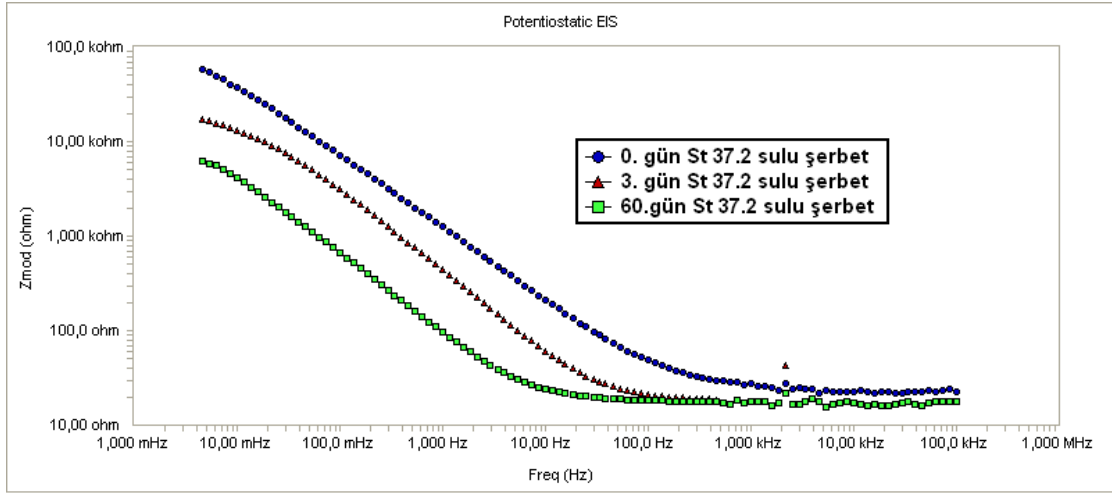
Şekil 4.40.b 304L elektrotun sulu şerbette 0.,3. ve 60.günlerde alınan Bode eğrileri



Şekil 4.40.a ve 4.40.b incelendiğinde 304L çeliğinin sulu şerbet ortamında korozyon direncinin 3. günde azalıp 60. günde arttığı gözlenmektedir. Uzun bekleme sürelerindeki direnç artışının nedeni sıvı fazlarda %18 Cr oranı içeren paslanmaz çelikler yüzeyde koruyucu bir oksit ya da hidroksit oluşmasıdır (Camila A. , 2011). Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım daire oksit tabakaların gözenekleri boyunca oluşan metal/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen kapasitanstan kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki kapasitif yarım daire ise oksit tabaka/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen kapasiteden kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki kapasitif yarım daire elektrot yüzeyindeki oksit tabaka kararlı ise oluşmakta olup, elektronlarla yüklü oksit tabakası ve oksit tabakası ile zıt yüklü iyonlarla sarılı çözelti arasında meydana gelen oksit tabaka/çözelti ara yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzeyindeki gözenek sayısının fazla olması durumunda oksit tabakasına karşılık gelen direnç küçük olacaktır. Yük transfer direncinin ( $R_p$ ) yanında oldukça küçük olan bu dirence karşılık gelen kapasiteyi temsil eden yarım daire ayrı bir yarım daire gibi görünmeyecek ve bu her iki yarım daire birbiri üzerine örtülecektir (Özyılmaz, 2010). Dolayısıyla tek bir kapasitans davranışı gözlenecektir.



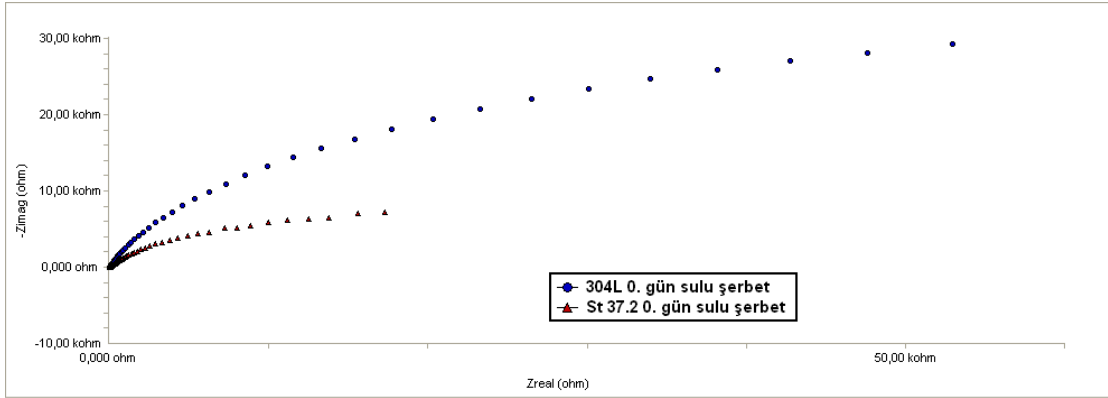
Şekil 4.41.a St 37.2 elektrotun sulu şerbette 0.,3. ve 60.günlerde alınan Nyquist eğrileri



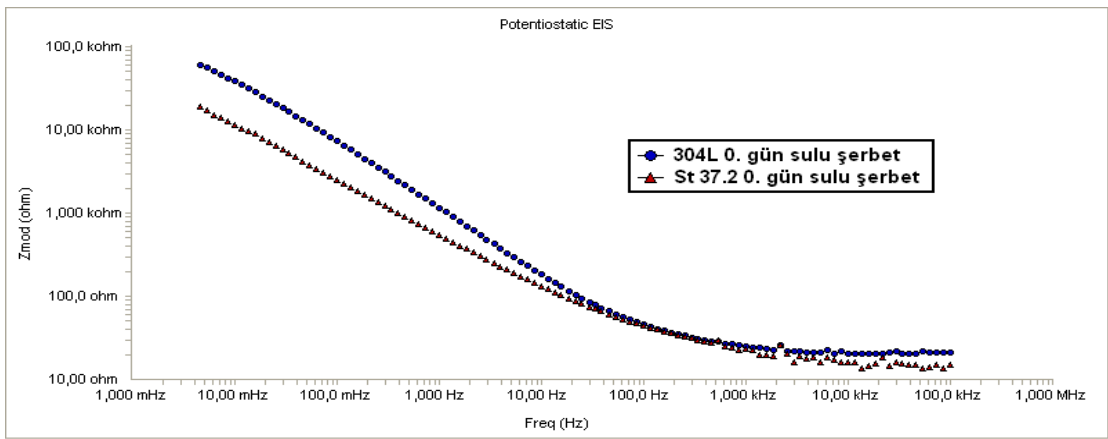
Şekil 4.41.b St 37.2 elektrotun sulu şerbette 0.,3. ve 60.günlerde alınan Bode eğrileri

St 37.2 çeliği şekil 4. 41. de görüldüğü gibi düşük frekans bölgesinde 60. güne gelindiğinde korozyon direnci daha da düşmektedir. Düşük frekans bölgesinde herhangi bir indüktif etki gözlenmemiştir. 304L ve St 37.2 elektrotların zamana bağlı korozyon dirençlerini karşılaştırdığımızda 304L 3.gün bir miktar direnç kaybetmiş ancak 60. güne gelindiğinde yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka sayesinde tekrar yüksek bir korozyon direncine kavuşmuştur. St 37.2 ise 3. gün korozyon direncinde bir azalma yaşamış 60. güne gelindiğinde daha da azalmıştır.

Aşağıda verilen şekil 4.42, 4.43 ve 4.44'da 0.,3. ve 60.günlerde 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette verdiği Nyquist ve Bode eğrileri karşılaştırılmalı gösterilmektedir.

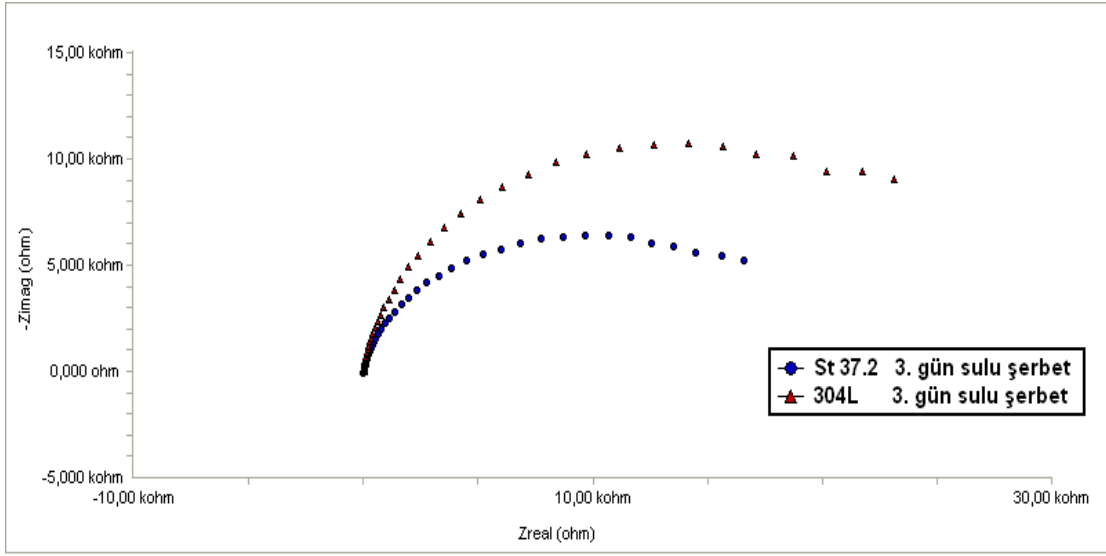


Şekil 4. 42.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 0. günde alınan Nyquist eğrileri

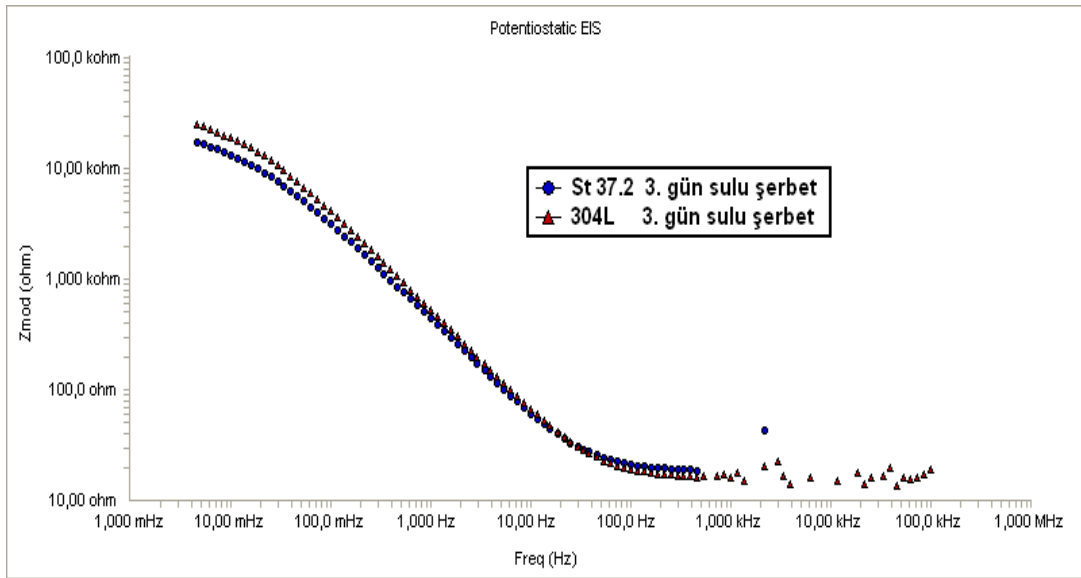


Şekil 4. 42.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 0. günde alınan Bode eğrileri

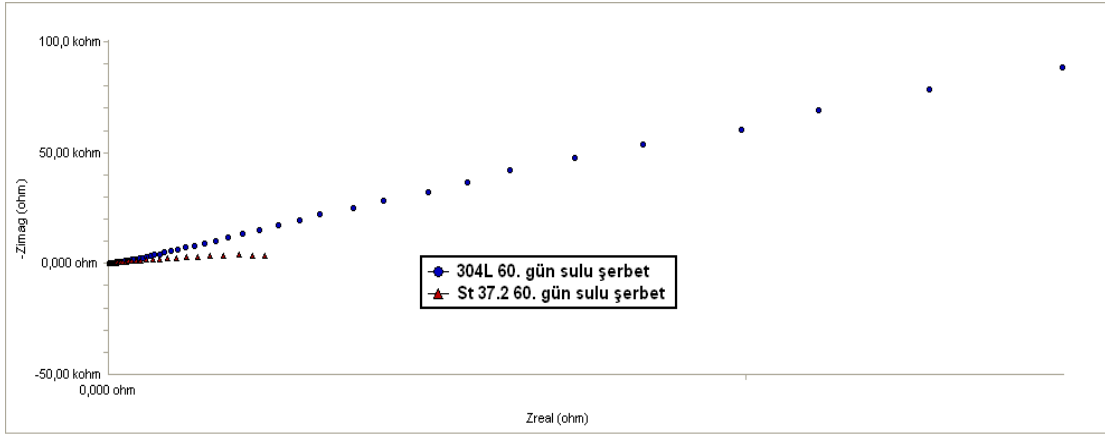




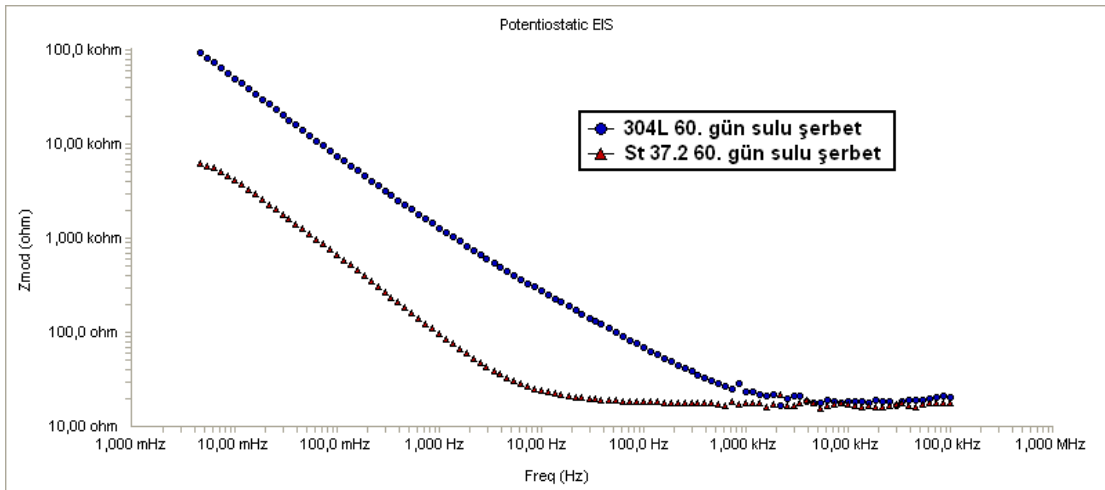
Şekil 4. 43.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 3. günde alınan Nyquist eğrileri



Şekil 4. 43.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 3. günde alınan Bode eğrileri



Şekil 4.44.a 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 60. günde alınan Nyquist eğrileri



Şekil 4.44.b 304L ve St 37.2 elektrotların sulu şerbette 60. günde alınan Bode eğrileri

Şekil 4.44.a ve 4.44.b incelendiğinde 304L çeliği 60.güne gelindiğinde St 37.2' ye göre korozyon karşı daha dirençli görünmektedir. 304L çeliği düşük frekans bölgesinde 60. gün St 37.2' ye göre daha yüksek bir korozyon direncine sahiptir.

2011-2012 kampanya döneminde sulu şerbet örneklerinde zamana bağlı alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak kantitatif sonuçları elde edilmiştir. Tablo 4.12'de bu sonuçlar verilmektedir.

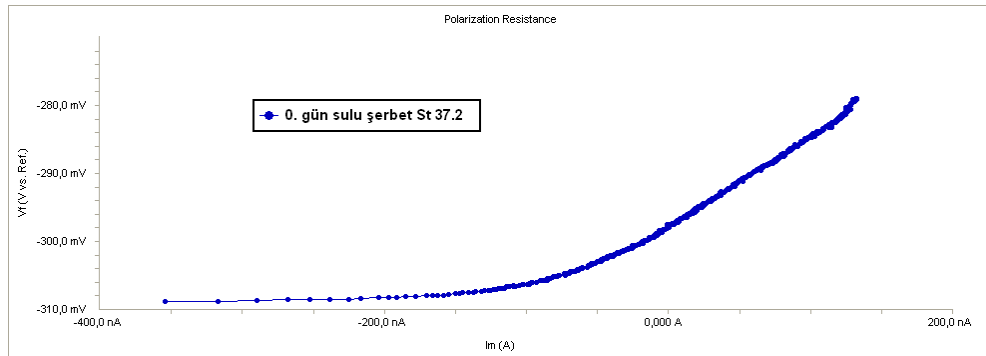
Tablo 4.12. 2011-2012 kampanya döneminde sulu şerbet örneklerinde zamana bağlı alınan EIS eğrilerinin R(Q(R)) devresi ile sabitleme yapılarak elde edilen devre analiz sonuçları

	<b>Metal</b>	<b>Briks</b>	<b>pH</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(kohm)</b>	<b>Q<sub>1</sub></b> <b>(Ss<sup>-n</sup>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b> <b>(kohm)</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>304L</b> <b>(0.gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,091</b>	<b>0,000025</b>	<b>0,7533</b>	<b>283</b>
<b>Sulu şerbet</b>	<b>304L</b> <b>(3.Gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,071</b>	<b>0,000029</b>	<b>0,7739</b>	<b>92,6</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>304L</b> <b>(60.Gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,091</b>	<b>0,000035</b>	<b>0,7339</b>	<b>171</b>
<b>Sulu şerbet</b>	<b>St37.2</b> <b>(0.Gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,0824</b>	<b>0,000098</b>	<b>0,6551</b>	<b>145</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>St37.2</b> <b>(3.Gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,121</b>	<b>0,00009</b>	<b>0,9</b>	<b>78</b>
<b>Sulu Şerbet</b>	<b>St37.2</b> <b>(60.Gün)</b>	<b>14,80</b>	<b>8,97</b>	<b>0,86</b>	<b>0,00045</b>	<b>0,86</b>	<b>38</b>

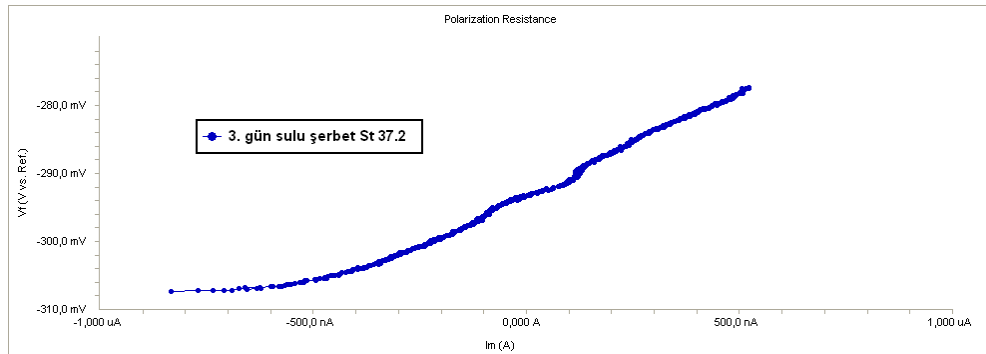
Tablo 4.12 incelendiğinde 304L'nin başlangıçta sahip olduğu korozyon direnci 3. günde bir miktar azalmış ancak 60. gün tekrar bir artış göstermiştir. Bunun nedeni yüzeyinde oluşan koruyucu tabakadır. St 37.2' de ise 60. güne gelindiğinde korozyon direnci daha da düşmüştür. Aslında St 37.2 üzerinde de bir film tabaka oluşmaktadır. Ancak bu tabaka çabuk bozulan, yapışkan olmayan bir tabakadır. Bu yüzden koruyucu bir etki yaratmamaktadır (Wesley, 2013, Pohlman, 1997).

#### 4.4.2. Zamana bağı Linear Polarizasyon sonuçları

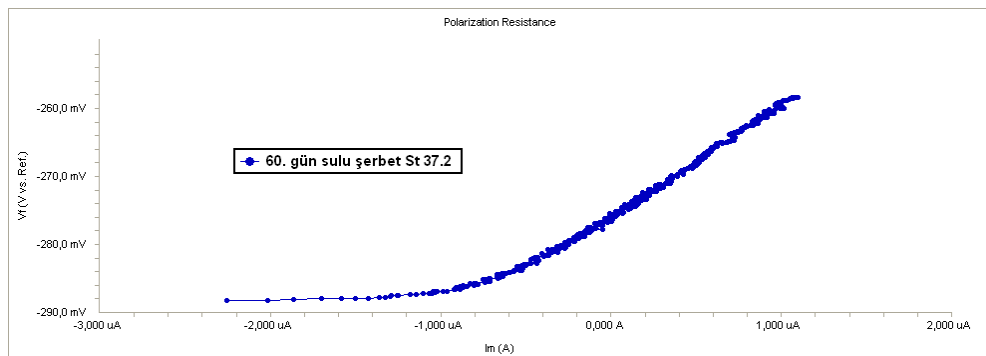
Bu yöntem sadece St 37.2 elektrot için sulu şerbet içinde 0., 3., ve 60. günlerde uygulanmıştır. Şekil 4.45'de sulu şerbette St 37.2 'nin zamana bağı linear polarizasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.45.a St 37.2 çeliğine ait 0. gün Linear Polarizasyon eğrisi



Şekil 4.45.b St 37.2 çeliğine ait 3. gün Linear Polarizasyon eğrisi



Şekil 4.45.c St 37.2 çeliğine ait 60. gün Linear Polarizasyon eğrisi

Şekil 4.45’de St 37.2’nin 0.,3. ve 60.günlerde sulu şerbet ortamında alınan Linear Polarizasyon eğrileri görülmektedir. 60.güne gelindiğinde tam bir linear eğri oluşmuştur.

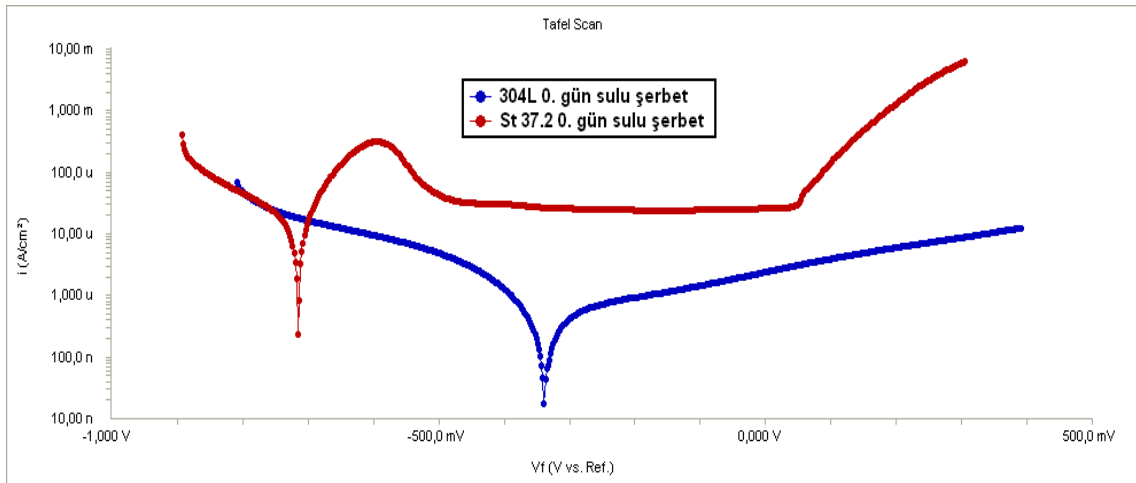
Tablo 4.13. 2011-2012 kampanya döneminde sulu şerbette zamana bağlı linear polarizasyon sonuçları

Şerbet	Metal	Briks	pH	Ecor (mV)	İcor ( $\mu$ A)	Rp (kohm)
Sulu Şerbet(0.Gün)	St 37.2	14,80	8,97	-297,9	22,6	116
Sulu Şerbet(3.Gün)	St 37.2	14,80	8,97	-293,3	90,80	28,69
Sulu Şerbet(60.Gün)	St37.2	14,80	8,97	-275,7	178,1	14,63

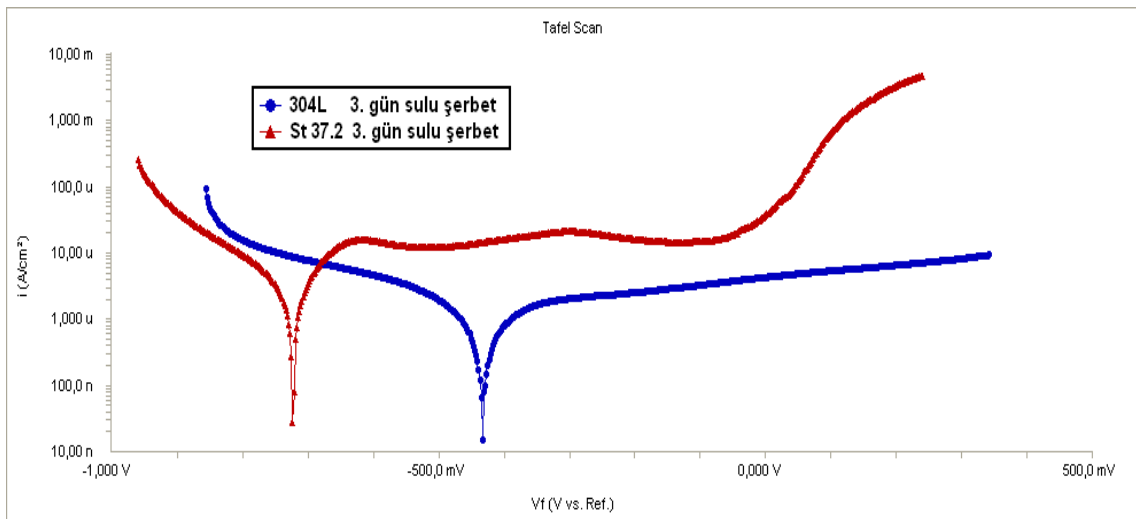
Tablo 4.13 incelendiğinde St 37.2 elektrot, EIS sonuçlarına benzer şekilde zaman geçtikçe sulu şerbet içinde korozyon direncini kaybetmiştir.

#### 4.4.3. Zamana bağlı Potansiyodinamik Polarizasyon sonuçları

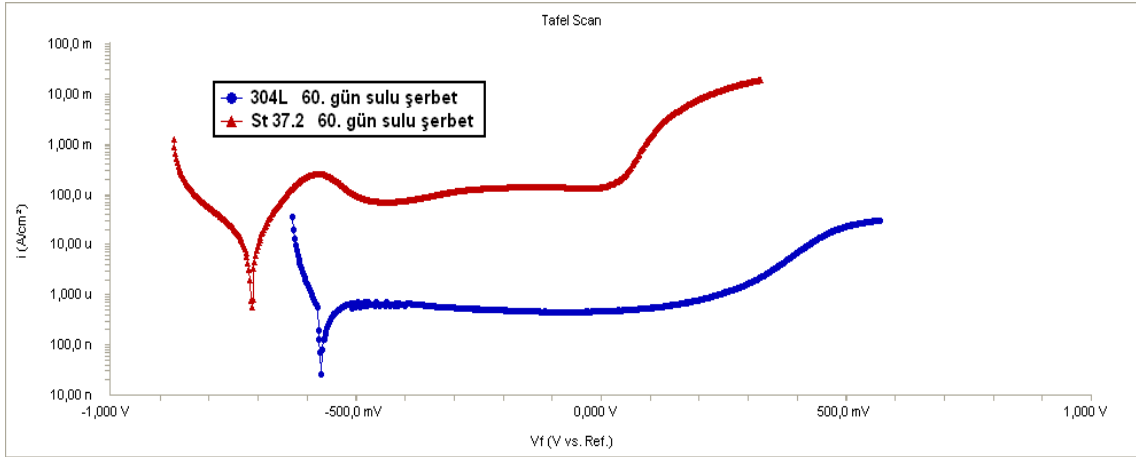
Bu bölümde St 37.2 ve 304L elektrotların sulu şerbet içinde zamana bağlı potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Aşağıda Şekil 4.46, 4.47 ve 4.48’de 0., 3. ve 60. günlerde alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.46. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 0.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

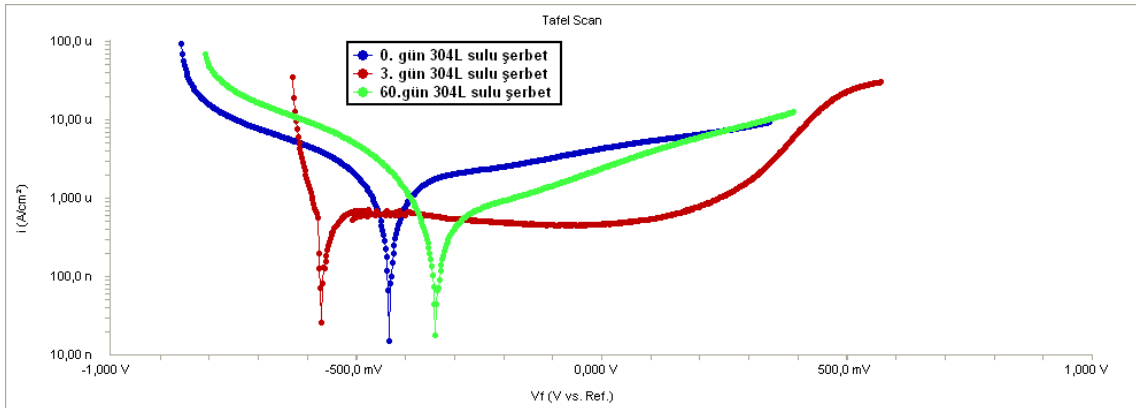


Şekil 4.47. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 3.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

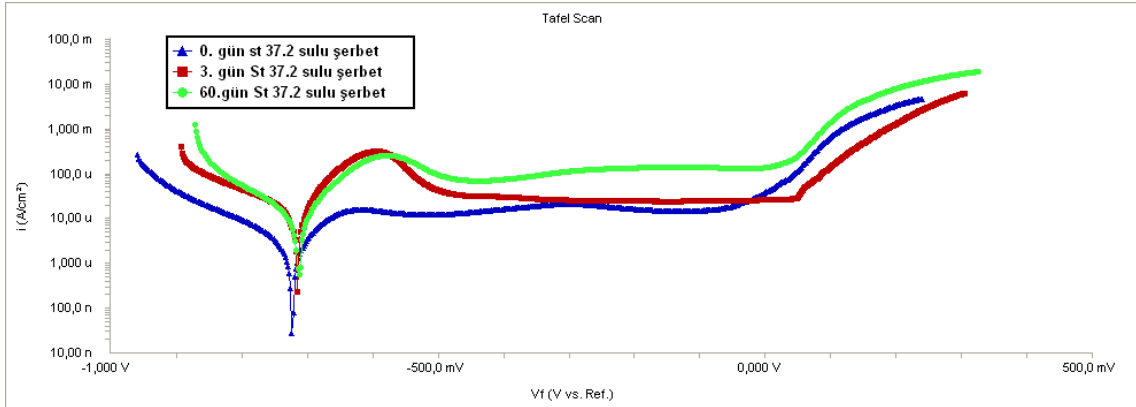


Şekil 4.48. 304L ve St 37.2 çeliklerinin 60.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

Şekil 4.48, 4.49 ve 4.50 incelendiğinde St 37.2 0. günde 304 L' ye göre daha katodik bölgeye kaymış, daha aktif bir denge potansiyeli vermiştir. Ayrıca St 37.2'nin akım yoğunluğu 304L 'den daha fazla görünmektedir. 60. güne gelindiğinde katodik bölgede olmakla beraber akım yoğunluğu da 304L'nin çok üzerinde görünmektedir.



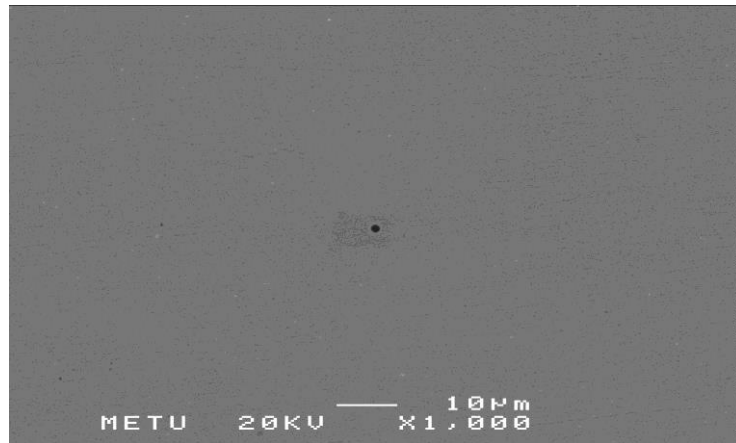
Şekil 4.49. 304L çeliklerinin 0,3 ve 60. gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri



Şekil 4.50. St 37.2 çeliklerinin 0,3 ve 60.gün Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

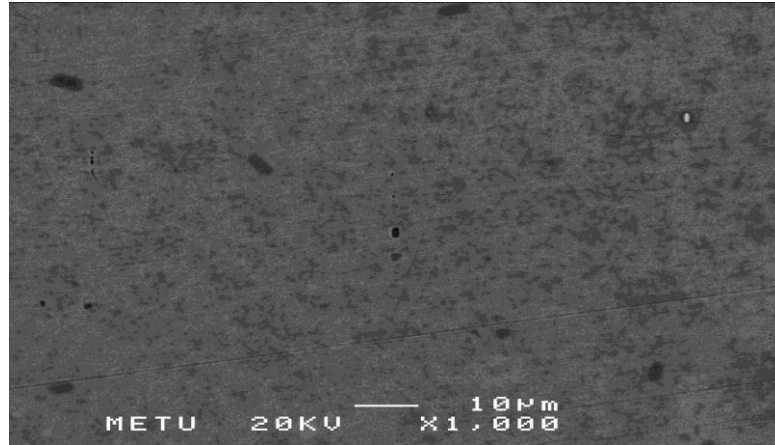
#### 4.4.4 Zamana bağlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

Zamana bağlı olarak elektrokimyasal korozyon analizi ile beraber hazırlanan ST 37.2 ve 304L kuponlar sulu şerbet içinde bekletilerek SEM yüzey görüntüleri alınmıştır. Bu sayede çelik türlerinin korozyona bağlı yapısal değişiklikleri araştırılmıştır. Şekil 4.51 ve 4.52' de buna ait görüntüler verilmiştir.

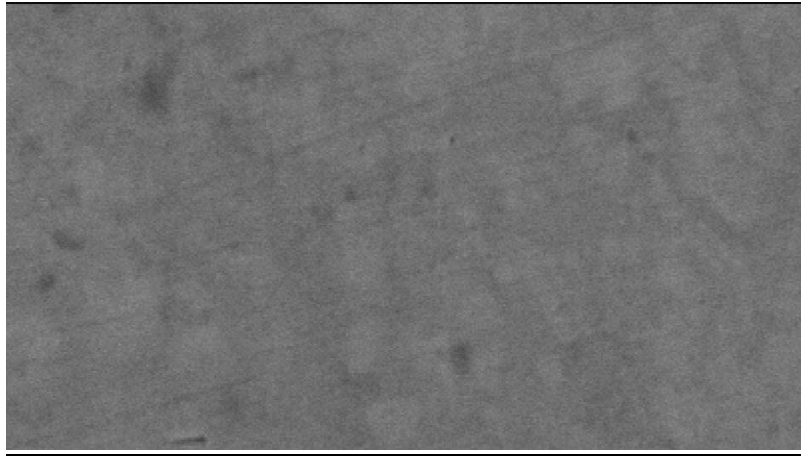


Şekil 4.51.a Sulu şerbette 304L elektrot için 0. günde alınan SEM görüntüsü ( X1000)

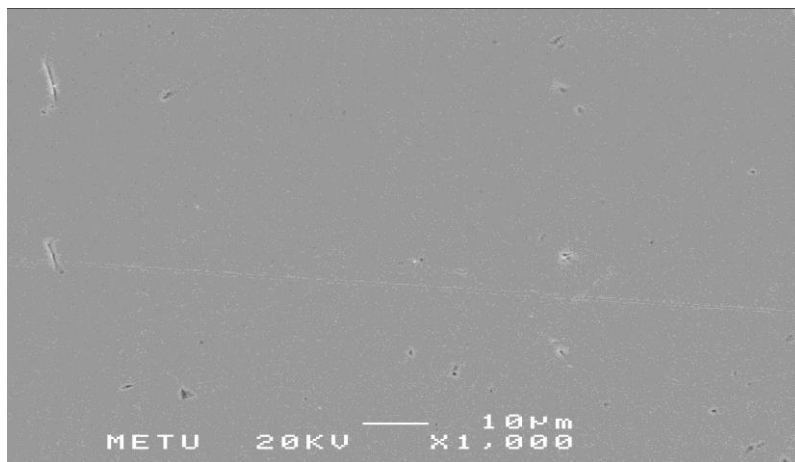




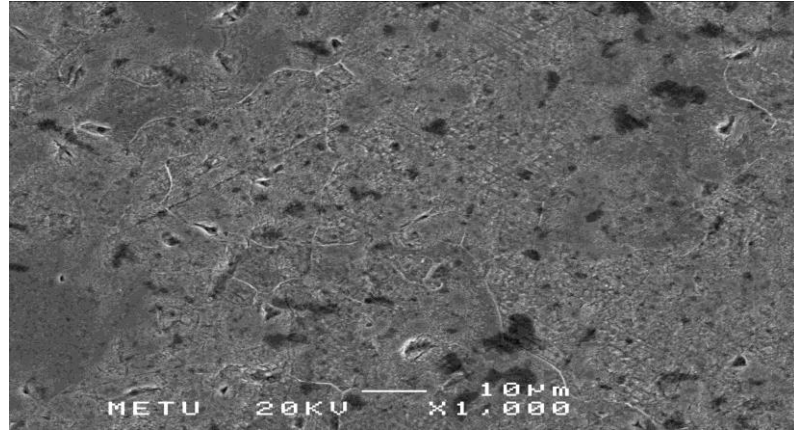
Şekil 4.51.b Sulu şerbette 304L elektrot için 3. günde alınan SEM görüntüsü ( X1000)



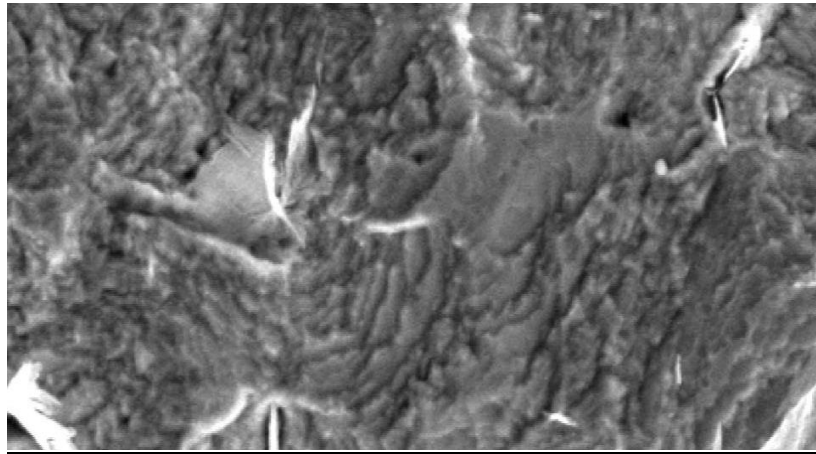
Şekil.4.51.c Sulu şerbette 304L elektrot için 60. günde alınan SEM görüntüsü ( X1000)



Şekil 4.52.a Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 0. günde alınan SEM görüntüsü ( X1000)



Şekil 4.52.b Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 3. günde alınan SEM görüntüsü ( X1000)



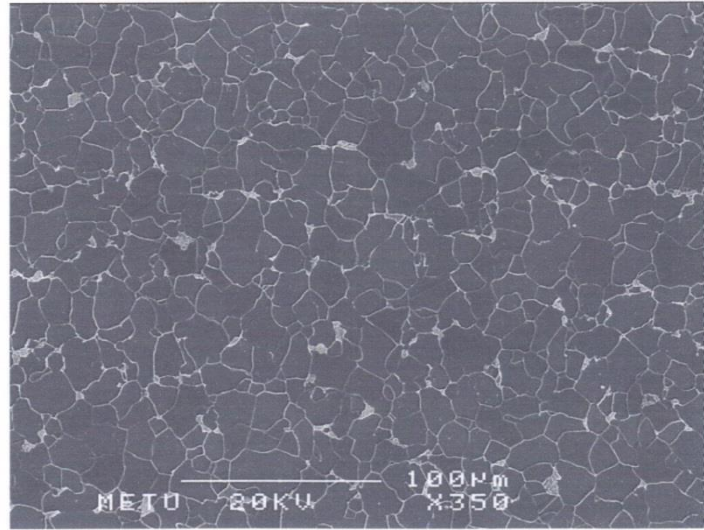
Şekil 4.52.c Sulu şerbette St 37.2 elektrot için 60. günde alınan SEM görüntüsü(X1000)

SEM görüntüleri incelendiğinde 304L 0.günden 60.güne gelindiğinde St 37.2 ye göre çok daha düzgün bir yüzeyle korozyona karşı koyabilmiştir. 304L üzerinde görülen katmanın, biriken şerbeti temizlemek için kullanılan çözeltilerden kaynaklanmıştır. Ayrıca %18 Cr içeriği olan paslanmaz çeliklerde koruyucu bir krom oksit ya da krom hidroksit tabakasından da söz edilebilir. Ancak St 37.2 çeliği 3. günden itibaren bir yüzey bozulmasına uğramıştır. 60. güne gelindiğinde bu çukurlar daha da büyümüştür. Burada çelik kuponlar durgun çözelti içinde bekletildiği için bir çukurcuk korozyonundan değil ancak bölgesel bir çözünmeden söz edilebilir. Ancak gerçek prosesinde çözelti borulardan hızla akmakta dolayısıyla bir kavitasyondan da bahsedilebilmektedir. Sulu şerbet şeker üretim prosesinde kireçleme ve

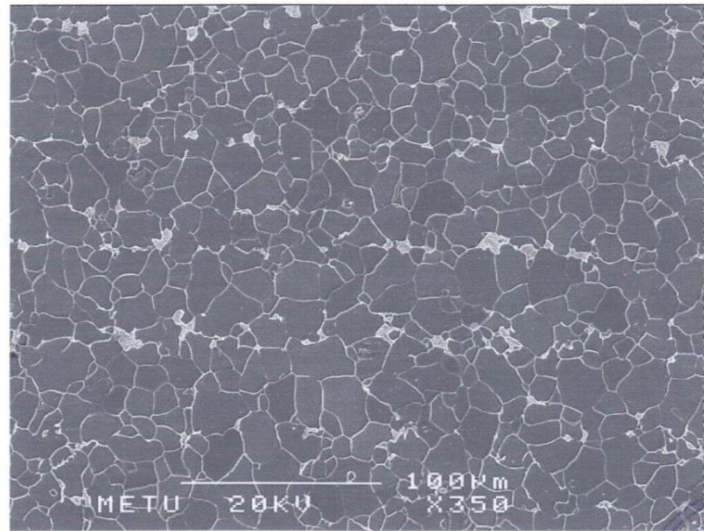
karbonatlamadan sonra elde edilen bir çözeltilerdir. Bu nedenle yüzey analizlerinde de Özellikle St 37.2 üzerinde  $\text{CaCO}_3$  tuzlarına da rastlanmıştır.

#### **4.4.5 St 37.2 kuponu için Optik Mikroskop görüntüsü**

St 37.2 çeliğinin korozyona uğramadaki dirençsizliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 4.53' de verilen optik mikroskop görüntüsü alınmıştır. Bunun için ODTÜ Metalurji ve Malzeme Laboratuvarların'da bulunan optik mikroskop cihazı kullanılmıştır.



(a)



(b)

Şekil.7. III.No'lu boru numunesinin (a) enine ve (b) boyuna kesitleri



Şekil 4.53. St 37.2 çeliğine ait optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.53 'de optik mikroskop görüntülerinde % 0,17 C içeren ferritik St 37.2 çeliğinde tane sınırlarına yakın bazı yerlerde galvanik korozyon olup olmayacağı gözlenmiş ancak buna dair bir bulgu görülmemiştir. Görüntüden anlaşılan tane sınırlarının çok belirgin olduğu ( ortalama sınır yaklaşık 20 nm civarında) , beyazlı bölgelerin farklı fazları temsil ettiği, kesin olarak belli bir yerden başlamayacağı ve genel olarak homojen bir görünüm olduğudur.

#### 4.4.6 ICP (Endüktif Eşleşmiş Plazma) analizi sonuçları

Çalışmaya katkı sağlaması amacıyla seçilmiş kuponlar (St 37,2 ve 304L) 3 gün boyunca ham şerbet olarak adlandırılan difüzör şerbeti içinde oda sıcaklığında bekletilmiş ve şerbete geçen demir miktarı Maden Tetkik Arama Laboratuvarlarında bulunan ICP cihazı ile analiz edilmiştir. Kuponların hesaplanan yüzey alanı 12,432 inç<sup>2</sup>'dir. Buna göre şerbetlerden elde edilen analiz sonuçları şöyledir;

304L kuponu için : 0,096 mgr/L (0,00046 mpy)

St 37.2 kuponu için : 4,5 mgr/L (0,022 mpy)

Yukarıdaki değerlere göre ham şerbette bekletilen St 37.2 kuponundan şerbete geçen demir konsantrasyonu, 304L kuponun geçen demir konsantrasyonunun yaklaşık 46 katıdır. Çalışma boyunca 304L ve St 37.2'ye ait EIS değerleri arasında da korozyon direnci bakımından buna yakın (yaklaşık 50 kat) değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.54. St 37.2 ve 304L kuponlarının ham şerbet içinde 3 gün bekletilmesi sonucunda elde edilen şerbet renkleri.

Şekil 4.54.'de ham şerbette, St 37.2 (sağda) ve 304L (solda) kuponlarının 3 gün bekletilmesi sonrasında şerbetin aldığı renkler açık bir şekilde gösterilmiştir. St 37.2 kuponu ham şerbete şerbet daha fazla demir iyonu bıraktığı için şerbet koyulaşmış, 304L'nin bekletildiği şerbet berraklığını korumuştur. MTA'dan alınan ICP analiz sonuçlarında da ham şerbetteki demir konsantrasyonları kantitatif olarak görülmektedir. St 37.2'den şerbete geçen demir konsantrasyonu 304L'nin çok daha üzerindedir.

#### 4.5 Maliyet Hesabı

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda Ankara Şeker Fabrikası için en uygun çelik türünün 304L olduğu görülmüştür. Ankara Şeker Fabrikası proses elemanları genelde St 37.2 çeliğinden oluşmaktadır. Bu bölümde örnek olması amacıyla iki birim seçerek bunların 304L veya 316L çelikleri ile kaplanması ya da değiştirilmesi durumunda nasıl bir maliyetle karşılaşılacağı gösterilmiştir. Seçilen ilk birim difüzör ‘dür. Fabrika şerbetlerinde en korozif olan ham şerbetin üretildiği bu birim kaplama yapmaya uygundur. Bu yüzden difüzör için kaplama maliyeti hesaplanmıştır. Seçilen ikinci birim buharlaştırıcıdır. Buharlaştırıcılar kaplamaya uygun olmadığı için 304L ve 316L ile değişim maliyeti hesaplanmıştır. Ayrıca her iki birim için de St 37.2 ve 304L ‘nin korozyon dirençleri ile birim maliyetleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Literatürde şeker fabrikalarında korozyona bağlı maliyet hesaplamalarına rastlanmaktadır. Mauritius’da bir şeker fabrikasında korozyon sorunları ile ilgili yapılan bir çalışmada proste kullanılan düşük karbonlu 3Cr12 çeliğinin daha dirençli çelik türü ile kaplanması ya da değiştirilmesi durumunda 2009 yılı üretim karının %6’sının korozyon maliyetine harcandığı bulunmuştur (Tengur et al. 2012).

##### 4.5.1 Ankara Şeker Fabrikası Kule Difüzörü İçin Şerbetle Temas Eden Yüzeyin AISI 304L veya AISI 316L ile Kaplanması Durumunda Maliyet Hesabı

Kule difüzörünün korozif ortamla temas eden toplam yüzeyinin hesaplanması:

Veriler :

Dış çap	=	4200 mm
İç çap	=	4176 mm
Et kalınlığı	=	12 mm
Yükseklik	=	16025 mm
Mil dış çapı	=	1800 mm
Mil boyu	=	14825 mm
Milin et kalınlığı	=	16 mm
Sabit kanatların et kalınlığı	=	Üst 12 mm, alt 6 mm, yan 6 mm

Hareketli kanatların et kalınlığı	=	Üst 13 mm, alt 8 mm, yan 8 mm
Gövde üzerindeki kanat sayısı	=	73 Adet
Mil üzerindeki kanat sayısı	=	143 Adet

Yüzey alanı hesabı :

a)Gövde toplam yüzey alanı:

Gövde iç yüzey alanı	=	210,20 m <sup>2</sup>
Gövde üzerindeki kanatların yüzey alanı	=	45,16 m <sup>2</sup>
<b>TOPLAM</b>	=	<b>255,36 m<sup>2</sup></b>

b)Mil toplam yüzey alanı:

Mil dış yüzey alanı	=	83,70m <sup>2</sup>
Mil üzerindeki kanatların yüzey alanı	=	251,10m <sup>2</sup>
<b>TOPLAM</b>	=	<b>298,80m<sup>2</sup></b>

$$\text{GENEL TOPLAM} = 255,36 + 298,80 = 554,16 \text{ m}^2$$

Şerbetle Temas Eden Yüzeyin AISI 304L ve AISI 316L ile kaplanması durumunda;

Korunacak yüzey alanı	=	555 m <sup>2</sup>
Gerekli paslanmaz net levha alanı	=	555 m <sup>2</sup>
Gerekli paslanmaz fireli levha alanı	=	655 m <sup>2</sup>
Toplam AISI 304L veya AISI 316L levha alanı		
655000x0,15x8,0266	=	7886134 gr
	=	7886 kg
304L paslanmaz levha maliyeti : 7886x 4,96(TL)	=	39115 TL
316L paslanmaz levha maliyeti : 7886x 7,68(TL)	=	60565 TL
Gerekli kaynak elektrotu ağırlığı: 7886x0,03	=	236,58 kg
Gerekli elektrot adedi 236580/20	=	11829 Adet
Elektrot maliyeti :11829 x 1.1(TL)	=	13012 TL
304L Paslanmaz Levha + Elektrot maliyeti	=	52127 TL
316L Paslanmaz Levha + Elektrot maliyeti	=	73577 TL
304L kaplama için işçilik bedeli : 52127x0,75	=	39095 TL



316L kaplama için işçilik bedeli :  $73577 \times 0,75 = 55183$  TL

304L için toplam maliyet:

Paslanmaz levha bedeli = 39115 TL  
 Elektrot Bedeli = 13012 TL  
 İşçilik = 39095 TL  
 TOPLAM = 91222 TL

316L için toplam maliyet

Paslanmaz levha bedeli = 60565 TL  
 Elektrot Bedeli = 13012 TL  
 İşçilik = 55183 TL  
 TOPLAM = 128760 TL

**4.5.1.1 Difüzör ünitesi 304L kaplama maliyeti ile korozyon kaynaklı hasar maliyetinin karşılaştırılması**

Ankara Şeker Fabrikası difüzör ünitesi için var olan St 37.2 çeliğin 304L ile kaplanması sırasında gereken maliyet bölüm 4.5’ de hesaplanmıştır. Tablo 3.14’ de çeliklerin birim fiyatları ile St 37.2 ve 304L çelik elektrotların korozyon dayanımıyla karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 4.14 Ham şerbet ünitesi (difüzör) için EIS eğrileri sonucu elde edilen Rp değerleri ile 2012 yılı çelik levhalar için birim fiyatlarının karşılaştırılması

Çelik Türü	2010-2011 EIS /Rp (kohm)	2011-2012 EIS/Rp (kohm)	Birim Fiyat (TL)
St 37.2	4,88	3,07	2,68
304L	218	178	4,96

Tablo 4.14 incelendiğinde ham şerbette hem 2010-2011 kampanya döneminde hem de 2011-2012 kampanya döneminde 304L çeliği St 37.2 ‘ den 50 kattan fazla bir korozyon dayanımı göstermiştir. Oysaki 2012 yılı için gerekli çelik levhalar için Borusan’ dan alınan birim fiyatlar göstermektedir ki 304L St 37.2’nin yaklaşık 2 kat fazla maliyete sahiptir. Korozyon dayanımı ile karşılaştırıldığında bu maliyet çok düşük kalmaktadır. Difüzör ünitesi yapı itibariyle kaplama yapılmaya çok uygundur. Şu an kullanılan St 37.2 çeliği 304L paslanmaz çelik ile kaplandığında toplam maliyet değişim maliyetine göre daha da düşecektir.

#### 4.5.2 Ankara Şeker Fabrikası Buharlaştırıcılarının 304L veya 316L ile değiştirilmesi durumunda maliyet hesabı

Aşağıda Ankara Şeker Fabrikası buharlaştırıcı borularının 304L ya da 316L ile değiştirilmesine ait maliyet hesabı verilmiştir. Ankara Şeker Fabrikası buharlaştırıcıları 5 adettir. Kullanılacak çelik malzemeler boru tipidir ve bu boruların ölçüleri de tabloda yer almaktadır.

Tablo 4.15 Ankara Şeker Fabrikası buharlaştırıcı borularının 304L ya da 316L ile değiştirilmesine ait maliyet hesabı

Kullanıldığı Ünite	Birim Boru Miktarı	Birim Boru Miktarı Adet	Boru Ölçüsü (mm)			304L (TL)	316L(TL)
			Dış çap	Et Kalınlığı	Boy		
Tephir 1 A	6400	6400	35	1,5	3005	174736,2	227574,18
Tephir 2 A	5200	5200	35	1,5	3005	141973,1	184904,02
Tephir 2 B	3488	3488	35	1,5	3005	95231,2	124027,93
Tephir 3 A	5200	5200	35	2	3005	141973,1	184904,02
Tephir 3 B	5200	5200	35	1,5	3005	141973,1	184904,02
Tephir 4	2600	2600	35	2	3005	70986,6	92452,01
Tephir 5	2600	2600	35	2	3005	70986,6	92452,01

304L Maliyet: 837860 TL	İşçilik: 628395 TL	Toplam: 1466255 TL
316L Maliyet: 1091218 TL	İşçilik: 818413 TL	Toplam: 1909631 TL

Not: Değişim malzemesi olarak AISI 304L ve AISI 316L seçilmiştir.

Levha kalınlığı 1,5 mm olarak alınmıştır.

Isıtıcılar ve buharlaştırıcılarda et kalınlığı 1,5 mm olan boru tipi parçalar için maliyet hesaplanmıştır.

Kaplanacak malzemedeki fire net alanın %18'i alınmıştır.

Paslanmaz borular ve elektrot birim fiyatları 21.12.2012 tarihinde BORUSAN A.Ş.'den alınan değerlerdir.

Bu değerler; 304L için: 3.77 Euro

316L için: 4.91 Euro

İşçilik toplam maliyeti malzeme bedelinin %75'i olarak alınmıştır.

#### **4.5.2.1 Buharlaştırıcı borularının 304L ile değiştirilmesine ait maliyet ile korozyon kaynaklı hasar maliyetinin karşılaştırılması**

Aşağıda Ankara Şeker Fabrikası buharlaştırıcı borularının 304L ile değiştirilmesi durumunda gereken maliyeti anlayabilmek için durumu için çeliklerin birim fiyatları ile 304L ve St 37.2 elektrotların buharlaştırıcı şerbeti içindeyken alınan EIS eğrilerine ait Rp değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 4.16 Buharlaştırıcılar için EIS eğrileri sonucu elde edilen Rp değerleri ile 2012 yılı çelik borular için birim fiyatlarının karşılaştırılması

<b>Çelik Türü</b>	<b>2010-2011 EIS /Rp (kohm)</b>	<b>2011-2012 EIS/Rp (kohm)</b>	<b>Birim Fiyat (TL)</b>
<b>St 37.2</b>	20,5	26,1	5,95
<b>304L</b>	273	288	10,18

Tablo 4.16 incelendiğinde ham şerbette hem 2010-2011 kampanya döneminde hem de 2011-2012 kampanya döneminde 304L çeliği St 37.2 ‘ den 9 kattan fazla bir korozyon dayanımı göstermiştir. Oysa ki 2012 yılı için gerekli çelik borular için Borusan’ dan alınan birim fiyatlar göstermektedir ki 304L St 37.2’nin yaklaşık 2 kat fazla maliyete sahiptir. Korozyon dayanımı ile karşılaştırıldığında bu maliyet çok düşük kalmaktadır.

Maliyet analizi, çelik değişimi ya da St 37.2’nin paslanmaz çelikle kaplanması şeklinde iki farklı hesaplamayla yapılabilir. Buna örnek olması amacıyla yukarıda difüzör için kaplama maliyeti, buharlaştırıcılar için ise değiştirme maliyeti hesaplanmıştır. Kaplama, çelik değişimine oranla daha ucuz bir prosestir. Uygun paslanmaz çelikler sanayiden artık malzemeler olarak temin edilebildiği takdirde daha da ucuz bir maliyet elde edilebilmektedir.

## BÖLÜM 5

### GENEL SONUÇ VE TARTIŞMALAR

- Türkiye’de Şeker Fabrikalarının kurulumu ve işletilmesi neredeyse TC tarihi kadar eskidir. Fabrika kurulum aşamalarında kullanılan çelik malzemeler genel anlamda St 37.2 olarak bilinen çelik malzemedir. Ancak bu çelik zamanla meydana gelen korozyon hasarlarından dolayı oldukça yüksek maliyetlerde zararlara sebep olabilmektedir. Halen kullanılmakta olan bu çeliğin uğradığı korozyon zararlarını göstermek ve bunun yerine kullanılabilir malzemeleri seçip önermek aynı zamanda bunu değişik korozyon ölçüm yöntemleri ile yapmak bu çalışmanın ana hatlarını oluşturmaktadır.
- Bu çalışma 2009-2010, 2010-2011 ve 2011-2012 Ankara Şeker Fabrikası Kampanya Dönemlerini içine alan genel korozyon, korozyona dayanıklı malzeme seçimi ve korozyon ölçüm yöntemlerini bir arada içeren geniş kapsamlı bir çalışmadır.
- 2009-2010 kampanya döneminde AISI 304L ve AISI 316L paslanmaz çelikleri için şeker üretim prosesinin 4 biriminden alınan şerbetler içinde kupon testi, EIS ve Tafel extrapolasyon yöntemleri ile yapılarak korozyon hızı ölçümleri yapılmaya çalışılmıştır. 316L’nin 304L’ye göre avantajı içeriğindeki %2 civarında bulunan molibden katkısıdır. Molibdenin paslanmaz çeliklere katkısı yüksek klorür iyonu ve yüksek sıcaklık varlığında çukurcuk korozyonunu önlemesidir. Yapılan korozyon analizleri laboratuvar koşullarında yapılmış ve yüksek sıcaklık uygulanamamıştır. Zaten fabrika ortamında çok yüksek sıcaklıkların yaşandığı tek bölge buharlaştırıcılardır. Yapılan analizler göstermiştir ki; 304L ile 316L’nin korozyon direnci neredeyse aynıdır. Sonraki kampanya dönemlerinde 304L’nin sulu şerbette 60 günlük bekletme süresine maruz bırakıldığında SEM görüntülerinde herhangi bir şekilde çukurcuk korozyonu gözlenmeyişi bunun yerine bölgesel çözünmelerin

görüntülere yansımaları ortamda klorür iyonu derişiminin de fazla olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla buharlaştırıcılar dışında 316L kullanılmasına gerek olmadığı söylenebilir. 316L, 304L'ye oranla nikel oranı fazlalığından dolayı daha pahalı bir malzemedir. Dolayısıyla tüm proses için yüksek maliyetli 316L paslanmaz çeliğı kullanmak gereksiz sayılabilir.

- 2010-2011 kampanya döneminde var olan St 37.2 'ye akımsız nikel kaplayarak St37.2 ve 304L çelikleri ile karşılaştırmalı olarak 4 değişik üniteden alınan şerbetlerle korozyon ölçüm deneyleri yapılmıştır. Alınan sonuçlar korozyon direncini artırmış ancak bu direnç 304L çeliğinden daha düşük kalmıştır ve kaplamanın zamanla incelenerek iş görememe riski olduğu bulunmuştur. Yapılan analizlerde sonlara doğru kaplama incelmış ve St 37.2 ile neredeyse aynı korozyon direncini göstermiştir. Ayrıca akımsız nikel kaplama maliyetli bir işlemdir.
- 2011-2012 kampanya döneminde ise 304L ve St 37.2 kuponlar proses şerbetlerinden sulu şerbet içinde tam bir kampanya dönemi boyunca (60 gün) bekletilmiş belirli günlerde SEM görüntüleri alınmış ve buna paralel olarak sözü edilen çeliklerin elektrotları ile elektrokimyasal korozyon analizleri yapılmıştır. Görülmüştür ki 304L, 60 günün sonunda neredeyse hiçbir değişikliğe uğramadan kalırken St 37,2 büyük bir hasara uğramıştır. Bunun yanında iki çelik türü için de sulu şerbet içinde 3 gün bekletmek suretiyle şerbete geçen demir iyonu konsantrasyonları MTA'DA ICP ile analiz edilmiştir. St 37.2'den şerbet geçen demir konsantrasyonu 304L'nin neredeyse 50 katından fazladır. Bu sonuç EIS ile de benzerlik göstermektedir Bu da artık şeker üretiminde fabrika üretim proses materyallerinde St 37.2'nin kullanılmasının her bakımdan sakıncalı olacağını göstermektedir.
- Türkiye'de Şeker Fabrikaları'nda rutin korozyon ölçümleri genelde kupon testleri ile yapılmaktadır. Bu çalışmada Ankara Şeker Fabrikası şerbetleri içinde değişik çelik türlerinin korozyon dirençlerinin EIS, Tafel ve Lineer Polarizasyon yöntemleri ile saptanması ve SEM görüntüleri ile korozyonun morfolojik ilerleyişinin gözlenmesi ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir.

- Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon direnci için şerbet ortamında kantitatif sonuçlar St 37.2 için EIS ve LP ile alınmıştır. Ancak TP ile kantitatif sonuçlar bazı sınırlamalar nedeniyle elde edilememiştir.
- Kupon testi ve üç farklı elektrokimyasal yöntem dört farklı ünite de 304L ve 316L çelikleri için elektrokimyasal yöntemlerle, kantitatif sonuçlar sadece EIS yöntemiyle elde edilmiştir. Değerler aynı olmamakla kupon testleri ile paralellik göstermektedir. St 37.2 ve Ni kaplı St 37.2 örnekleri için LP ve EIS ölçüm yöntemleri ile kantitatif sonuçlar elde edilerek kupon paralellikler gözlenmiştir. Literatürde TP yöntemiyle şerbet ortamında korozyon hızının saptandığına dair çalışmalar olmasına karşın doğru sonuç almayı sağlayacak genişlikte linear bölge gözlenmediğinden E-logi eğrileri kalitatif karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır.
- Bu çalışmanın bu alanda yapılmış diğer çalışmalardan özgünlüğü çalışmanın başlamış olduğu yıldan itibaren geriye gidilip literatüre bakıldığında şeker çözeltisinde EIS uygulamalarının yapıldığı ilk çalışmalardan birisi oluşudur. EIS, günümüzde korozyon mekanizmasını anlamamız için kullanılan en güvenilir yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada da EIS yöntemi şeker üretim prosesinden alınan birçok çeşit şerbet için kullanılmış ve diğer bilinen yöntemlerle de sonuçlar desteklenmiştir.
- Son olarak 316L veya 304L'nin kaplama malzemesi olarak kullanılması durumunda meydana gelecek maliyet "Difüzör, ısıtıcılar ve buharlaştırıcılar" örneği üzerinde hesaplanarak gösterilmiştir. Tüm bu çalışma göstermektedir ki, Ankara Şeker Fabrikası için en uygun kaplama malzemesi daha düşük maliyetli 304L'dir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akay, I., 2010, ‘‘Mekanik alaşımlandırma ile üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkisi’’, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 34
- Altanlar, S., 2006, ‘‘Şeker Fabrikaları Buharlaştırıcı Borularında Meydana Gelen Korozyonun ve Şerbetin Korozif Özelliklerinin İncelenmesi’’ , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16
- Altanlar, S. , Erdem, F., Kabasakaloğlu, M., 2006,‘‘ Şeker Fabrikaları Buharlaştırıcı borularında meydana gelen korozyonun ve şerbetin korozif etkilerinin incelenmesi’’ , X.Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Adana, s 183-192
- Amirudin, A., Thierry, D., 1995, Prog. Org. Coat., 26, 1
- Aytac, A. Ozmen, U. And Kabasakaloğlu, M., 2005, Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloys AA3102, Mater. Chem. Phys., 89, 176-181
- Camila A.Farias, Vanessa F.C. , Lins, 2011, Chem. Eng. Technol. 34, 1393-1401
- Cash G.A., Schweinsberg, Hope G.A., The Corrosion resistance of low carbon steel in flowing sugar juice, 1992, Corrosion Science, 33, 1, p 113-122
- Clarke, W.L., 1998, National Assoc. of Corrosion Eng., Houston
- Collins, J.A., Monack, M.A., 1973, Materials Performance, Vol 12, 11
- Corrosion Control in The Sugar Industrie, Sugar Tech. Rew., 1988, 1,14, 1-27
- Durmoo, S., 1988, Richard, C., Beranger, G., Moita, Y., 2008, Electrochimica Acta 54, 74-79
- Erdem, F., , Çeviri Notlar, Şeker Enstitüsü, Ankara
- Eren, H., 2005, ‘‘Ferritik Paslanmaz Çeliğin korozyon davranışına Karbür yapıcı elementlerin etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- Eddy, N.O., 2010, Part 3. Theoretical study on some amino acids and their poteential activity as corrosion inhibitors for mild steel in HCl, Mol. Simul., 36, 354-363
- Genie, G.V., 1982, ‘‘ Juice Extraction in the Beet Sugar Factories’’, Sugar Technol. Rev., 9, 119



### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Gerengi, H., 2008, ‘‘ Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol’ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması’’, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, s 3
- Goel P., Bhardvaj V., Patil J.C., Singhal L.K., Mittal I.D., Role of SS material to combat corrosion in Sugar Industry, 2007, Proc. 68th Annual Cons STAI, 84
- Gupta, S.K. , Bajpai, A. and Sharma, V., 2002, Proceeding of the 64th Annual Convention of STAI. Cochin., 23-34
- Gürü, M., Yalçın H., 2004, ‘‘Malzeme Bilgisi’’, Palme Yayıncılık, Ankara, 173-190
- Hangreaves, D.R., 1982, ‘‘ Sugar Cane Technology’’, Proc. Austr. Soc., 1, 283
- Hladky, H., Callow, L.M. , and Dawson, J.L. , 1980, Corrosion rates from impedance measurements:An introduction, Brit.Corros. J., 15, 20-25
- İnternet: Şeker : [http:// www.ismetyil.8m.com/ozelgidalar. htm](http://www.ismetyil.8m.com/ozelgidalar.htm) , 2012
- İnternet: Şeker Üretimi: [http:// www.konyaseker.com.tr/seker](http://www.konyaseker.com.tr/seker) üretimi, htm (2005).
- Jones, A.A. , 2004, Principles and prevention of Corrosion, 153, Secon Edition by Prentice Hall, Inc
- Karacif, K., 2005, ‘‘ Alüminyumun polianilin iletken polimeri ile kaplanması, kaplamanın karakterizasyonu ve korozyon özelliklerinin incelenmesi’’, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., 47
- Karavaizoğlu, N., Kabasakaloğlu, M., 1988, ‘‘Şeker Fabrikaları Kule Difüzöründe Kullanılabilecek Korozyona Dayanıklı Malzeme Seçimi İçin Elektrokimyasal İnceleme’’, Korozyon bilimi ve Mühendisliği
- Kavas, Füsun M., Leblebici, Jale M., 2003, "Kalite ve İşletme Kontrol Laboratuvarları El Kitabı", Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, Ankara, 171- 173
- Kaya, S., 2008, ‘‘Şeker Fabrikalarındaki Difüzörlerde Kullanılan Kaplama Malzemelerinin Korozyon Davranışlarının Deneysel Araştırılması’’, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 28, 8
- Kumar, R., Shukla, N.P., Bajpai, S., 1993, Indian sugar, 223-228

### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kumar, R., Shukla N.P., Bajpai S., 1995, "Protection of mild steel from corrosion by cane juice", Int. Sugar JNL, 97, 115
- Mansfeld, F., 1976, "Advances in Corrosion Science and Technology", Plenum Press, London, 6, 163
- Mansfeld, F., 1980, Corrosion rate measurement with the AC impedance technique, J. Elektrochem. Soc., 127, s 365
- Mansfeld, F., 1981, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies: background and methods of analysis, Corrosion, 37, 301-307
- Mansfeld, F., Kendig M.W. and Tsais S., 1982, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. 2.Experimental approach and results, Corrosion, 38, 570-580
- Mansfeld, F., Appl. J., 1995, Electrochem., 25, 187
- Mamaş, S., 2003, " Alüminyumun poliprol filmlerle kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi "Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-32,79-82
- Özyılmaz, A.T. , Yiğitoğlu O., 2012, 12.Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildirileri, 357-366
- Panigrahi, B.K. , Srikanth, S., Singh, J., 2007, Corrosion Failure in the Sugar Industry: A Case Study, J Fail. Anal. And Preven., 7, 187-191
- Pierre,R.R., 2006, Handbook of Corrosion Eng.,McGraw-Hill Company, p 117
- Pohlman , SL , 1987," Corrosion and erosion-based materials selection for the M242 autocannon barrel in a marine operating environment general corrosion", ASM International, Metals park
- Romenkii, N.P., Sprunchuk, V.K., and Onoprienko, V.P., 1978, Pishch. Prom., N.P.Sb. Tekhnika, Kiev, 2, 30
- Selbe, E., 1980, "Rep. Hawaii Sugar Technology", 39<sup>th</sup> Annual Conference, 159
- Silin, P.M., 1986, "Pancar Şekeri Fabrikasyon Teknolojisi" , Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, Ankara, 59-124
- Sprunchuk et al, 1973, Kharchova Prom. (Pishch Prom. Kiev. 17, 128

### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Standart Practice for Laboratory immersion Corrosion Testing of Metals ASTM Standarts. p 31-72
- Şen E., 2009, ‘Banyo bileşenlerinin akımsız Ni-B kaplamanın kaplama hızı, bor miktarı ve sertlik değerlerine etkisi’, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s 61
- Tengur, L., Surnam, B.Y.R., 2012, ‘Corrosion Problems in Sugar Factories in Mauritius’, Applied Mechanics and Materials Vols., 110-116
- Trabenelli, G., Mantovani, G. And Zucchi F., 1976 ‘Corrosion Control in The Beet Sugar Industrie’
- Trabenelli, G., Mantovani, G. and Zucchi F., 1988, "Corrosion Control in The Sugar Industrie", Sugar Tech. Rew., 1, 14, 1 -27
- Ülger, E., Kılınççeker, G., Erbil, M., Yazıcı, B., 2006, X.Korozyon Sempozyumu Bildirileri, s 346-351
- Üneri S., Korozyon ve Önlenmesi, 2011, 28, 40, 41 , s 121
- Vivek Bhardwaj, J., Patil, C., Pravin Goel & Singhal, L.K. , 2007, ‘Role of SS Material to Combat Corrosion in Sugar Industry (A study under R&D initiative of STAI), New Delhi : Sugar Technologists' Association of India, 7
- Werner, E., 1977, "Şeker Teknisyenleri El Kitabı", Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Y Yayınları, Ankara, (149), 556
- Wesley, S. B. , Goyal, H. S., Mishra, S. C., 2012, ‘Corrosion Behavior of Ferritic Steel, Austenitic Steel and Low Carbon Steel Grades in Sugarcane Juice ‘, Journal of Materials & Metallurgical Engineering, 2, p 9-22
- Wesley, S. B. , Maurya, D.P. , Goyal, H. S. , Negi S., 2013, ‘Experimental investigation of microbiologically influenced corrosion of selected steels in sugarcane juice environment’, World J Microbiol Biotechnol, 10.1007/11274-013-1402-5
- Yalçın, H., Koç, T., 1997, Mühendisler için Korozyon, s 14

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

Yurt, A., 2000, ‘‘Düşük karbon çeliğinin 0,1M HCl çözeltisindeki korozyonuna kuarternar amonyum grubu içeren bileşiklerin inhibitör etkisi’’, Osmangazi Ü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, s 14

Zumelzu, E., Goyos, I, Cabezas, C., Opitz, O., Parada, A., 2002, Journal of Materials Processing Technology, 128, p 250-255

Zumelzu, E., Cabezas, C., Opitz, O., Quiroz, E, Goyos, L. and Parada, A., 2003, Protectionof Metals, Vol. 39, p 183-188

Zumelzu, E., Parada, A., Goyos, L., Bobadilla, C., 2006, Scanning Vol. 28, p 327-332

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Samsun’ da doğdum. 1991 yılında Kütahya 19 Mayıs İlkokulu’ndan mezun olduktan sonra ortaokul ve liseyi Kütahya Atatürk Lisesi’nde tamamladım. 2001 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisansımı, 2004 yılında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Yüksek Lisansımı bitirdim. 2002 yılından beri Kütahya DPÜ KTBYO’da Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evliyim. Bir oğlum var.