

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PETROL ve DOĞALGAZ BORUHATTI
ÇELİKLERİNİN HİDROJEN NEDENLİ
ÇATLAMA DAVRANIŞI**

Metalurji ve Malzeme Yük. Müh. A.Kadir UYSAL

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 26.06.2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurhan CANSEVER (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet TOPUZ (YTÜ)
: Prof. Dr. Fevzi YILMAZ (SAÜ)
: Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU (YTÜ)
: Prof. Dr. Serdar SALMAN (MÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	VI
KISALTMA LİSTESİ	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	XI
ÖNSÖZ	XII
ÖZET	XIII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amaç ve Hedefleri	1
1.2 Tezin Kapsamı ve Yapısı	3
2. BORU HATTI ÇELİKLERİNDE HİDROJENİN ETKİSİ	4
2.1 Yüksek Mukavemetli Düşük Alaşımli (HSLA) Boru Hattı Çelikleri	4
2.2 Boru Hattı Çeliklerinde Hidrojenin Etkisi	6
2.2.1 Hidrojen Kaynakları	6
2.2.2 Hidrojenin Çözünürlüğü	8
2.2.3 Hidrojen Yayınımı	10
2.2.4 Hidrojen Geçirgenliği	11
2.3 Demir ve Çeliğe Hidrojen Girişi	12
2.4 Hidrojen Adsorpsiyonu	12
2.4.1 Gaz Halindeki Hidrojen Atmosferinden Yükleme	12
2.4.2 Elektrokimyasal Yükleme	13
2.4.3 Hidrojen Girişinde Promotorların Varlığı	15
2.5 Hidrojen Absorpsiyonu	15
2.5.1 Atomik Hidrojen Transferi	16
2.5.2 Arayüzey İçerisinden Hidrojenin Doğrudan Transferi	16
2.6 Hidrojenin Taşınımı	17
2.6.1 Malzeme İçinde Hidrojenin Yayınımı	18
2.6.2 Sıcaklık Etkisi	18
2.6.3 Gerilme Değişimi Altında Difüzyon	19
2.6.4 Hidrojenin Tuzaklanması	21
2.6.5 Dislokasyonlarla Hidrojen Taşınımı	23
2.7 Metallerde Görülen Hidrojen Hasarları	24
2.7.1 Hidrojen Gevrekleşmesi	26
2.7.2 Pullanma, Çizgilenme ve “Balık Gözü” Hasarları	28
2.7.3 Hidrojen Saldırısı	29
2.8 Kaynaklarda Görülen Hidrojen Nedenli Hasarlar	30
2.9 Hidrojen Hasarına Neden Olan Mekanizmalar	32

2.9.1	Hidrojen Basınç Teorisi.....	33
2.9.2	Yüzey Adsorbsiyon Teorisi	33
2.9.3	Dekohezyon Teorisi.....	34
2.9.4	Plastisite Modeli - Hidrojenin Arttırdığı Bölgesel Plastisite (HELP)	35
2.10	Hidrojen Hasarlarını Önleyici Yöntemler	36
3.	SULU H ₂ S ORTAMINDA HİDROJEN NEDENLİ HASARLAR.....	40
3.1	Ham Petrol ve Doğalgazda H ₂ S Varlığı.....	40
3.2	Çeliklerin H ₂ S Ortamında Korozyonu	41
3.3	Boruhatlarında H ₂ S Nedeniyle Meydana Gelen Hasarlar	42
3.4	H ₂ S Ortamındaki Hasarlarda Malzeme Özelliklerinin Etkisi	44
3.5	H ₂ S Ortamında Meydana Gelen Hidrojen Nedenli Çatlama Türleri	45
3.5.1	Hidrojen Kabarması.....	46
3.5.2	Hidrojen Nedenli Çatlama ve Basamak Tipi Çatlama.....	47
3.5.3	Gerilme Yönlenmeli Hidrojen Nedenli Çatlama ve Yumuşak Bölge Çatlaması	47
3.5.4	Sülfürlü Gerilme Çatlaması (SSC)	48
3.6	H ₂ S Ortamında Kaynaklı Borularda Meydana Gelen Hidrojen Hasarları	51
3.7	H ₂ S Ortamında Çatlamayı Etkileyen Çevresel Faktörler.....	52
3.8	H ₂ S Ortamında Hidrojen Nedeli Çatlamalar için Test Yöntemleri	53
3.8.1	Çatlamaya Neden Olan Hidrojen Konsantrasyonunun Belirlenmesi	54
3.8.2	Hidrojen Difüzivite Ölçümleri.....	54
3.9	Boruhatlarında H ₂ S Nedenli Hasarlardan Korunma Yöntemleri.....	57
4.	HİDROJEN NEDENLİ ÇATLAMA.....	59
4.1	Hidrojen Nedenli Çatlama (HIC) Oluşum Mekanizması	61
4.2	Basamak Tipi Çatlama (SWC) Oluşum Mekanizması	64
4.3	Kaynaklı Borularda Hidrojen Nedenli Çatlama Oluşumu.....	67
4.4	Hidrojen Nedenli Çatlamayı Etkileyen Faktörler	68
4.4.1	Çevresel Faktörler.....	68
4.4.2	Malzeme Faktörleri.....	70
4.5	HIC Testi Standartları	72
4.6	HIC Testi Koşulları.....	73
4.7	Hidrojen Nedenli Çatlamamın Tahribatsız Muayene ile Tespiti.....	76
4.8	HIC/SWC için Önlemler	78
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	81
5.1	Deney Malzemeleri.....	82
5.1.1	Ana Malzemeler Üzerinde Yapılan Deneyler.....	82
5.1.2	Kaynaklı Malzemeler Üzerinde Yapılan Deneyler.....	85
5.2	Deneylerin Yapılması	89
5.2.1	Deney Düzenegi.....	89
5.2.2	Deney Numuneleri.....	92
5.3	Deney Numunelerinin Değerlendirilmesi	94
5.4	Deney Sonuçları.....	95
5.4.1	HIC Deneyine Tabi Tutulan Ana Malzemelerde Elde Edilen Deney Sonuçları	97
5.4.2	HIC Deneyine Tabi Tutulan Kaynaklarda Elde Edilen Deney Sonuçları	100
5.4.3	Boru Hattı Çeliklerinin HIC Deneyi Sonrası Mekanik Özellikleri	110

6.	TARTIŞMALAR.....	121
6.1	HIC Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi	121
6.1.1	Ana Malzemeler.....	121
6.1.2	Kaynaklı Numuneler.....	125
6.2	HIC Deney Çözeltisi Sonrasında Mekanik Özellikler.....	127
7.	SONUÇLAR.....	131
	KAYNAKLAR.....	134
	ÖZGEÇMİŞ.....	141

SİMGE LİSTESİ

A_f	Kopmadaki uzama
A_{xc}	Çekme numunesinin kesit alanı
a_i	Çatlak uzunluğu
$\alpha - Fe$	Ferritik demir
α_{H_2}	Hidrojen aktivitesi
b_i	Çatlak kalınlığı
B	Burger vektörü
C_{th}	Eşik hidrojen konsantrasyonu
C_0	Yüzeyaltı hidrojen konsantrasyonu
C_H	Kafeste çözünen hidrojen konsantrasyonu
C_H^0	Boru iç yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
D_H^{id}	İdeal difüzyon katsayısı
D_H^{eff}	Efektif difüzyon katsayısı
D_{ok}	Kink difüzyonu için eksponansiyonel terim
ΔH	Entalpideki değişim
E	Young modülü
E_a	Aktivasyon enerjisi,
ε	Uzama
F	Faraday sabiti
γ_s	Yüzey enerjisi
$\gamma - Fe$	Östenitik demir
$2Fk$	Dislokasyonun serbest enerjisi
$I_{max.}$	Akım yoğunluğu
J	Difüzyon akışı
K	Boltzman sabiti
L	Dislokasyon uzunluğu
L	Çeliğin kalınlığı
N_r	Tersinir tuzakların yoğunluğu
N_i	Tersinir olmayan tuzakların yoğunluğu
N	Boşluklardaki dislokasyon sayısı
P	Boşluktaki hidrojen basıncı
Q_k	Kink difüzyonu için aktivasyon enerjisi,
θ_H	Metal yüzeyinin adsorblanmış H atomlarıyla kaplanma derecesi
θ_r	Tersinir tuzaklar için doluluk oranı
θ_L	Arayerler için doluluk oranı

P_{H_2}	Çevrenin hidrojen basıncı
R	Gaz sabiti
S	Sievert sabiti
σ_c	2c uzunluğundaki eliptik çatlakın yayılması için gerekli gerilme
σ	Gerilme
σ_H	Hidrostatik gerilme
T	Sıcaklık
T	Numune kalınlığı
$T_{1/2}$	Kararlı hal akımı için gerekli süre
t_b	Ani atak zamanı
U	Çekme gerilmesi
W	Numune genişliği
W_B	H ile tuzak arasındaki bağ enerjisi
x	Mesafe

KISALTIMA LİSTESİ

API	Amerikan Petrol Enstitüsü
API 5L	Hat Borusu Şartnamesi
ASTM	Amerikan Malzeme Test Birliği
ASME	Amerikan Makina Mühendisleri Birliği
CE	Karbon Eşdeğeri
PCM	Çatlak Ölçüm Parametresi
CLR	Çatlak Uzunluk Oranı
CSR	Çatlak Hassasiyet Oranı
CTR	Çatlak Kalınlık Oranı
CVN	V Çentikli Darbe Testi
EDS	Enerji Dağılımlı Spektrometre
EFC	Avrupa Korozyon Standartı
EW	Elektrik Kaynağı
HIC	Hidrojen Nedenli Çatlama
HB	Hidrojen Kabarması
HE	Hidrojen Gevrekleşmesi
HELP	Hidrojenin Artırdığı Bölgesel Plastisite
HSC	Gerilmeli Hidrojen Çatlama
HSLA	Yüksek Mukavemetli Düşük Alaşımli Çelikler
HFW	Yüksek Frekans Kaynağı
HMK	Hacim Merkezli Kübik
HV	Vickers Sertlik Değeri
IIW	Uluslararası Kaynak Enstitüsü
ITAB	Isı Tesiri Altındaki Bölge
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
LW	Lazer Kaynağı
MPT	Manyetik Partikül Test
NACE	Amerikan Ulusal Korozyon Mühendisleri Birliği
NDT	Tahribatsız Muayene
PSL	Ürün Spesifikasyon Seviyesi
SAW	Tozaltı Ark Kaynağı
SAWH	Spiral Toz Altı Ark Kaynağı
SAWL	Boyuna Dikişli Tozaltı Ark Kaynağı
SCC	Gerilmeli Korozyon Çatlama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SMAW	Örtülü Elektrod Elle Ark Kaynağı
SPH	Sıkı Paket Hekzagonal
SRB	Sülfat Redükleyici Bakteri
SOHIC	Gerilme Yönlenmeli Hidrojen Nedenli Çatlama
SSC	Sülfürlü Gerilme Çatlama
SWC	Basamak Tipi Çatlama
SZC	Yumuşak Bölge Çatlama
UT	Ultrasonik Test
UTS	Çekme Mukavameti
YMK	Yüzey Merkezli Kübik
YS	Akma Mukavameti

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Yüksek mukavemetli çeliklerin gelişimi.....	4
Şekil 2.2 Fe ve Fe-H'in basınç – sıcaklık diyagramı.....	9
Şekil 2.3 Metal/elektrolit arayüzeyinde oluşan hidrojen çıkış mekanizmaları.....	14
Şekil 2.4 Farklı çelikler için sıcaklıkla difüzyon sabitlerinin değişimi.....	19
Şekil.2.5 a)YMK b) HMK yapılar için oktahedral arayerler.....	20
Şekil 2.6 Hidrojen bileşiminin bir fonksiyonu olarak çeliklerdeki süneklik kaybı.....	27
Şekil 2.7 4140 çeliği çekme numunelerinin kırılma yüzeyinde balıkgözü görünümü.....	29
Şekil 2.8 a) Kaynak metalinde H nedenli soğuk çatlamanın nedenleri ve tedavileri.....	31
Şekil 2.8 b) Ana metaldeki H nedenli soğuk çatlamanın nedenleri ve tedavileri.....	31
Şekil 2.9 İçsel boşluklarda H difüzyonu ve yeniden birleşmenin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.10 α -Ti'da hidrojenin dislokasyonların hızına etkisi.....	35
Şekil 2.11 Nelson eğrileri.....	39
Şekil 3.1 HIC/SWC ve SOHIC'e neden olan H absorpsiyonu şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.2 Boru hatlarında H ₂ S'in neden olduğu hasarların şematik gösterimi.....	46
Şekil 3.3 19 mm kalınlığındaki çelik bir plakada hidrojen kabarması.....	46
Şekil 3.4 SOHIC'in tipik bir görünüşü.....	47
Şekil 3.5 SSC-çatlamasız bölge için max.H ₂ S konsantrasyonu.....	49
Şekil 3.6 SSC korozyon çatlama bölgeleri.....	50
Şekil 3.7 H ₂ S servisinde çalışan kaynaklı boruda hidrojen hasarının formları.....	52
Şekil 3.9 Hidrojen geçirgenlik çalışmaları için deneysel aparatın şematik görünümü.....	55
Şekil 3.10 Çeliğin et kalınlığı boyunca hidrojen atom konsantrasyonu değişimi.....	56
Şekil 3.11 Hidrojen geçirgenlik testi için şematik geçirgenlik geçiş eğrisi.....	57
Şekil 3.12 Asidik servisler için yüksek temizlik derecesinde çeliklerin üretim aşamaları.....	58
Şekil 4.1 Hidrojen girişinin mekanizması.....	60
Şekil 4.2 Çatlama mekanizmasının şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.3 H ₂ S içeren ortamlarda karbon çeliğinin hidrojen nedenli çatlama.....	61
Şekil 4.4 HIC'nin iki tipi (a) Merkez hattı çatlakları (b) Kabarma çatlakları.....	62
Şekil 4.5 Asidik ortamda test edilen numunelerin TEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.6 SWC'nin boyutlarının belirlenmesi.....	63
Şekil 4.7 Basamak çatlama (SWC) tipik görünümü.....	64
Şekil 4.8 Basamak tipi çatlamanın tipik örnekleri.....	65
Şekil 4.9 Basamaklı çatlak (SWC) büyümesi.....	66
Şekil 4.10 Gerilme altında şekillenen hidrojen kabarmalarının birleşmesi.....	66
Şekil 4.11 İnklüzyon etrafındaki gerilme konsantrasyonunun şematik gösterimi ve H ₂ etkisi.....	67
Şekil 4.12 “Balık gözü” olarak adlandırılan hidrojen hasarı oluşumu.....	68
Şekil 4.13 Sade karbonlu ve Cu alaşımlı çelikler için pH ve hidrojen alımı arasındaki ilişki.....	69
Şekil 4.14 Ticari çelikler için HIC hassasiyetlerinin karşılaştırılması.....	70
Şekil 4.15 Toplam inklüzyon boyu ile çatlak uzunluk oranının ilişkisi.....	71
Şekil 4.16 HIC deney düzeneğinin şematik görünümü.....	74
Şekil 4.17 Dikişsiz ve kaynaklı borulardan alınan HIC deney numuneleri.....	75
Şekil 4.18 HIC hassasiyet parametreleri: haddeleme yönüne dik kesit alanı.....	76
Şekil 4.19 Hidrojen nedenli çatlak (HIC) görünümü.....	77
Şekil 4.20 SWC görünümü.....	78
Şekil 5.1 Ana malzemelerin haddeleme yönündeki mikroyapı görüntüleri.....	84
Şekil 5.2 Kaynak yöntemlerine göre kaynak mikroyapıları.....	87
Şekil 5.3 Sertlik ölçümü alınan yerlerin şematik görünümü.....	88
Şekil 5.4 HIC deney laboratuvarı ve deney düzeneği.....	91
Şekil 5.5 NACE TM0284 standartına göre ana malzeme ve kaynaklı numuneler.....	92
Şekil 5.6 EW/HFW kaynaklı numune için HIC deney numuneleri.....	92

Şekil 5.7 HIC deney numunelerine ait a) ana malzeme b) kaynaklı numune örnekleri.....	94
Şekil 5.8 HIC deneyi sonunda numunelerin gözle ve MPT yöntemi ile muayenesi.....	95
Şekil 5.9 HIC deneyleri değerlendirme tablosu.....	96
Şekil 5.10 SAW numunelere ait inceleme yüzeylerinin makro görünüşleri.....	98
Şekil 5.11 X60 çeliğinden alınan basamak tipi çatlamanın tipik bir örneği.....	98
Şekil 5.12 SAWH boru çeliklerinde HIC görünümü.....	99
Şekil 5.13 X65 çelik kalitesindeki HIC deney numunelerinin mikroyapı görünüşleri.....	99
Şekil 5.14 SAW numunelere ait makroyapılar.....	101
Şekil 5.15 SAW numune mikroyapıları.....	102
Şekil 5.16 EW kaynaklı X70 kalite numunelere ait makro kesitler.....	103
Şekil 5.17 EW kaynaklı boru çeliklerine ait HIC görünümü.....	104
Şekil 5.18 SMAW kaynaklı numunelerde HIC görünümü.....	105
Şekil 5.19 LW kaynaklı numunelere ait inceleme yüzeyi örnekleri.....	106
Şekil 5.20 Lazer kaynaklı (LW) numunelerde HIC görünümü.....	106
Şekil 5.21 HIC direnci zayıf çeliklere ait kalıntılar.....	107
Şekil 5.22 HIC direnci “iyi” olan X65 çelik kalitesine ait kalıntı görüntüleri.....	108
Şekil 5.23 Kalıntıların SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları.....	109
Şekil 5.24 HIC deneyine tabi tutulan SAW ve SMAW kaynaklı çekme testi numuneleri.....	112
Şekil 5.25 Çekme testine tabi tutulan numunelerin kopma yüzeylerinin makro görünümü.....	113
Şekil 5.26 Kırık yüzey SEM görüntüleri.....	114
Şekil 5.27 Deney çözeltisinden sonra kırık yüzeylerin SEM görüntüleri.....	115
Şekil 5.28 X70 kalite çelikte hidrojen nedenli gerilme çatlaklarının karakteristik görünümü.....	115
Şekil 5.29 Eğme test numuneleri.....	116
Şekil 5.30 EDS analizi ile karbon haritasının çıkarılması.....	118
Şekil 5.31 SAW numunelerin farklı ortamlardaki HV sertlik dağılımları.....	120

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Farklı metallerde hidrojen indirgemesinin izlediği mekanizmalar.....	14
Çizelge 2.2 Çözeltideki kükürt bileşiminin fonksiyonu olarak hidrojen alımı.....	15
Çizelge 2.3 25°C'de H'nin Fe içine difüzyon katsayıları ve kritik derişimleri.....	18
Çizelge 2.4 α -Fe ve γ -Fe'de hidrojen yoluyla işgal edilen arayerler.....	20
Çizelge 2.5 Demir malzemelerde mevcut tuzakların çeşitleri.....	22
Çizelge 3.1 H ₂ S nedenli hasarlar üzerinde malzeme özelliklerinin etkisi.....	45
Çizelge 3.2 HIC ve SSC özelliklerinin karşılaştırma çizelgesi.....	51
Çizelge 4.1 HIC / SWC için test prosedürü ve kabul kriteri.....	73
Çizelge 4.2 NACE TM 0284 için standart test koşulları.....	74
Çizelge 5.1 Ana malzeme tanımları ve boru ebatları.....	82
Çizelge 5.2 Kimyasal analiz sonuçları.....	83
Çizelge 5.3 Çelik kalitelerine göre mikroyapılar ve ASTM tane boyutları.....	84
Çizelge 5.4 Ana malzemelere ait mekanik özellikler.....	85
Çizelge 5.5 Kaynaklı malzemelerin tanımları.....	86
Çizelge 5.6 Kaynaklı malzemelerin mekanik özellikleri.....	89
Çizelge 5.7 Ana malzemelere ait HIC deney sonuçları.....	97
Çizelge 5.8 Kaynaklı malzemelerde HIC deney sonuçları.....	100
Çizelge 5.9 SAW kaynaklı numunelerin mekanik test sonuçları.....	110
Çizelge 5.10 SMAW kaynaklı numunelerin çekme ve eğme testleri.....	111
Çizelge 5.11 SAW kaynaklı numunelerin kimyasal bileşimleri.....	117
Çizelge 5.12 SAW kaynaklı numunelerin Vickers sertlik testleri.....	119

ÖNSÖZ

Ülkemizde ve dünyada ham petrol ve doğal gaz gibi stratejik öneme sahip enerji kaynaklarının iletiminde kullanılmakta olan boru hatlarında meydana gelen korozyon hasarları, büyük oranda doğaya ve insanlara zarar vermesinin yanısıra ciddi miktarda maddi kayıplara da neden olmaktadır.

Petrol ve gaz üretimlerinde hidrojen sülfürün (H_2S) varlığı, üretim sistemlerinin bütünlüğüne karşı kendine özgü bir tehdiye neden olur. Bu alanda kullanılan çoğu malzemeler sulu H_2S içeren asidik ortamlara maruz kaldıklarında ekipmanların hasarlanmasıyla sonuçlanan çeşitli formlarda çatlamlara maruz kalırlar. Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikler de bu tür ortamlarda çatlama karşı hassastırlar.

Özellikle sulu H_2S içeren asidik servis ortamlarında kullanılan doğal gaz ve petrol boru hatlarında meydana gelen korozyon hasarları içerisinde en yaygın olanlardan biri hidrojen nedenli çatlama (HIC) hasarıdır.

Bu düşünceden yola çıkılarak seçilen tez çalışmasında, boru hatlarında kullanılan yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çeliklerin sulu H_2S içeren asidik ortamlarda meydana gelen HIC'na karşı dirençleri incelenmiştir.

Tez çalışmamın her aşamasında fikirleriyle beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Nurhan CANSEVER'e ve tezimin gelişmesine katkıda bulunan tez izleme komitesinde ve jüride bulunan saygıdeğer hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin deneysel çalışmaları Ümran Çelik Boru Sanayii A.Ş. tarafından finanse edilerek Ümraniye fabrikasında kurulan HIC deney laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Vermiş oldukları destekten dolayı yönetim kurulu adına Sn. Murat YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

HIC laboratuvarının kurulmasında emeği geçen Ümran çalışanlarına, katkılarından dolayı Orkimsan'a, Eriş Makina'ya, lazer kaynaklarının yapımındaki desteklerinden dolayı GE firmasına ve Sn.Boran Çakın'a, özellikle numunelerin hazırlanması ve deneylerin yapımındaki yardımlarından dolayı Sn.İrfan Okur, Sn.Recep Karaman, Sn.Yakup Sezer ve Sn.Mustafa Acar'a ve çalışmalarına fikirleriyle destek veren isimlerini burada saymadığım herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, bu uzun maratonda destekleriyle her zaman yanımda olan, bilimadamı olma yolunda kararlılıkla yürüme cesareti veren, gösterdikleri anlayış, özveri ile yaptıkları motivasyondan dolayı başta sevgili eşim Esra Uysal ve sevgili aileme minnet ve şükranlarımı sunarım.

Haziran, 2010

A.Kadir UYSAL

ÖZET

Bu çalışmada sulu H₂S içeren asidik servis şartlarına maruz kalan yüksek mukavemetli düşük alaşımlı hat borusu çelikleri ve onların kaynaklı birleşmelerinde meydana gelen hidrojen nedenli çatlama (HIC) davranışları üzerinde çalışılmıştır. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda doğal gaz ve petrol boruhatlarının maruz kaldığı asidik ortamı temsil etmek amacıyla NACE TM 0284 standart deney çözeltisi kullanılmıştır.

Bu amaçla yapılan deneylerde, doğal gaz ve petrol boru hatlarında kullanılan API 5L X60, X65 ve X70 çelikleri ile onların fabrikasyon (tozaltı ark - elektrik direnç kaynaklı) ve saha kaynak (lazer - elektrik ark) uygulamalarının asidik ortamlardaki davranışları iki farklı yöntemle belirlenmiştir.

Birinci yöntemde, gerilmesiz test numuneleri standart deney çözeltisine maruz bırakılarak sonuçları incelenmiştir. İkinci yöntemde ise, borulardan alınan kaynaklı numuneler deney çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra, oda sıcaklığında çekme, eğme ve sertlik testleri gibi API 5L'de tanımlanan bir dizi mekanik testlere tabi tutulmuştur. Farklı kaynak yöntemleri ile kaynaklı numuneler üzerinde yapılan incelemeler sonucunda, gerilme uygulanmamış numunelerin yalnız ana malzeme bölgesinde hidrojen nedenli çatlama tespit edilirken, ikinci yöntem izlenerek yapılan mekanik testler sonucunda ise kaynaklı numunelerin ısı tesiri altındaki bölgeden (ITAB) ve kaynak bölgesinden çatladıkları veya koptukları görülmüştür.

Sonuç olarak; çözeltiden malzeme içerisine absorbe olan ve yapıda bulunan metalurjik süreksizliklerde (segregasyon, inklüzyon vb.) tuzaklanan hidrojenin, gerilmesiz deney numunelerin ana malzemelerinde dekohezyon mekanizması yoluyla hidrojen nedenli çatlama, gerilme uygulanan kaynaklı numunelerde ise plastisite mekanizması yoluyla gerilmenin yoğunlaştığı ITAB ve kaynak bölgesine taşınması sonucunda gerilmeli hidrojen çatlama türünün bir türevi olan gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC) neden olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Asidik ortam, boru hattı çelikleri, hidrojen nedenli çatlama (HIC), gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC), sulu H₂S.

HYDROGEN INDUCED CRACKING BEHAVIOUR OF STEELS IN NATURAL GAS AND OIL PIPELINES

ABSTRACT

This study concentrates on hydrogen induced cracking (HIC) behaviour of high strength low alloy (HSLA) pipeline steels and their weldments, which are subjected to sour service conditions containing wet H₂S. The testing environment in NACE TM 0284 standard is taken as a basis to represent the acidic environment encountered by natural gas and oil pipelines.

In the experimental studies carried out for this purpose, the behaviors of API 5L pipeline steels that were fabrication welded (i.e. submerged-arc welding & electric resistance welding) and girth welded (laser & shielded metal electric arc) in sour service environments including wet H₂S have been determined with two methods.

In the first method, unstressed test specimens have been exposed to standard test solution and than evaluated. Secondly, welded test specimens taken from the pipes were subjected to series of mechanical tests such as tensile, bend and hardness tests specified in API 5L after that were exposed to standard test solution. As a result of investigations of welded specimens with different welding methods, welded specimens tested by second method has been shown that failures existed in heat affected zone (HAZ) and weld metal zone whereas hydrogen induced cracks (HIC) has been found in material zone of unstressed specimens only.

Consequently, it has been evaluated that trapping of hydrogen which was absorbed from solution into the material in discontinuities (i.e. segregations, inclusions) of the metal structure resulted in hydrogen induced cracking in the material zone of unstressed specimen by decohesion mechanism, and stress oriented hydrogen induced cracking as an another form of hydrogen stress cracking in welded specimens that were subjected to stresses due to transportation of hydrogen into the intensive stress zones such as HAZ and welding zone by hydrogen enhanced local plasticity (HELP) mechanism.

Keywords: Sour service, pipeline steels, hydrogen induced cracking (HIC), stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC), wet H₂S.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amaç ve Hedefleri

İnsanlık tarihinin ilk zamanlarından bu yana çeşitli formdaki borular suyun taşınmasında kullanılmıştır. Boruların kullanımını arttırmak üzere yüzyıllar içerisinde geniş ölçekte malzemeler ve yöntemler geliştirilmiştir. Çelik yapımındaki modern proseslerin keşfi ve boru üretiminde çeliğin kullanılmasıyla birlikte, bu alanda çok geniş sahalar açılmış ve medeniyetin şu anki yüksek seviyelere gelmesinde borular vazgeçilmez hale gelmiştir (Mannesman, 1961).

Tarihte gelmiş geçmiş uygarlıklara bakıldığında zor durumlarda ilginç çözümlerin bulunduğunu görebiliriz. Örneğin Romalılar, şehirlerin ihtiyacı olan suyu bulabildikleri kaynaklardan taş oluklu köprüler üzerinden kilometrelerce taşıyarak şehir halkına ulaştırmışlardır. Kimi yerlerde ise aynı tür yapılardan, elde ettikleri zeytinyağı ve şarap gibi ürünlerin taşınmasında istifade etmişlerdir. Taşıma işleminde başlangıçta ağaç borularla yola çıkmış ancak petrol, doğal gaz arama ve rafinasyon tekniklerinin ilerlemesiyle ağaç borular yerine çelik borular kullanılmaya başlanmıştır. Taşıma işlemine en ekonomik çözüm olarak 1800'lü yılların sonunda boru hattı sistemi geliştirilmiştir (Anık vd.,1999).

Bugün kullanılan doğal gaz ve petrol boru hatlarının tarihi, ekonomik değeri olan ilk petrol kuyusunun 1859 yılında Pennsylvania'da açılmasından sonra başlamıştır. O tarihten itibaren uzak mesafelere petrol ve gaz ürünlerini taşımak için faydalanılabilecek en kolay ve ucuz yolun boru hatları olduğu herkes tarafından kabul edilmiştir. Bundan dolayı, 1859 yılından bu yana, gaz ve petrolün keşfedilmesine ve pazarın büyüdüğü yere bağlı olarak her yıl binlerce kilometrelik boru hatları döşenmektedir.

Dünyada enerjiye olan ihtiyacın artması yüksek taşıma kapasitesine sahip yüksek basınçlı boru hatlarının inşasını gerektirmiştir. Boru hatlarının en uygun çözüm olarak kullanılmaya başlamasından sonra bu konuda çeşitli araştırmalara geçilmiş, malzeme ve üretim yöntemlerinin gelişmesi sonucunda mikroalaşımly yüksek mukavemetli malzemelerden ince et kalınlığına sahip büyük çaplı boruların kullanılmasına başlanmıştır. Yüksek mukavemetli boru çeliklerinin geliştirilmesi ile sözkonusu boruların kaynak teknolojilerinde de ilerlemeler kaydedilmiştir (Gürtekin, 1981).

Günümüzde enerji kaynaklarının büyük bir oranda iletimini sağlayan boru hatları, doğal gaz, ham petrol ve diğer rafine petrol ürünleri gibi tehlikeli sıvıların taşımacılığında kullanılmaktadır. Boru hatlarında meydana gelen hasarlar çevre kirliliğinden, insanların yaralanmasına ve hayat kayıplarına kadar çok kritik ve tehlikeli sonuçlara neden olmaktadır. Bu nedenle, boru hatlarının yapısal bütünlüğünün değerlendirilmesi, sızdırmazlık risklerini ve onun çevre üzerindeki etkisini en aza indirmek için malzeme bütünlüğünü bozunmaya uğratan hataların üzerinde çalışmanın hayati önemini artırmaktadır (Azevedo, 2007).

Boru hatları geleneksel olarak yüksek basınç, ısı etkileri ve çevresel bozunmalar dikkate alınarak tasarlanmaktadır. Bu koşulları karşılamak için boru hatları yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (HSLA) çeliklerden ve kalın et kalınlığındaki borulardan imal edilmektedir. Buna karşın doğal gaz ve petrol boru hatlarının üretiminde kullanılan HSLA çelikleri, asidik ortamlarda sulu H_2S içeren ortamlara maruz bırakıldıklarında çatlamaya karşı hassas hale gelmektedir. Boru hatlarında H_2S 'den kaynaklanan en yaygın çatlama tipi hidrojen nedenli çatlama, aynı zamanda basamak tipi çatlama olarakta bilinmektedir (Bruno, 1997).

Hidrojen nedenli çatlama (HIC), 1940'lardan beri asidik ürünler depolayan tank ve kaplardaki bir problem olarak tanımlandığından hidrojen kabarcığı ile ilişkilendirilmiştir. 1972'de İran körfezindeki gaz iletim boru hattındaki hasar ve 1974 yılında Suudi Arabistan'daki üç gaz iletim hattında meydana gelen hasarların sonucunda, birçok kuruluş çeliklerdeki çatlama ve ortaya çıkan test sonuçlarını araştırmaya başlamıştır. Dünya çapında araştırmacıların dikkatini çeken HIC terimi bu tarihten itibaren hasarla ilişkili bir olgu olarak bilinmektedir. HIC terimi literatüre ilk kez NACE TM 0284 standardı tarafından uyarlanmıştır. Bu standard, H_2S içeren korozyon ortamlarda kullanılacak olan boru hattı çeliklerinin hidrojen nedenli çatlamaya karşı dirençlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Graf vd., 1999).

Bu tez çalışmasında sulu H_2S içeren asidik ortama maruz kalan boru hatlarında meydana gelen korozyon hasarlarından hidrojen nedenli çatlamanın nedenleri, oluşum mekanizmaları, kontrol özellikleri ve tespit yöntemleri açıklanarak, hasar oluşumunu engelleyici faktörlerin anlaşılması ve önleyici tedbirlerin alınması amaçlanmaktadır. Bu yolla ülkemiz ekonomisi için stratejik öneme sahip doğal gaz ve petrol boru hatlarının işletme ömürlerinin arttırılması ile taşınan tehlikeli ve kritik öneme sahip akışkanların gerek doğaya ve insan hayatına gerekse ülke ekonomisine vereceği hasarların önlenmesine katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Bu amaçla NACE TM0284 standardına göre yapılan deneysel çalışmalarda, boru hatlarında kullanılan HSLA çelikleri ile onların fabrikasyon ve saha kaynaklarının hidrojen nedenli çatlama davranışları incelenmiştir.

1.2 Tezin Kapsamı ve Yapısı

Bu tez çalışmasının kapsamını ve tezin yapısını oluşturan bölümleri kısaca özetlemek gerekirse;

1.bölüm, tez konusunun neden seçildiği ve önemini açıklamak üzere konunun kısa tarihçesinin verildiği, bu çalışma ile amaçlanan hedeflerin neler olduğunu anlatan giriş bölümünden oluşmaktadır.

Hidrojenin boru hattı çelikleri üzerindeki etkisi 2. bölümde yer almaktadır. Bu amaçla, metallere hidrojen girişine neden olan hidrojen kaynakları, bu kaynaklardan demir ve çeliğe hidrojen girişi ve malzeme yapısı içinde hidrojenin taşınımı ele alınmıştır. Aynı zamanda metallerde ve kaynaklarda hidrojenin neden olduğu hasarlar tanımlanarak bu hasarların oluşum mekanizmaları için ileri sürülen teoriler açıklanmıştır. Bununla birlikte hidrojen hasarlarından kaçınmak üzere alınması gereken önlemler de bu bölümde verilmiştir.

Petrol ve doğalgaz boru hatlarının maruz kaldığı sulu H_2S içeren asidik ortamlarda meydana gelen hidrojen hasarları 3. bölümde, bu hasarlardan özellikle hidrojen nedenli çatlama (HIC) hasarının tanımı, oluşum mekanizması, test standartları ve tespit yöntemleri ile bu hasardan kaçınmak için alınması gereken önlemler 4. bölümde açıklanmıştır.

Bu tez çalışmasında odaklanılan boru hattı çeliklerinin ve onların kaynaklı birleşmelerinin HIC davranışlarını belirlemek için yapılan deneysel çalışmalar ile bu deneysel çalışmaların sonuçları 5. bölümde açıklanmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar, literatürde yer alan verilerle karşılaştırılarak 6. bölümde tartışılmıştır. Tartışma bölümünde, boru hattı çeliklerin ana malzeme ve kaynaklı deney numuneleri üzerinde gerilmeli ve gerilmesiz ortamlarda yapılan deneyler sonucunda meydana gelen HIC hasarları ve bu hasarlara yol açan oluşum mekanizmaları değerlendirilmiştir.

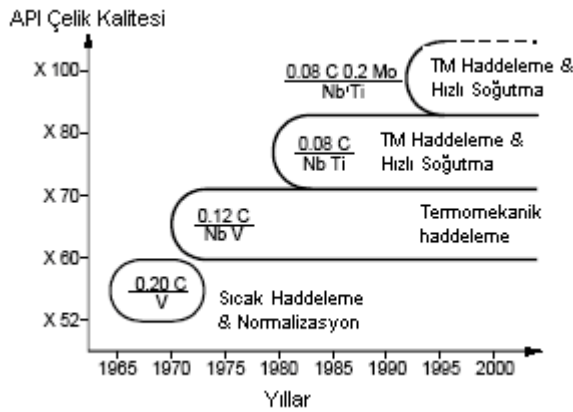
7. bölümde ise deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular ile literatürden alınan veriler ışığında elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

2. BORU HATTI ÇELİKLERİNDE HİDROJENİN ETKİSİ

2.1 Yüksek Mukavemetli Düşük Alaşımli (HSLA) Boru Hattı Çelikleri

Geçmiş 30 yılda, hat borusunun işlenmesi ve geliştirilmesi ile ilgili çeşitli talepler gelmiştir. Boru hattı ekonomisi açısından, hat boruları sahadaki dizgilemeye en iyi şekilde yanıt vermeli ve yüksek işletme basınçlarına izin vermelidir. Bu gereksinimler boru hattı çeliğinin yüksek mukavemete, tokluğa ve en uygun geometriye sahip olmasını gerektirmektedir.

Şekil 2.1’de yüksek mukavemetli çeliklerin tarihsel gelişimi gösterilmektedir. 70’lerde, sıcak haddeleme ve normalizasyon, termomekanik haddeleme ile yer değiştirmiştir. Sonraki proses çelikleri niobyum (Nb) ve vanadyumla (V) mikro alaşımlandırarak ve karbon bileşimi azaltılarak üretilecek malzemelerin X70’e kadar yükselmesine olanak tanımıştır. 80’lerin ortasında, termomekanik haddeleme sonrasında hızlandırılmış soğutma işlemi geliştirilmiştir. Bu yöntem yoluyla X80 gibi daha yüksek mukavemete ve karbon bileşimi azaltılarak mükemmel saha kaynaklanabilirliğine sahip malzemelerin üretilmesi mümkün kılınmıştır. Çeliğin termomekanik haddelemeye ilaveten geliştirilen hızlandırılmış soğutma ile plaka haline işlenmekte olduğu durumda; molibden (Mo), bakır (Cu) ve nikel (Ni) ilavesi ise mukavemet seviyesinin X100’e kadar yükseltilmesini olanaklı kılmaktadır.



Şekil 2.1. Yüksek mukavemetli çeliklerin gelişimi (Hillenbrand vd., 2001)

Her yıl 8 milyon ton civarında hat borusu üretilmektedir. Bunun büyük bir kısmı standart malzeme kalitelerindeki borulardan oluşmaktadır. X70 ve X80 kalitelerindeki yüksek mukavemetli borular halen uzun mesafeli boru hatlarında kullanılmaktadır. X90, X100 ve X120 kalitelerindeki borular halen değerlendirme aşamasındadır (Hillenbrand vd., 2001; Kalwa vd., 2002a; 2002b).

HSLA çelikleri çoğunlukla normalize edilmiş veya haddelenmiş durumda kullanılmaktadır. Haddelene işleme malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Haddelenenin yanısıra su verme ve temperleme veya normalizasyon işlemleri kalın et kalınlıklarında tokluğu arttırabilir veya bazı kalitelerin mukavemet sınırlarını genişletebilir. Bu yüzden termomekanik haddelene (kontrollü haddelene) gibi özel haddelene uygulamaları geliştirilmiştir.

HSLA çeliklerinin mukavemeti ferrit tane incelmesi, çökeltme sertleşmesi, dislokasyon sertleşmesi mekanizmalarının birlikte uygulanması ile arttırılmaktadır. Bu alternatif mukavemet arttırma mekanizmalarından dolayı, HSLA çeliklerinin mukavemetinin arttırılması perlit, martenzit veya beynitte olduğu gibi yüksek karbon (C) bileşimine bağlı değildir. Bu durum bir çok HSLA çeliğinin mükemmel kaynak kabiliyetine sahip olmasına da imkan sağlamaktadır.

HSLA çeliklerinde mukavemet arttırıcı alaşım elementlerinin başında tek tek veya birlikte (en fazla % 0.1 civarında) ilave edilen niobyum (Nb) ve vanadyum (V) gelmektedir. Bazı uygulamalarda, daha kalın malzemelerde veya daha fazla dayanımın istendiği durumlarda, nikel (Ni) veya molibden (Mo) de alaşım elementi olarak kullanılabilir. Modern HSLA çelikleri kalıntı azotu (N) bağlamak amacıyla yaklaşık %0.025 civarında titanyum (Ti) içermektedir. Bu sayede ısı tesiri altındaki bölgede tane incelmesi ve her tarafta iyi bir tokluk elde edilebilir. Önceleri üretilen HSLA çelikleri ingot döküm olarak üretilirken döküm işleme tamamen sakın ya da yarı sakın olarak yapılmaktaydı. Ancak bu gün üretilen çelikler sürekli döküm yöntemiyle tamamen sakın dökülmüş olarak üretilmektedir (Ateş, 2006; Taş, 2006).

Yüksek mukavemetli düşük alaşımlı veya mikro-alaşımlı çelik olarak bilinen malzemeler, metalurjik olarak düşük alaşımlı çelik grubuna girmektedir. HSLA çelikleri daha yüksek mukavemet, daha iyi tokluk değeri, daha iyi kaynak kabiliyeti ve özel ortamlarda sıradan karbon çeliklerinden daha iyi korozyon direnci elde etmek amacıyla az miktarda alaşım elementi içerecek şekilde üretilmektedir (Alp, 2007).

Hat boruları kaynak dikişli olmalarına karşın, zorunluluk gereği birbirlerine kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, hat borusu çeliklerinin diğer bir istenen karakteristiği de iyi kaynaklanabilir olmasıdır. HSLA çeliklerinin üretiminde, azalan C bileşimi mikroalaşımlama elementleri (Mo, Ti, V, Nb) ile birleştiğinde, mukavemeti ve kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Ayrıca, C ve Mn bileşimlerinin azaltılması kaynaklanabilirliğin geliştirilmesine de ilave katkı sağlamaktadır (Kyriakides ve Corona, 2007).

Kaynaklanabilirlik hakkında değerlendirme yapmak için iki ana formülasyon kullanılmaktadır. Birincisi; Uluslararası Kaynak Enstitüsünün (IIW) “karbon eşdeğeri” formülüdür.

$$CE_{iiw} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Ni + Cu)}{15} \quad (2.1)$$

Bu eşitlik, %C değeri %0.12’den büyük olan çeliklere uygulanır ve ITAB’ın sertleşebilirliğinin kontrolü amaçlanmaktadır. Genellikle tipik olarak 0.32’den daha düşük CE_{iiw} için kaynağın çatlama olasılığı daha azdır.

(2.2) eşitliğinde verilen CE formülasyonu ise Ito-Bessyo veya çatlak ölçüm parametresi (PCM) olarak bilinmektedir ve soğuk çatlamanın kontrolünü amaçlamaktadır. %C değeri 0.12’den küçük olan çeliklere uygulanan CE_{pcm} için tanımlanan tipik değerler %0.18 – 0.20 aralığındadır (Oğuz, 1987; Eryürek, 1997; API 5L, 2007; Kyriakides ve Corona, 2007).

$$CE_{pcm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad (2.2)$$

Son yıllarda özellikle doğalgaz kullanımının artmasıyla birlikte doğalgaz taşımacılığı çok önemli hale gelmiştir. Bu durum, çok uzun mesafelerde ve yüksek basınçlı şartlar altında kullanılan geniş çaplı boruların üretimini, montajını ve işletilmesini, ekonomiklik ve emniyet yönünden önemli hale getirmiştir. Bunun neticesinde HSLA çeliklerinden yapılan dikişli boru üretimi gerek ülkemizde gerekse tüm dünyada artmaktadır. Boru hattı çelikleri dünyada en yaygın olan API standartları kullanılarak üretilmektedir (Ponschab vd., 1998; Bakkaloğlu, 2000; Bıyıklı vd., 2001; Kurttepe, 2001; Şirin vd., 2001; Mahmutoğlu ve Çimenoğlu, 2003).

2.2 Boru Hattı Çeliklerinde Hidrojenin Etkisi

2.2.1 Hidrojen Kaynakları

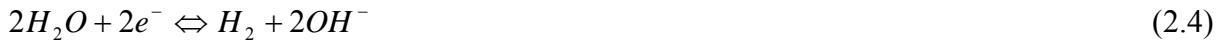
Hidrojen (H) metal içine değişik kaynaklardan girebilir. Metallerde atomik H, moleküler hidrojen (H₂) daha zararlı veya tehlikelidir. Buna karşın gaz atmosferinden absorbe edilen H₂’de tehlikeli olabilmektedir. Hidrojen; su, su buharı, nemli hava, hidrokarbonlar, asitler, H₂S ve çeşitli sıvılar ile gaz ortamlarında kolaylıkla bulunabilirler. Hidrojen, demir ve çeliğe çok değişik şekillerde ve üretimin başlangıcından sonlarına kadar varan değişik safhalarında girebilmektedir (Çakır, 1990; Çimenoğlu, 1997; Landolt, 2007).

Bunlar:

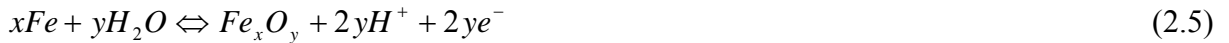
- üretimin metalurjik işlemler kademesi,
- iş parçasının son şeklini alıncaya kadar geçirdiği işlemler, (asitle yüzey temizleme, kaynak, elektrolitik kaplama, galvanizleme gibi)
- hidrojen ihtiva eden çalışma şartları, sulu ortamlarda, özellikle asidik ortamlardaki korozyon esnasında gelişen hidrojen indirgenmesi ve katodik korumanın uygulandığı durumlar

olmak üzere üç grupta özetlenebilir (Chatterje vd., 2001).

Bir petrol ve doğalgaz boru hattı tasarımından bakıldığında, kaynak, ısıl işlem, asit banyosu veya servis şartları gibi hidrojen taşıyan ortamlarda çeşitli kaynaklardan metal yüzeyine hidrojen erişimi mümkün kılınabilir. En yaygın kaynaklar hidrojenin katodik redüksiyonu ve sudur, bunlar katodik koruma veya korozyon esnasında mevcuttur.



Jones (1996), katodik polarizasyon içeren proseslerin, örneğin katodik koruma ve elektrokaplama, katodik redüksiyon reaksiyonlarıyla hidrojen oluşumunu hızlandırdığını belirtmektedir (Mishra vd., 2005). Bu reaksiyonları mümkün kılmak için gereken elektronlar ya harcanabilir anotlar tarafından veya koruyucu akım sağlayıcılar tarafından sağlanmaktadır. Diğer yandan çelik sulu ortamla temas ettiğinde, atomik hidrojen açığa çıkaran demir – su reaksiyonu ile bir diğer hidrojen kaynağı meydana gelmektedir.



Buna ilaveten Craig (1993), çelik boru hattı H₂S içeren hidrokarbon akışkanlar taşıdığı anda atom çiftini ortaya çıkaran Fe-H₂S reaksiyonları ile H₂S'in çözünme reaksiyonlarını içeren iki yeni potansiyel hidrojen kaynağının daha varlığını belirtmektedir (Mishra vd., 2005).

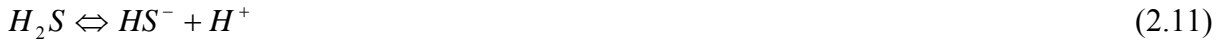




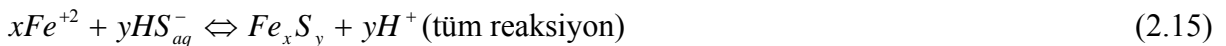
Buna karşın, bazı yazarlar çelik ve H₂S içeren ortamın etkileşimini tanımlamak için,



genel korozyon denklemine atıf yapmaktadırlar (Mishra vd., 2005). Ayrıca, su ile temas halinde olan asidik ortamda, H₂S aşağıdaki reaksiyonlara göre iyonlarına ayrışmaktadır.



Çelikte meydana gelen korozyon reaksiyonları, anodik yerlerde demir iyonlarının çözünmesi iken katodik yerlerde ise hidrojenin redüksiyonudur.



Craig (2002), diğer önemli hidrojen kaynağının, petrol ve gaz ürünündeki CO₂'nin suda eriyerek çeliğin korozyonunun meydana gelmesi ile oluştuğunu belirtmektedir.



Buna ilaveten Craig (2002), petrol ve gaz çıkarma ekipmanlarında üretilen suyun yüzeyde tutulduğunu ve atmosferik hava ile temas halinde olduğunu belirtmektedir (Mishra vd., 2005).

2.2.2 Hidrojenin Çözünürlüğü

Metallerdeki hidrojenin atom çiftinin konsantrasyonu gözlemlenen basıncın karekökü ile orantılıdır ve Sievert's kanunu ile ifade edilmektedir.

$$C_H = k(P_{H_2})^{1/2} \quad (2.17)$$

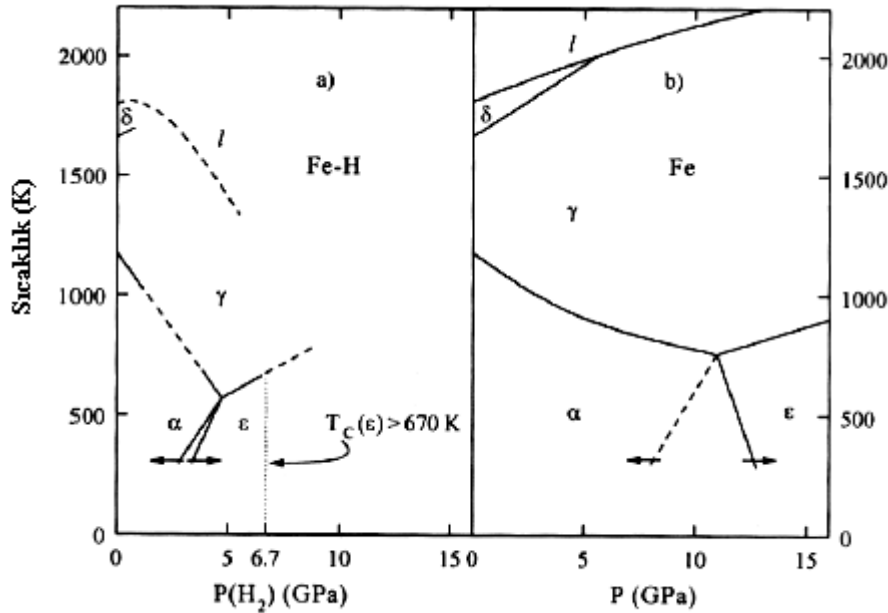
Burada C_H, hidrojen konsantrasyonu, k bir sabite, P_{H₂} ise hidrojenin kısmi basıncıdır. Sievert kanunu, atomik ve moleküler hidrojenin ısı denge reaksiyonuna dayanmaktadır. K sabiti;

$$k = \alpha e^{(-\Delta H / RT)} \quad (2.18)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada ΔH entalpideki değişimdir.

Basıncın bu etkisi H'nin demirdeki çözünürlüğünü basınca bağımlı bir fonksiyon yapmakla birlikte çözünürlüğü kristal yapısı ve sıcaklık gibi iki faktör daha etkilemektedir.

Şekil 2.1'deki Fe – H denge diyagramına göre, sıvı demirdeki hidrojen çözünürlüğü demirin herhangi bir katı fazındaki çözünürlüğünden daha yüksektir. Pepperhoff ve Acet (2001), bu durumu arayerlerin oluşumunu engelleyen kafes bozunmasının olmaması ve sıvı fazın gerilmemiş olmasına bağlamaktadır (Mishra vd., 2005). YMK yapısındaki γ – demirdeki katı çözünürlük, HMK yapısındaki α – demirdekenden daha fazladır. Sistemin sıcaklığındaki artış her iki fazdaki hidrojen çözünürlüğünü de artırmaktadır.



Şekil 2.2 Fe ve Fe-H'in basınç – sıcaklık diyagramı (Mishra vd., 2005)

400°C üzerindeki sıcaklıklarda, çözünen hidrojen metal kafesteki arayerlerde atomik hidrojen olarak yer almaktadır. Interrante (1982), görünen veya ölçülen çözünürlükteki hidrojen bileşiminin kafesteki çözünürlük limitinden daha büyük olabildiğini, hidrojenin fazla miktarının çeşitli yerlerde tuzaklandığını belirtmektedir (Park vd., 2002; Brass ve Chene, 2005; Mishra vd., 2005; Olden vd., 2008).

2.2.3 Hidrojen Yayınımı

Hidrojen bütün atomların en küçüğüne sahip olması nedeniyle katı ortamlarda en kolay yayımlanabilen maddedir. 0.62 Å° çapındaki H atomu için çeliğin 2.86 Å° kenar uzunluğuna sahip HMK yapısı sıkı bir doku sayılmaz. Üstelik kafes kusurları (tane sınırları, dislokasyonlar, yabancı atomların sebep olduğu kafes bozuklukları) hidrojen göçünü daha da kolaylaştıran birer kanal ve geçit haline gelirler. Hidrojenin bütün bu yollardan yararlanan yayınımları, yayınımların genel kanunu olarak bilinen Fick kanununa uymaktadır (Özden, 1977).

Hidrojen molekül halinde metal kristal kafesi ile karşılaştırıldığında nispeten daha büyük olduğundan yalnız atomik formdaki hidrojen etkili bir şekilde çelik kafes içerisine yayımlanabilir. Kafesin bir kısmından diğer bir kısmına atomların göçü çelikteki hidrojenin hareketinin birincil nedenidir. Hidrojen atomu metal içinde proton ve elektronuna ayrılmaktadır.



Protonlar arayer pozisyonlarına yerleşirken elektronlar metalin d-badına girmektedirler. Arayerlerin büyüklüğüne göre, protonlar yok sayılacak kadar küçüktür. Buna karşın, protonların pozitif yükünün gösterimi elektriksel yüksüzlüğü sürdürmek için zorunludur.

Hidrojen difüzyonu için itici güç kimyasal potansiyel değişimidir. Interrante (1982), bu potansiyel değişimin ya kafesteki hidrojen konsantrasyonundan veya bir elastik gerilme alanının hidrostatik bileşenindeki bir değişimden kaynaklandığını belirtir. Hidrojen yüksek arayer konsantrasyonundan düşük arayer konsantrasyon bölgesine geçeder, hem elektrik alanındaki değişim hem de sıcaklıktaki değişim hidrojenin çelikteki difüzyonunu teşvik etmektedir. Bu nedenle, difüzyonun derecesi hidrojen konsantrasyonu ve kafes difüzyon hızından (D) etkilenmektedir.

Dislokasyonlar, çentikler, çatlaklar, inklüzyonlar ve eğme bölgeleri elastik gerilme değişim faktörleri olarak dikkate alınmaktadır. Bu faktörler hidrojen yayınımları için itici güç olarak rol oynarlar. Çekme karakteristiğindeki böyle elastik gerilme alanları hidrojenin difüze olduğu tek eksenli bölgeler olarak adlandırılmaktadır.

Tek eksenli bölgelerdeki, arayer hidrojenin enerjisi üç eksenli bölgelerdekinden daha yüksektir. Hidrojen atomları tercihen bu bölgelere difüze olduğundan, üç eksenli bölgeler yerel olarak çözünürlüğün arttığı bölgeler olarak bilinmektedir. Daha büyük üç eksenli bölgeler, daha fazla büyüklükte hidrojen difüzyonu demektir. Kafes difüzyon hızı, D (sn⁻¹) Arrhenius denkleminde göre hidrojen basıncı ve sıcaklığı (T°K, mutlak sıcaklık) ile ilişkilidir.

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (2.20)$$

Burada; D_0 , (sn^{-1} , difüzyon sabiti), Q aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R , universal gaz sabitidir (8.314×10^3 kJ/mol.K).

Hidrojen çözünürlüğü HMK demirde en düşük, YMK demirde dikkate değer derecede yüksek SPH demirde ise daha da yüksektir. Bu nedenle, hidrojenin sonraki fazlardaki (ϵ ve γ) kafes difüzivitesi HMK yapıdaki α -Fe'dekinden çok daha düşüktür. Östenitik paslanmaz çelikte nispeten yüksek alaşım bileşimi nedeniyle kafes difüzivitesi düşüktür.

Glicksman (2000), metallerde hidrojen difüzyonunun geniş ölçüde değişken olan sulu korozyon, elektroliz, elektrokaplama ve kaynak gibi çevresel etkileşimler altında meydana geldiğini belirtmektedir. Bu prosesler ve uygulamaların çoğunda yüksek dislokasyon yoğunlukları nedeniyle soğuk-işlenmiş metaller kullanılmaktadır (Mishra vd., 2005).

2.2.4 Hidrojen Geçirgenliği

Çoğu kararlı hal difüzyon prosesinde olduğu gibi difüze olan gaz, farklı kısmi basınçların uygulanması ile malzemenin serbest yüzeylerine çekilmektedir. Bu durum katı içinde farklı denge konsantrasyonları ile sonuçlanmaktadır. Katı – gaz arayüzey denge koşulları (eşit termodinamik aktiviteler) yüzeydeki difüzanın kararlı hal çözünürlüğünü kontrol etmektedir. Katı – gaz arayüzeyinde, gaz moleküllerin ayrışma reaksiyonu, katı içerisine çok daha kolay giren tek türler oluşturmak için meydana gelir. Hidrojenin gaz halinde katı içine difüzyonu (geçirimi) ayrışma reaksiyonundan önce meydana gelmektedir.



Bu reaksiyonun denge sabiti ($K=e^{-\Delta G/RT}$) (2.22)'de belirtilen reaksiyonla belirlenmektedir.

$$K(T) = [H]/[H_2]^{1/2} \quad (2.22)$$

Glicksman (2000), bu eşitliğin Sievert kanununa eşit olduğunu belirtir (Mishra vd., 2005).

$$K(T) = S / PH_2^{1/2} \quad (2.23)$$

Burada S hidrojen çözünürlüğüdür. Hidrojen difüzyonu için sorumlu konsantrasyon değişimi, iç yüzey – dış yüzey konsantrasyon farklılıkları ile tanımlanmaktadır. Geçirgenlik oranı (P), sabit kalınlıktaki çeliğin et kalınlığı boyunca geçen hidrojen (L), difüzivite ve konsantrasyon değişimidir.

$$P = D(C_1 - C_2)/L \quad (2.24)$$

C_1 ve C_2 değerleri, bu bölgeler onları çevreleyen ortamlarla denge halinde iken iç ve dış yüzeylerdeki arayer çözünlükleri olarak bilinmektedir. Sievert kanunu terimleriyle geçirgenlik eşitliği aşağıdaki hale gelmektedir (Babu ve Paster, 2004, Mishra vd., 2005).

$$P = D(S_2 - S_1)/L \quad (2.25)$$

2.3 Demir ve Çeliğe Hidrojen Girişi

Hidrojenin metal içine girişi gaz atmosferinden ve sulu çözeltilerdeki korozyon reaksiyonu yoluyla olmak üzere iki yolla olmaktadır. Burada sulu çözeltilerden malzeme içine hidrojen girişi ele alınmaktadır.

2.4 Hidrojen Adsorbsiyonu

Adsorbe edilen hidrojen atomları hidrojen kaynağına göre farklı yollarla şekillenmektedir. Katodik polarizasyon veya korozyon reaksiyonu tarafından, elektrokimyasal olarak adsorplanmış türler metalik yüzeylerde şekillenmekte iken gaz atmosferinin varlığında moleküler hidrojen fiziksel veya kimyasal soğurmaya uğramaktadır.

Bu çalışma, boru hatlarının sulu H_2S içeren içeren asidik ortamlardaki hidrojen nedenli çatlamasını içerdiiğinden gaz atmosferinden kaynaklanan hidrojen adsorbsiyonuna kısaca değinilecektir.

2.4.1 Gaz Halindeki Hidrojen Atmosferinden Yükleme

Gaz fazından çeliklere hidrojen girişi moleküler hidrojenin yüzeye adsorblanarak atomik hidrojene ayrışması, dislokasyonların yüzeyi kestiği veya yüzeyde dislokasyonların meydana geldiği aktif bölgelerde meydana gelir. Hidrojen adsorblanması, moleküler ve atomik hidrojen adsorblanması olmak üzere iki şekilde meydana gelmektedir.

Moleküler adsorblanma (2.26) eşitliğine göre;



Atomik adsorblanma ise (2.27) eşitliğine göre meydana gelmektedir.



Adsorblanan hidrojen metal içine yayılarak kafes içine absorblanırken, çevrenin hidrojen basıncı P_{H_2} ile kafeste çözünen hidrojen konsantrasyonu C_H (mol/cm³) arasındaki ilişki (2.16)'daki Sieverts kanunu ile tanımlanmıştır. Bu kanun Fe-H₂ sistemi için çok geniş bir basınç ve sıcaklık aralığında geçerlidir. $P_{H_2}=1$ bar ve $T=0^\circ\text{C}$ iken dengedeki çözünmüş hidrojen konsantrasyonu, hidrojen aktivitesi (2.28) eşitliği ile tanımlanmaktadır.

$$\alpha_H = (C_H / C_H^0) = \sqrt{P_{H_2} / P_{H_2}^0} \quad (2.28)$$

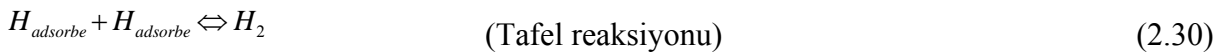
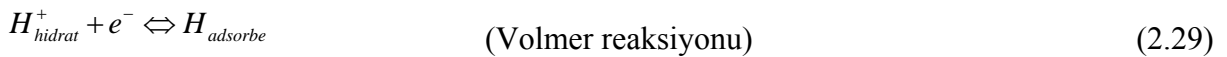
Burada; C_H^0 çözünmüş hidrojen konsantrasyonu, α_H hidrojen aktivitesidir.

Gaz fazından metale H girişi, metal yüzeyine olduğu kadar gaz fazının bileşimine de yakından bağlıdır. O₂, CO, SO₂, H₂S ve su buharı gibi demire aktiflikleri hidrojenden daha fazla olan gazlar yüzeyde daha önce adsorplanıp H'nin metal yüzeyinde adsorblanmasını engeller. H₂S ve su buharı gibi gazların demirle reaksiyonunda H açığa çıktığından, adsorblanmış H yerine geçtikleri halde H aktivitesini engelleyemezler. Yüksek basınçlarda (>10 bar) H₂S'den metale hidrojen girişi saf hidrojenden daha fazladır (Çakır, 1990).

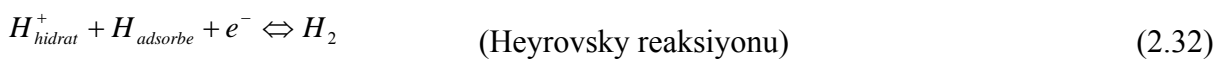
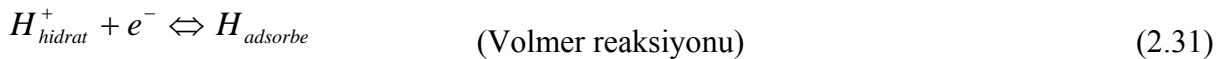
2.4.2 Elektrokimyasal Yükleme

Katodik polarizasyon altındaki çözeltide hidrat haline gelmiş hidrojen katyonları (H₃O⁺) katoda doğru göç yoluyla taşınmaktadır. Burada, katyon redüksiyona uğrar ve indirgenerek atomik hidrojen (H) haline gelir. Atomik hidrojen moleküler hidrojen (H₂) oluşturarak metalik yüzeyi terketmek için yeniden birleşebilir. Hidrojen iyonlarının indirgenmesi için metalin doğasına bağlı olarak iki farklı reaksiyon mekanizması mümkündür.

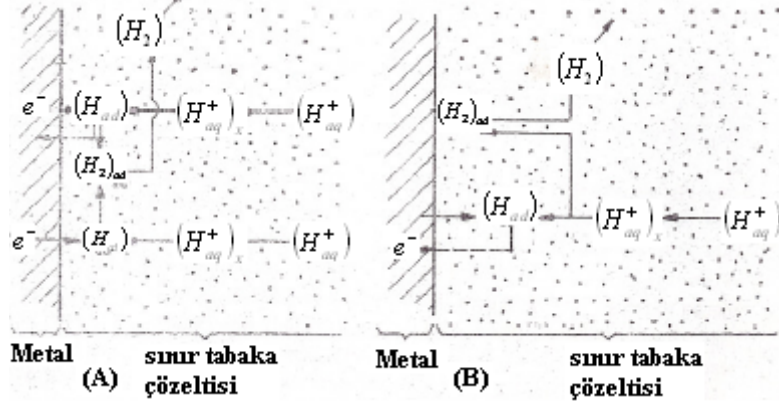
Volmer – Tafel Mekanizması; kimyasal olarak yeniden birleşmeyi takip eden elektrokimyasal indirgenme olarak ifade edilmektedir.



Volmer – Heyrovsky Mekanizması; elektrokimyasal olarak yeniden birleşmeyi takip eden elektrokimyasal indirgeme olarak tanımlanmaktadır.



Her iki mekanizma da Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmektedir. Her iki durumda da H_2 moleküllerinin yüzeyden ayrışması sözkonusudur. Bu durumlarda asit içinde paslanan metallerin enerji yönünden uygun olan bölgelerinde H_2 çıkışı görülür. Gaz çıkışından önce yüzey yayınması ve gaz kabarcıkları oluşmaktadır.



Şekil 2.3 Metal/elektrolit arayüzeyinde oluşan hidrojen çıkış mekanizmaları (Çakır, 1990).
(a) Volmer-Tafel Mekanizması (b) Volmer-Heyrovsky Mekanizması

Metalin doğasına bağlı olarak, farklı hidrojen indirgeme mekanizmaları meydana gelebilir. Farklı metaller üzerinde hidrojen indirgeme reaksiyonlarının izlediği yollar Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Farklı metallerde hidrojen indirgemesinin izlediği mekanizmalar (Çakır, 1990)

Metal	Mekanizma
Fe	A: İndirgeme ve yeniden birleşme çifti, veya B: Yavaş indirgeme, hızlı elektrokimyasal
Ti	B: Hızlı indirgeme, yavaş elektrokimyasal
Pd	A: Hızlı indirgeme, yavaş yeniden birleşme
Pt	A: Hızlı indirgeme, yavaş yeniden birleşme
Ni	A: Yavaş indirgeme, hızlı yeniden birleşme
A: Volmer – Tafel Mekanizması B: Volmer – Heyrovsky mekanizması	

Çizelge 2.1’den demir ve çelikler için en muhtemel mekanizmaların indirgeme – kimyasal yeniden birleşme kombinasyonu veya yavaş indirgeme – hızlı elektrokimyasal çiftleri olduğu görülmektedir.

Hidrojen kırılgenliği kavramında H atomlarının metal içinde yayınması, H’nin yeniden birleşmesi reaksiyonunda önemli bir basamağı meydana getirmektedir. Atomsal H’lerin moleküler hidrojen (H_2) olarak yeniden birleşmesi metal içinde yüksek basınçların doğmasına neden olmaktadır.

Burada önemli olan nokta, yeniden birleşmenin önlenmesi durumunda metal yüzeyinde adsorblanan H atomlarının konsantrasyonunda bir artış görülmesidir. Bu durum bir metalin yüksek sıcaklık ve basınçlı hidrojen altındaki durumuna benzetilebilir.

Buna göre metal yüzeyinin adsorblanmış hidrojen atomlarıyla kaplanma derecesi (θ_H) neticeyi etkileyen önemli bir büyüklüktür. θ_H 'ın artışı ile birlikte korozyona hassasiyet artacaktır. θ_H , Volmer reaksiyonu ile artar, Tafel ve Heyrovsky reaksiyonları ile azalır. Adsorblanmış hidrojen atomlarının yeniden birleşme reaksiyonu ile gaz halinde yüzeyden çıkışı, “promotor” denen ve daha çok hidrojen atomunun adsorblanmasına ortam hazırlayan maddelerle önlenecek olursa θ_H değerinde bir artış meydana gelecektir (Çakır, 1990).

2.4.3 Hidrojen Girişinde Promotorların Varlığı

Hidrojen davranışının önemli bir yönü, promotor olarak adlandırılan özel bileşenlerin varlığında absorpsiyonun güçlü bir şekilde artmasıdır. S^{-2} , HS^{-} , H_2S , As vs. gibi bileşikler, metalik yüzeydeki hidrojen atomlarının yeniden birleşmesini engellemekte ve bu nedenle absorpsiyon reaksiyonunu artırmaktadır. Bu bileşikler genellikle katodik zehirli bileşikler olarak adlandırılmaktadır. Katodik zehirli bileşiklerin küçük bir miktarı bile hidrojen alımını artırmaktadır.

Çizelge 2.2’de, çözeltideki kükürt miktarı arttığında, sabit yükleme akımı için malzemeye nüfuz eden hidrojen miktarını gösterir. Metalik yüzey üzerinde şekillenen oksit filmleri ise hidrojen absorpsiyonu için engel teşkil eder ve arayüzey içerisinde hidrojen geçişini engellemektedir.

Çizelge 2.2 Çözeltideki kükürt bileşiminin fonksiyonu olarak hidrojen alımı (Stroe, 2006)

$[S^{-2}]$, ppm	Çeliğe nüfuz eden Hidrojen (%)
3.5×10^{-3}	1.6
1.3×10^{-2}	2.4
2.75×10^{-2}	5.8
3.6×10^{-1}	25.6

2.5 Hidrojen Absorpsiyonu

Hidrojenin metalik arayüzeyler boyunca geçişiyle ilgili olarak, yüzeyaltı konsantrasyonunun (C_0) toplanmasıyla ilgili şimdiye kadar iki mekanizma önerilmiştir.

- Birincisi klasik mekanizmadır, yüzeyde adsorbe olmuş aynı türde elementlerin (atomik H) moleküler ve absorbe edilen hidrojene yol açacağını dikkate almaktadır.

- **Crolet**, hidrojenin katı çözelti oluşturmak için doğrudan metalik arayüzey içerisinden iyonik formda (H^+) geçtiğini ileri sürmüştür (Stroe, 2006).

2.5.1 Atomik Hidrojen Transferi

Hidrojen katyonlarının indirgenmesinden sonra, metalik yüzeyde adsorbe olmuş hidrojen atomlarının bir parçası moleküler hidrojen oluşturarak yüzeyi terketmek üzere yeniden birleşeceklerdir. Adsorbe olmuş hidrojen atomlarının diğer kısmı malzeme içinde denge şartlarına göre absorpsiyon reaksiyonu geçireceklerdir. Atomik hidrojenin arayüzey içinden geçişinin doğrudan reaksiyonu, yüzey kaplanmasına (θ_H) ve yüzeyaltında hidrojenin işgal ettiği erişilebilir yerlerin sayısına bağlıdır.



2.5.2 Arayüzey İçerisinden Hidrojenin Doğrudan Transferi

Yukarıda verilen klasik mekanizmada, adsorbe edilmiş aynı atomların ya moleküler hidrojen gelişimine ya da malzeme içinde absorbe edilmiş atomik hidrojene yol açtığı dikkate alınmaktadır.

Crolet, hidrat haline gelmiş bir hidrojen katyonunun su atmosferini kaybedeceğini ve doğrudan olarak arayüzey içinde ilerleyeceğini değerlendirmektedir. Böylece, yüzeyaltı konsantrasyonu arayüzey içinden iyonik formda H^+ geçişiyle verilmektedir. Hidrojen absorpsiyonu için bu yeni modelde moleküler hidrojene yol açan türler absorpsiyona uğrayanlardan farklıdır. Denge şartı (2.34)'de olduğu gibi yazılmaktadır:



Proton H^+ 'nin doğrudan transferi yalnız sudaki H^+ 'den değil aynı zamanda yüzeyde adsorbe edilen diğer komplekslerin deprotonasyonu ile de meydana gelebilir. H_2S , HS^- haline gelir ve benzer olarak H_3As , H_3P , $HSCN$, HF . Bu türlerin çatlama ile ilgili olarak şiddeti, böyle komplekslerin kararlılığının azalmasıyla artmaktadır. Bu yüzden, adsorbe edilen HS^-_{Ads} Tafel veya Heyrovsky'nin yeniden birleşme reaksiyonu için bir frenleyici değil ancak arayüzey içinden H^+ 'nin doğrudan transferi için bir katalizördür.



Bu mekanizma H₂S ve diğerk zehirlerin hasar verme etkilerine yeni bir açıklama getirmektedir. Bu türler atomik H'nin yeniden birleşmesini azaltmaksızın metal içinde H⁺ nin doğrudan transferine destek olmaktadır (Stroe, 2006).

2.6 Hidrojenin Taşınımı

Hidrojenin oda sıcaklığındaki hareketi

- normal kafes yayınması,
- plastik şekil değişikliği anında dislokasyonlarla beraber sürüklenmesi

ile gerçekleşmektedir (Çakır, 1990).

Hidrojen metal içinde kafes hatalarıyla etkileşime girer ve bu da onun hareketliliğini azaltır. Saf ve her türlü tuzaklardan arınmış demir numunede yayınma için aktivasyon enerjisinin düştüğü ve yayınma katsayısının arttığı bulunmuştur. Hidrojen metal içinde atom boşluğu ve dislokasyonlarda atomik halde yakalanırken, boşluklarda molekül halde yakalanmaktadır.

Hidrojenin yayınma katsayısı;

- tuzak yoğunluğuna,
- çözülmüş hidrojen konsantrasyonuna, ve
- sıcaklığa

bağlıdır.

Efektif difüzyon katsayısı (D_H^{eff}) her zaman ideal difüzyon katsayısından (D_H^{id}) küçüktür. Metal içinde çözülmüş hidrojenle tuzaklara yakalanmış hidrojen arasında zamanla denge kurulur. Dengeden sonra tuzakların fonksiyonu sona erer ve sabit bir iyon geçirgenliğine ulaşılır. Ancak hata yoğunluğu ve hidrojen aktivitesinin yüksek ($\alpha_H > 100$) olduğu durumlarda hidrojen tarafından tutulan ya da doldurulan tuzaklar adeta çökelti, arayer atomları ve inklüzyonlar gibi yayınmaya engel olurlar. Bu engellemenin şekli henüz kesin olarak anlaşılammış olmakla birlikte tuzaklarda tutulan hidrojenin gaz haline gelmeden kimyasal olarak adsorblanabileceği çatlakların devreye girmiş olabileceği düşünülebilir (Çakır, 1990).

2.6.1 Malzeme İçinde Hidrojenin Yayınımı

Gerek gaz gerekse sıvı ortamlardan atomik olarak absorblanan hidrojen malzeme içinde normal kafes yayınması ile yayılırken;

- Arayer atomu olarak kafeslerde çözünür,
- Malzeme içindeki hata bölgelerine doğru yol alır ve buralarda hapsolülür.

Difüzyon için itici kuvvet olan konsantrasyon gradyanını hidrojenin yüzeyaltı konsantrasyonu (C_0) belirler. Difüzyon, Fick kanunlarına uymaktadır.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Fick'in I.yasası}) \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Fick'in II.yasası}) \quad (2.38)$$

Burada difüzyon tuzak veya kapan olmaksızın meydana gelmektedir. D, ideal durum için difüzyon katsayısıdır. Verilen bir malzeme için difüzyon katsayısı sabittir.

Farklı yapıdaki demirler için H'nin difüzyon katsayısı ve kritik H derişimi Çizelge 2.3'de verilmiştir. Çizelge 2.3'den görüldüğü üzere, çok kristalli ya da tek kristalli Fe'de H'nin difüzyon katsayısı aynı kabul edilebilir. Buna göre hidrojen kafes tanelerinin arasından difüzlenmelidir. Aynı zamanda hidrojenin demir içine difüzyon katsayısı, iyonların sulu çözeltilerdeki difüzyon katsayısı kadardır. Buna göre hidrojenin metal içine difüzyonu oldukça hızlı bir olay olarak kabul edilebilir (Üneri, 1998).

Çizelge 2.3 25°C'de H'nin Fe içine difüzyon katsayıları ve kritik derişimleri (Üneri, 1998)

Madde	D (cm ² /s)	C (cm ⁻³ Fe)
Poli-kristal	6.3 10 ⁻⁵	14.3 10 ⁻⁸
Tek-kristal demir	8.3 10 ⁻⁵	12.0 10 ⁻⁸

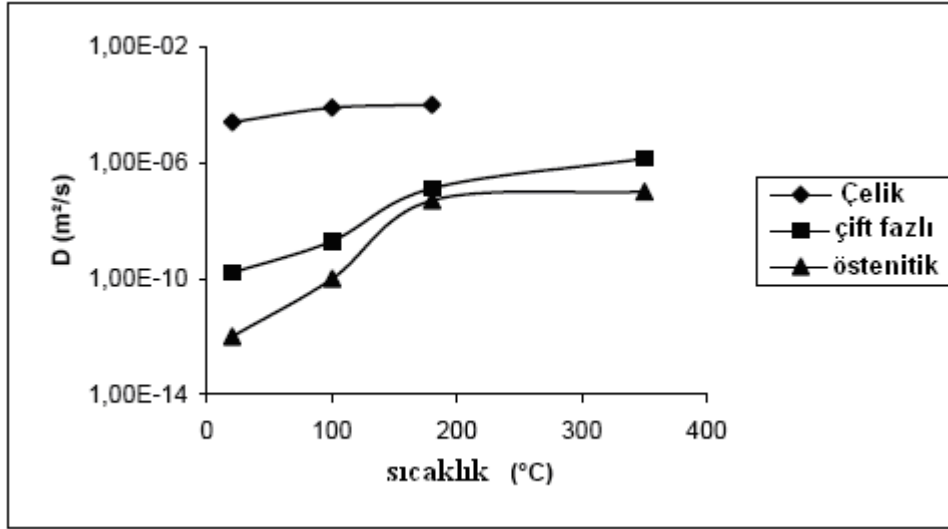
2.6.2 Sıcaklık Etkisi

Difüzyon katsayısı, sıcaklığa bağlı olarak eksponansiyonel bir ifadedir.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.39)$$

Burada; D, difüzyon katsayısı, D_0 , dislokasyon için difüzyon sabitesi, E_a , aktivasyon enerjisi, k, Boltzman sabiti, ve T, sıcaklıktır.

Şekil 2.4’de, farklı çelikler için difüzyon katsayısının sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Arayer hidrojeni tersinirdir, bu nedenle oda sıcaklığında difüze olarak metalden dışarı çıkmaktadır. İdeal ve efektif difüzyon katsayıları ve yüzeyaltı konsantrasyonu (C_0), geçirgenlik deneylerinden kolaylıkla ölçülebilmekte ve hesaplanmaktadır.



Şekil 2.4 Farklı çelikler için sıcaklıkla difüzyon sabitlerinin değişimi (Stroe, 2006).

2.6.3 Gerilme Değişimi Altında Difüzyon

Bir gerilme uygulandığında, hidrojen gerilme değişimi altında yüksek gerilme olan yerlere difüze olmaktadır. Difüzyon akışı yalnız konsantrasyon değişimine bağlı değil aynı zamanda gerilme değişimine de bağlıdır. Gerilme değişimi altında difüzyon (2.40) eşitliğine göre belirlenmektedir.

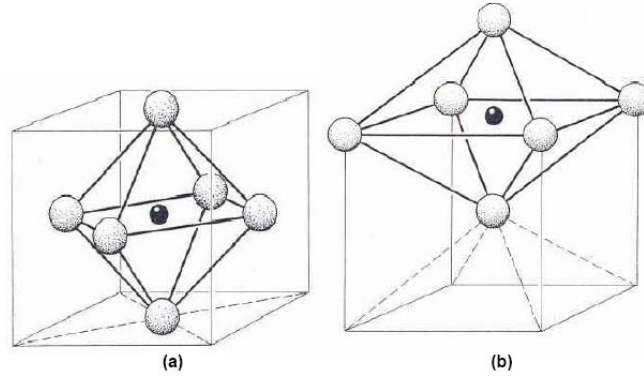
$$J = -D \left(\text{grad}C - \frac{CV}{RT} \text{grad}\sigma_h \right) \quad (2.40)$$

Burada; J, difüzyon akışı, D, difüzyon katsayısı, C, hidrojen konsantrasyonu, σ_h , hidrostatik gerilme, V, ortalama molar hacimdir.

Gerilme nedenli hidrojen difüzyonu, uygulanan gerilme veya kalıntı gerilmelerden kaynaklanan homojen olmayan gerilme olup olmadığına bakmaksızın meydana gelmektedir.

Gerilme değişimi nedeniyle, malzeme içinde hidrojen dağılımı uniform olduğunda bile ($\text{grad.C} = 0$) hidrojen difüzyonu meydana gelebilir (Stroe, 2006).

Atomik olarak absorblanan hidrojen küçük hacmi nedeniyle, malzeme içerisinde arayer olarak difüze olabilir. Demir içinde çözünen hidrojen farklı kafes sabitine sahip olup $\alpha - \text{Fe}$ ve $\gamma - \text{Fe}$ içindeki tetrahedral veya oktahedral boşluklarda toplanmaktadırlar. Şekil 2.5’de YMK ve HMK yapılar için oktohedral arayerleri gösterilmektedir.



Şekil.2.5 a)YMK b) HMK yapılar için oktahedral arayerler (Stroe, 2006)

YMK kafeste birim hücrede metal atomu başına bir oktahedral arayeri ve iki tetrahedral arayeri vardır. HMK kafeste birim hücrede metal atomu başına üç oktahedral ve altı tetrahedral arayeri vardır. YMK kafesinde oktahedral pozisyonları (O) en geniş serbest hacime sahipken HMK kafeste tetrahedral (T) boşluklar en geniş hacime sahiptir.

Fe’nin atom çapı $1.26 \times 10^{-10} \text{m}$ ve H’nin atom çapı 10^{-10}m olarak alındığında, H atomlarının düşük sıcaklıklarda tetrahedral boşluklarda, yüksek sıcaklıklarda ise oktahedral boşluklarda çözünmeyi tercih edeceği görülmektedir. Çizelge 2.4’de $\alpha\text{-Fe}$ ve $\gamma\text{-Fe}$ ’de hidrojen yoluyla işgal edilen arayerler gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 $\alpha\text{-Fe}$ ve $\gamma\text{-Fe}$ ’de hidrojen yoluyla işgal edilen arayerler (akır, 1990)

Kafes yapısı	Kristalografik yapı	Kafes sabiti, m	Tetrahedral boşluk çapı, m	Oktohedral boşluk çapı, m	Tercih Edilen Yer
$\alpha - \text{Fe}$	YMK	$2.86 \cdot 10^{-10}$	$0.36 \cdot 10^{-10}$	$0.19 \cdot 10^{-10}$	Tetrahedral
$\gamma - \text{Fe}$	HMK	$3.6 \cdot 10^{-10}$	$0.28 \cdot 10^{-10}$	$0.52 \cdot 10^{-10}$	Oktohedral

α – demirde 25°C de ve $P_{H_2} = 1$ atm.basınç altında çözünen hidrojen konsantrasyonu,

$$C_H^{id} = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ [mol H/cm}^3 \text{ Fe]}$$

genel piyasa çeliklerindeki efektif hidrojen konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında arada önemli fark olduğu görülmektedir.

$$C_H^{eff} = 10^{-5} \text{ [mol H/cm}^3 \text{ Fe]}$$

Hidrojen atomunu yakalayıp kendine bağlayan kafes hataları gibi tuzaklar bunun nedeni olarak gösterilebilir. Bu tuzaklar dislokasyonlar, boşluklar, tane sınır yüzeyleri ve yabancı maddeler (inklüzyonlar), komşu iç sınır yüzeyleri ve malzeme içindeki gerilme bölgeleri olabilir.

Demirdeki dislokasyonların yoğunluğuna göre, hidrojen konsantrasyonunun 10^2 ve 10^3 katına varan artışlar gösterdiği söylenmektedir. Tuzaklarla, burada toplanan hidrojen arasında kuvvetli bir etkileşim söz konusudur. Bu etkileşim, hidrojenin iç sınır yüzeylerinde kimyasal adsorblanmasından ileri gelmektedir (Çakır, 1990).

2.6.4 Hidrojenin Tuzaklanması

Gerçek durumda, hidrojen atomları yalnız arayer pozisyonlarında yerleşmemekte aynı zamanda malzeme içindeki farklı hatalar tarafından da tuzaklanmaktadır. Malzeme içindeki her metalurjik hata hidrojen için bir tuzak rolü oynayabilir. Hidrojen, tuzak olarak adlandırılan empüritelere, yapısal hatalar, tane sınırları gibi arayüzeylerde toplanmaktadır. Bu hidrojen tuzakları dislokasyon veya istiflenme hataları gibi hareketli veya katı eriyik atomları, arayüzey partikülleri, tane sınırları, çatlaklar ve boşluklar gibi sabit olabilirler.

Tuzaklar enerjisine göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi; enerjinin düşük olduğu, hidrojenin kısa süreli tuzaklandığı ve kolaylıkla terk edebildiği tersinir tuzaklardır. Diğeri ise hidrojenin daha uzun süreli yerleşme zamanı ve yüksek bağ enerjisi ile karakterize edildiği ve hidrojenin serbest kalması için daha fazla enerji sağlanması gereken tersinir olmayan tuzaklardır. Derin veya tersinir tuzaklar hidrojen için kesici görevi görerek çatlak ucundaki hidrojen konsantrasyonunu azaltmakta ve bu nedenle HIC direncini arttırmaktadırlar. Tuzak örnekleri Çizelge 2.5’de verilmektedir. Malzeme içinde tuzakların varlığı hidrojen difüzyonu ile engellenmektedir. Bu nedenle difüzyon açıkça ideal bir kristaldekinden daha yavaştır.

Çizelge 2.5 Demir malzemelerde mevcut tuzakların çeşitleri (Stroe, 2006)

Tuzaklar	Bağ Enerjisi (kJ/mol)	Gaz Giderme sıcaklığı (°C)	Malzeme
Kristal kafes	6.9	Oda sıcaklığı	Fe
Tane sınırları	17.15	112	Fe
Dislokasyonlar	20-26	215	Fe
		200	Fe
		272	AISI 4340 karbon çeliği (%0.39 C)
Mikroboşluklar	35-48	338	AISI 4340
		305	Fe
		480	Karbon çeliği (%0.47 C)
MnS inklüzyonları	72	495	AISI 4340
Karbürler, Arayüzeyler	96.6	723	Fe

Hidrojenin hatalar, dislokasyonlar ve arayüzeyler gibi bir çok noktayla etkileşimi olduğuna dair kantitatif kanıtlara erişilmektedir. Hidrojen – dislokasyon etkileşiminde sonuçlar, bağ enerjisinin 20 – 60 kJ/mol aralığında olduğunu göstermektedir (Gibala ve Kumnick, 1984).

Difüzyon kanunları tersinir olan ve olmayan tuzakları dikkate almak zorundadır. Tersinir tuzakların enerjisi arayerlerin enerjisiyle karşılaştırıldığında düşüktür. Oriani'nin teorisine göre, tersinir tuzaklar için tuzaklanmış hidrojen miktarı her zaman kristal kafesteki hidrojenle denge halindedir.

$$\frac{\theta_r}{1-\theta_r} = \frac{\theta_L}{1-\theta_L} \exp\left(\frac{W_B}{RT}\right) \quad (2.41)$$

Burada, θ_r , tersinir tuzaklar için doluluk oranı, θ_L , arayerler için doluluk oranı, W_B , H ile tuzak arasındaki bağ enerjisi, R, gaz sabiti, T, sıcaklıktır.

Difüzyon kanunu eşitliklerle ifade edilecek olursa;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - N_r \frac{\partial \theta_r}{\partial t} - N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} \quad (2.42)$$

Burada; C, yüzeyaltı konsantrasyonu, t, süre, N_r , tersinir tuzakların yoğunluğu, N_i , tersinir olmayan tuzakların yoğunluğu, x, mesafedir.

$$\frac{\partial \theta_r}{\partial t} = k_r C(1-\theta_r) - p\theta_r \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = k_i C (1 - \theta_{ir}) \quad (2.44)$$

Bu durumda Fick kanunu aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.45)$$

Burada D_{eff} tuzakların etkisini de kapsayan efektif difüzyon katsayısıdır (Stroe, 2006).

2.6.5 Dislokasyonlarla Hidrojen Taşınımı

Hidrojen gevrekliği için önerilen plastisite modeli, hidrojenin dislokasyonların hareketliliğini arttırdığını göstermektedir. Hareket eden dislokasyonlar aynı zamanda hareketleri esnasında H taşınımı yaparlar. Bu nedenle malzemenin mekanik özellikleri üzerinde H etkilerinin anlaşılmasında H'nin dislokasyonlarla taşınımı önemli bir konudur (Stroe, 2006).

Plastik deformasyon altında dislokasyonların sayısı artmaktadır. Dislokasyonlar H için daha fazla boşluk yarattığından metal içinde daha fazla H vardır. Plastik deformasyon aynı zamanda dislokasyonları harekete zorladığından H'nin taşınımını kolaylaştırmaktadır.

Bu durumda iki tip taşıma davranışı üzerinde tartışılmaktadır. Bunlardan birincisi, H'in malzeme içerisine plastik deformasyondan önce girdiği, ikincisi ise H'in yüklendiği ve aynı zamanda plastik deformasyonun meydana geldiği durumdur.

1. tip durumda, tüm H malzeme içerisine plastik deformasyon öncesi girmektedir. Başlangıçta, H uniform olarak dağılmakta ve toplam H bileşimi sabit kalmaktadır. Sistem mekanik olarak yüklendiğinde, yeni dislokasyonlar oluşmaktadır. Kristal kafeste ve önceki tuzaklarda bulunan H yeni oluşan dislokasyonlara doğru yeniden dağılmaktadır. Bu esnada, dislokasyon hareketi de başlamaktadır. Dislokasyonların hızına göre, hareket eden dislokasyonlar tuzaklanmış H taşırlar veya kaybederler. Dislokasyonlar malzeme içinde H kaynağı gibi rol oynamaktadırlar.

Dislokasyonların hızının yeteri kadar yüksek olduğu durumda, H'nin kafes boyunca dağılmış ve muhtemelen statik tuzaklar tarafından kısmen absorblanması nedeniyle dislokasyonların arkasında kalacağı gözönüne alınmaktadır. Deformasyon hızının kritik bir değere yakın veya daha az olması durumunda ise, H dislokasyonların hareketiyle taşınmaktadır. Çelikler için, eğer deformasyon hızı çok yüksekse, bu proses kafesteki H konsantrasyonunu iki katına çıkarabilir.

Eğer dislokasyon bir engelle kesiştikten sonra olduğu gibi yavaşlarsa, onun H konsantrasyonu hızlı hareket eden dislokasyonlardan daha da yüksek seviyeye ulaşabilir. Bu yüzden, durdurulan veya yavaşlatılan dislokasyonlar H taşınımı için kesici veya azaltıcı görevi görmektedirler.

2. tip durum, H'nin yüklendiği ve aynı zamanda plastik deformasyonun meydana geldiği durumdur. Bu durumda, yüzeyden hareket eden dislokasyonların dışardan H yükleme ortamının konsantrasyonuna eşit bir konsantrasyonda H taşıdığı varsayılmaktadır.

Bu durumda dislokasyonlar malzeme içinde H kaynakları olacaktır. Çünkü;

- Hızlı hareket eden dislokasyonlar 1. tipte olduğu gibi H'lerini kaybederler.
- Yavaş hareket eden dislokasyonlar, başlangıç H konsantrasyonu malzeme içindekinden daha fazla olduğunda, hidrojeni kaybedebilirler.

Dislokasyonun H taşınması veya kaybetmesi için kritik hız;

$$v_{cr} = \frac{\sigma b l D_{ok}}{RT} \exp\left(-\frac{Q_k}{RT}\right) \exp\left(-\frac{2F_k}{RT}\right) \quad (2.46)$$

Burada; l, dislokasyon uzunluğu, b, Burger's vektörü, v_{cr} , dislokasyon için kritik hız, σ , gerilme, G, kayma modülü, Q_k , aktivasyon enerjisi, $2F_k$, dislokasyonun serbest enerjisi, R, gaz sabiti, T, sıcaklıktır. :

Fe için tüm bu parametreler bilindiğinden, kritik hız (2.47)'de verilmiştir (Stroe, 2006).

l:1 μm , b=0,248 nm, $v=10^{13} \text{ s}^{-1}$, G=86 GPa, $Q_k=3.4 \text{ kJ/mol}$ ve $2F_k=28.4 \text{ kJ/mol}$ ve kritik hız;

$$V_{cr} = 8.33 \times 10^3 (\sigma / G) \text{ m/s} \text{ dir.} \quad (2.47)$$

2.7 Metallerde Görülen Hidrojen Hasarları

Hidrojen hasarı, başlangıçta metal içinde yer alan veya absorpsiyon yoluyla malzeme içine giren hidrojenin, metallerin fiziksel ve mekanik özelliklerini bozan bir etkisi olarak tarif edilmektedir. Hasarların çoğu genellikle kalıntı veya uygulanan çekme gerilmesiyle ilişkilidir. Hidrojen hasarı kendini çeşitli yollarla belli etmektedir (Chatterjee vd.,2001).

- Süneklik ve/veya çekme gerilmesi kaybı
- Hata oluşumu nedeniyle dahili hasarlar

- Mekanik kırılma için gerekenden daha düşük gerilme seviyelerinde devam eden yayılma
- Makroskopik hasarlar (örneğin dahili tabakalanma, kabarcıklanma, yarıma ve çatlama)

“Hidrojen gevrekleşmesi” terimi çok uzun süreden beri bu formların tarifinde kullanılmaktadır ancak hasarların çoğu yük taşıma kapasitesini azaltan veya akma mukavemeti altında kopma olarak adlandırılan gevrekleşmenin klasik özelliklerine uymadığından “hidrojen hasarı” terimi ile tarif edilmesi tercih edilmektedir.

Hidrojen hasarı mühendisliğin ilgi alanında olan birçok metal ve alaşımlarda tespit edilmiştir. Çeliklerin hidrojen gevrekleşmesi ile ilgili ilk rapor 1873 yılında ortaya çıkmıştır. Yüksek mukavemetli çelikler hidrojen hasarlarına özellikle hassastır ve bu tür çeliklerden yapılmış olan petrol çıkarma ve diğer ekipmanların asidik petrol sahalarındaki çalışmalarında hidrojen hasarının neden olduğu pek çok olay meydana gelmiştir (Chatterjee vd.,2001).

Farklı koşullar altında tespit edilen hidrojen hasarlarının terminolojisi çok geniştir. Hidrojen hasarlarının özel tipleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Metals Handbook,1968; Özden, 1977; Thielsch, 1977).

1. Hidrojen gevrekleşmesi
 - a. Çekme ve süneklikte azalma
 - b. Gerilmeli hidrojen çatlama
 - c. Hidrojen ortam gevrekleşmesi
 - d. Hidrür formasyonu nedeniyle gevrekleşme
2. Hidrojen kabarması
3. Pullanmalar, çizgilenmeler ve balık gözü hasarları
4. Hidrojen saldırısı

Burada bahsedilen hasarlar, genellikle gaz atmosferinden kaynaklanan hasarlar olduğundan kısaca değinilmektedir. Hidrojen kabarması 3.bölümde detaylı olarak ele alınmaktadır.

2.7.1 Hidrojen Gevrekleşmesi

Gerilmeli hidrojen çatlaması (HSC) hidrojenin varlığında devam eden yükler altında sünek davranış gösteren alaşımın gevrek olarak kırılmasını tarif etmektedir. Bu tür hasarlar, alaşımsız ve düşük alaşımlı çeliklerde görülmektedir.

Bir çok çelikler için hidrojen gevrekliğinin meydana gelmeyeceği bir eşik gerilmesi vardır. Buna karşın, bu eşik gerilmesi malzemenin mukavemetinin ve çevrenin bir fonksiyonudur. Genellikle, daha yüksek akma veya çekme mukavemeti, daha düşük eşik gerilmesine karşılık gelmektedir. Hidrojen gevrekliği kesinlikle hidrojen absorpsiyonuna bağlıdır, sıklıkla hidrojenin yüklemesi ve taşınması için bir kuluçka süresi vardır ve gecikmeli kırılma ile sonuçlanır. Hidrojen gevrekliği veya gerilmeli hidrojen çatlamasında gerilme, önceden gerekli olduğundan, gerilmeli korozyon çatlamasının (SCC) dallanmış çatlaklarına karşılık burada genellikle tanelerarası veya tane içi tek çatlaklar meydana gelmektedir.

Gerilmeli hidrojen çatlamasında, hidrojen iki yolla çeliklerin çatlamasına neden olmaktadır. Birincisi makro boyutta yoğun plastik akışla bağlantılıdır ve deformasyon kontrollü bir mekanizma yoluyla genellikle tane içi çatlama yol açmaktadır. Diğeri ise mikro boyutta kilitlemiş plastik akış tarafından başlatılmaktadır ve gerilme kontrollü dekohezyon mekanizması yoluyla meydana gelmektedir. Burada çatlama genellikle taneler arası karakteristiğindedir.

Tane içi çatlama makroskopik akmayı kapsadığından, yüksek gerilme şiddetlerinde meydana gelmektedir ve süneklilikte bir azalmayla sonuçlanır. Çatlama hızı bir çekme testinde olduğu gibi numunedeki yer değiştirmenin oranı ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle çatlamanın bu tipi mühendislik açısından tanelerarası çatlama dan daha az önemlidir. Hidrojen nedenli dekohezyon ise çok düşük gerilme şiddetlerinde meydana gelebilir ve beklenmedik hasarlara yol açtığından dolayı özel ilgiye mazhardır.

İkinci durumda hidrojen gevrekliği, önceki östenit tane sınırları boyunca gerilme kontrollü taneler arası dekohezyon yoluyla meydana gelmektedir. Hidrojen gevrekliği, düşük bir gerilme şiddetinde ve genellikle beklenmedik şekilde meydana gelmektedir. Bu hasara, hidrojen ve ticari çeliklerde özellikle Mn ve Si gibi ayrışmaya neden olarak gevrekleşen elementlerin ve kohezif mukavemeti azaltan tane sınırlarındaki empüritelerin birleşik etkilerinin neden olduğu bulunmuştur (Zhang vd., 2003; McMahon, 2001).

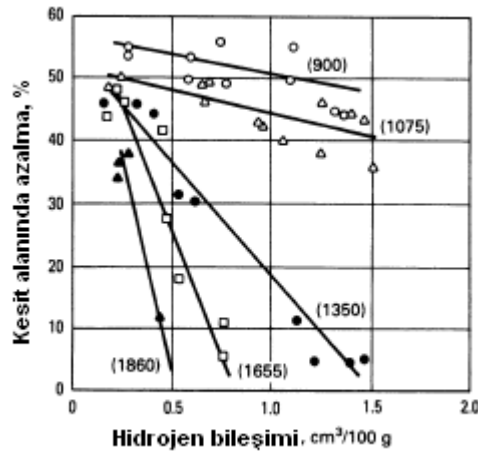
Bu tipteki bir çatlamayı üç değişken kontrol etmektedir. Bunlar;

- çeliğin temizliği,
- hidrojen basıncı veya şiddeti, ve
- çeliğin sertliğidir.

Sertlikteki artış, çelik tarafından daha yüksek gerilmelere erişilebilmesine ve yüksek gerilme bölgelerinde toplanmak üzere daha fazla hidrojen konsantrasyonuna izin vermektedir. H₂S'li ortamlarda yüksek mukavemetli çeliklerin çatlaması sülfürlü gerilme çatlaması (SSC) olarak bilinmektedir. Bu çatlama gerilmeli hidrojen çatlamasının (HSC) özel bir durumudur.

2.7.1.1 Çekme / Süneklikte Azalma

Demir ve çeliklerde bulunan H, bu malzemelerin davranışları üzerindeki etkisini, kopma gerilmesi, kesit daralması ve uzama gibi şekillendirilebilme özelliklerinde yarattığı değişikliklerle kendini belli etmektedir. Bu tip hasarlar, sıklıkla daha düşük mukavemetteki alaşımlarda gözlemlenmektedir. Metale hidrojen girişi, herhangi gözle görülür bir hata, kimyasal ürünler veya çatlama oluşmaksızın uzamada ve kesit daralmasında önemli derecede bir azalmayla sonuçlanmaktadır. Süneklik kaybı ancak düşük birim şekil değişim hızı testi ve geleneksel çekme testlerinde gözlemlenmektedir. Bir karbon çeliği için böyle testlerde süneklikte %42 den %7'ye düşme olduğu raporlanmıştır (Chatterjee vd.,2001). Şekil 2.6, farklı mukavemet seviyelerindeki çeliklerin çekme sünekliğindeki azalmanın malzeme içindeki H bileşiminin bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. H bileşimi arttıkça çeliklerin sünekliliği azalmaktadır (Louthan, 2008).



Şekil 2.6 Hidrojen bileşiminin bir fonksiyonu olarak çeliklerdeki süneklik kaybı (Louthan, 2008)

Hidrojen atomlarının arayer olarak metal atomları arasında toplanmasının neden olduğu gevrekleşme etkisi, metal kafesin bölgesel bozunmasına neden olmaktadır. Dislokasyonların hareketi ile kafesin deformasyon kabiliyeti de sınırlandırılmaktadır. Hidrojen atomları tercihen tane sınırları ve halihazırda soğuk işlemeyle ve sertleşmeyle bozulmuş kafeslerin olduğu bölgeler boyunca difüze olmaktadır. Süneklik kaybı geçicidir. Hidrojenin metalden çekilmesiyle tersinirdir ve metalin ısıtılmasıyla özelliklerin yeniden kazanıldığı raporlanmıştır (Dong vd., 2009). Yeniden toparlanma hızı, zamana ve sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda daha az süreye gerek duyulmaktadır. Buna karşın, 315°C'nin üzerinde ısıtma, hidrojen saldırısı nedeniyle genellikle tavsiye edilmemektedir (Chatterjee vd.,2001).

2.7.1.2 Hidrojen Ortam Gevrekleşmesi

Hidrojen ortamı gevrekleşmesi, esas olarak, hidrojen gazında mekanik olarak test edilen veya plastik olarak deforme edilen hidrojensiz malzemelerde görülen gevrekliği ifade etmektedir. Bu olgu 35 ile 70 MPa aralığındaki hidrojen gaz basıncında, ferritik çeliklerde, nikel alaşımlarında, alüminyum alaşımlarında, titanyum alaşımlarında ve bazı yarı kararlı paslanmaz çeliklerde gözlenmektedir (Chatterjee vd.,2001).

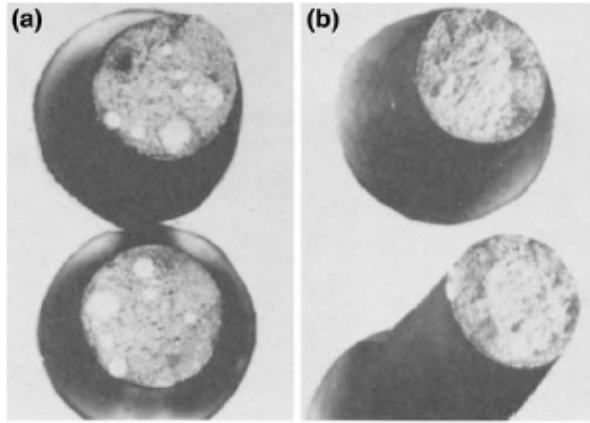
2.7.1.3 Hidrür Oluşumu Nedeniyle Gevrekleşme

Hidrojen belirli sayıdaki nadir toprak ve alkali toprak metalleri (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mg, U, Th) ve onların alaşımları ile gevrek hidrürler oluşturmaktadır. Hidrür formasyonu kritik bir hidrojen konsantrasyonunun üzerinde meydana gelmektedir. Hidrojenin çatlak ucundaki yüksek gerilme bölgesine doğru difüze olma eğiliminden dolayı önceden var olan çatlaklar başlangıç yerleri olabilir. Hidrür fazı ana metalden daha yüksek bir hacme sahiptir ve bu bölgesel elastik veya plastik deformasyon oluşturur. Mukavemette önemli artışlar ve çekme sünekliğinde ve darbe mukavemetinde büyük düşüşler görülmektedir. Gevreklik hidrür partikülünün veya onun arayüzeyinin kırılması ile ilişkilidir. Bu tipteki hasarlar Fe esaslı malzemelerde görülmemektedir (Chatterjee vd.,2001).

2.7.2 Pullanma, Çizgilenme ve “Balık Gözü” Hasarları

Pullanma/tabakalanma, hidrojen atmosferinde 1100°C sıcaklıklardan soğutulduğunda çeliklerde meydana gelen küçük içsel yarıklardır. Bunlar aynı zamanda balık gözü, kırılmış (shatter) çatlaklar veya kar tanesi olarakta tarif edilmektedirler.

Pullanmalar dövme yönüne paralel bir düzlemde dövmenin iç kısmında oluşan iç çatlaklardır. Bu çatlaklar ultrasonik muayene veya hasarlı parçanın enine kesitinin metalografik incelenmesi ile saptanabilir. Pullanmalar kırılma yüzeyinde parlak, yansıtıcı bölgeler olarak görünürler. Çizgilenmeler, iç gerilmelerin ve hidrojen bileşiminin birleşik etkisi ile gelişen çatlaklar olup, yüzeyde balık gözleri denilen karakteristik bir görünüm sergilemektedir (Çimenoğlu, 1997). Hasarın boyutu hidrojen içeren ortama maruz kalma süresine bağlıdır. Bu tür hasarlar Şekil 2.7’de görülen kesitlerden alınan numunelerin gözle veya mikroskop altında incelenmesiyle kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Chatterjee vd., 2001; Louthan, 2008).



Şekil 2.7 4140 çeliği çekme numunelerinin kırılma yüzeyinde balıkgözü görünümü
a) yaşlandırılmamış numune kesiti b) 260°C’de 1 saat yaşlandırılmış numune kesiti
(Louthan, 2008)

2.7.3 Hidrojen Saldırısı

Hidrojen saldırısı, uzun süreler boyunca yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlara maruz kalan karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerde meydana gelen bir hasar şeklidir. Hasar, alaşımda mukavemet kaybı veya çatlak ve yarıkların oluşumu olarak kendini ortaya çıkarır ve 200°C üzerindeki sıcaklıklarda yaygındır. Bu koşullar altında absorbe edilen hidrojenle demir karbür veya çözültideki karbon arasında, hidrokarbonların oluşumuyla sonuçlanan aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



Üretilen metan demir kafesinde çözünmediğinden, dahili gaz basıncı, çatlakların veya yarımların oluşumuna neden olmaktadır. Üretilen hatalar veya dekarbürasyon, çeliğin mukavemetini ve sünekliğini düşürmektedir. Dekarbürasyon dahili veya yüzeyde meydana gelebilir. Metaldeki çatlama çekme gerilmesi altında gelişmekte veya metalin ilerleyen zayıflaması bazı diğer mekanizmalar yoluyla hasarla sonuçlanmaktadır.

Hasar sıcaklığa ve hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Yüzey karbürzasyonu 540°C üzerinde, dahili karbürzasyon ise 200°C üzerinde meydana gelmektedir. Hidrojen saldırısı metal içinde saldırının şiddetine, gerilmeye ve çelik içindeki inklüzyonların varlığına bağlı olarak çeşitli formlar almaktadır (Lunarska vd., 2003; Chatterjee vd., 2001).

2.8 Kaynaklarda Görülen Hidrojen Nedenli Hasarlar

Düşük alaşımlı çeliklerde ve diğer sertleşebilir çeliklerde kaynak katılaştıktan ve soğuduktan sonra ITAB veya kaynak metalinde meydana gelen çatlaklar için soğuk çatlama terimi kullanılmaktadır. Böyle çatlaklar zorlamalı koşullar altında meydana geldiğinden zorlama çatlakları olarak da adlandırılmaktadır. Soğuk çatlama kaynak soğuduktan bir kaç saat, gün veya hafta sonrasında meydana gelebilir. Bu nedenle gecikmeli çatlama terimi de kullanılmaktadır. Çatlamanın meydana geldiği yerlere göre çatlaklar, topuk çatlağı, kök çatlağı veya dikiş altı çatlağı olarak da adlandırılmaktadır (Adonyi, 1998; Rowe vd.1999; Nevasma, 2003; Cwiek ve Nikiforov, 2004; Pitrun, 2004; Cwiek, 2005).

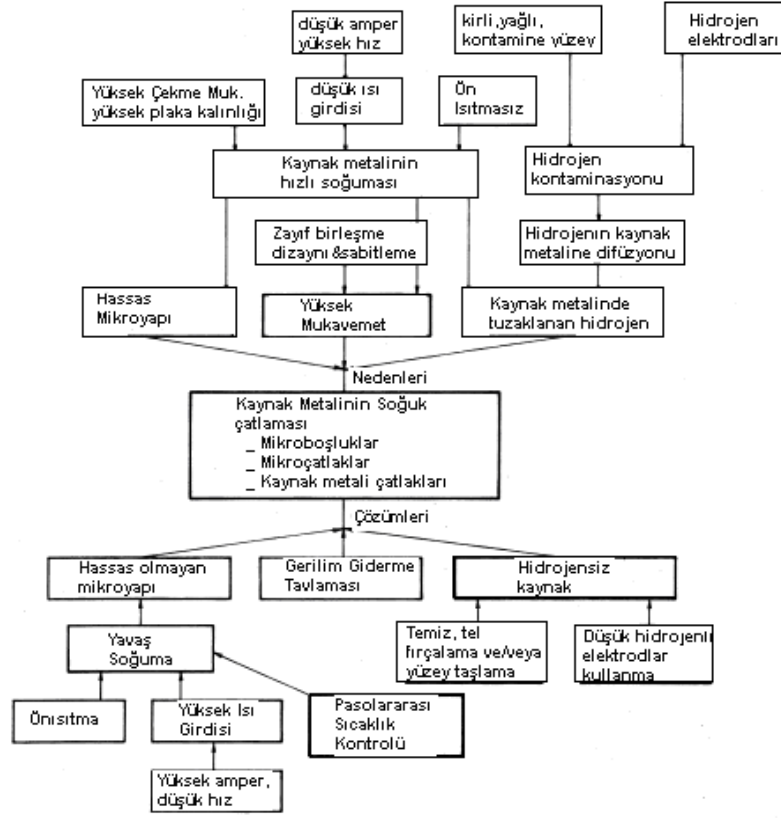
Soğuk çatlakların çeliklerde meydana gelmesi için üç temel faktörün birarada bulunması gerekmektedir (Easterling, 1992; Lancaster, 1992; Çimenoglu, 1997).

Bunlar;

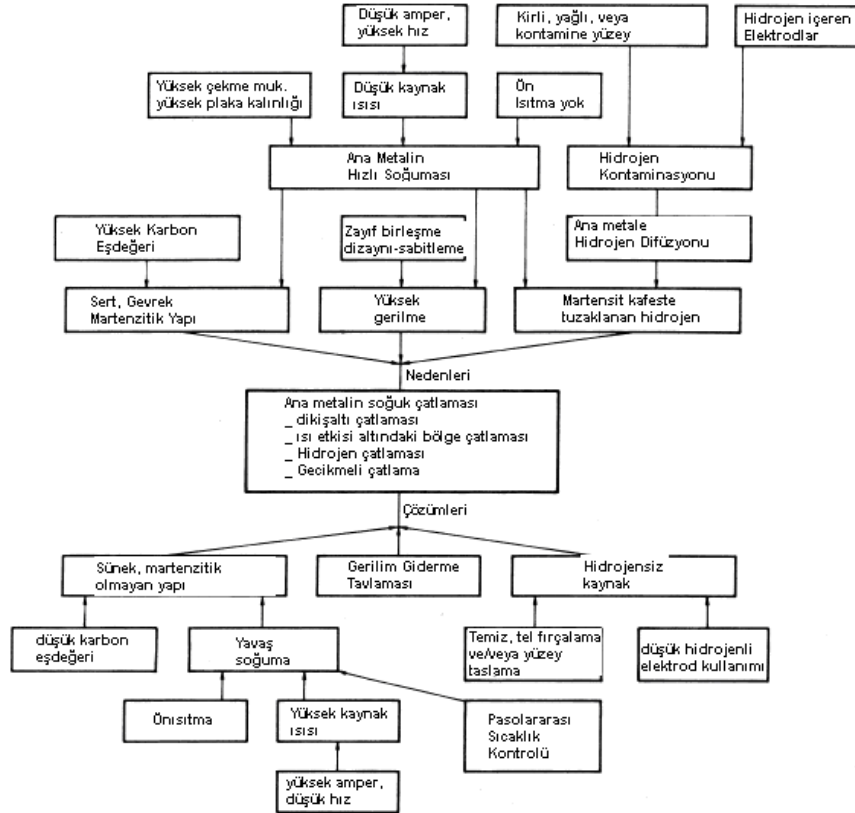
- atomik H,
- hidrojen gevrekliğine hassas bir ITAB bölgesi veya kaynak metal, ve
- zorlanmadan kaynaklanan yüksek bir çekme gerilmesidir.

Bu faktörlerden biri veya daha fazlasını kontrol etmek soğuk çatlamanın oluşumunu azaltabilir. Soğuk çatlama için etkin olan değişkenler arasındaki temel ilişkiler ve bu değişkenleri kontrol etme metodları Şekil 2.8’de özetlenmektedir (Davis, 2006).

Çeliklerde, ana metalin çatlama genellikle yüksek C, alaşım veya S bileşimine bağlanmaktadır. Bu çatlamanın kontrolü düşük H’li bazik elektrotların kullanımını, yüksek ön ısıtmayı, yeterli pasolararası sıcaklığı ile daha yüksek akımların ve daha büyük çaplı elektrotların kullanımı yoluyla daha fazla penetrasyonu gerektirmektedir. Mikroyapının soğuk çatlama hassasiyeti H çözünürlüğü ve süperdoyguluk ile ilişkilidir. En yüksek H çözünürlüğüne sahip östenit fazı, soğuk çatlama en az hassas olan bölgedir. Buna karşın H çözünürlüğünün daha az olduğu SPH kristal yapısındaki martenzit en yüksek hassasiyete sahiptir. Bu nedenle martenzite neden olacak hızlı soğuma oranlarından kaçınılmalıdır.



Şekil 2.8. a) Kaynak metalinde H nedenli soğuk çatlamanın nedenleri ve tedavileri.



Şekil 2.8 b) Ana metaldeki H nedenli soğuk çatlamanın nedenleri ve tedavileri (Davis, 2006).

2.9 Hidrojen Hasarına Neden Olan Mekanizmalar

Hidrojen hasar mekanizması için çok sayıda teori önerilmesine rağmen kesin mekanizma hala açık olarak anlaşılamamıştır. Troiano, hidrojenin malzemenin kohesif kafes mukavemetini azaltarak çatlak büyümesine yardımcı olduğunu önerirken, Petch, hidrojenin çatlağın yüzey enerjisini azaltarak çatlak büyümesine yardımcı olduğunu önermiştir. Savage'in kaynakta hidrojen çatlama teorisi Troiano'nun teorisine dayanmaktadır. Venett ve Ansell, 304 paslanmaz çelik üzerinde yaptıkları bir araştırma neticesinde hidrojen kırılabilirliğine özellikle plastik deformasyon sonucunda oluşan martensitik yapının yol açtığı sonucuna ulaşmıştır. Kafesteki hidrojenin, adsorbe edilen hidrojene göre çok daha tehlikeli ve zarar verici olduğunu tespit etmişlerdir. Ardından hidrojen hasarının sadece bir mekanizma ile değil malzeme ve çevre ile ilgili birden fazla etkenin yer aldığı bir mekanizma ile açıklanabileceğini önermektedirler.

Hidrojen kırılabilirliğinin açıklanması ile ilgili öne çıkan teoriler;

- Hidrojen basınç teorisi,
- Yüzey Adsorbsiyon teorisi,
- Dekohezyon teorisi,
- Artan plastik akma teorisi,
- Dekarbürzasyon, ve
- Hidrür formasyonu'dur.

Bunlardan hidrür formasyonu Ti, Zr ve çeşitli diğer metallerin gevrekliği için kurulan bir mekanizma olduğundan, dekarbürzasyon ise yüksek sıcaklıklardaki çeliğin hidrojen saldırısı sonucu hasarlanmasını açıklayan bir mekanizma olduğundan burada kısaca değinilmektedir.

Bu mekanizmalar çok iyi anlaşılmışken, çeliklerde ve diğer alaşımlardaki özellikle gerilmeli hidrojen çatlama (HSC) konusunda, hidrojen gevrekliği mekanizması ile ilgili anlaşmazlıklar ortaya çıkmıştır. Adsorbe edilen ve çözünen hidrojenin değişen etkileri olabilir ve bu bağlamda çeşitli farklı teoriler önerilmiştir. HSC ile ilgili kritik olaylar erişilemeyen çatlak uçlarında atomik skalada meydana geldiğinden, bu teoriler kolaylıkla doğrulanamamaktadır (Çakır, 1990; Chatterjee vd.,2001; Stroe, 2006).

Kırılma gerilmesi, yüzey enerjisinin kare kökü ile orantılıdır ve yüzey gerilmesindeki herhangi bir azalma gevrekliği arttırmaktadır.

$$\sigma_c = (2E\gamma_s / \Pi.c)^{1/2} \quad (2.49)$$

Burada; σ_c , $2c$ uzunluğundaki eliptik çatlakın yayılmasına neden olmak için gerekli kırılma gerilmesi, E , Young modülü ve γ_s , yüzey enerjisidir.

Petch ve Stables, iç basınçtaki artışın hidrojen çatlama yol açtığı teorisine katılmadıklarını buna karşın, iç yüzeylerdeki boşluklar ve mikroçatlakların çeperlerindeki hidrojen adsorpsiyonunun yüzey gerilmesinde azalmaya neden olduğunu savunmaktadırlar. Bu yüzden kırılma gerilmesi azalmaktadır ve bu da belirli gerilme seviyelerinde çatlak yayılımını arttırmaktadır. Buna karşın metallerde Griffith mikro çatlakları ancak plastik deformasyonla üretilmektedir.

Bilby ve Hewitt'in hesaplamalarına göre çatlak ilerlemesi (2.50) eşitliğine göre meydana gelmektedir.

$$(\sigma + P)nb > 2(\gamma_s + \gamma_p) \quad (2.50)$$

Burada; σ , uygulanan gerilme, P , boşluklardaki hidrojen basıncı, n , çatlaklarda oluşan dislokasyon sayısı, b , Burger's vektörü ve $\gamma_s + \gamma_p$, yüzey enerjisi ve plastik iş terimidir.

Plastisite enerjisi (γ_p) kaydadeğer şekilde yüzey enerjisinden γ_s büyük olduğundan, adsorpsiyon yoluyla oluşan her bir azalma, çatlak yayılımı için enerji gereksinimini önemli derecede değiştirmeyecektir. Bununla birlikte, hidrojen çatlama için gözlemlenen süreksiz çatlak büyümesi bu mekanizma ile açıklanamamaktadır (Hirth, 1984; Çakır, 1990; Chatterjee vd.,2001; Stroe, 2006).

2.9.3 Dekohezyon Teorisi

Bu teori, hidrojen gevrekliği için önerilen en eski mekanizmalardan birisidir. İlk olarak Troiano tarafından önerilmiştir ve sonradan Oriani ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir. Bu teori hidrojenin metal kafesin kohezif mukavemetini azalttığını değerlendirmektedir.

Troiano'nun teorisine göre, hidrojen uygulanan gerilmenin etkisi ile çatlak ucuyla sağlanan yüksek üç eksenli gerilme bölgesine difüze olmaktadır. Bu üç eksenli gerilme altındaki difüzyon sonucunda oluşan bölgeler, iç gerilmenin yükselmesine yol açan iç boşluk şebekesini oluşturur. Gerilmeli bölgede kafes yapısında boşluklarda bulunan hidrojen, metale

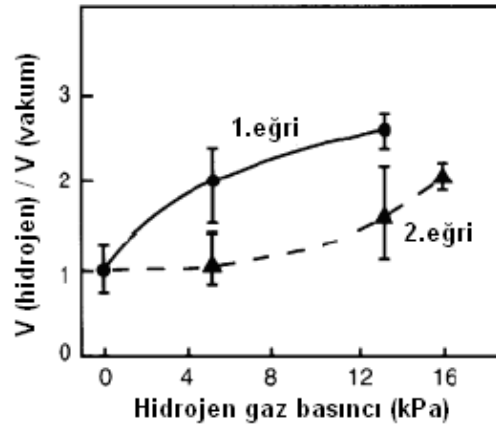
elektronunu vererek bağlanma enerjisini düşürmektedir. Metal bir kafes boyunca uniform olarak yayılan hidrojenin konsantrasyonu çok küçük olduğundan kafese hasar vermemektedir. Ancak ne zaman gerilmenin yüksek olduğu bölgelerden geçerse, bu durumda bölgesel olarak malzemenin kohezif dayanımını düşürerek çatlak ilerlemesine ve kırılma eğilimine yol açmaktadır.

Bu mekanizma çözünen hidrojenin kristalografik bir düzlem boyunca kristali ayırmak için gereken kuvvetleri azaltacağı varsayımına dayanmaktadır. Dekohezyon mekanizması gevrek kırılmanın meydana gelmesi için hidrojen atomlarının kritik bir konsantrasyonu olduğunu dikkate almaktadır. Bu mekanizma yüksek konsantrasyondaki hidrojenin tane sınırlarında toplandığı ve bu yüzden gevrek kırılma için kritik konsantrasyona ulaştığı durumdaki taneler arası kırılma için uygulanabilir. Ancak kırılmayla ilişkili plastisite, dekohezyon mekanizması ile uyumlu değildir (Hirth, 1984; Çakır, 1990; Shewman, 1998; Chatterjee vd.,2001; Stroe, 2006, Wang, 2009).

2.9.4 Plastisite Modeli - Hidrojenin Arttırdığı Bölgesel Plastisite (HELP)

Bu modelin temeli Beachem tarafından kurulmuştur. Beachem, hidrojen gevrekliğinde hasarın bölgesel sünek proseslerle meydana geldiğini ilk olarak önermiştir (Stroe, 2006).

HELP mekanizması, Şekil 2.10'da görüldüğü gibi katı eriyikteki hidrojenin varlığının dislokasyonların hareketliliğini arttırdığını ve bölgesel yüksek deformasyon bölgeleri yarattığını içeren kararlı gözlemlere dayanmaktadır.



Şekil 2.10 α -Ti'de hidrojenin dislokasyonların hızına etkisi (Stroe, 2006)

Burada hidrojen basıncı arttığında dislokasyonların hızı da artmaktadır. Şekil 2.9'da hidrojen atmosferindeki dislokasyon hızının, vakum ortamındaki hızına oranı görülmektedir. 1. eği ilk seferde hidrojenin girişinin etkisini, 2. eği hidrojen çıkarıldıktan ve yeniden giriş yapıldıktan

sonraki etkisini gösterir. Testler α -Ti üzerinde gerçekleştirilmiştir. Artan hareketliliğin nedeni, sistemde hidrojen var olduğunda, dislokasyonlarla diğer engeller arasındaki etkileşimin azalmasına dayandırılmaktadır. Dislokasyonlar, bu yüzden bir diğerine ve diğer engellere daha yakın olacak şekilde hareket etmektedir, hidrojen mevcut olduğunda daha yoğun veya daha sıkıştırılmış istifler üretmektedir. Bunun sonucunda, yüksek deformasyon ile hidrojen dislokasyonların hareketliliğini arttırmakta ve mikroskopik bölgeler daha sıkı istifli dislokasyonlar ve daha az sünek bölgelerle çevrilmektedir. Uygulanan gerilme kesit alanının küçük bir kısmındaki bu sert bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Böyle küçük kısımlardaki çekme gerilmesi nihai çekme gerilmesinden daha yüksek olduğunda kırılma meydana gelmektedir. Çok bölgesel ve mikroskobik seviyede olsa bile, plastisite hidrojenle arttırılmaktadır. Makroskobik seviyede, hasar için azalan deformasyon ve daha düşük kırılma mukavemeti ile malzeme gevrek bir davranış göstermektedir.

HELP mekanizması, hidrojenin dislokasyonlar etrafında bir atmosfer oluşturduğunu ve bu atmosferin dislokasyonlar arasındaki ve dislokasyonlarla diğer engeller arasındaki etkileşimi örtü olarak koruduğunu varsaymaktadır. Bu modelde dislokasyonların davranışı üzerinde hidrojenin etkisi çok iyi bir şekilde tesis edilmiştir. Hidrojenin varlığının dislokasyonların hareketliliğini arttırması ile ilişkili olarak plastisite mekanizması gayet iyi bir şekilde kurulmuştur. Dislokasyonların hareketliliği üzerinde hidrojenin etkisi dislokasyon tipine bağlı değildir (kenar, vida veya karışık) ve farklı kristalografik yapılar için bu etkileşim mevcuttur (Hirth, 1984; Çakır, 1990; Chatterjee vd.,2001; Stroe, 2006, Wang, 2009).

2.10 Hidrojen Hasarlarını Önleyici Yöntemler

Genel olarak çeşitli mekanizmalarla hidrojen hasarına maruz kalan metallerde görülen en yaygın hasarlar olan hidrojen gevrekleşmesi (HSC, gerilmeli hidrojen çatlama) ve hidrojen saldırısı için bugüne kadar çeşitli önleyici yöntemler önerilmektedir (Metals Handbook, 1968; Çimenoğlu, 1997; Chatterjee, 2001).

Hidrojen gevrekleşmesini önleyici veya azaltıcı yöntemler;

- **Malzeme Seçimi:**

Genellikle çeliklerin hidrojen gevrekliği hassasiyeti malzemenin çekme mukavemetiyle artar. Kritik çekme mukavemeti değeri 1000 MPa'dır, bu değer asidik ortamlarda daha az olabilir. Sulu H₂S ortamları metale hidrojen girişine yardımcı olan en saldırgan ortamdır. Yaygın olarak kullanılan metaller ve alaşımlar hidrojen nedenli çatlama olan dirençleri bakımından mukavemet seviyesi ve ısıl işlem durumlarına göre sınıflandırılmaktadır.

Bu çelikler genellikle maksimum 22 Rockwell C (diğer alaşımlar için 35 HRC) sertlik değeri ile sınırlanmaktadır (Çimenoglu, 1997; Chatterjee, 2001).

- **Isıl İşlem:**

Aynı gerilme seviyesine sahip çeliklerin hidrojen gevrekliğine duyarlılıkları onların mikroyapılarına bağlıdır. Temperlenmemiş martensit hidrojen gevrekliğine en hassas fazdır. Su verilmiş ve temperlenmiş mikroyapılar, normalize edilmiş ve temperlenmiş olanlardan daha fazla dirençlidirler. Buna uygun olarak ısıl işlem prosedürü seçilmelidir.

Çeliklerdeki hidrojenin giderilmesi 200°C 'ye kadar ki düşük sıcaklıklarda uygulanan ve fırınlama olarak bilinen ısıl işlemle gerçekleştirilebilir. Malzeme içinde tersinir olmayan hasarların yokluğunda, fırınlama işlemi malzemenin mekanik özelliklerinin hemen hemen normal seviyelerini yeniden kazanmasını sağlamaktadır.

- **Alaşım İlaveleri:**

Kuvvetli hidrür oluşturucu elementler içeren alaşımlı çelikler, örneğin Ti, Mo ve V, hidrojen gevrekliğine karşı hassasiyeti düşürmektedir. Buna karşın, alaşım elementlerinin konsantrasyonu önemli bir faktördür. Örneğin, %0.75'e kadar Mo, AISI 4130 çeliğinin SSC çatlamasına hassasiyetini azaltmaktadır. Bu konsantrasyonun ötesinde 500°C ve üzerinde bir temperleme işlemi Mo₂C çökmesine neden olur ve SSC çatlamasına olan direncini azaltmaktadır.

- **Uygun Kaplama ve Zırlama Koşulları:**

Yeraltı boru hatlarını korozyondan korumak üzere bilinen en uygun yol boruyu uygun bir kaplama malzemesi ile kaplayıp buna ek olarak katodik koruma yapmaktır. Kaplama veya zırlama esnasında hidrojen alımı, banyo bileşimi, zırlama süresi gibi uygun zırlama parametrelerinin seçilmesiyle kontrol edilebilir. Çok yüksek mukavemetli olması durumunda çeliklerin kadmiyumla kaplanması ve sıcak daldırma ile galvanizle kaplamasından kaçınılmalıdır. Titanyumun hidrürleşmesi anodize edilerek azaltılabilir veya termal oksitleme işlemleriyle koruyucu oksit filminin kalınlığı artırılabilir (Yalçın ve Koç, 1995, Doruk, 1982; Jacobson, 2003).

- **Frenleyici (inhibitör) Kullanımı:**

Çelikler tarafından hidrojen kapma prosesinin kaynağı, asitle yüzey temizleme işlemidir. Ana metalin korozyonunu azaltmak için frenleyici ilavesi büyük ölçüde hidrojen alma işini de azaltmaktadır (Ceyhun ve Akbaş, 1998; Şahin ve Bilgiç, 2002).

- **Uygun Kaynak Prosedürü:**

Hidrojen gevrekleşme problemlerine çözümler, hazırlanan kaynaklı birleştirmeler için uygun temizleme ve yağ giderme prosedürlerini, kuru elektrod kullanımını ve kaynak esnasında kuru şartların sürdürülmesini de kapsayan kaynak işlemi ile ilişkilidir. Kaynaktan önce uygun ön ısıtmanın kullanımı ve kaynak sonrası ısıl işlem de tavsiye edilmektedir (Bruno, 1997; Bruce, 1998).

- **Oksijen İlavesi :**

Hacimce %0.4-0.7 oksijen ilavesi gaz halindeki hidrojen ortamlarında çeliklerin gevrekleşmesini engellemek için etkili bir yöntemdir. Buna karşın, böyle ilaveler H₂S gaz ortamlarında çatlamayı önlemek için etkili değildir.

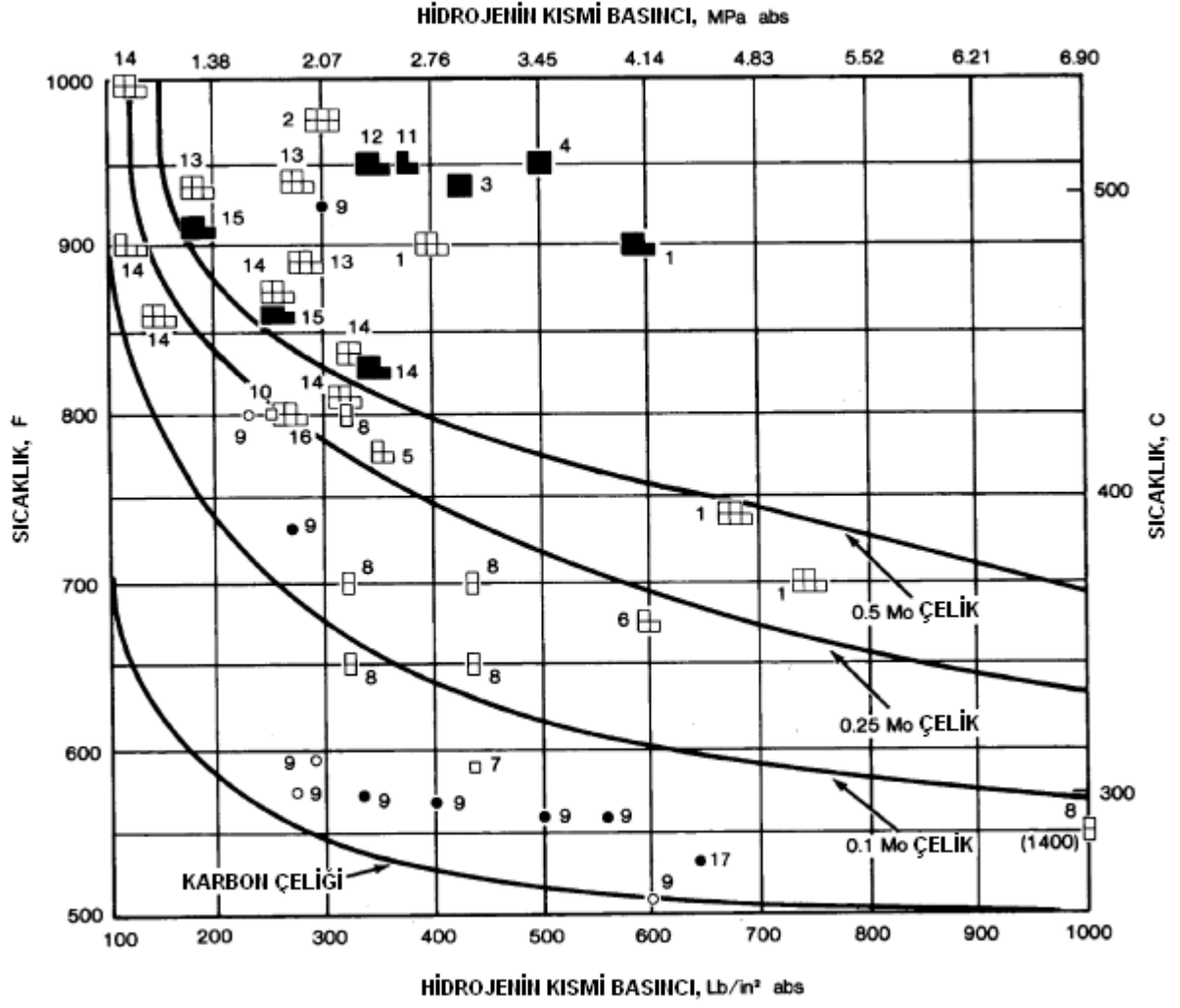
Yüksek sıcaklıklar ve basınç altında meydana gelen hidrojen saldırısının ise aşağıda belirtilen yollarla azaltılabileceği öne sürülmektedir.

- **Malzeme Seçimi:**

Karbür oluşturan elementler (örneğin krom, molibden) çeliğin hidrojen saldırısına karşı direncini artırır. %0.5 Mo içeren veya tercihen 1-2,25 Cr ve Mo yüksek sıcaklıklardaki hidrojen gaz atmosferlerinde kullanım için tavsiye edilmektedir. Artan C bileşimi çeliğin hidrojen saldırısına karşı direncini azaltacağından, karbon miktarı düşük olmalıdır. Paslanmaz çelikler, özellikle östenitik paslanmaz çelik, hidrojen saldırısına karşı bağıştıktır. Buna karşın, ince bir kaplama (zırlama) malzemesi kullanıldığında atomik hidrojen böyle çelikler boyunca difüze olur ve dirençsiz altyapısı olan çelik saldırıya dayanıksızdır.

- **Nelson Eğrilerinin Kullanımı:**

Şekil 2.11'de görülen Nelson Eğrileri, yüksek sıcaklık, yüksek basınçlı hidrojen servislerinde çeşitli çeliklerin (burada C ve düşük Mo alaşımlı çelikler) operasyon sınırlarını belirlemektedir. Bu eğriler laboratuvar çalışmalarından ziyade uzun soluklu rafineri tecrübelerine dayanmaktadır. Eğriler Amerikan Petrol Enstitüsü tarafından periyodik olarak revize edilmektedir ve uygun çeliğin seçilmesi için en son bilgilerle danışmanlık yapabilmektedir (Chatterje vd., 2001; Louthan, 2008).



Şekil 2.11 Nelson eğrileri (Louthan, 2008)

3. SULU H₂S ORTAMINDA HİDROJEN NEDENLİ HASARLAR

3.1 Ham Petrol ve Doğalgazda H₂S Varlığı

Ham petrol, yer altındaki jeolojik formasyonlardan yeryüzüne çıkarılırken mutlaka değişik özelliklere sahip “sulu bir faz” ile birlikte çıkmaktadır. Ham petrol hemen hemen hiç çözülmüş oksijen içermemektedir. Çözelti çok yoğun klorür iyonu yanında çok değişik inorganik iyonlar (sülfat, polisülfürler, bikarbonat vb. anyonlar, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi katyonlar) ile çözülmüş CO₂ ve H₂S gibi gazlar, asetik asit gibi organik asitler ve kükürt içermektedir. pH’sı ise şiddetli asitten (sour) nötre yakın (sweet) aralıkta değişir. İşletme sırasında sisteme oksijenle ve mineral asitleri vb. ile kirlenmiş çözeltilerde enjekte edilebilir, bakteri kirliliği olabilmektedir (Çakır ve Ürgen, 2005).

H₂S, su içinde çözüldüğünde zayıf bir asittir ancak hidrojen iyonlarının kaynağı olduğundan koroziftir. Tampon iyonlarının yokluğunda, 1 atm. basınçta H₂S ile dengelenmiş suyun pH’ı yaklaşık olarak 4’dür. Buna karşın, yüksek basınçlı formasyon koşulları altında pH değeri 3 gibi düşük değerlerde hesaplanmıştır.

H₂S içeren gaz veya sıvılar yüksek mukavemetli çelikleri gevrekletmektedir. Sulu H₂S ortamları hidrojen girişine yardımcı olan en etkili ortam olarak dikkate alınmalıdır. Böyle durumlarda H₂S, atomik hidrojen oluşturmak üzere çelikle tepkimeye girmektedir.



Kimyasal olarak soğurulan S, kısmen hidrojenin yeniden biraraya gelme reaksiyonunu geciktirir ve hidrojen absorpsiyonunu teşvik etmektedir. pH:8’in üzerinde olan çözeltilerde hasar oluşmaz, çünkü metal yüzeyinde oluşan koruyucu FeS filmi çeliğin korozyonunu durdurmaktadır. Eğer çözeltide siyanürler mevcut ise bu koruyucu filmi parçalamaktadır. Korunmasız çelik hızla korozyona uğramakta ve hidrojen hasarı meydana gelmektedir. Çelikteki gevrekleşme veya çatlama H₂S’in ppm seviyesindeki varlığında bile devam etmektedir (Moline vd., 2006).

Petrol ve doğalgaz kuyuları ile boru hatlarında kullanılan alaşımlı çelikler sıklıkla H₂S’den kaynaklanan korozyona maruz kalırlar. Gerilmeli hidrojen çatlama, asidik veya H₂S içeren petrol depolamaya veya işlemeye çalışan petrokimyasal ekipmanlarda çok ciddi bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle yüksek H₂S seviyelerinde sıklıkla çok saldırgan ortamlar görülmektedir. Örneğin derin gaz kuyularında H₂S konsantrasyonlarının %1’den az ve %50’den fazla olduğu oluşumlar görülmektedir.

Buna ilaveten, 200°C'ye kadar yükselen sıcaklıklar ile 140 MPa'lık basınçlara ulaşıldığı bulunmuştur. H₂S aynı zamanda CO₂ ve Cl içeren tuzlu su kombinasyonlarında da bulunmaktadır (Craig ve Anderson, 1995).

3.2 Çeliklerin H₂S Ortamında Korozyonu

Çelikten yapılmış boru hatlarında hidrojenin kaynağı rutubetli H₂S'dir. Bu bağlamda, metaldeki hidrojen absorpsiyonunun iki karakteristik reaksiyonu vardır.

Birincisi korozif gaz içeren ortamlardaki elektrokimyasal korozyonun tipik bir reaksiyonudur.



Bu durumda, hidrojen H⁺ iyonları H₂S'in ayrışmasından ortaya çıkmıştır.



3.3 no'lu reaksiyonda çıkan hidrojen enerji olarak tercihli bölgelere difüze olmakta ve aşağıdaki reaksiyona göre moleküler H₂ oluşturmak üzere yeniden birleşmektedir.



Bu sırada ortaya çıkan Q enerjisi, inklüzyonlar etrafında bölgesel gerilmelerde artışa yol açmaktadır. Eğer mukavemet aşılsa, bu olay daha sonra hidrojenin neden olduğu çatlakla sonuçlanmaktadır.

Hidrojenle ilişkili olarak doygunluğun ikinci tipi adsorpsiyon ve atomik hidrojenin kimyasal soğurulmasıdır. Fe ve alaşımlarında hidrojen atomları yüzeydeki nemli H₂S'den katalitik olarak adsorbe edilmekte ve sonrasında absorbe edilmektedir. Atomik H difüze olarak ferritteki arayer boşluklarını işgal etmekte ve bu da gevrekliği artırmaktadır. Atomik H'nin kimyasal soğurulması da, HMK kristal yapısının bunu mümkün kılması ve ortaya çıkan kafes tuzakları nedeniyle ferritte meydana gelmektedir.

Bazı araştırmacılar hidrojen difüzyonunda kafes tuzaklarının rolünü raporlamıştır (Adamiec ve Dziubinski,2003). Eğer kafes tuzakları varsa yoğunlukla bağlantılı olarak difüzyon katsayısı düşmektedir, tam tersi durumda ise soğuk şekillendirme derecesiyle birlikte difüzyon katsayısı yükselmektedir. Bu nedenle, termomekanik işlem gören çelikler hidrojen çatlaklarına daha hassastır. Sadece inklüzyonlar etrafındaki ve faz sınırlarındaki dislokasyon yoğunluğundaki artış değil, çok sayıdaki kafes tuzakları da bunu muhtemel kılmaktadır. Atomik H inklüzyonlar ve çökeltilerin yakınında konsantre olmakta ve (3.6) reaksiyonu sonrasında tekrar birleşmektedir. Bu olay hidrojen nedenli çatlakların oluşumuna da yardımcı olmaktadır.

3.3 Boru Hatlarında H₂S Nedeniyle Meydana Gelen Hasarlar

Boru hatlarının iç kısmında meydana gelen korozyonun birincil nedeni sudur, kuru gazlar ve susuz sıvılar boruhatlarını korozyona uğratmazlar. Boru hatlarındaki su, oksijeni (O₂), hidrojen sülfürü (H₂S) ve karbondioksiti (CO₂) absorbe etmektedir. O₂ tek başına en düşük şiddetli korozyona neden olurken, H₂S ve CO₂ tek tek veya her ikisi birlikte pH seviyesini düşürmekte ve şiddetli bir şekilde bölgesel saldırıya sebep olmaktadır. Korozyon nedenli boru hattı hasarları her zaman uniform bir metal kaybindan ziyade oyuklanma veya çeşitli tipte bölgesel saldırılardan oluşmaktadır (Al-Hashem ve Abdullah, 2002).

Bir boru hattında korozyon su ve kalıntıların toplandığı düşük noktalarda yoğunlaşmaktadır. Kalıntıların varlığı elektrokimyasal bir hücre yaratmaktadır, bu sayede tecihli olarak malzeme altındaki kalıntılar saldırıya uğramaktadır. Kalıntılar aynı zamanda bakterilerin üremesine ve dolayısıyla “Mikrobiyolojik Etkileşimli Korozyon” (MIC) olarak bilinen korozyon tipinin oluşmasına yardımcı olmaktadır (Bruno, 1997).

Petrol ve doğalgaz boru hatlarında görülen mikrobiyolojik korozyonda en önemli biyolojik etki, sülfat indirgeyici bakterilerdir (SRB). Ham petrolün içinde bulunan su, anaerobik ortam ve karbon rezervi SRB’lerin gelişimi için uygun ortam sağlamaktadır. SRB’ler ham petrol bileşimindeki sülfatı indirgeyerek H₂S üretmektedir. SRB kolonileri ve diğer tür bakteriler kalıntılar altında şekillenme eğilimindedir, uzun süreler pasif olarak kalabilirler ve daha sonra koşullar olanaklı hale geldiğinde hızlıca yayılırlar. H₂S korozyonu aynı zamanda hidrojenin neden olduğu çeşitli tipte çatlaklara yol açmaktadır.

Petrol ve gaz üretimlerinde H₂S’in varlığı üretim sisteminin bütünlüğüne ve sağlamlığına karşı kendine özgü bir tehdiye neden olmaktadır. Çoğu malzemeler H₂S’e maruz kaldıklarında ekipmanların ağır şekilde hasarlanmasıyla sonuçlanan çeşitli formlarda çatlama maruz

kalmaktadırlar. Karbon ve düşük alaşımlı çelikler, asidik ortamlarda H₂S içeren ortamlara maruz bırakıldıklarında çatlama karşı hassaslaşırlar (Elboujdaini, 1999a).

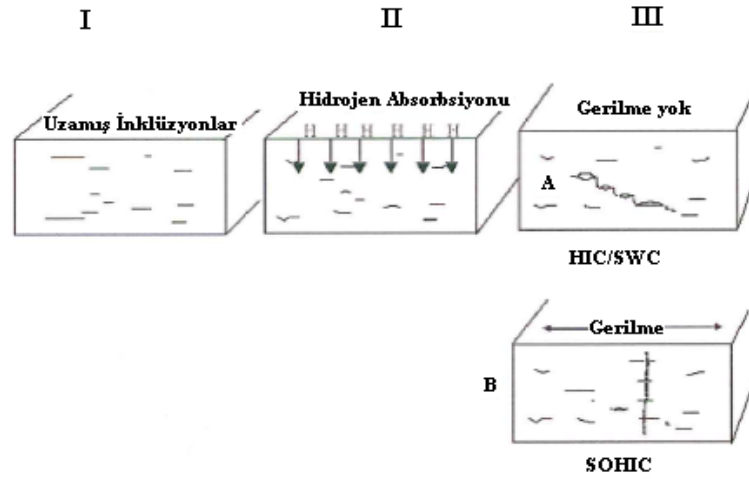
NACE MR 0175, sıvı olarak su içeren ve kısmi basıncı 3.5 mbar'dan büyük H₂S içeren akışkanları asidik (sour) ortam olarak tanımlamaktadır (NACE MR0175, 2003). Boru hatlarında taşınan doğal gaz ve petrol gibi akışkan sıvılar da içerdikleri H₂S nedeniyle asidik ortam içermektedirler.

Sulu H₂S içeren petrol ve doğal gaz sistemleri, bu ürünlerin işlenmesinde ve taşınmasında kullanılan çelikler için çok agresif ortamlar yaratmaktadır. Muayene programları petrol rafine endüstrisindeki ekipman hasarlarının %25'nin hidrojen hasarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir (Carnerio, 2003).

Çelikler asidik bir ortamda korozyona uğradığında, hidrojen iyonları üretilmektedir. Bu koşullara bağlı olarak, iyonlar hidrojen gazı ve zararsız kabarcıklar oluşturmak üzere çelik yüzeyinde birleşebilirler. H₂S'in varlığı, iki iyonun hidrojen gazı oluşturmak üzere birleşmesini geciktirir veya reaksiyonu olumsuz yönde etkileyerek hidrojen iyonlarının çelik içerisine absorpsiyonunu teşvik etmektedir.

Boru hatlarında H₂S'den kaynaklanan en yaygın çatlama tipi hidrojen nedenli çatlama (HIC), aynı zamanda basamaklı çatlama (SWC) olarakta bilinmektedir. Bu çatlama, absorbe olan hidrojen atomlarının çelikte yaygın olarak uzamış mangan sülfür (MnS) inklüzyonları gibi düzlemsel süreksizliklerde birikmesinden kaynaklanmaktadır. Toplanmış atomlar hidrojen gazı (H₂) oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bir hidrojen molekülü iki hidrojen atomundan daha büyük olduğundan, reaksiyonla birlikte basınçta da büyük bir artış meydana gelmektedir. Eğer hidrojen yüzeye yakın süreksizliklerde toplanırsa, bu durum hidrojen kabarcıklanmasına (HB) yol açmaktadır. Eğer hidrojen yüzeyden daha içerde toplanırsa, çeliğin haddeleme yönü boyunca paralel, kalınlık yönünde çaprazlamasına (SWC) kademeli çatlakların oluşumuna neden olmaktadır. Bu tipte çatlamlar gerilmeden bağımsızdır. Buna karşın benzer koşullar altında gerilmeler yüksek olduğunda, çatlaklar gerilme yönüne dik yönde oluşma eğilimindedirler. Bu tip çatlaklar da Gerilme Yönlenmeli Hidrojen Nedenli Çatlama (SOHIC) olarak adlandırılmaktadır (Lukito ve Smialowska, 1997; Shalaby, 2000; Stroe, 2006; Yavaş, 2006).

Şekil 3.1, boru hatlarında meydana gelen HIC ve SOHIC'i şematik olarak göstermektedir. Sadece dövme çelikleri HIC ve SOHIC'e karşı dayanıksızlardır. Dökümler ve kaynaklar bu tip çatlamalara karşı hassas değildirler (Bruno, 1997).



Şekil 3.1 HIC/SWC ve SOHIC'e neden olan H absorpsiyonu şematik gösterimi (Bruno, 1997)

H₂S korozyonunun neden olduğu çatlamların bir diğer türü sülfürlü gerilme çatlama (SSC). Nispeten sert çelikler bu çatlama dayanıksızdır ve SSC aynı zamanda gerilme seviyesinden de etkilenmektedir; yüksek gerilmeler çatlama oluşumuna yardımcı olur. Birçok boru hattı çeliklerinin sertliği yeteri derecede düşüktür ve bu çelikler SSC'ye karşı dayanıksız değildir. Buna karşın, sert kaynaklı boru hatlarında SSC hasarları oluşmaktadır.

Sulu H₂S ortamında uygulanan gerilmenin yokluğunda, difüze olan hidrojen metalik olmayan inklüzyonlarda ve sert faz bileşenlerinde başlayan kabarcıklanmaya veya hidrojen nedenli çatlama (HIC) neden olmaktadır. Uygulanan gerilme ve kalıntı gerilmenin varlığında, hasar prosesleri ya hidrojen gevrekliği yoluyla SSC veya SOHIC tarafından meydana gelmektedir. SOHIC esas olarak düşük mukavemetli çeliklerde örneğin API çeliklerinde görülmektedir (Carneiro vd., 2003).

3.4 H₂S Ortamındaki Hasarlarda Malzeme Özelliklerinin Etkisi

H₂S ortamında meydana gelen hidrojen nedenli hasarlarda, çeliklerin performansının sıklıkla aşağıda belirtilen maddelerden etkilendiği gözönüne alınmaktadır.

- Malzemenin durumu (bileşimi, proses geçmişi, mikroyapısı ve mekanik özellikleri),
- Malzemenin üretimi (kaynakla birleştirme),
- Toplam gerilmeler (uygulanan ve/veya kalıntı gerilme)
- Ortamsal etkiler (korozyon, HIC, SSC vb.)

Çizelge 3.1, H₂S ortamında meydana gelen hidrojen hasarlarına malzemenin sertliğinin ve gerilmenin etkilerini özetlemektedir.

Çizelge 3.1 H₂S nedenli hasarlar üzerinde malzeme özelliklerinin etkisi (Bruno, 1997)

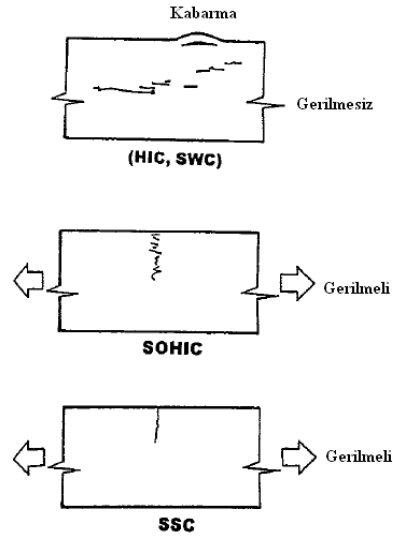
HASAR TİPİ	DÖVME ÇELİKLERİ		KAYNAK METALİ		ISI TESİRİ ALTINDAKİ BÖLGE (ITAB)	
	SERTLİK	GERİLME	SERTLİK	GERİLME	SERTLİK	GERİLME
Hidrojen Kabarması(HB) & Hidrojen Nedenli Çatlama (HIC)	Yumuşak metallerde oluşur.	Gerilmeden bağımsızdır.	Hassasiyet göstermez.		Düşük sertliklerde oluşur.	Hassasiyet göstermez.
Gerilme Yönlenmeli Hidrojen Nedenli Çatlama (SOHIC)	Yumuşak metallerde oluşur. (Sertlik > HRC 22)	Gerilmeye bağımlıdır.	Hassasiyet göstermez.		Düşük sertliklerde oluşur.	Gerilmeye bağımlıdır.
Sülfürlü Gerilme Çatlama (SSC)	Sert metallerde oluşur. (Sertlik > HRC 22)	Gerilmeye bağımlıdır.	Yüksek sertlikteki kaynakta oluşur.	Gerilmeye bağımlıdır.	Yüksek sertliklerde oluşur.	Gerilmeye bağımlıdır.

3.5 H₂S Ortamında Meydana Gelen Hidrojen Nedenli Çatlama Türleri

Çelikler sulu H₂S ortamına maruz kaldıklarında 4 esas çevresel çatlama olayı meydana gelmektedir.

- Hidrojen kabarması (HB)
- Hidrojen nedenli çatlama (HIC)
- Gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama ve yumuşak bölge çatlama (SZC)
- Sülfürlü gerilme çatlama (SSC)

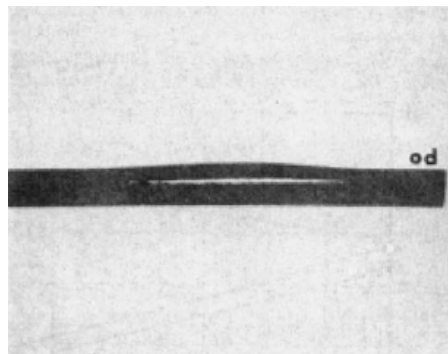
Bir hasar türüne katkısı olan koşullar diğer hasar türüne de katkıda bulunduğundan H₂S'in neden olduğu çeşitli hasar tipleri sıklıkla karışmaktadır. Şekil 3.2'de farklı türdeki bu dört tip hidrojen hasarları şematik olarak verilmiştir. Bunlardan herhangi birinin meydana gelmesi için asidik bir ortam ve çatlama duyarlı bir malzeme olmalıdır. Gerilme SOHIC veya SSC'de olduğu gibi, uygulanmış veya kalıntı gerilme olabileceği gibi HIC ve HB'de olduğu gibi hidrojenin iç basıncından kaynaklanan iç gerilme de olabilir (Elboujdaini, 1999a; 1999b).



Şekil 3.2 Boru hatlarında H_2S 'in neden olduğu hasarların şematik gösterimi (Bruno, 1997).

3.5.1 Hidrojen Kabarması

Atomik hidrojen (H), malzeme içine difüze olmakta ve moleküler hidrojen (H_2) olarak belirli yerlerde yeniden biraraya gelerek iç basıncı artırmaktadır. Hidrojen kabarması yüksüz hidrojen atomunun (H°) çelik boyunca difüze olması ve tipik olarak inklüzyonlar etrafındaki boşluklar gibi hidrojen tuzaklarında toplanması sonucunda meydana gelmektedir. Hidrojen atomları tuzakta buluşup birleştiklerinde, tuzakta hidrojen gaz (H_2) molekülü meydana getirirler. Daha fazla gaz moleküllerinin oluşması basıncın artmasına neden olmaktadır. Böyle yüksek basınçlar malzemeyi deforme ederek kabarmalar üretmektedir. Kabarmalar öncelikle düşük mukavemetli çeliklerde (akma mukavemeti < 535 MPa) meydana gelmektedir ve hat borusu için kullanılan çeliklerde tercihen uzamış metalik olmayan inklüzyonlar veya laminasyonlar boyunca oluşmaktadırlar. Şekil 3.3'de olduğu gibi daha az sünek olan malzemeler için basınç kritik bir değeri geçtiğinde kabarma meydana gelmektedir (Ren vd., 2007; El-Amoush, 2008; Louthan, 2008).



Şekil 3.3 19 mm kalınlığındaki çelik bir plakada hidrojen kabarması (Louthan, 2008)

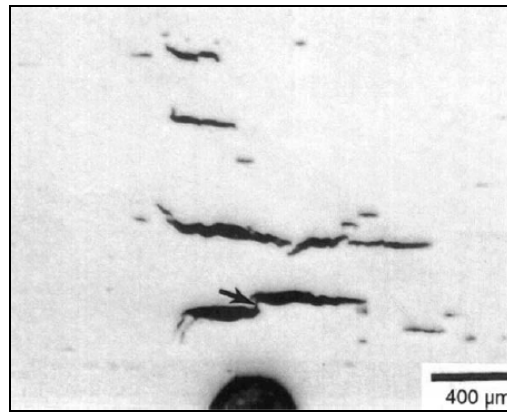
3.5.2 Hidrojen Nedenli Çatlama ve Basamak Tipi Çatlama

Her iki çatlama tipi Bölüm 4’de detaylı olarak ele alınmıştır.

3.5.3 Gerilme Yönlenmeli Hidrojen Nedenli Çatlama ve Yumuşak Bölge Çatlaması

Hidrojen nedenli çatlamanın değişik bir tipi de gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC) olarak adlandırılır ve bu tür çatlama da hasarlara neden olmaktadır. Örneğin sert bir kaynak mikroyapısında SOHIC basınçlı kabın büyük boyutta patlamasına neden olmuştur. Öne sürülen kanıt, çatlakların kritik bir ölçüye kadar HIC mekanizması ile yayılmasıdır. HIC gibi, SOHIC’de çelik içerisinde çözünen atomik hidrojenin geri dönüşümsüz olarak moleküler hidrojen oluşturmak üzere birleşmesinin neden olduğu bir çatlama türüdür. Moleküler hidrojen HIC’de olduğu gibi metal kafesteki hatalarda birikmektedir. Buna rağmen ya uygulanan gerilme ya da kalıcı gerilme nedeniyle, tuzaklanmış moleküler hidrojen sıralı ve et kalınlığı boyunca bağlantılı mikroboşluklar üretmektedir. SOHIC, HIC ve SSC’nin neden olduğu kabarmalardan ve önceki kaynak hatalarından yayılabilmesine rağmen, ne HIC ne de SSC, SOHIC için ön koşul değildir. HIC’de olduğu gibi, SOHIC’in birincil nedeni de çelik yüzeyinde sulu asidik gaz korozyonu yoluyla üretilen atomik hidrojendir (Elboujdaini, 1999a).

SOHIC hem gerilmeye dik yönde hem de metalik olmayan inklüzyonlarla tanımlanan düzlemde yönlenmiş bağlantılar arası mikroskopik çatlaklarla karakterize edilmektedir. SOHIC, SSC’nin göreceli olarak yayılabildiği düşük mukavemetli çeliklerde (sertlik < 22 Rockwell C) görülen bir prosestir. SOHIC ve SZC, hem SSC hem de SWC ile ilişkilidir. SOHIC’de, haddeleme düzlemine paralel küçük çatlaklar uygulanan veya kalıntı gerilmeye yaklaşık olarak dik bir yönde biçimlenirler ve basamağa benzer bir çatlama formu gösterirler. SOHIC’in tipik bir görünüşü Şekil 3.4’te verilmektedir (Stroe, 2006).



Şekil 3.4 SOHIC’in tipik bir görünüşü (Stroe, 2006).

Çatlama modu, uygulanan gerilme ve hidrojen nedenli çatlaklar etrafındaki bölgesel gerilmelerin birleşmesinden oluşan SSC gibi kategorize edilebilir. SOHIC, geçmişte boru hatlarının servis sırasında hasarlanmasına neden olmuştur ancak SWC ve SSC için zorunlu deneylerle H₂S servisinde kullanılmak üzere imal edilmiş modern mikro alaşımlı boru hattı çeliklerinde SOHIC'den kaynaklanan rapor edilmiş hasarlar olmadığı belirtilmektedir.

- **Yumuşak Bölge Çatlama (SZC)**

SZC ismi bu çatlağın özellikle haddelenmiş çelik plakadaki kaynakların yumuşamış ITAB bölgesinde meydana gelmesi dolayısıyla verilmiştir. ITAB bölgelerinin bu tip çatlama eğilimlerinin kaynak sırasında sıcaklık çevrimi ile kritik sıcaklığın ITAB bölgesinde bölgesel yumuşamaya neden olan mikroyapısal etkilerin birleşmesiyle ortaya çıktığı sanılmaktadır. Bu olay dar bir bölge içinde akma gerilmesi sınırına yaklaşan hatta akma sınırını geçen gerilmelere yol açmaktadır.

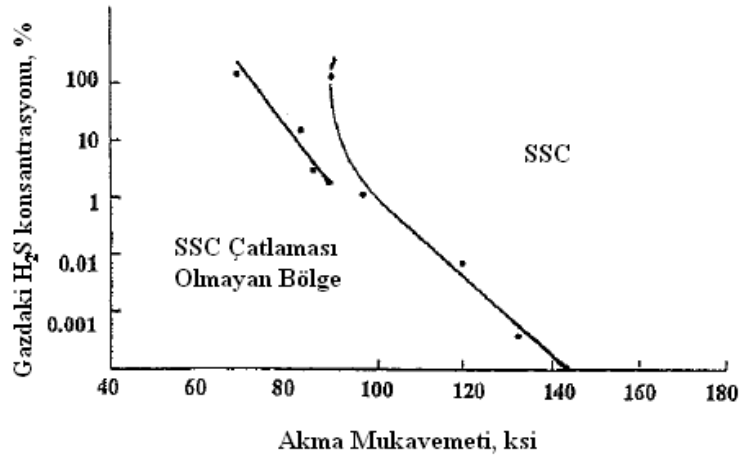
3.5.4 Sülfürlü Gerilme Çatlama (SSC)

SSC ilk olarak 1950'li yılların başında petrol endüstrisinde boru çelikleri ve sertlik değeri 22 Rockwell C'den daha büyük sertliğe sahip çeliklerden inşa edilen petrol çıkarma ekipmanları hasarlandığında ciddi bir problem olarak tanınmıştır (Fang vd., 2006; Liu vd., 2008).

SSC doğrudan metal kafeste çözünen atomik hidrojenin miktarı ile ilişkilidir ve genellikle 90°C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. SSC çatlama aynı zamanda çeliğin bileşimi, mikroyapısı, mukavemeti ile uygulanan dış ve iç kalıntı gerilmelerden oluşan toplam gerilmeye bağlıdır. Kükürlü bileşiklerin veya diğer zehirlerin atomik hidrojenin metal kafes içine girişini artırdığı yerlerde hidrojen gevrekliği veya gerilmeli hidrojen çatlamaının özel bir durumudur (Radkevych, 1999; Ramirez vd., 2008).

SSC çatlama aynı zamanda atomik hidrojenin metal içerisine difüze olduğunda kristal kafes içerisinde katı çözültide kalması halinde de meydana gelmektedir. Bu durumda, metalin sünekliliğini ve şekil değiştirme kabiliyetini azalttığından hidrojen gevrekliği olarak adlandırılır. Çekme gerilmesi altında, (uygulanan gerilme, soğuk şekillendirme veya kaynaktan gelen kalıntı gerilme) kırılma eğilimine uğrayan metal SSC formunda kolayca çatlamaaktadır. Çatlama prosesi çok hızlıdır ve çatlağın oluşması ve kırılması için geçen sürenin bir kaç saat içinde olacağı bilinmektedir. SSC yüksek mukavemetli çeliklerde ve çatlama hassas malzemelerin kaynaklarındaki sert bölgelerinde meydana gelen hidrojen gevrekliğinin bir formudur. Şekil 3.5'deki grafik yüksek mukavemetli çelikte SSC'ye neden olan ortamdaki yüksek H₂S konsantrasyonunun etkilerini göstermektedir.

Kaynaklara bitişik bölgedeki ITAB'da, sıklıkla çok dar sert bölgeler yüksek kalıntı gerilme bölgeleriyle birleştiğinde çözünen atomik hidrojenin neden olduğu boyutta gevrekleşme olabilmektedir. SSC'nin oluşma eğilimi, örneğin temperlenmemiş veya kısmen temperlenmiş düşük sıcaklık dönüşüm ürünleri ile ortaya çıkan martenzit, beynit gibi sert mikroyapının varlığıyla artmaktadır. Böyle mikro yapılar ya HSLA çeliklerin doğasında mevcuttur veya yetersiz - hatalı ısıl işlemin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Sert mikroyapılar, özellikle düşük ısı girdisine sahip kaynaklarda ve ITAB bölgelerinde de ortaya çıkabilir (Tsay vd., 2006; Niu ve Cheng, 2007).

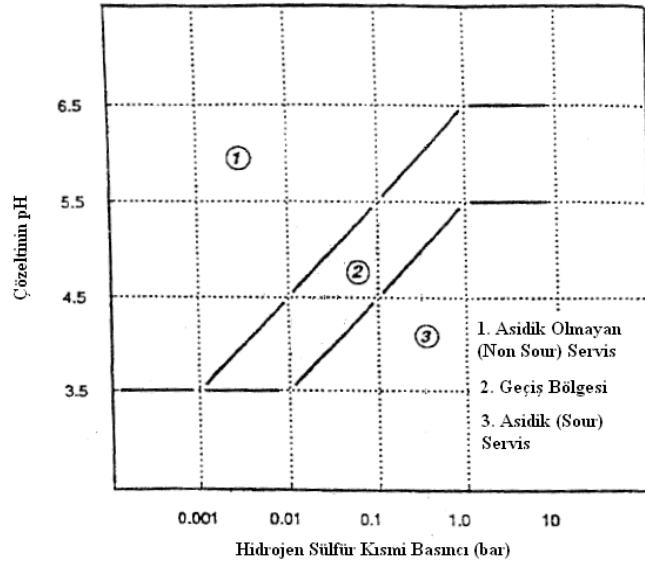


Şekil 3.5 SSC-çatlama bölgesi için max.H₂S konsantrasyonu (Elboujdaini, 1999a).

NACE'nin bu konudaki tavsiyeleri SSC'yi önlemek için bir yaklaşıma dayanmaktadır ve pratikte önemli ölçüde başarılı olmuştur. Bu da ısıl işlemlenmiş çeliklerin sertlik seviyelerinin 22 Rockwell C'den küçük olmalarıdır. Normalde çelik borunun ana malzemesinin sertlik değeri bu değer altında olmasına rağmen, servis hasarları yüksek sertlikteki kaynakta ITAB'da meydana gelmektedir. Bu nedenle boru hattı çeliklerinde kaynak / ITAB bölgeleri için 22 Rockwell C (Vickers eşdeğeri HV 248'dir.) sertlik değeri sınırını uygulamak yaygındır (NACE MR0175, 2003; Omweg vd., 2003a; 2003b; Hardie vd., 2006).

3.5.4.1 SSC Çatlama Etkileyen Çevresel Koşullar

SSC'nin oluşması pH ve H₂S kısmi basıncına bağlıdır. Şekil 3.6, pH ve H₂S kısmi basıncına bağlı olarak SSC oluşumu için genel bir rehber niteliğindedir.



Şekil 3.6 SSC korozyon çatlama bölgeleri (EFC No:16, 1995)

Şekil 3.6, P110 kalitesine (akma mukavemeti min.758 MPa) kadar ki boru malzemeleri için oluşturulmuştur. Bu bölgeler SWC ve SOHIC için uygulanabilir değildir. Daha yüksek mukavemetli veya kaynak gibi homojen olmayan bölgeler içeren diğer malzemelerin de benzer bir eğilim göstermeleri beklenmektedir ancak çeşitli bölgelerin tane sınırlarının kesin pozisyonları farklı olabilir. pH ve H₂S kısmi basıncının fonksiyonu olarak SSC çatlama üç bölgede değerlendirilmektedir.

1.Bölge; SSC'nin meydana gelmediği bölgedir. Bu bölgede kullanılan P110 kalitesine kadar olan kılıf borusu çelikleri bu bölgede tanımlanan koşullara maruz kalabilir.

2.Bölge; bir geçiş bölgesidir, bu bölgede kritik metalurjik gereksinimlerle ilgili bazı hükümler yapılmalıdır. Bazı durumlarda, daha gevşek metalurjik gereksinimler veya kontrollü malzemelerin uygunluğu karşıladığını sağlamak koşulu ile (örneğin EFC No:16 Ek A'ya göre test edilerek) kullanımı kabul edilebilir.

3.Bölge; SSC çatlama bölgelerinin meydana geldiği bölgedir. Bu bölgede kullanılan çelikler SSC çatlama dirençli olacak şekilde seçilmelidir. Laboratuvar ortamında elde edilen değerler saha koşullarında pratik olarak uygulanmadığı halde, pH 3.5'in altında H₂S'in eşik seviyesi altında SSC çatlama bölgelerinin meydana gelmeyeceği gözönüne alınmalıdır (EFC No:16, 1995).

3.5.4.2 HIC ve SSC'nin Karşılaştırılması

HIC ve SSC'nin özellikleri Çizelge 3.2'de karşılaştırılmıştır: HIC'nin yönlenmesi mikroyapıya ve metalik olmayan inklüzyonların morfolojisine bağlı iken SSC'nin yönü gerilmeye diktir. SSC sadece belirli gerilme koşulları altında meydana gelirken, HIC dıştan herhangi bir gerilme uygulanmaksızın meydana gelmektedir.

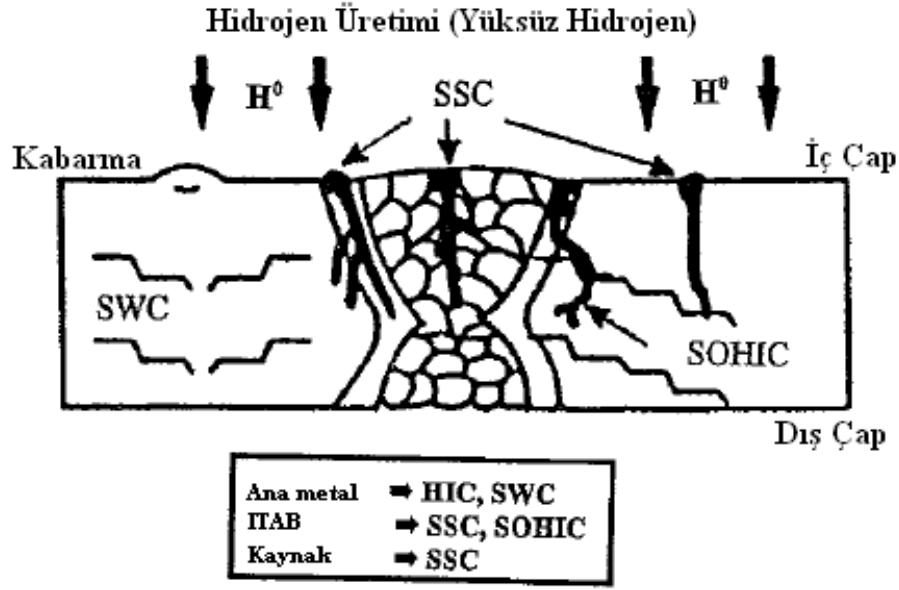
SSC yüksek mukavemetli çeliklerde, HIC ise düşük mukavemetli çeliklerde meydana gelmektedir. HIC oluşumu metalik olmayan inklüzyonlara bağlı olduğundan çelik yapımı prosesi ve çeliğin ingot içindeki yeri çok önemlidir. Yüksek mukavemetli çeliklerde SSC, çeliğin çok küçük miktarlarda hidrojeni absorbe ettiği orta dereceli korozif ortamlarda meydana gelmesine rağmen, bu direnç su verme ve temperleme ısıl işlemleri ile artırılabilir. Diğer yandan HIC düşük mukavemetli çeliklerde, kaydadeğer miktarlarda hidrojenin çelik yüzeyinde katodik redüksiyonla oluştuğu ve çelik tarafından absorbe edildiği zorlu korozif ortamlarda meydana görülmektedir (Elboujdaini, 1999a).

Çizelge 3.2 HIC ve SSC özelliklerinin karşılaştırma çizelgesi (Elboujdaini, 1999a).

Özellikler	Hidrojen Nedenli Çatlama (HIC)	Sülfürlü Gerilme Çatlaması (SSC)
Çatlak yönü	Mikroyapıya bağlı	Gerilmeye dik yönde
Uygulanan Gerilme	Etkisi yok	Kritik derecede etkiler
Malzeme Mukavemeti	Öncelikle düşük muk.çeliklerde	Öncelikle yüksek muk.çeliklerde
Yer	İngot merkezinde	Herhangi bir yer
Mikroyapı	Temizlik ve metalik olmayan inklüzyonlar kritiktir.	Kritik derecede etkili. Su verme ve temperleme ısıl işlemi SSC direncini artırır.
Çevresel Ortam	Yüksek derecede korozif koşullar, kaydadeğer hidrojen alımı	Orta derecede korozif ortamda bile meydana gelebilir

3.6 H₂S Ortamında Kaynaklı Borularda Meydana Gelen Hidrojen Hasarları

Sulu H₂S içeren asidik ortamlara maruz kalan kaynaklı borularda, ana malzemede haddeleme yönünde merkezi segregasyon hatlarında ve yapıdaki inklüzyonlar ile birbirine bağlanan basamak tipi SWC çatlakları görülürken, boru ve plaka çeliklerindeki sert kaynaklara bitişik bölgedeki ana malzemede (ITAB) SOHIC meydana gelme eğilimindedir. Burada çatlaklar SSC yoluyla başlayabilir. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi SOHIC boyuna kaynaklı borunun ana malzemesinde gözlenmektedir. SSC ise yüksek mukavemetli çeliklerin kaynaklarındaki sert bölgelerde meydana gelme eğilimindedir (Elboujdaini, 1999a).



Şekil 3.7 H₂S servisinde çalışan kaynaklı boruda hidrojen hasarının formları (1) ana metalde HIC, SWC çatlaması (2) kaynak bölgesinde SSC çatlaması (3) ısı etkisi altındaki bölgede SOHIC ve SSC çatlaması (Elboujdaini, 1999a)

3.7 H₂S Ortamında Çatlamayı Etkileyen Çevresel Faktörler

H₂S içeren ortamlardaki çatlama mekanizmaları, çeliğin hidrojen almasını takip eden şartlarda oluşan ve H₂S'in varlığında meydana gelen korozyondan kaynaklanmaktadır. Her bir çatlama mekanizması için kritik bir hidrojen alma oranı ve/veya çatlama başlama seviyesinin altında bir hidrojen konsantrasyonu vardır. Hidrojen alma birtakım parametrelere bağlıdır. Bunlar;

- H₂S konsantrasyonu
- pH
- sıcaklıktır.

CO₂ içeriği, su bileşimi, akış hızları, yüzey durumu (pas, tufal, korozyon tabakası) gibi diğer parametreler ve korozyon frenleyicilerin varlığı da hidrojen alma işinde ve bu nedenle çatlama riskinde doğrudan veya dolaylı etkisi olabilir.

SSC ve SOHIC olması durumunda çatlama, uygulanan gerilme (sistemin toplam basınç etkisini de kapsayan), soğuk işleme, şekil verme veya kaynak operasyonlarından kaynaklanan kalıntı gerilmeyle de kontrol edilmektedir.

Pratik amaçlar için saha tecrübelerine bağlı olarak, SSC çatlamasını etkileyen çevresel parametreler H_2S konsantrasyonu ve pH olarak sadeleştirilebilir. SSC çatlamasına karşı hassasiyet H_2S konsantrasyonu veya kısmi basıncı arttıkça artma, artan pH ile azalma eğilimindedir. SSC çatlamasına neden olan ortamın etkisi, pH 8'in üzerinde ve H_2S 'in kısmi basıncı 101 Pa'ın (0.001 atm) altında iken göze çarpan bir şekilde azalmaktadır (Davis, 2006).

HIC direncini etkileyen anahtar parametrenin ise H_2S 'in kısmi basıncı olduğu belirlenmiştir. Hidrojenin geçirgenlik hızı, hem H_2S kısmi basıncı hem de test solüsyonlarının pH değeri tarafından etkilenmektedir. Hidrojen difüzyon hızı ise, H_2S kısmi basıncının 0.1 atm'den daha düşük olduğu durumda esas olarak pH değeri tarafından belirlenmektedir (Kim vd., 2008).

Diğer çatlama tipleri için (SWC ve SOHIC) çatlama başlatma seviyesinin altındaki çevresel etkileri sınırlandıran genel bir tanım yapmak zordur, çünkü bu tipteki çatlaklar inklüzyonların sayısı ve tipleri, mikro segregasyonlar gibi içsel çelik kalitesine çok fazla bağlıdır. Eğer çelik kalitesi istenilenden daha düşük bir kalitede ise H_2S 'in eser elementleri bile çatlama yol açabilir.

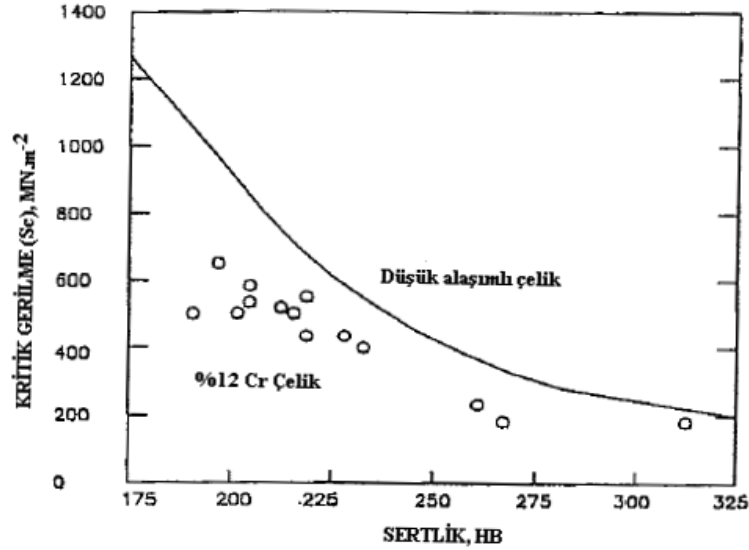
3.8 H_2S Ortamında Hidrojen Nedenli Çatlama için Test Yöntemleri

Sulu H_2S ortamındaki çatlama karşı direnç için malzeme gereksinimlerindeki standartlar ve H_2S çatlama malzemelerin dirençlerini değerlendirmek için bazı test yöntemleri NACE tarafından geliştirilmiştir.

SSC, HIC ve SOHIC için test yöntemlerinin gelişimi asidik ortamlar için malzemeleri kalifiye etmek ve değerlendirmek üzere endüstriyel gereksinimler doğrultusunda meydana gelmiştir. NACE TM0177, SSC direncini değerlendirmek için geliştirilmiş bir standarttır. Diğer yandan NACE TM0284, boru hattı ve basınçlı kap çeliklerinin HIC dirençlerini değerlendirmek için geliştirilmiştir. NACE TM0284'de tanımlanan yöntem HIC direnci üzerinde kimyasal bileşimi, mikroyapı, malzeme işleme ve oryantasyonun etkilerini değerlendirmede başarılı şekilde kullanılmaktadır (Bruno vd. 2002).

ASTM G-39 standartında tanımlanan çift-eğme numune şekillerinde, uygulanan çekme gerilmeleri altında kaynak ve ana malzeme çeliklerinin SOHIC çalışmalarında uygulanmak üzere kullanılmaktadır. Geliştirilmiş test yöntemleri, asidik servis için iyileştirilmiş alaşımların geliştirilmesi için ve özel asidik ortamlarda uygulama için malzemelerin seçiminde kullanılmaktadır. Çatlama davranışını etkileyen değişkenler; alaşım bileşimi, mikroyapı, sertlik, toplam gerilme, pH ve korozivite gibi çevresel ortam parametreleridir.

Şekil 3.8, AISI 4130 düşük alaşımlı çelik ve AISI 410, %12 Cr'lu paslanmaz çelik gibi iki malzemede eşik gerilme seviyesinde veya SSC'nin meydana geldiği kritik gerilmeye sertliğin etkisini göstermektedir.



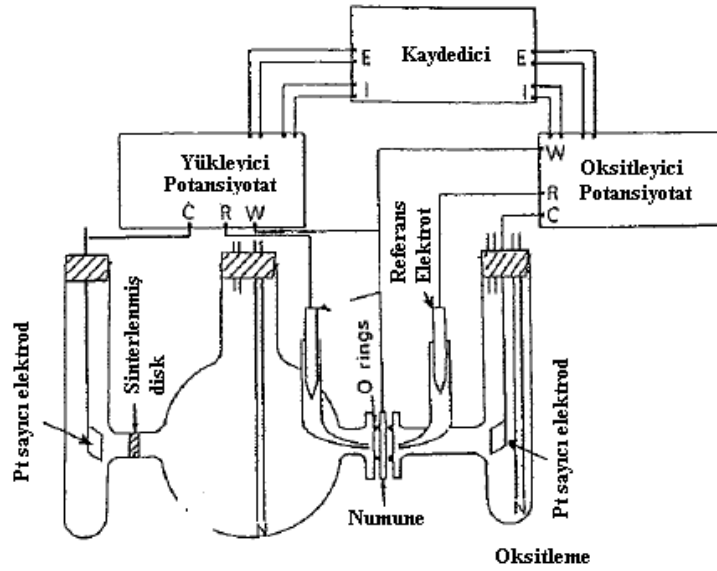
Şekil 3.8 AISI 4130 ve AISI 410 çeliklerin SSC eşik değerlerinin karşılaştırılması
(Elboujdaini, 1999b)

3.8.1 Çatlama Neden Olan Hidrojen Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Bazı araştırmacılar, difüze olabilir hidrojen ölçümlerini hidrojen nedenli çatlama karşı hassasiyetin değerlendirilmesinde kullanmakta ve difüze olabilir hidrojen ile CLR ve CTR arasında bağlantı kurmaktadır. Sadece HIC'ye yetecek belirli bir pH'da test numunesi tarafından absorbe edilen eşik hidrojen miktarı (C_{th}) değeridir. Ikeda ve Hoey, bir çelikteki çözülmüş hidrojenin, C_{th} ile isimlendirilen ve HIC'nin meydana gelmesi için erişilmesi gereken kritik bir konsantrasyonu olduğunu göstermişlerdir. Bu yöntemle göre, HIC daldırma testinden sonra, test numuneleri 45°C'de tutulan gliserin veya civa dolu kolektörler içine daldırılmış, 45°C'de difüze olabilen hidrojen toplanmış ve genellikle mL.H₂ / 100 gr çelik olarak raporlanmıştır (Work Group, 2005).

3.8.2 Hidrojen Difüzyon Ölçümleri

Çeliklerdeki hidrojen difüzyonunu ölçmek için çok iyi kurulmuş bir yaklaşım, Şekil 3.9'de şematik olarak gösterilmektedir. Burada, yükleme ve oksidasyon hücreleri arasındaki çelik numune çift elektrokimyasal hücrenin kullanımı geliştirmiştir.

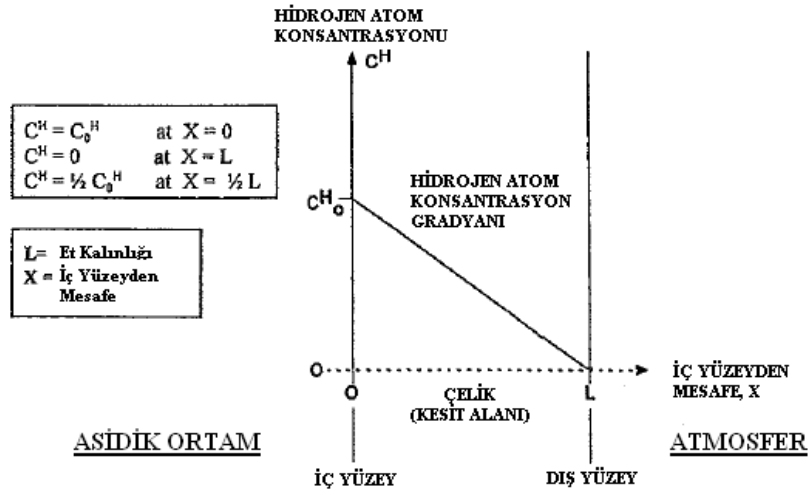


Şekil 3.9 Hidrojen geçirgenlik çalışmaları için deneysel aparatın şematik görünümü (Elboujdaini, 1999b)

Yükleme hücresindeki ilgili ortama maruz bırakılan numunelerin bir yanında üretilmekte olan hidrojen atomları, çelik boyunca difüze olmakta ve numunenin karşı tarafında elektrokimyasal olarak oksidize olmaktadır. Bu kenar bir sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisine maruz bırakılmakta ve çelik boyunca difüze olacak hidrojen atomlarını okside etmeye yetecek kadar anodik sabit bir potansiyelde tutulmaktadır. Oksitlenme tarafındaki potansiyostatik devredeki akım hidrojen geçirgenliğinin anlık oranının doğrudan bir ölçüsüdür ve bu akımın sürekli okunmasıyla, çelikte tuzaklanan hidrojenin miktarının belirleneceği kadar atomik hidrojenin efektif difüzyon katsayısı belirlenebilir.

Çelik matriksteki hidrojen konsantrasyonu (C_0) eşik hidrojen konsantrasyonunu (C_{th}) aşarsa HIC gelişir. C_0 alaşım bileşimi, H_2S 'in kısmi basıncına ve pH değerine bağlıdır. C_{th} yapıda bulunan inklüzyon ve segregasyonlara bağlıdır.

Hidrojen atomlarının dağılımı Fick'in II.kanununun çözümünden elde edilmektedir. Çalışan bir boru hattında, hidrojen atomları iç yüzeyden çelik içerisine girmektedir, et kalınlığı boyunca difüze olmakta ve hidrojenin molekül formunu aldığı dış yüzeyden çıkmaktadır.



Şekil 3.10 Çeliğin et kalınlığı boyunca hidrojen atom konsantrasyonu değişimi (Elboujdaini, 1999b)

Difüze olan hidrojen atomlarının bu akışı için itici güç, Şekil 3.10'da şematik olarak gösterildiği gibi, $C^H = C_0^H$ olduğu iç yüzeyle $C^H = 0$ olduğu dış yüzey arasındaki konsantrasyon değişimidir. Operasyon halinde olan bir boru hattında hidrojen atomlarının konsantrasyonunun borunun et kalınlığının mesafesi boyunca azalmakta olduğu varsayılmaktadır. Orta kalınlıkta, $C^H = 0.5C_0^H$ 'dir.

Zamana karşı geçirgenlik akışının şematik grafiği Şekil 3.11'de görülmektedir. Borunun iç çeperindeki hidrojen konsantrasyonunu (C_0^H) hesaplamak için, Devanathan ve Stachurski tarafından verilen yarım-artış zamanı ($t_{1/2}$) formülasyonu veya ani atak zamanı (t_b) formülü kullanılarak öncelikle hidrojen difüzyon katsayısı D hesaplanmalıdır. Yarım yükselme zamanı ($t_{1/2}$) formülünü kullanarak (D) difüzyon katsayısı (3.7) eşitliğine göre hesaplanmaktadır.

$$D(\text{cm}^2 / \text{s}) = \frac{L^2}{7.2t_{1/2}} \quad (3.7)$$

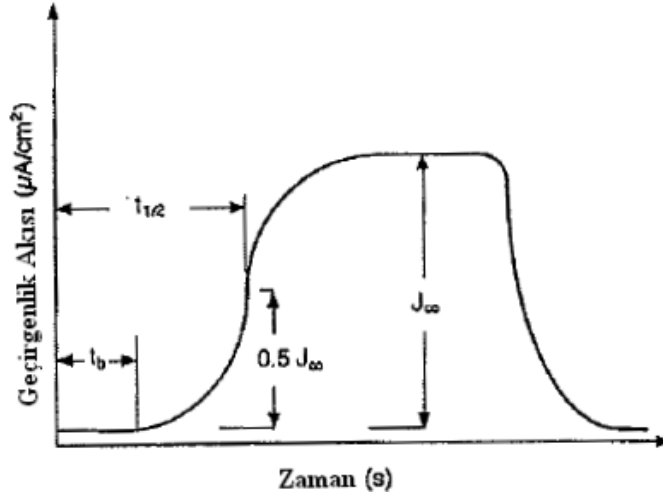
Ani atak zamanı (t_b) ile (3.8) eşitliği kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayısı formülü;

$$D = \frac{L^2}{15.3t_b} \quad (3.8)$$

Difüzyon katsayısını (D) hesaplamak için diğer yaklaşımlarda mevcuttur, ancak sıklıkla (3.7) no'lu denklem kullanılmaktadır. (3.8) no'lu eşitlikte benzer değerlerle sonuçlanmaktadır. Çeliğin iç yüzeyindeki hidrojen konsantrasyonu (C_0^H), max. geçirgenlikteki akım yoğunluğu arasındaki ilişki kullanılarak (3.9) eşitliğine göre hesaplanmaktadır.

$$C_0^H (\mu\text{mol} / \text{cm}^3) = \frac{I_{\text{max}} \cdot L}{D \cdot F} \quad (3.9)$$

Buna göre; hidrojen konsantrasyonu (C_0^H), akım yoğunluğu I_{max} ile doğru orantılı, difüzyon katsayısı (D) ile ters orantılıdır. Bu yüzden, (C_0^H) azalırsa I_{max} daha düşük değer ve D daha büyük değer almaktadır.



Şekil 3.11 Hidrojen geçirgenlik testi için şematik geçirgenlik geçiş eğrisi (Elboujdaini, 1999b)

3.9 Boru Hatlarında H₂S Nedenli Hasarlardan Korunma Yöntemleri

Sulu H₂S içeren asidik ortamlara maruz kalan boru hatlarında içsel boru hattı korozyonunu önlemek için en etkili yol ortamdaki suyu yok etmektir. Gazların dehidrasyonu, su ve kalıntı birikintilerini çıkarmak için periyodik olarak piglerle hatların temizlenmesi korozyonun yayılması ve önlenmesinde en etkili yöntemdir. Buna karşın bu yöntemi uygulamak her zaman ekonomik ve uygulanabilir olmayabilir. Kuponlar ve korozyon problemleri kullanarak korozyon izleme programlarıyla bağlantılı olarak korozyon frenleyiciler ve biyolojik önleyicilerle metal kaybına neden olan korozyon tiplerine karşı etkili olunabilmektedir. Ancak korozyon önleyici frenleyiciler HIC ve SOHIC'e karşı etkili değildir. Bazı durumlarda, boru hatlarının içsel korozyonu uygun kaplamalarla iyileştirilebilmektedir. Boru hattı çeliklerinin H₂S çatlamasını önlemenin en güvenilir yolu hidrojen nedenli çatlamaya karşı dirençli malzemeler kullanmaktır. Asidik servis ortamlarında çalışacak HIC'ye dirençli çeliklerin gelişimi son 10 yıldır artan talepler doğrultusunda dikkate değer ölçüde artmıştır.

Asidik servis için üretilen hat borusu çelikleri, aşırı derecede iyi tokluk özellikleri ve HIC'ye karşı direnç yoluyla karakterize edilmektedir. Bu özellikler en yüksek derecede çelik temizliği yoluyla elde edilmiştir. Bu özellikler, çeliklerin düşük bir sertleşebilirliğe sahip olmasını, inklüzyonların ve HIC için zararlı olan çökeltilerin oluşumundan kaçınılmasını temin etmektedir. Şekil 3.12, çelik üreticilerinin bu gereksinimlerin üstesinden gelebilmek için çabalarına yönelik bir fikir vermektedir (Graf vd., 1992, 2002, Graf ve Vogt, 1997, Graf ve Hillenbrand, 2000).

Mukavemet, kaynaklanabilirlik ve üretilebilirlik gibi diğer özelliklerin gereksinimlerini karşılamak için, çelik yapımında çelik kompozisyonu, proses parametreleri ve plaka haddelemesi tam olarak dizayn edilmelidir. HIC dirençli çeliklerin üretimi için, her bir aşama için zaman rejimi özel olarak tesis edildiğinden her üretim aşamasının parametrelere çok yakın olacak şekilde gerçekleştirilmesi çok büyük önem arz etmektedir (Kalwa ve Hillenbrand, 2002; Liessem vd., 2006).



Şekil 3.12 Asidik servisler için yüksek temizlik derecesinde çeliklerin üretim aşamaları (Hillenbrand vd., 2001)

Asidik servis ortamında çalışan boru hattı çeliklerinin HIC direnci uygulanan çeşitli metotlarla iyileştirilebilir. Bunlar esas olarak kükürt bileşiminin azaltılması, inklüzyon morfolojisinin kontrolü, segregasyon göstermeyen uniform mikroyapıların kullanımıdır. Buna karşın, bu uyarlamalar zorlu koşullardaki HIC'yi tam olarak önleyebilmiş değildir. Atomik ölçekte HIC için gözlemlenen mekanizmalar, çatlak uçlarındaki malzemenin kristalografik yönlenmesine güçlü derecede bağlıdır (Venegas vd., 2005).

4. HİDROJEN NEDENLİ ÇATLAMA

Hidrojen nedenli çatlama (HIC), asidik gaz, ham petrol ve diğer H₂S içeren ortamlar gibi asidik ortamlara maruz kalan basınçlı kaplar, borular ve boru hatlarının hasarlanmasına yol açmaktadır. Boru hattı çeliğinde hidrojen nedenli çatlama ilk olarak ABD’de 1954 yılında raporlanmıştır. 1972’de İran Körfezinde X65 çeliğinden yapılan denizaltı boru hattında servise alındıktan bir kaç hafta sonra sızıntı başlamıştır. Diğer bir büyük boyutlu hasar ise 1974 yılında Suudi Arabistan’da asidik gaz boru hattının devreye alınmasından bir kaç hafta içinde meydana gelmiştir ve yaklaşık 10 km²’lik bir uzunlukta etkili olmuştur. Meydana gelen bu hasarların ardından hidrojen nedenli çatlama (HIC), hasarla ilişkili bir olgu olarak dünya çapında araştırmacıların dikkatini çekmiştir. 1975 – 1980 arasındaki 5 yıllık kısa bir sürede bu konuda 50’den fazla makale yayınlanmıştır. Hidrojen nedenli çatlama terimi ilk olarak (Miyoshi vd., 1976) “Hydrogen-Induced Cracking of Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment.” başlıklı makalede kullanılmıştır (Graf vd, 1999; NACE TM0284, 2003).

Geçmişte boru hattı ve basınçlı kap çeliklerinde meydana gelen bu tip çatlakları tanımlamak için, basamaklı çatlama anlamında “Step Wise Cracking (SWC)”, hidrojen basıncının neden olduğu çatlama anlamında “Hydrogen Pressure Cracking”, kabarma çatlama anlamında “Blister Cracking” ve hidrojen nedenli basamak çatlama anlamında “Hydrogen Induced Step Wise Cracking” terimleri kullanılmıştır. Şu anda bu tip çatlama için geniş çapta hidrojen nedenli çatlama “Hydrogen Induced Cracking (HIC)” terimi kullanılmaktadır. Bu terim Amerikan Ulusal Korozyon Mühendisleri (NACE International) tarafından uyarlanmıştır. Bu nedenle oluşturulan standart test yöntemlerinin başından beri bu terim kullanılmaktadır (Graf vd., 1999).

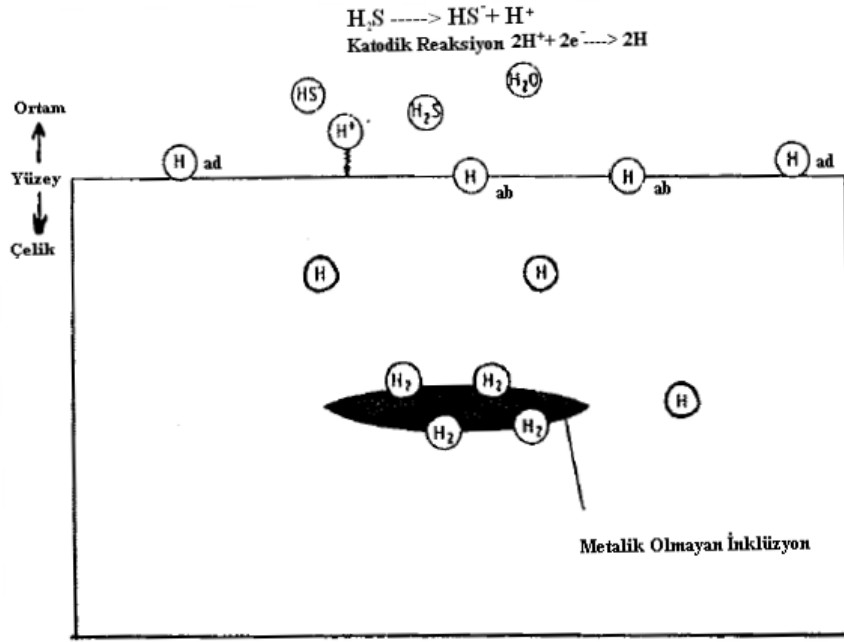
Hidrojen nedenli çatlama üç aşamada meydana gelmektedir

- Çelik yüzeyinde hidrojen atomlarının oluşumu ve çelik yüzeyinde adsorbsiyonu,
- Çelik yüzeyine adsorbe olan hidrojenin çelik alt yüzeyi içine difüzyonu,
- Çelik matriks içinde inklüzyonlar etrafında boşluklar gibi tuzaklarda hidrojen atomlarının toplanmasının iç basınç artışına, çatlak başlangıcına ve yayılmasına yol açmasıdır (Venegas vd., 2005; Park vd., 2008; Elboujdaini, 1999a).

Bu tip çatlama çelik yüzeyinde yüksüz (H⁰) hidrojen atomlarının üretimini gerektirmektedir. Genellikle H₂S içeren sulu çözeltilerde meydana gelen korozyon reaksiyonu (4.1) no’lu denklemde verilmektedir.



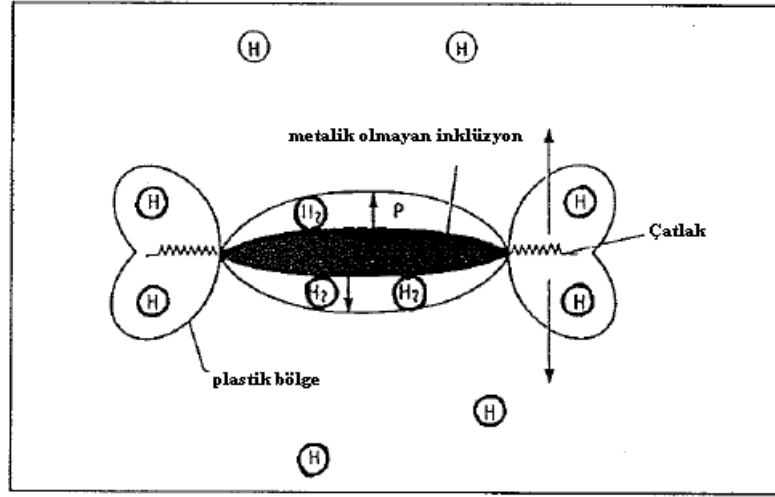
Reaksiyon yüzeyinde gelişim gösteren hidrojen, Şekil 4.1’de görüldüğü gibi çelik tarafından atomik hidrojen olarak absorbe edilmekte, buradan çelik içerisine difüze olmakta ve metalik olmayan inklüzyonlar etrafındaki boşluklar gibi hidrojen tuzaklarına girmektedir. Burada hidrojen atomları moleküler hidrojen oluşturmak üzere birleşmektedirler (Jiang vd., 2007, Kim vd.,2008; Dong vd., 2009).



Şekil 4.1 Hidrojen girişinin mekanizması (Elboujdaini, 1999a)

Çelik yüzeyinde üretilen hidrojen atomları zararsız hidrojen gaz molekülü (H_2) meydana getirmek üzere biraraya gelmektedirler. Buna karşın zehir olarak adlandırılan kükürt (S) veya siyanürün (CN) varlığı, hidrojenin yeniden birleşme reaksiyonunu engellemekte ve geciktirmektedir. Bu yüzden yüksüz hidrojen atomları (H^0) metal yüzeyinde hidrojen gazı oluşturmak yerine çelik içine difüze olmayı tercih etmektedirler.

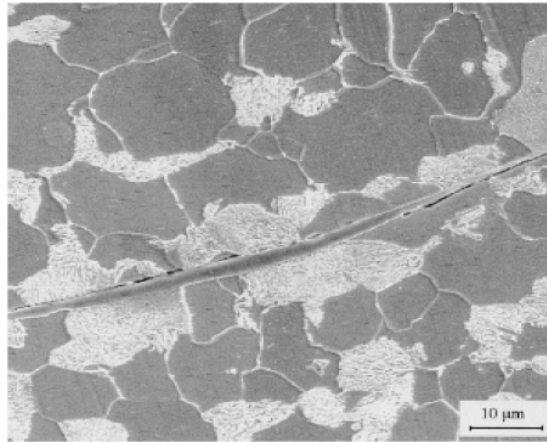
Bu durum Şekil 4.2’de gösterildiği gibi çatlakların başlamasına ve yayılmasına yetecek seviyede iç basıncın artmasına neden olmaktadır. SOHIC’de, laminasyonlar gibi yüzeye paralel düzlemlerde bulunmaktadır. Kazalar her ne kadar boru hatları ve basınçlı kaplarda kullanılan düşük alaşımlı çeliklerde meydana gelse de borulama ve kılıflama için kullanılan yüksek mukavemetli çeliklerin çoğunda çok ciddi sayıda hasarlar raporlanmıştır (Donham, 1987; Cassarini, 1993; Bruno; 1997; Papadakis, 1999; Craig, 2003; Azevedo, 2007).



Şekil 4.2 Çatlama mekanizmasının şematik gösterimi (Elboujdaini, 1999a)

4.1 Hidrojen Nedenli Çatlama (HIC) Oluşum Mekanizması

Hidrojen, kaynaklı birleşmelerdeki çok sayıdaki hatanın sorumlusu olarak korozyon hasarına, soğuk çatlak veya hidrojen çatlaklarına yol açmaktadır. Sonuncusu yüksek oranlarda H_2S ve CO_2 içeren asidik korozif ortamların taşındığı boru hatlarında tipik olarak görülen bir durumdur. Bu durumdan özellikle kontrollü haddeleme prosesi ile üretilen yüksek mukavemetli çelik borular etkilenmektedir. Atomik hidrojen genellikle H_2S içeren korozif ortamlarda korozyon reaksiyonuyla üretilmektedir. Bu tip hasarlar tipik olarak H_2S içeren ortamlar taşıyan orta ve yüksek karbonlu çeliklerde görülmektedir. Şekil 4.3'de yeniden birleşip H_2 olarak biraraya gelen hidrojenin genellikle uzamış MnS inklüzyonlarında meydana geldiğini göstermektedir (Yu vd., 1997; Krom vd., 1997; Dey vd., 2006; Stroe, 2006).



Şekil 4.3 H_2S içeren ortamlarda karbon çeliğinin hidrojen nedenli çatlama: MnS inklüzyonları ile ilişkili kabarmalar (Stroe, 2006)

Bu tür hasarlar uygulanan gerilmenin yokluğunda meydana gelmektedir. Gerilme içsel hidrojen basıncı tarafından üretilmektedir. HIC çatlakları basamak tarzında da (SWC) yayılabilmektedir.

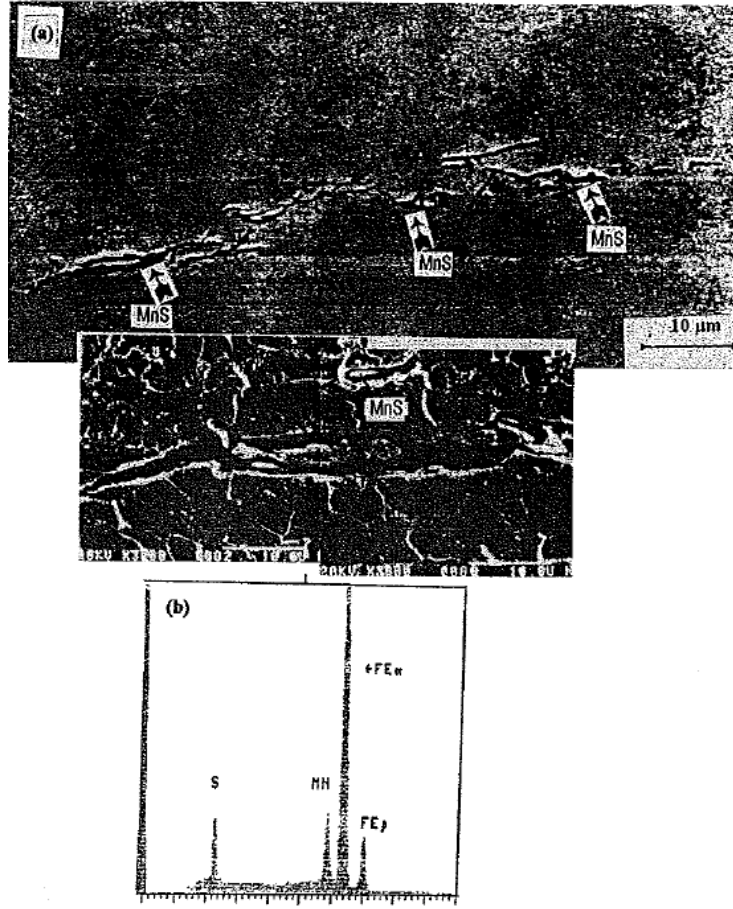
HIC çatlakları Şekil 4.4'de gösterildiği gibi merkez hattı (centre-line) çatlakları ve kabarma çatlakları (blister cracks) olmak üzere iki tipte olabilmektedir. Şekil 4.4'de görülen kabarma çatlakları, hidrojen basıncının kabarcıklar oluşturduğu yüzey yakınında oluşan hidrojen nedenli çatlaklarıdır. Kabarma çatlaklarının oluşumu çelikteki metalik olmayan inklüzyonların dağılımı ve tipi ile ilişkilidir. Uzamış mangan sülfür (MnS) inklüzyonları diğer inklüzyonlar gibi düzlemsel yönlerde olmasına rağmen çatlama için baskın çatlak başlama yerleridir. Inklüzyonlar haddeleme yönünde boyuna uzadığından veya dizildiğinden, çatlak boyuna yönde yayılmaktadır (Bruno vd., 2002; Elboujdaini, 1999a).



Şekil 4.4 HIC'nin iki tipi (a) Merkez hattı çatlakları (b) Kabarma çatlakları

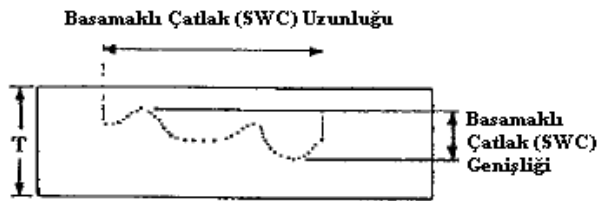
Bu formdaki saldırıya en çok duyarlı olan çelikler yüksek konsantrasyonlarda Mn ve S içermektedirler. Mn ve S, ergime esnasında MnS inklüzyonları oluşturmak üzere birleşirler. Haddeleme işlemi bu inklüzyonları uzatma eğilimindedir (Şekil 4.5). Bu da hidrojen tuzaklarının yüzey alanını artırmaktadır. Çeliklerin inklüzyonların şekil kontrolü için alaşımlanması gerektiğinden, düşük kükürtlü çelikler HIC direnci için tek başına yeterli değildir. Merkez hattı segregasyonunun azaltılması için nitrürlerin ve oksitlerin de azaltılması gereklidir. Ayrıca yüksek kükürtlü metallere mutlaka HIC'ye hassas olması gerekmez.

Mikrosegregasyon ve inklüzyon şekli tek başına kükürt bileşiminden daha büyük önem taşımaktadır.



Şekil 4.5 Asidik ortamda test edilen numunelerin TEM görüntüsü (a) masif ve uzunlamış metalik olmayan inklüzyon (MnS) ve (b) Çatlama yüzeyinin üstünde EDS analizi (Elboujdaini, 1999a).

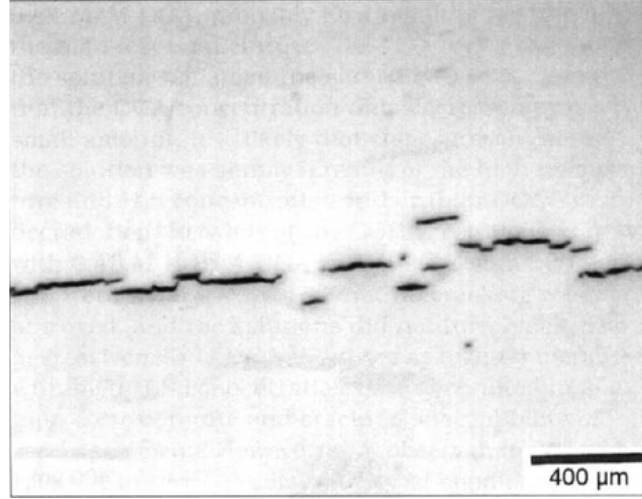
Hidrojen nedenli kabarcık çatlama, şematik olarak Şekil 4.6'da gösterildiği gibi çelik yüzeyine paralel olan laminasyon tipi boşluklarda et kalınlığı yönünde birbirine bağlanmaktadır.



Şekil 4.6 SWC'nin boyutlarının belirlenmesi (Elboujdaini, 1999a).

4.2 Basamak Tipi Çatlama (SWC) Oluşum Mekanizması

“Basamak tipi çatlama” dışardan uygulanan bir gerilme veya kalıcı gerilme olmaksızın meydana gelmekte ve çelik plakanın haddeleme düzlemine paralel şekilde yüzey kabarmalarını ve çatlamları kapsamaktadır. Basamak tipi çatlama Şekil 4.7’de gösterilmektedir (Bruno vd. 2002, Stroe, 2006).



Şekil 4.7 Basamak çatlamasının (SWC) tipik görünümü (Stroe, 2006).

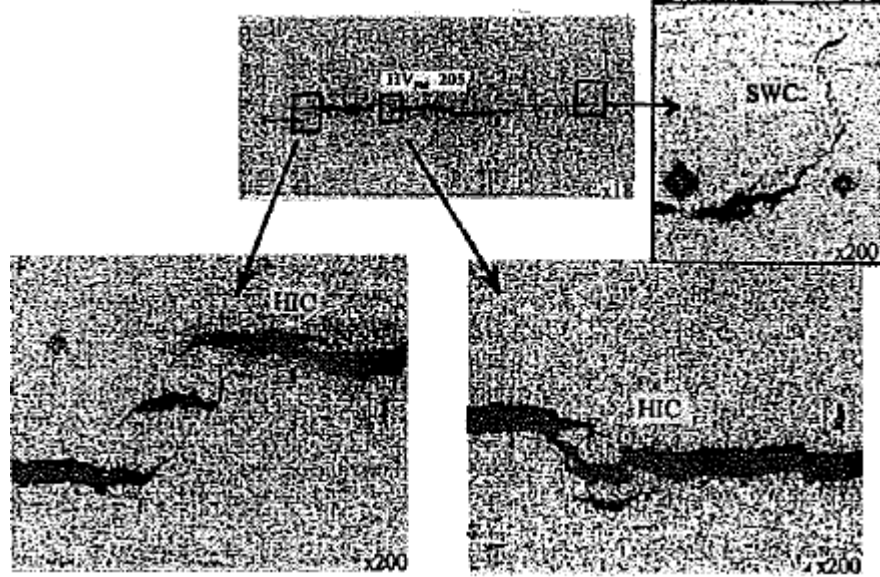
Bu tip çatlaklar, atomik hidrojenin metal içine difüze olmasıyla ve daha sonra çelik matristeki tuzak bölgelerde hidrojen molekülleri olarak tekrar biraraya gelmesi sonucunda meydana gelmektedir. Tercih edilen tuzak bölgeler haddelenmiş ürünlerde tipik olarak uzamış kükürt inklüzyonları boyunca veya mikroyapının segregasyon bantlarında bulunmaktadır.

Moleküler hidrojen, metal içerisinde inklüzyonlar ile matris arasındaki arayüzeylerde ve mikroskopik boşluklarda tuzaklanmaktadır. Önce bir çatlak başlangıç fazı şeklinde, sonra hidrojen kırılgenliğine duyarlı metalurjik yapılar boyunca ilerleyerek metal içinde tutunmaktadır. Daha fazla hidrojenin boşluklara girmesiyle basınçta meydana gelen artış nedeniyle çelik deformasyona uğrayarak yüzeyde kabarmalar görünmeye başlamaktadır. Çatlak etrafındaki yapının yüksek oranda deformasyona uğraması bitişik çatlakların SWC oluşturmak için birbirine bağlanmasına yol açmaktadır. Çatlakların dizilişi karakteristik olarak kademeli bir görünüme sahiptir.

Kabarmalar veya hidrojen nedenli çatlaklar tek tek teçhizatın yük taşıma kapasitesini etkilemese de korozyon durdurulamadığı takdirde ilerlemeye devam edecek çatlak probleminin bir belirtisidir. Çatlaklar basamak tipi çatlama (SWC) haline geldiğinde ekipmanın bütünlüğünü ciddi şekilde etkileyebilir.

Bu tarz çatlama nedeniyle oluşan hasarlar aylarca sürebilen süreler içinde başlamaktadır. Mikroyapının kontrolü ve özellikle çeliklerin temizliği çatlak başlama bölgelerine erişilebilirliği azalttığından, SWC çatlamasının kontrolü için kritik bir rol oynamaktadır.

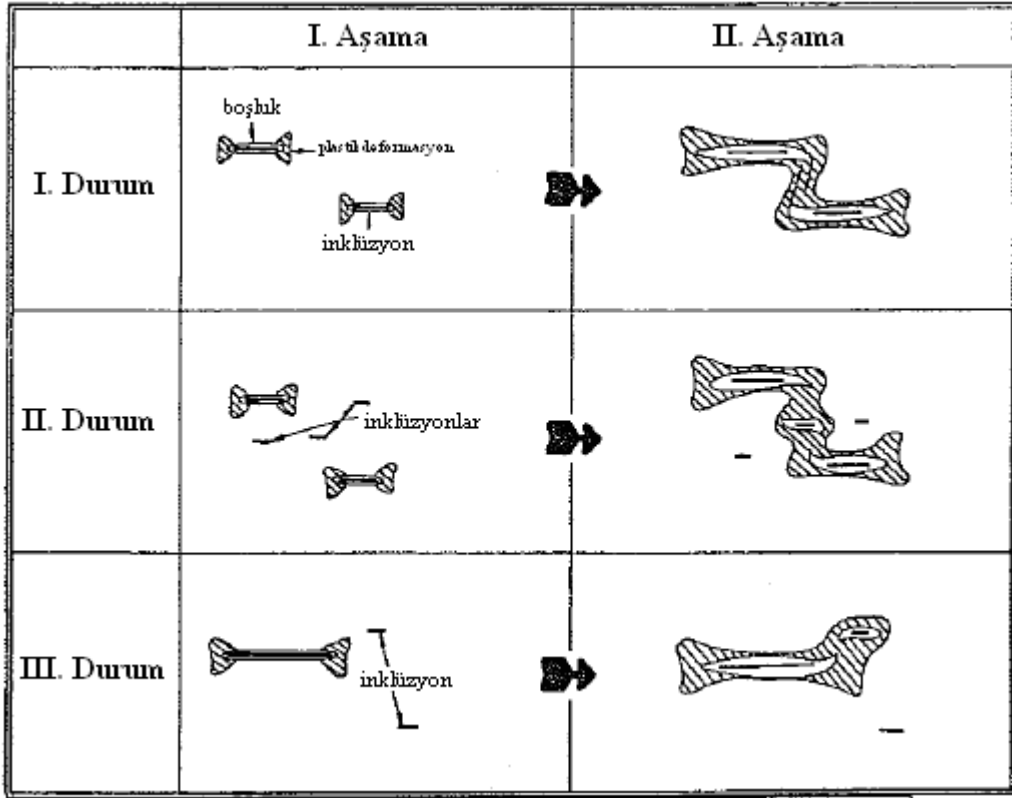
Şekil 4.8’de gösterildiği gibi, bu tipteki hasar tek tek hataların birleşmesinin neden olduğu çatlağın et kalınlığı boyunca hızlı nüfuziyeti ile sonuçlanmaktadır (Elboujdaini, 1999a).



Şekil 4.8 Basamak tipi çatlamanın tipik örnekleri (Elboujdaini, 1999a).

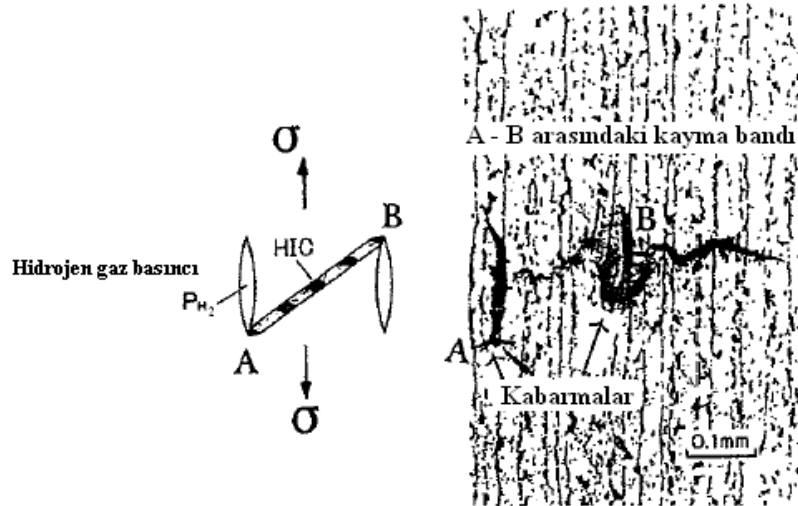
Hidrojen nedenli çatlama doğrusal veya basamak şeklinde yayılabilir. Doğrusal yayılma ferrit – perlit mikroyapısına sahip çeliklerde, yüksek seviyelerde Mn ve P segregasyonu olduğunda veya martenzitik - beynitik bir dönüşüm yapısı olduğunda meydana gelmektedir. Bu tip çatlamlarda, yapı içindeki doğrusal çatlak etrafındaki Mn seviyesi iki katı kadarken, P seviyesi 10 katına kadar yükselebilmektedir. Şekil 4.9 şematik olarak çatlakların basamaklı olarak büyümesini üç aşamada göstermektedir (Elboujdaini, 1999a).

- I. durumda, iki büyük inklüzyon birbirine bağlanmaktadır.
- II. durumda, küçük bir inklüzyon iki büyük inklüzyon arasındaki boşlukta köprü görevi görmektedir.
- III. durumda, küçük inklüzyonlar bitişiğindeki daha büyük olana bağlanmaktadır.



Şekil 4.9 Basamaklı çatlak (SWC) büyümesi (Elboujdaini, 1999a).

Çatlak bağlantısının veya birleşmesinin bir örneği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu tipteki birleşmenin inklüzyonlar arasındaki boşlukların 0.3 mm'den daha küçük olduğu durumda meydana geldiği bulunmuştur (Elboujdaini, 1999a).

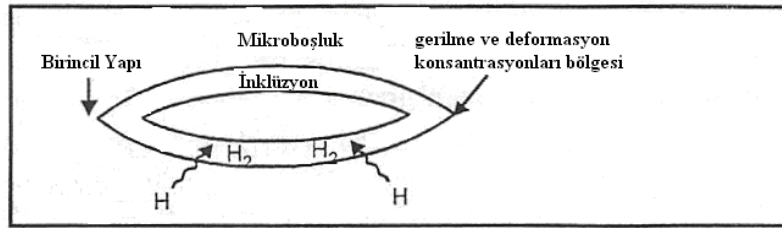


Şekil 4.10 Gerilme altında şekillenen hidrojen kabarmalarının birleşmesi (Elboujdaini, 1999a).

4.3 Kaynaklı Borularda Hidrojen Nedenli Çatlama Oluşumu

Hidrojen, kaynaklı birleşmelerdeki çok sayıdaki hatanın sorumlusu olarak korozyon hasarına, soğuk çatlak veya hidrojen çatlaklarına yol açmaktadır. Hidrojen çatlakları, yüksek oranlarda H_2S ve CO_2 içeren asidik korozif ortamların taşındığı boru hatlarında tipik olarak görülen bir durumdur. Bu durumdan özellikle kontrollü haddeleme prosesi ile üretilen yüksek mukavemetli çelik borular etkilenmektedir.

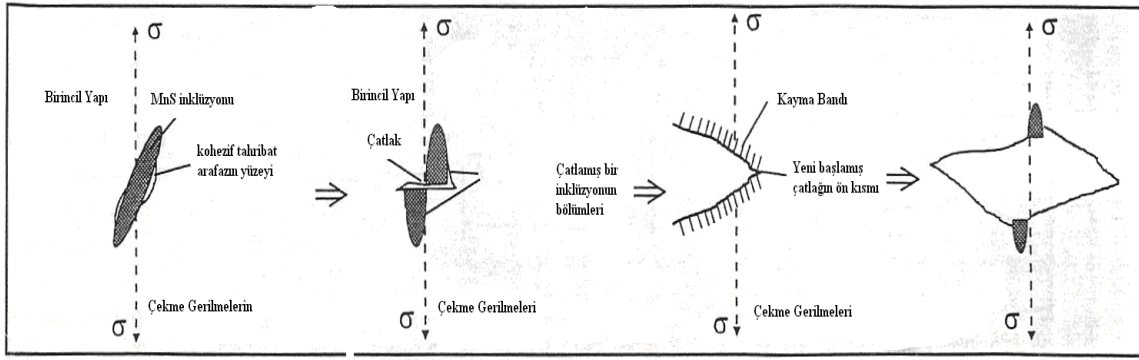
Plastik deformasyona yol açan gerilme konsantrasyon bölgesinin yükselmesinden dolayı, Şekil 4.11’de görüldüğü gibi metalik olmayan inklüzyonlar ve onların formu çatlama çok önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 4.11 Inklüzyon etrafındaki gerilme konsantrasyonunun şematik gösterimi ve H_2 etkisi (Adamiec ve Dziubinski, 2003).

Eğer hidrojen konsantrasyonu yeteri kadar yüksekse ve yapıdaki düzensizliklerde yeniden birleşme ihtimali varsa, hidrojen çatlaklarındaki bölgesel gerilme aşıldığında plastik deformasyonla sonuçlanmaktadır. Mangan sülfür (MnS) gibi mercimek şeklindeki inklüzyonların etrafındaki hidrojen atomlarının konsantrasyonu, oksitler gibi küresel inklüzyonlardan daha büyük boyutta çatlamaı kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, inklüzyonlar çekme gerilmesi alanındaki süreksizliklerin formasyonuna da neden olabilirler.

Şekil 4.12, yalnızca fazlar arasındaki kohezif tahribatın değil aynı zamanda hidrojen difüzyonunun da sonucudur. Fazlar arasındaki yüzeylerde inklüzyonların kohezif tahribatları yüzünden oluşmaktadır. Bunlar düşük deformasyon hızlarındaki hidrojen etkisi ile meydana gelmektedir (Adamiec ve Dziubinski, 2003).



Şekil 4.12 “Balık gözü” olarak adlandırılan hidrojen hasarı oluşumu (Adamiec ve Dziubinski, 2003).

Kaynaklı birleşmelerde hidrojen çatlaklarının formasyonu, kaynak prosesi sırasında ve sonraki operasyonlarda alınan hidrojen miktarına bağlı olduğu kadar yapıya, gerilme durumuna, kaynaklı birleşmedeki deformasyonlara da bağlıdır. Sac yapısının kalitesinin çatlama için esas teşkil eden karar faktörü olduğuna dair ilişki kurulmuştur. Segregasyon bölgelerinde meydana gelen çatlaklar ana metale doğru yayılmaktadır. Birleşme bölgesi alanında, kaynak esnasında segregasyonlar yeniden ergitme prosesiyle giderilmektedirler.

Segregasyon bölgelerinin dağılımına göre çevresel boru kaynakları boyunca dikey pozisyonda konumlanmış çatlakların ilerlemesini bastırmakta mümkündür. Eğer bir kaynaklı birleşim kaynak prosedür düzenlemelerine uygun olarak kusursuz olarak üretilmişse, kaynak ve ısı etkisi altındaki bölge hidrojen çatlaklarına dirençli olarak kalmaktadır.

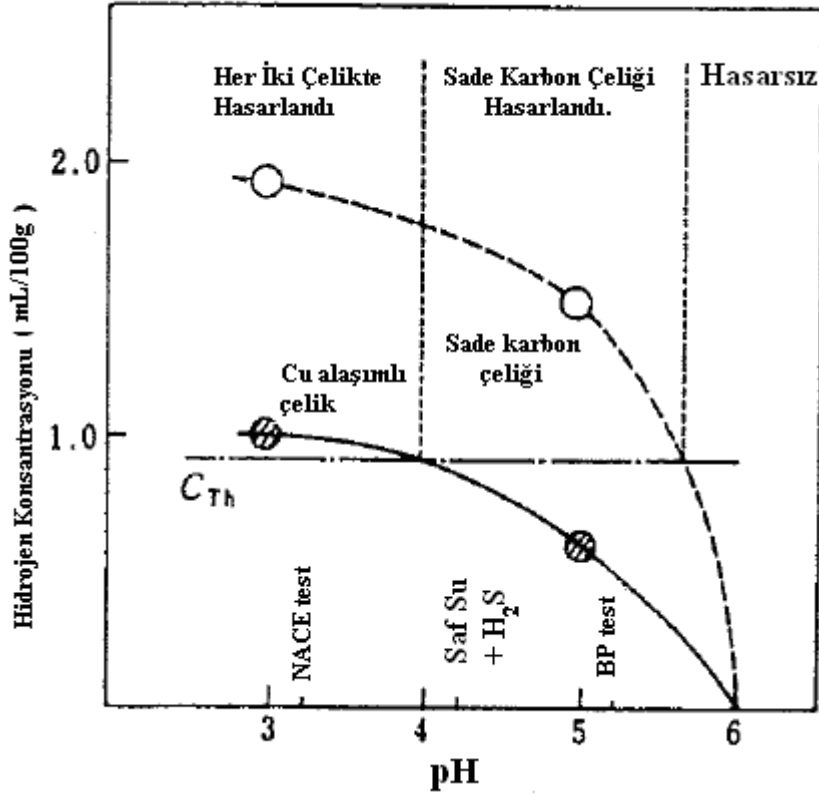
Daha büyük çaplı kaynaklı borularda HIC, yüksek gerilme konsantrasyonlarının bulunduğu ısı tesiri altındaki bölgenin yumuşak alanlarında gözlenebilmektedir. Bu bölgede ortaya çıkan çatlakların da uygulanan gerilmelere dik yönde SOHIC oldukları tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten üretim prosesleri de çatlak üzerinde etkilidirler. Yalnız her iki taraftan yapılan tozaltı ark kaynakları gibi tipik kaynak prosesleri değil, basınçlı kaynak prosesleri de, kaynaktan sonra ısıl işlem uygulanmadığında veya metalde yükseklik farklılıkları olduğunda çatlak oluşumuna destek olmaktadır.

4.4 Hidrojen Nedenli Çatlamayı Etkileyen Faktörler

4.4.1 Çevresel Faktörler

Şekil 4.13, pH'nın bir fonksiyonu olarak çelik tarafından alınan hidrojeni göstermektedir. Hidrojen bileşimi (C_{th}) yaklaşık 0.8 mL/100g değerini aştığında, HIC meydana geleceği

görülmektedir. $\text{pH} < 5.8$ olduğunda sade karbonlu çelikte çatlama meydana gelirken, Cu alaşımlı çelikte çatlama $\text{pH} < 4$ 'de meydana gelebilir. Cu alaşımı özellikle $\text{pH} 4-6$ arasında H_2S içeren ortamlarda HIC direncini artırırken, $\text{pH} < 4$ olduğu durumlarda HIC direncini arttırmamaktadır (Elboujdaini, 1999a).



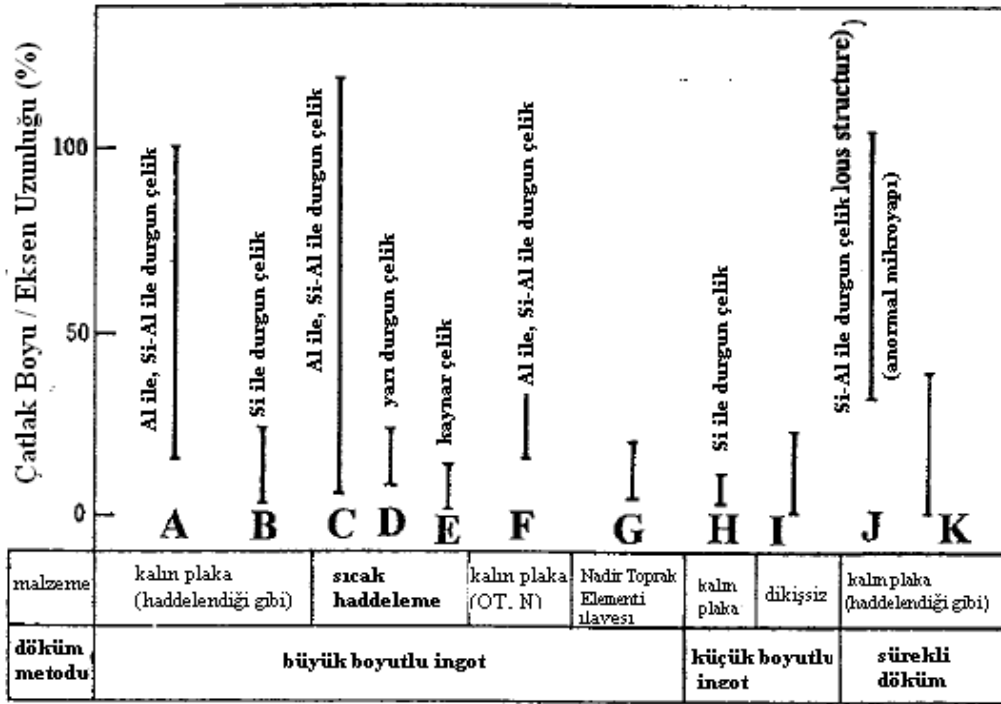
Şekil 4.13 Sade karbonlu ve Cu alaşımlı çelikler için pH ve hidrojen alımı arasındaki ilişki (Elboujdaini, 1999a).

Şekil 4.13'de verilen eğriye göre pH arttığında hidrojen nüfuziyeti azalmakta ve pH 4.5 seviyesinde minimum seviyeye gelmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde hidrojen nüfuzu artmaktadır. Amonyak (NH_3) ve siyanürün (CN), H_2S 'e eşlik ettikleri alkali ortamlarda, HIC meydana geldiği raporlanmıştır.

Klorür (Cl^-) iyonları H_2S 'e eşlik ettiğinde HIC hızlanmaktadır. H_2S içeren ortamda Cl^- iyonu olmadığında, çelik üzerindeki meneviş tabakası HIC'yi engellerken her ikisi birlikte olduğunda böyle bir etki görülmemektedir. CO_2 genellikle asidik ortamda H_2S 'e eşlik etmektedir. H_2S ile CO_2 'nin kombinasyonu HIC oluşumunu ve yüzeydeki hidrojen konsantrasyonunu (C_0) artırma eğilimindedir. Ortamda su daima mevcuttur ve katodik korozyon reaksiyonundan elde edilen hidrojen çelik içine nüfuz ettiğinden, HIC'nin oluşumu için esastır. Su olmadığında elektrokimyasal korozyon olmayacağından, nüfuz etmek için H değişimi olmayacak ve HIC meydana gelmeyecektir (Elboujdaini, 1999a).

4.4.2 Malzeme Faktörleri

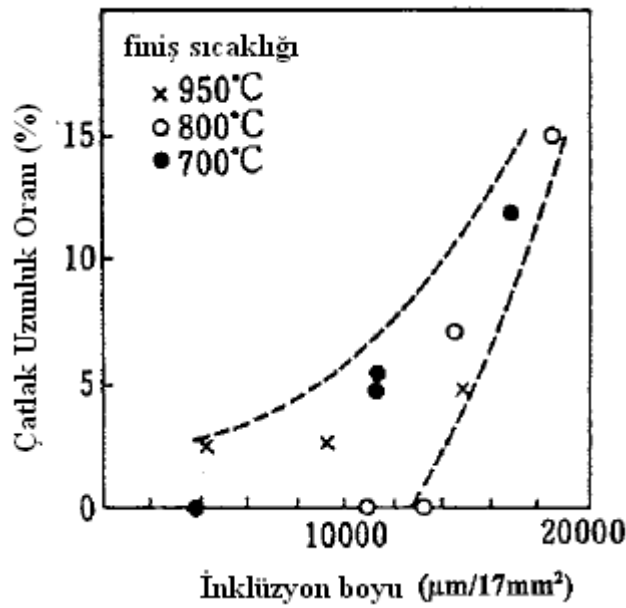
HIC'ye duyarlılık metalik olmayan inklüzyonlar ile P ve Mn segregasyonu yüzünden oluşan anormal yapıya bağlı olduğundan, HIC'ye karşı direnç kükürt bileşiminin azaltılması yoluyla metalik olmayan inklüzyonların oranının azaltılmasıyla veya Ca ilavesiyle segregasyonun şeklinin değiştirilmesiyle azaltılabilir. Temperleme anormal yapının düşük sıcaklıkta yok edilmesi için etkili bir yöntemdir. Cu ilavesi (%0.2'den fazla) de etkilidir. Sıcak haddelenmiş saclar, sıcak haddelenmiş plakalardan daha hassastırlar. Şekil 4.14'de çeşitli ticari çeliklerin HIC'ye karşı duyarlılıkları karşılaştırılmaktadır. HIC'ye karşı en yüksek duyarlılığa sahip olan ingotların HIC duyarlılıkları ingot boyutlarına ve bölgelerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Buna göre, boyutlarına göre daha büyük boyutlu ingotlar, bölgesel olarak ise ingotun üst kısmı alt kısmına göre daha fazla HIC duyarlılığına sahiptir (Elboujdaini, 1999a).



Şekil 4.14 Ticari çelikler için HIC hassasiyetlerinin karşılaştırılması (Elboujdaini, 1999a).

Plaka şekilli inklüzyonlar hidrojen tuzakları sağladıklarından HIC duyarlılığını artırma eğilimindedirler. Şekil 4.15, inklüzyon boyunun bir fonksiyonu olarak çatlak uzunluk oranını (CLR) göstermektedir. CLR oranı inklüzyon boyuna bağlı olarak artmaktadır. Ticari çeliklerde çatlama duyarlılığının genellikle düşük haddeleme sıcaklıklarında daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu durum MnS inklüzyonunun şekliyle de ilişkili olabilmektedir. Çünkü bu inklüzyonlar 750°C'deki kontrollü haddelemeye uzatılmış olabilirler, ancak daha yüksek sıcaklıklarda deforme edilememektedir.

Kükürt bileşimi %0.007'den az olduğunda, kontrollü haddelenen kaynar ingotta ve sıcak haddelenmiş sac malzemelerde hadde bitiş sıcaklığına bakılmaksızın iyi direnç sağlanmaktadır. Kükürtün (S) etkileri MnS'den başka çok sayıda diğer inklüzyonun da bulunduğu ingot çekirdeğinden alınan numunelerle kanıt oluşturmamaktadır. II.tip MnS inklüzyonları ingot çekirdeğinde meydana gelmektedir ve çekirdekte alınan numunelerin ortalama S bileşimleri %0.001 kadar düşük bir değerde olsa bile HIC duyarlılığı gösterebilmektedir. II.tip MnS inklüzyonunun şekil kontrolü için bazen Ca ilave edilmektedir, ancak aşırı Ca ilavesi CaS kümelenmesiyle sonuçlanır, bu yüzden en iyi Ca/S aralığı S konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 4.15 Toplam inklüzyon boyu ile çatlak uzunluk oranının ilişkisi (Elboujdaini, 1999a).

HIC üzerinde alaşım elementlerinin etkileri mikroyapı, mukavemet ve segregasyon üzerindeki etkileri üzerinden değerlendirilmektedir. Cu, hidrojen alımını etkilemektedir. %0.2'nin üzerinde Cu, HIC hassasiyetini çok fazla azaltmaktadır. Cu, başlangıç hidrojen konsantrasyonunu (C_0) azaltırken eşik hidrojen konsantrasyonunu (C_{th}) değiştirmemektedir. Bu yüzden NACE TM0177 standart çözeltisinde çeliğe Cu ilavesinin sonucunda HIC frenleyici özelliği göstermemektedir. %1'in üzerinde Mn hassasiyeti arttırmaktadır ancak su verme ve temperleme işlemi Mn'in zararlı etkisini ortadan kaldırmaktadır. Kobalt (Co) bakıra eşlik ettiğinde, hidrojen alımını düşürmekte ve HIC çatlama hassasiyetini azaltmaktadır. Ni'in hidrojen alımını düşürdüğü raporlanmasına rağmen, C, Si, Ni, Cr ve V elementlerinin HIC hassasiyeti üzerindeki etkileri çok azdır. Aynı zamanda Cu ve W'nin da HIC hassasiyeti üzerinde zayıf etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bi, Pd veya Pt'nin yüzey filmlerini

şekillendirerek HIC direncini artırdığı belirlenmiştir ancak bu pahalı bir yöntem olduğundan çoğu uygulamalar için pratik bir çözüm olmayabilir.

Ca ve nadir toprak metalleri (La ve Ce), metalik olmayan inklüzyonları küreselleştirerek C_{th} değerini yani HIC direnci yükseltirler. Bu ilaveler şiddetli korozif ortamlarda kullanılacak çeliklerin yapımında sıklıkla kullanılmaktadır.

Üretim prosesleri ve işlemleri MnS şeklini ve HIC hassasiyetini etkilemektedir. Örneğin kaynar ve Si ile sakinleştirilmiş çelikler göreceli olarak daha düşük HIC hassasiyetine sahiptirler. Çünkü bu tür çelik yapısında I.tip MnS inklüzyonu baskındır. Eğer MnS inklüzyon bileşimi yeteri kadar düşükse, düşük sıcaklıktaki kontrollü haddelemenin olumsuz etkisi bile azalmaktadır. Gerek su verme gerekse temperleme işlemleri de HIC hassasiyetini yeteri kadar çok azaltabilmektedir (Elboujdaini, 1999a ; Domizzi vd., 2001; Liu vd., 2008).

4.5 HIC Testi Standartları

Petrol ve gaz sahasındaki metalik bileşenlerin ani hasarlanma sonuçları ve onların H_2S içeren üretim sınırlarına maruz kalmaları NACE MR-0175 standartının 1975’de hazırlanmasına yol açmıştır. NACE MR-0175’in orjinal ve sonraki baskılarında sürekli bahsedilen SSC çatlamaına karşı ön tedbir olarak H_2S kısmi basıncının sınırları koyulmuştur. Bu standart aynı zamanda, H_2S kısmi basıncı eşik değerini aştığında, SSC dirençli malzeme şartnamesi ve seçimi için rehberlik sağlamıştır. Daha sonraki baskılarda NACE MR-0175, bazı korozyona dirençli malzemeler için de çevresel bileşim, pH, sıcaklık ve H_2S kısmi basıncı terimleri altında uygulama sınırlarını belirlemiştir. NACE MR-0175 standardı, TM-0177 ve TM-0284 standartları ile tamamlanmıştır.

NACE TM-0284, boru hattı çeliklerinin tutarlı bir şekilde değerlendirilmesi için test koşullarının standart olarak kurulması ve farklı laboratuarlardan gelen test sonuçlarının karşılaştırılmasını sağlamak amacıyla ilk olarak 1984 yılında hazırlanmıştır. Bu standart, HIC için ilk olarak hazırlanan ve en geniş çapta kullanılan standarttır.

Diğer yandan Avrupa Korozyon Federasyonu (EFC) 1995’de EFC No:16 ve 1996’da EFC No:17’yi yayınlamıştır. Bu dökümanlar kapsam ve detay olarak farklı olmasına rağmen NACE standartlarını tamamlayıcı özelliktedir. NACE ve EFC’nin ortak çalışmasıyla, ISO15156’yı hazırlamak için ISO/TC 67’ye bağlı 7 no’lu çalışma grubu şekillenmiştir. Bu çalışma grubu H_2S içeren şartlardaki metalik malzemelerin çatlama dirençleriyle ilgili olan saha tecrübelerinin ve laboratuvar test bilgilerinin toplanması ve gözden geçirilmesi ve uygun olduğu ölçüde yayınlanmasına olanak sağlamıştır.

Bu çalışmalar neticesinde ISO 15156-1 Petrol ve Doğal Gaz Endüstrisi – Petrol ve gaz üretiminde sulu H₂S içeren ortamlarda malzeme kullanımı başlığı adı altında 2001 yılında yürürlüğe girmiştir (ISO 15156-1). Çizelge 4.1’de ISO 15156-2 de HIC/SWC için verilen test prosedürü ve kabul kriteri değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.1 HIC / SWC için test prosedürü ve kabul kriteri

Ürün Tipi	Uygulanan Gerilme	Ortam Koşulları	H ₂ S kısmi basıncı	Kabul kriteri	Kalifikasyon Geçerliliği
Düz haddelenmiş çelikler veya onların ürünleri	Uygulanan Gerilme Yok	NACE TM0177 Çözelti A (%5 NaCl + %0.5 CH ₃ COOH)	100 kPa (15 psi)	CLR ≤ 15 % CTR ≤ 5 % CSR ≤ 2 %	Her asidik ortam için
		%5 NaCl + %0.4 CH ₃ COONa, pH istenen değere ayarlanır (HCl ve NaOH kullanılarak)	Tasarlanan uygulamaya uygun	Çatlamaya müsaade edilmez.	Özel veya daha az şiddetli ortamlar için

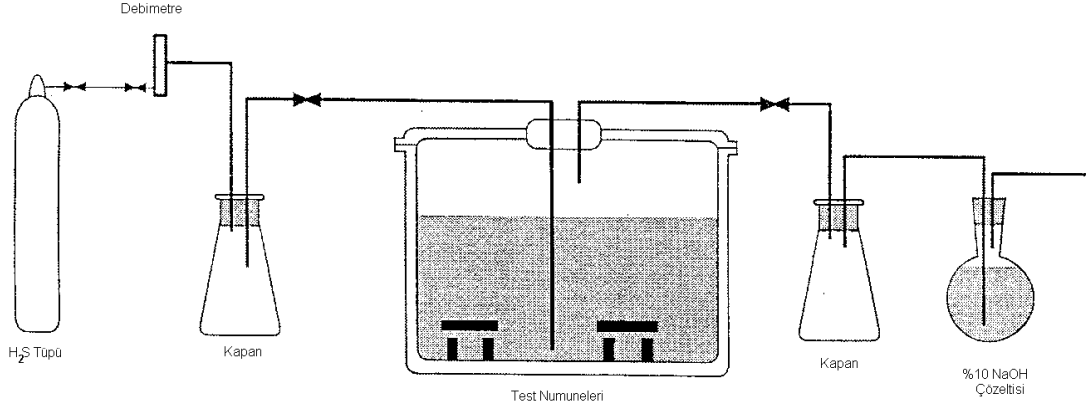
4.6 HIC Testi Koşulları

Korozif servis ortamları için kullanılması amaçlanan hat boru çeliklerinin uygunluğu standardize edilmiş HIC testleri ile kanıtlanmaktadır. Bu testlerin sonuçlarına dayanarak düşük alaşımlı hat borusu çeliğinin kullanımı, bu borunun tüm servis zamanı boyunca yaş korozif ortama maruz bırakılabileceğini göstermez. Eğer boru sürekli sulu korozif ortama maruz bırakılırsa, nihayetinde ağırlık kaybı korozyonundan ötürü hasara uğrayacaktır. HIC testini geçen düşük alaşımlı çelik boru, gaz sıcaklığı çığ noktasının altına düştüğü veya kimyasal frenleyicilerin düzgün olarak çalışmaması gibi sulu korozif koşulların geçici olarak görülmesi halinde hasarsız olarak kalabilir (EFC No:16, 1995).

Boru hattı çeliklerinin tutarlı bir şekilde değerlendirilmesi için test koşullarının standart olarak kurulması ve farklı laboratuarlardan gelen test sonuçlarının karşılaştırılmasını sağlamak amacıyla ilk olarak 1984 yılında NACE tarafından standart bir test yöntemi hazırlanmıştır. Daha sonraları, HIC hasarı sorunu basınçlı kaplar için üretilen plaka çeliklerine dönmüştür ve plaka çelikleri için konulan gereksinimler bu standart kullanılarak yapılan hidrojen nedenli çatlama karşı direnç testini de kapsamıştır. Bu nedenle standardın kapsamı basınçlı kaplarda kullanılan plaka çeliklerini de kapsayacak şekilde revize edilmiştir (NACE, 2003).

Boru hattı ve basınçlı kap plaka çeliklerinin sulu H₂S’li korozyon ortamından hidrojen absorpsiyonu ile gerçekleşen HIC’ye karşı direncinin değerlendirilmesi için bir test yöntemi kurulmuştur.

NACE TM-0284’de belirtilen HIC testi düzeneği şematik olarak Şekil 4.16’da, standart test koşulları ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

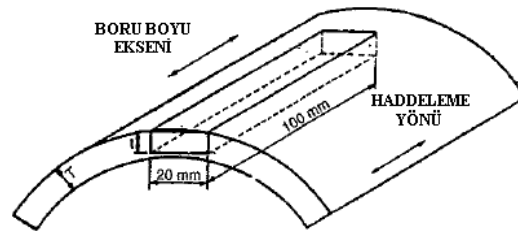


Şekil 4.16 HIC deney düzeneğinin şematik görünümü (NACE TM0284, 2003).

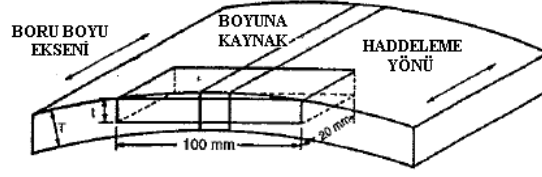
Çizelge 4.2 NACE TM 0284 için standart test koşulları (Elboujdaini, 1999b).

Test Süresi	96 s (4 gün)
Sıcaklık	25 ±3°C
H ₂ S konsantrasyonu	Doymuş (>2300 ppm)
H ₂ S akış debisi	100 mL / dak. / çözeltinin 1litresi için
Test çözeltisi	Sentetik deniz suyu
Yüklenen gerilme	Gerilmesiz

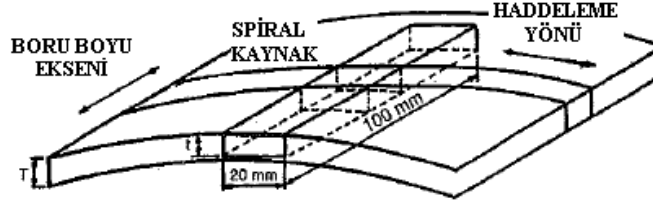
NACE TM-0284 standartına göre dikişsiz ve kaynaklı borular için numune yeri ve yönleri Şekil 4.17’de gösterilmektedir.



a) dikişsiz borudan ve boyuna kaynaklı borunun ana malzeme test numuneleri



b) boyuna kaynaklı borunun kaynak bölgesi test numuneleri



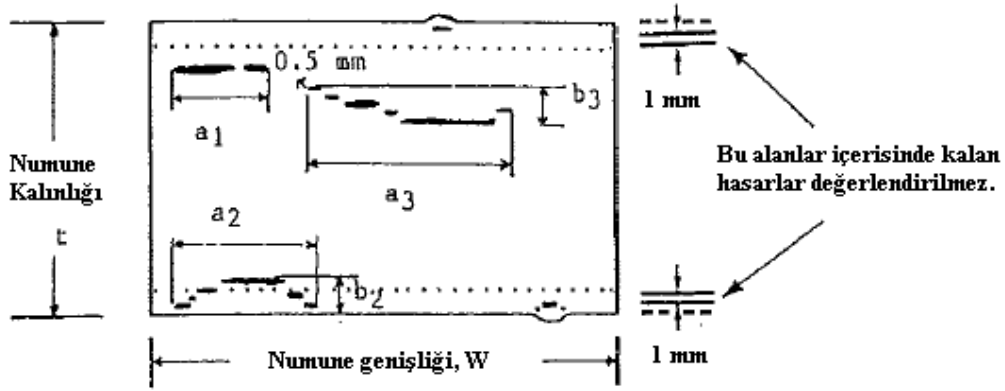
c) spiral kaynaklı borunun kaynak bölgesi test numuneleri

Şekil 4.17 Dikişsiz ve kaynaklı borulardan alınan HIC deney numuneleri (NACE TM0284, 2003).

HIC testinde hem ana metalden hem de kaynaktan alınan numunelerin ebatı 20 x 100 mm x et kalınlığı kadardır. Her malzemeden üç adet gerilmesiz numune H₂S ile doyurulmuş çözeltiliye daldırılmaktadır. Testten sonra her numunenin üç kesiti parlatılmakta ve 100 büyütme altındaki optik mikroskopta HIC için incelenmektedir. Şekil 4.18’de gösterildiği gibi HIC’ye karşı direnç kantitatif olarak aşağıdaki üç oranla belirlenmektedir.

- Çatlak/Uzunluk Oranı (CLR), haddeleme düzlemindeki çatlama miktarıdır.
- Çatlak/Kalınlık Oranı (CTR), çeliğin et kalınlığı boyunca çatlama miktarıdır.
- Çatlak/Hassasiyet Oranı (CSR), CLR ve CTR’nin kombinasyonudur.

CLR, tek tek çatlak uzunluklarının toplamının incelenen numunenin kesitine oranı iken CTR, her bir çatlak kalınlığının toplamının numune kalınlığına oranıdır.



Şekil 4.18 HIC hassasiyet parametreleri: haddeleme yönüne dik kesit alanı (Elboujdaini, 1999b).

CLR, CTR ve CSR değerleri (4.2 – 4.4) arasındaki eşitliklere göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Çatlak / kalınlık oranı : } CTR = \sum_i \left(\frac{b_i}{t} \right) 100\% \quad (4.2)$$

$$\text{Çatlak / uzunluk oranı : } CLR = \sum_i \left(\frac{a_i}{W} \right) 100\% \quad (4.3)$$

$$\text{Çatlak / hassasiyet oranı : } CSR = \sum_i \left(\frac{a_i b_i}{tW} \right) 100\% \quad (4.4)$$

Burada;

W: numune genişliği, mm

T: numune kalınlığı, mm

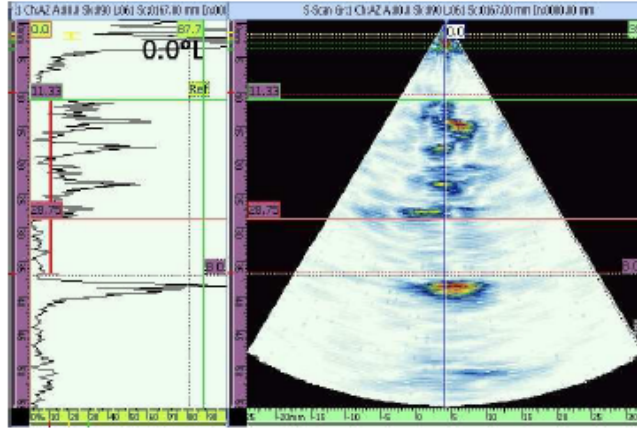
a_i : çatlak uzunluğu, mm

b_i : çatlak kalınlığı, mm

Metalografik muayeneye alternatif olarak, kantitatif görüntü analiz sistemi yardımıyla ultrasonik C tarama ile de HIC tayin edilebilmektedir (EFC No:16, 1995; Elboujdaini, 1999a).

4.7 Hidrojen Nedenli Çatlamanın Tahribatsız Muayene ile Tespiti

HIC'nin tespiti konusunda tahribatsız muayene yöntemleri makrografik ve mikrografik muayene yöntemleri gibi testlerin yerini almaya başlamıştır. Daha önceki yıllarda yayınlanan test standartlarında HIC değerlendirilmesinde tahribatlı yöntemler kullanılması tek başına



Şekil 4.20 SWC görünümü (Moles, 2005).

4.8 HIC/SWC İçin Önlemler

HIC'yi önlemenin iki yolu vardır; biri çeliğe nüfuz eden hidrojeni önlemek, diğeri hidrojen tuzaklarının konsantrasyonunu azaltmaktır. HIC, %0.2'nin üzerinde Cu alaşımı kullanılarak engellenebilir. Buna ilaveten, Co, Co+Cu, Cu+W ve Ni'nde etkili olduğu bilinmektedir. Alternatif olarak bir frenleyici, koruyucu film oluşturmak üzere çözeltiye eklenebilir veya pH yükseltilebilir. Çeliği izole etmek için boyama veya kaplama, hidrojen nüfuziyetini engelleyebilir ve HIC'yi önleyebilir. Eğer S değeri %0.002 ile %0.005 seviyelerine düşürülürse, MnS gibi metalik olmayan inklüzyonların sayısı azaltılabilir ve HIC engellenebilir. Ca ve diğere nadir toprak elementlerinin inklüzyonların şekillenmesini değiştirerek HIC hassasiyetini engellediği saptanmıştır. Eğer Mn bileşimi %1'den daha fazla ise temperleme, bölgesel Mn ve P segregasyonunu engellemektedir. Temperleme, inklüzyonlar etrafındaki sertlik değerini ve böylece HIC hassasiyetini düşürmektedir. Asidik boru hatlarında kullanılacak olan düşük S ve Mn'lı çeliklere Ca ilavesi HIC direncini geliştirmektedir. Uzamış inklüzyonların varlığı süneklik ve toklukta anizotropiye neden olmaktadır. Ca'un aşırı ilaveleri CaO kümelerinin oluşumuna yol açacağından istenilen en uygun Ca:S oranı yaklaşık 2 değerindedir (KOC, 2009).

Sulu H₂S içeren bir ortamda çeliğin korozyonuyla üretilen hidrojen absorpsiyonunun önlenmesi için ilk korozyon kontrol yöntemi malzeme özelliklerinin kontrol edilmesiyle uygulanmaktadır. Kaplama, zırlama ve frenleyici kullanımıyla korozyon kontrolü, bazı operasyonel durumlarda, potansiyel HIC/SWC problemleri için yeterli mühendislik çözümleri olarak tanımlanmıştır (Eydelnant vd., 1992; Kharslan ve Furman, 1998; Radkevych vd., 2002).

H₂S içeren ortamlardaki servis şartlarında kullanılması düşünülen çelik ürünlerin HIC/SWC dirençlerini değerlendirmek için HIC test standartlarına uygun olarak test edilmesi gerekmektedir. Standartlarda verilen kabul kriterlerini sağlamak korozif servis uygulamalarında HIC/SWC direncini sağlamaktadır. Bununla birlikte bu kriterleri sağlamakta başarısız olan malzemeler orta dereceli korozif ortamlar için hala uygun olabilir. Böyle durumlarda SWC direnci, gerçek ortam şartlarındaki maruz bırakma testlerinin yürütülmesiyle ve kabul kriterinin hiç çatlama olmayacak şekilde uyarlanması veya geniş ölçekli testlerin gerçekleştirilmesiyle kanıtlanabilmektedir (Elboujdaini, 1999a; Schröder vd., 2006; Bosch vd., 2008).

- **Dikişsiz Borular, Dökümler ve Dövme Malzemeler**

Dikişsiz boruların HIC/SWC'ye karşı hassasiyeti kaynaklı borulardan çok daha azdır. Bununla birlikte dikişsiz boruların saha hasarlarının SWC hasarı nedeniyle meydana geldiği raporlanmıştır. Geleneksel olarak sıcak haddelenmiş dikişsiz ürünlerin kükürt bileşimindeki ılımlı bir sınırlama SWC şiddetini önlemek için gerekli olan önlemleri sağlamaktadır. Tipik olarak kükürt sınır değeri max. %0.01 olmalıdır. Ayrıca dikişsiz borularda, inklüzyonların segregasyona eğilimli olduğu iç bölgelerde kabarmaya sebep oldukları gözönüne alınmalıdır. Geleneksel dövme malzemeler için kükürt bileşimi maksimum %0.025 ile sınırlandırılmalıdır.

- **Haddelenmiş Çelikler**

Haddelenmiş çeliklerin kimyasal analiz ve prosesleri, üretim esnasında kontrollü olarak sağlandığı takdirde yeterli HIC/SWC direncine sahip şekilde üretilebilmektedirler. Inklüzyonların özellikle uzamış MnS'in varlığı ve segregasyon bantları ile mikroyapıdaki perlit, çeliğin HIC/SWC direncini azaltma eğilimindedir. Bu yüzden HIC/SWC direncini iyileştirme işlemleri aşağıdakileri kapsamalıdır;

- **Kükürt bileşenin sınırlandırılması:** düşük kükürt bileşeni inklüzyon bileşimini azaltır ve HIC/SWC direncini artırmaktadır.
- **Inklüzyonların şeklinin kontrolü:** inklüzyonlar kalsiyum işlemi veya nadir toprak elementleri işlemleri kullanılarak küreselleştirilmelidir.
- **Segregasyonun minimize edilmesi:** C ve Mn'ın ağırlıklı olarak merkez hattı segregasyonuna sahip plakalar, HIC/SWC'ye karşı oldukça yüksek derecede hassas olduklarından kullanımından kaçınılmalıdır.

- Mekanik özelliklerle ilgili gereksinimleri sağlamaya yetecek şekilde C, Mn ve P'un en az indirilmelidir.
- Plaka haddelemesinin kontrollü yapılmasıyla perlit bantlarından kaçınılmalıdır.
- H₂S servisi için üretilmiş boru hatları, basınçlı tanklar vs. gibi kritik bileşenler için kullanılan çelik malzemelerin standart HIC testi ile test edilmelidir (EFC No:16, 1995).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

“Petrol ve Doğalgaz Boru Hattı Çeliklerinin Hidrojen Nedenli Çatlama Davranışı” isimli çalışma kapsamında sulu H₂S içeren asidik servis şartlarına maruz kalan hat borularında hidrojen nedenli çatlama davranışı çalışılmıştır. Bu amaçla hat borularının ana malzemeleri, boru üretimi esnasında uygulanan tozaltı ark ve elektrik direnç kaynağı ile sahada yapılan çevresel alın kaynağını temsil eden elektrik ark kaynağı ve lazer kaynağının sulu H₂S içeren asidik ortamlardaki çatlama davranışı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalarda doğal gaz ve petrol boru hatlarının maruz kaldığı asidik ortamı yansıtmak amacıyla NACE TM 0284 standardında tanımlanan A tipi çözelti kullanılmıştır. İlgili standartta hidrojen nedenli çatlama (HIC) testi için Şekil 4.16’da gösterilen deney düzeneği kurulmuştur.

Bu çalışmada boru hatlarında kullanılan yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (HSLA) çeliklerin (X60, X65 ve X70) ana malzemeleri ile onların fabrikasyon (SAW, EW) ve saha kaynaklarına (SMAW, LW) ait kaynaklı numunelerine gerilmesiz ortamda HIC deneyleri yapılarak hidrojen nedenli çatlama davranışları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda sıcak haddelenmiş X60, X65 ve X70 kalite çeliklerden değişik ebat ve kalınlıklarda üretilen hat boruları kullanılmıştır. Boru hattı çeliklerinin ana malzemelerinin yanısıra farklı kaynak yöntemleri ile kaynaklanmış kaynaklı numuneleri de kullanılmıştır. Seçilen kaynak yöntemlerinden tozaltı ark kaynağı (SAWH) ve yüksek frekanslı elektrik direnç kaynağı yöntemleri (EW/HFW) hat borularının üretimi esnasında uygulanan yarı-otomatik kaynak yöntemleridir. Örtülü elektrodla ark kaynağı (SMAW) ve lazer kaynak yöntemleri (LW) ise boru hatlarının saha kaynaklarında kullanılan geleneksel ve nispeten son teknoloji kaynak yöntemlerini temsil etmektedir.

Her iki grupta yer alan hat boruları ve kaynak yöntemleri ile kaynaklanan numuneler Ümran Çelik Boru Sanayii A.Ş. fabrikalarından temin edilmiştir. Lazer kaynakları ise Çizelge 5.5 de gösterilen farklı çelik kalitelerindeki borulardan alınan plakalara TÜBİTAK-TÜSSİDE bünyesinde yer alan uluslararası bir kuruluş tarafından yapılmıştır.

Hat borusu çeliklerinin lazer kaynağı 4 kW gücünde 2.54 mm odak çapına sahip IPG Marka otojen fiber lazer kullanılarak yapılmıştır. Kaynak hızları 9.52 mm’lik plaka için 0.6 m/dk., 15.88 mm’lik plaka için 0.25 m/dk olarak seçilmiştir. Örtü gazı olarak kaynak havuzunda 20 lt/dk, kaynak ilerlemesi esnasında 10 lt/dk ve kök tarafı için 10 lt/dk debiye sahip yüksek saflıktaki argon gazı kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan çelik kalitelerinin hidrojen nedenli çatlama karşı dirençlerini belirlemek amacıyla NACE TM0284 standartında tanımlanan HIC deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deney yöntemi, uygun deney çözeltisi, H₂S şarjı, ortamın pH'ı ve test süresi gibi başlıca parametrelerden oluşmaktadır. Numuneler deney düzeneğinde 96 saat test edildikten sonra metalografik olarak incelenmiştir. Çatlak boyları bilgisayar programı ile ölçülerek elde edilen çatlak oranları standart değerler ile karşılaştırılmıştır.

Asidik ortamın malzeme ve kaynak üzerindeki etkilerini incelemek üzere HIC deney çözeltisine maruz bırakılan boru hattı çeliklerine çekme, eğme ve sertlik testleri yapılmıştır. Bu testlerden önce numuneler, kaynak esnasında veya atmosferden absorbe ettiği hidrojeni uzaklaştırmak amacıyla 250°C etüvde 1 saat ve HIC deney çözeltisinde 96 saat bekletilerek iki farklı ortama maruz bırakılmıştır. Her iki ortamda bekletilen numuneler oda sıcaklığında test edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, gerilmesiz ve gerilmeli ortamlarda meydana gelen hidrojen nedenli hasar türleri ve bu hasarların oluşum mekanizmaları incelenerek değerlendirilmiştir.

5.1 Deney Malzemeleri

5.1.1 Ana Malzemeler Üzerinde Yapılan Deneyler

Ana malzemeler üzerinde yapılan deneylerde kullanılan numunelere ait malzeme tanımları ve boru ebatları Çizelge 5.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 5.1 Ana malzeme tanımları ve boru ebatları

Çelik Kalitesi	Boru Ebatı (mm)
X 60	Ø1016 x 11.9 Ø610 x 8.7
X 65	Ø1067 x 15.8
X 70	Ø1016 x 14.3 Ø1524 x 10.3

a) Kimyasal Analiz

API 5L boru çeliklerinin kimyasal analizi, optik emisyon spektrometresinde (OBLF 2000) ASTM A751 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.2’de verilmiştir. Kullanılan tüm çelik kalitelerinin kimyasal analizinin API 5L standartında verilen sınır değerleri içerisinde olduğu görülmektedir.

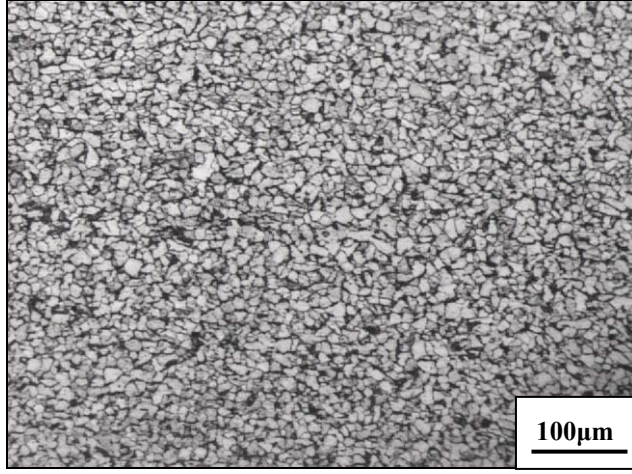
Çizelge 5.2’de belirtilen ve (2.2) eşitliğine göre hesaplanan CEpcm karbon eşdeğeri, boru hattı çeliklerinin kaynaklanabilirliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. API 5L standartına göre CEpcm değeri en fazla 0.25 olmalıdır.

Çizelge 5.2 Kimyasal analiz sonuçları

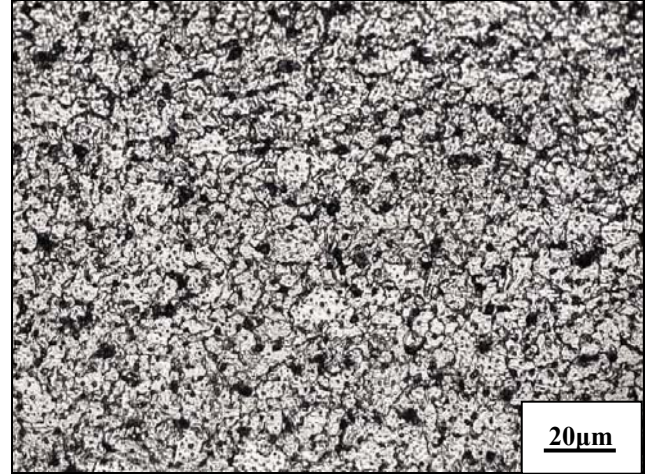
Çelik Kalitesi	Kimyasal Analiz Ağırlıkça % max.												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	CEpcm
X 60	0,08	0,21	1,48	0,009	0,006	0,03	0,02	0,04	0,03	0,05	0,05	0,02	0,18
X65	0,04	0,20	1,04	0,012	0,002	0,03	0,23	0,001	0,02	0,06	0,06	0,005	0,12
X 70	0,08	0,26	1,88	0,016	0,005	0,19	0,02	0,09	0,03	0,05	0,07	0,02	0,21

b) Mikroyapı ve Tane Boyutları

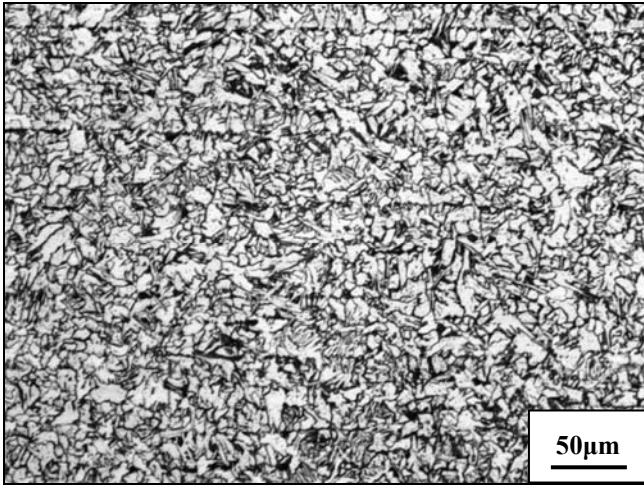
HSLA boru çeliklerinin ana malzemelerine ait mikroyapılar Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1.a’da X60 çeliğinin nispeten kaba taneli ferrit-perlit mikroyapısı görülmektedir. X70 çeliğinin ince taneli ferrit ve perlitten oluşan mikroyapısı nispeten daha ince taneli bir ferritik yapıya sahiptir ancak aynı zamanda haddeleme yönünde perlit bantlaşması göstermektedir (Şekil 5.1.c). X65 kalite çeliğin beynitik - ferritik mikroyapısı ise uniform ve en ince taneli iğnesel ferrit mikroyapısına sahiptir ve Şekil 5.1.b’de gösterilmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 5.1 Ana malzemelerin haddeleme yönündeki mikroyapı görüntüleri
a) X60 kalite b) X65 kalite c) X70 kalite

Şekil 5.1’de gösterilen mikroyapılar üzerinde ASTM E112 standartına göre belirlenen tane boyutları Çizelge 5.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.3 Çelik kalitelere göre mikroyapılar ve ASTM tane boyutları

Çelik Kalitesi	Mikroyapı	ASTM E112 Tane Boyutu
X 60	Ferrit + Perlit	8
X 65	Beynitik (İğnesel) Ferrit	12
X 70	İnce taneli Ferrit + Perlit	10

c) Mekanik Özellikler

HSLA çeliklerin ana malzemelerinin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla ASTM A370 standartına göre universal çekme ve çentik darbe testleri yapılmıştır. Ana malzemelerden alınan çekme testi numuneleri 60 ton kapasiteli universal çekme test cihazında (GOTECH) ASTM E 8 standartına göre test edilmiştir. V-çentikli (CVN) darbe testleri ise 450 J kapasiteli Zwick RKP450 marka test cihazında yapılmıştır. Numunelerin hazırlanması ve test prosedürü ASTM E 23 standartına göre 0°C’de gerçekleştirilmiştir. Çekme ve çentikli darbe testleri sonucunda elde edilen mukavemet ve tokluk değerleri API 5L standart değerlerine uygun olup Çizelge 5.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.4 Ana malzemelere ait mekanik özellikler

Çelik Kalitesi	Çekme Testi Sonuçları			Çentik Darbe Test Değerleri (Ortalama, J)
	Akma Muk. MPa	Çekme Muk. MPa	% Uzama	
X 60	501	620	42	272
API 5L	Min. 415-565	Min. 520-760	Min. 24	Min. 27 J
X 65	531	600	44	276
API 5L	Min. 450-600	Min. 535-760	Min. 23	Min. 27 J
X 70	513	642	43	205
API 5L	Min. 485-635	Min. 570-760	Min. 22	Min. 27 J

5.1.2 Kaynaklı Malzemeler Üzerinde Yapılan Deneyler

Bu grupta SAW ve EW kaynaklı borular ile boru gövdesinden alınan plakalar üzerinde SMAW ve LW kaynak yöntemleri ile alın kaynakları yapılan hat borusu çelikleri kullanılmıştır. Bunlardan X60 ve X70 çelik kaliteleri her bir kaynak yöntemi ile kaynaklanırken X65 çelik kalitesindeki malzemenin et kalınlığının (15.88 mm) EW kaynak yöntemi için uygulanabilir olmaması nedeniyle diğer kaynak yöntemleri (SAW, SMAW ve LW) ile kaynaklı numuneleri kullanılmıştır. Kaynaklı numunelere ait malzeme tanımları ve boru ebatları Çizelge 5.5’de verilmektedir.

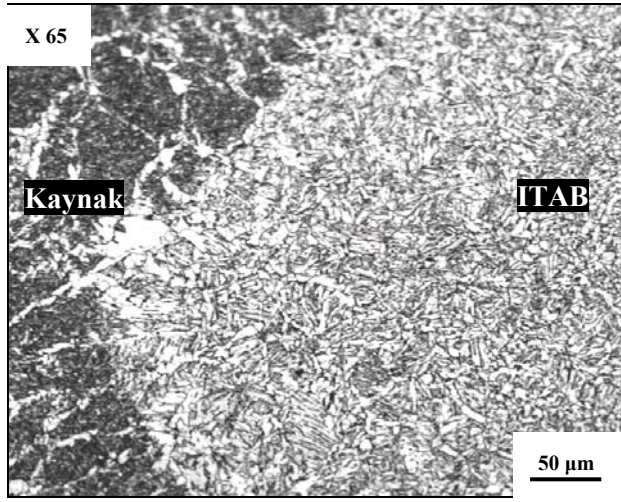
Çizelge 5.5 Kaynaklı malzemelerin tanımları

Uygulama Sahası	Kaynak Yöntemi	Çelik Kalitesi	Boru Ebatı (mm)
Boru Üretiminde Kullanılan Kaynak Yöntemleri	Spiral Tozaltı Kaynaklı (SAWH)	X 60	Ø1016 x 11.9 Ø610 x 8.7
		X 65	Ø1067 x 15.8
		X 70	Ø1016 x 14.3 Ø1524 x 10.3
	Yüksek Frekans Elektrik Kaynaklı (EW/HFW)	X 60	Ø406.4 x 7.9
		X 70	Ø406.4 x 9.5
	Saha Kaynağında Kullanılan Kaynak Yöntemleri	Elle ark kaynaklı (SMAW)	X 60
X 65			Ø1067 x 15.8
X 70			Ø457 x 11.1
Lazer Kaynaklı (LW)		X 60	Ø508 x 9.5
		X 65	Ø1067 x 15.8
		X 70	Ø711 x 9.5

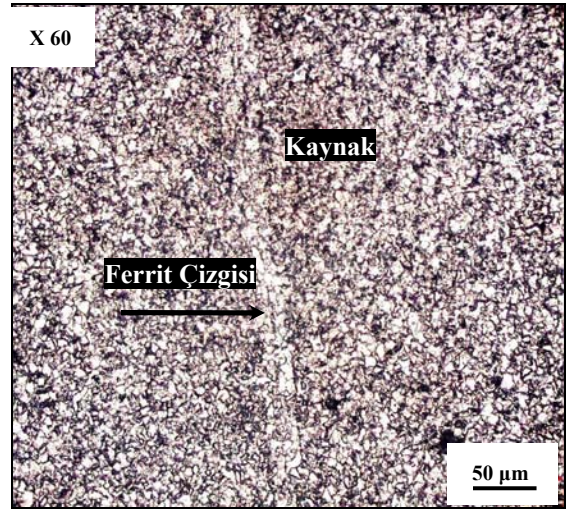
Bu grupta kullanılan kaynaklı malzemelerin karakterizasyonu için kaynak mikroyapıları incelenerek API 5L standartında yer alan mekanik testlere tabi tutulmuştur.

a) Kaynak Mikroyapıları

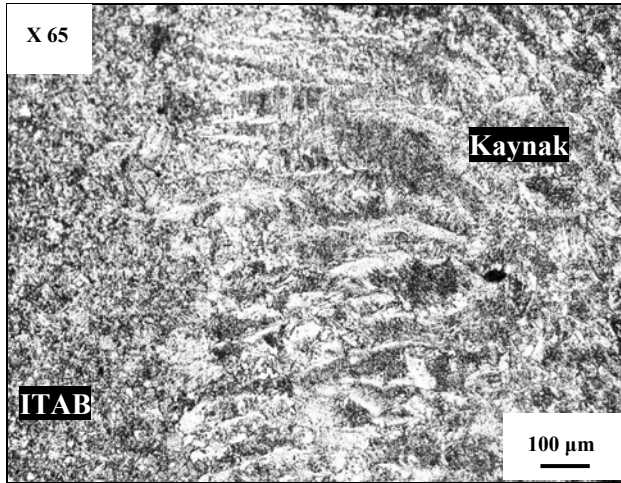
Bu grupta seçilen kaynak yöntemlerinden SAW, SMAW ve LW kaynakları ark kaynak yöntemleridir. SAW kaynağı, içten ve dıştan en az bir paso olarak yapılan bir kaynaktır. SMAW kaynağı ise düşük hidrojenli bazik örtülü elektrodlar (E7018, E8018 vb.) kullanılarak elle yapılan ark kaynağıdır. Bir diğer kaynak yöntemi olan LW kaynağı ise yüksek ergitme gücüne sahip lazer ışınıyla ergitme prosesine dayanmaktadır. Bu kaynak yöntemlerine karşın yüksek frekanslı elektrik kaynağı EW/HFW, dolgu malzemesi kullanılmaksızın yapılan ergitme kaynağı prosesidir. Bu kaynak yöntemleri ile elde edilen kaynaklı numunelere ait tipik kaynak mikroyapıları Şekil 5.2’de verilmiştir.



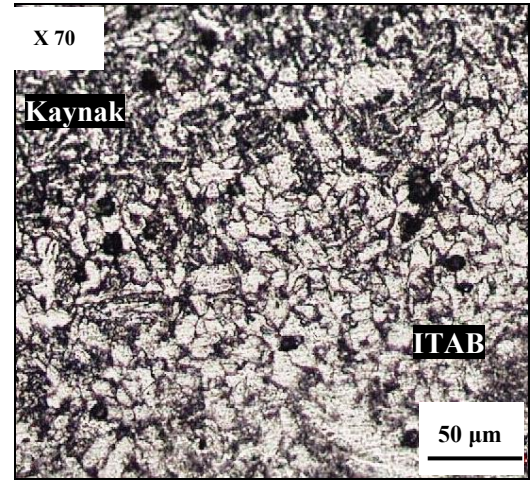
a)



b)



c)



d)

Şekil 5.2 Kaynak yöntemlerine göre kaynak mikroyapıları a) SAW b) EW c) LW d) SMAW

Şekil 5.2'de görülen SAW, SMAW ve LW kaynak yöntemlerine ait kaynak + ITAB geçiş bölgelerinden alınan tipik mikroyapılar görülmektedir (Şekil 5.2.a-c-d). Ark kaynaklarında ITAB bölgesi, dendritik yapıdaki kaynak bölgesi ile ince taneli ferritik yapıya sahip ana malzeme arasında nispeten daha kaba taneli bir geçiş bölgesi oluşturmaktadır. Kaynak bölgesi dendritik yapıda eş eksenli tanelerden oluşan tipik bir döküm yapısı niteliğindedir. Lazer kaynaklarında diğer ark kaynaklarına nazaran daha dar bir ITAB bölgesinin varlığı dikkati çekmektedir.

EW kaynağı dolgu metali olmaksızın yapılan otojen bir kaynak olup, kaynak bölgesinde ergime esnasında meydana gelen karbonsuzlaşma nedeniyle beyaz renkte görülen bir ferrit çizgisinden ve ark kaynağına göre nispeten daha dar ITAB bölgesinden oluşmaktadır. EW kaynağının tipik mikroyapısı Şekil 5.2.b'de gösterilmektedir. EW kaynak yönteminde kaynak

sonrası uygulanan normalizasyon ısıtma işlemi, kaynak ve ITAB bölgesini normalize ederek ana malzeme ile kaynak arasındaki mikroyapı farklılıklarını gidererek daha homojen bir mikroyapı elde edilmesini sağlamaktadır.

b) Kaynaklı Malzemelerin Mekanik Özellikleri

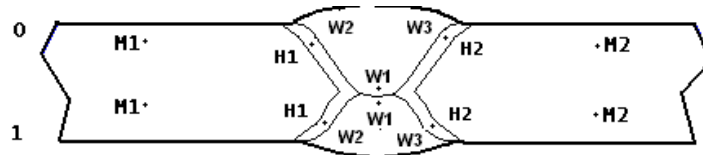
Kaynaklı malzemelere ait mekanik özellikleri belirlemek amacıyla API 5L standardında belirtildiği şekilde kaynaklı çekme ve eğme testleri ile çentik darbe ve sertlik testleri yapılmıştır.

API 5L standartına göre yapılan kaynaklı çekme testlerinde kaynak çekme mukavemetinin en az ana malzemenin çekme mukavemeti kadar olması gerektiği belirtilmektedir. Aynı zamanda ASME Sec. IX standartlarında tanımlanan kaynak prosedür kalifikasyon testlerinde ise kaynaklı çekme testi sonucunda numunenin ana malzemeden kopması tercih edilmektedir.

Eğme testleri ark kaynaklı boruların en önemli kalifikasyon testlerinden birisidir. Bu amaçla hat borularının SAW, SMAW, LW kaynak yöntemleri ile üretilen kaynaklarından API 5L standartına göre hazırlanan numuneler, standartta belirtilen ölçülerdeki mandrel yardımı ile üç noktadan eğme yöntemi ile iç ve dış kaynaklar 180° eğilerek test edilmiştir. Eğme testleri, 40 ton kapasiteli universal çekme cihazında (WEB HECKERT) gerçekleştirilmiştir.

API 5L standardında belirtildiği şekilde kaynaklı numunelerde tokluğun belirlenmesi amacıyla yapılan çentik darbe deneyleri ASTM E23 standartına göre 0°C'de gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklı malzemelerde yapılan sertlik testleri Zwick marka mikrosertlik cihazında yapılmıştır. Sertlik testleri ASTM E 92 standardına göre Vickers sertlik yöntemi ile 10 kg'lık yük altında gerçekleştirilmiştir. Numuneler üzerinde sertlik ölçümü alınan yerler şematik olarak Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Sertlik ölçümü alınan yerlerin şematik görünümü

API 5L standardında belirtilen mekanik testlere tabi tutulan kaynaklı numunelerin mekanik test sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Kaynaklı malzemelerin mekanik özellikleri

Kaynak Yöntemi	Çelik Kalitesi	Çekme Testi		Kök / Yüz Eğme Testi	Çentik Darbe Testi	Sertlik Testi (Ortalama, HV10)		
		Çekme Muk. MPa	Kopma Bölgesi			Mandrel Çapı (mm)	(Ortalama, Joule)	Ana Malz.
SAW	X 60	646	Ana Malzeme	112	127	200	198	229
	X 65	722		158	87	202	207	238
	X 70	722		158	111	215	220	252
EW	X 60	602	Ana Malzeme	---	188	192	184	189
	X 70	700		---	143	230	224	229
LW	X 60	628	Ana Malzeme	116	46	204	214	293
	X 65	614		158	116	210	205	221
	X 70	657		122	44	218	216	302
SMAW	X 60	607	Ana Malzeme	86	170	207	202	232
	X 65	648		158	133	196	193	235
	X 70	709		111	136	207	194	223

Çizelge 5.6'da verilen değerlere bakıldığında, kaynak çekme mukavemeti değerleri ve kopma bölgelerinin standartlarda belirtilen değerleri karşıladığı görülmektedir. Eğme testi sonucunda LW kaynaklı numunelerin kaynak yüzeyinde standart toleransları içinde gözenek görülmekle birlikte API standardına uygun oldukları tespit edilmiştir. Çentik darbe test sonuçlarının standartta belirtilen en az 21 J değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. Sertlik değerlerine bakıldığında LW kaynaklı X 60 ve X 70 kalite çeliklerin sertlik değerlerinin sırasıyla 293 ve 302 HV10 oldukları dikkati çekmektedir.

5.2 Deneylerin Yapılması

5.2.1 Deney Düzenegi

HIC deneylerini gerçekleştirmek üzere Ümran Çelik Boru – Ümraniye fabrikasında bir laboratuvar kurulumu gerçekleştirilmiştir. HIC laboratuvarının kurulumu NACE TM 284 standartında belirtilen şematik deney düzeneginden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneginde kullanılan borulama sistemi, debiölçer, valf ve vanalar vb. gibi ekipmanlar özellikle H₂S dirençli 316L paslanmaz çelik malzemeden seçilmiş olup bu malzemeler Concoa / A.B.D firması tarafından üretilmiştir.

Deney düzeneği donanımı aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır.

- Paslanmaz elikten yapılan deney kabı
- Deney özeltisinde O_2 kirlenmesine neden olan hava geri akışını önleyecek bir kapan
- H_2S fazlasını bağlayacak sodyum hidroksit (kostik) özeltisi
- Sıcaklığın sabit tutulması için deney kabı üzerinde kurulan devir daimli ısıtma sistemi
- Gaz akışının sağlandığı paslanmaz çelikten boru sistemi
- Ortam sıcaklık kontrolü ve havalandırma amaçlı sıcak havalı havalandırma sistemi
- Gaz akış debisi ölçer (flowmetre)
- Ortam ve çözelti sıcaklığının ölçülmesi için sıcaklık ölçer
- Çözeltinin pH'ını ölçen pH metre
- Çözeltideki doymuş H_2S miktarını (ppm) ölçen H_2S kiti
- Ortamdaki H_2S miktarını tespit etmek için sabit ve mobil H_2S gaz dedektörü

NACE TM0284'e göre HIC deneyi için tesis edilen deney laboratuvarına ve deney düzeneğine ait resimler Şekil 5.4'de verilmiştir.



a. Deneý lab. önden görünüş



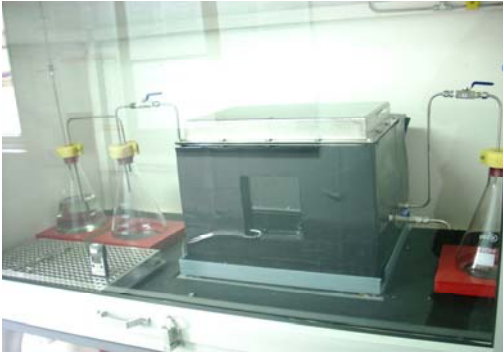
b. Havalandırma ve alarm ünitesi



c. Deneý tüpleri ve ısıtma sistemi



d. Acil çıkış kapısı



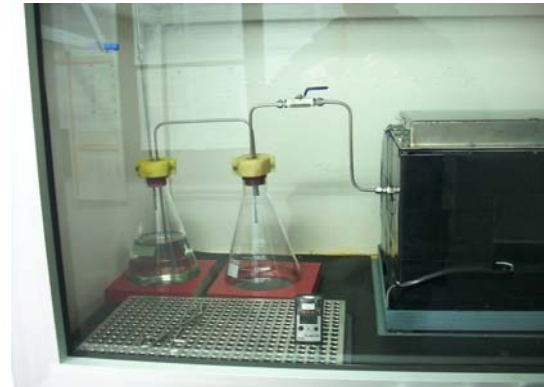
e. Deneý düzeneđi genel görünüm



f. Deneý kabı ve hava kapanları



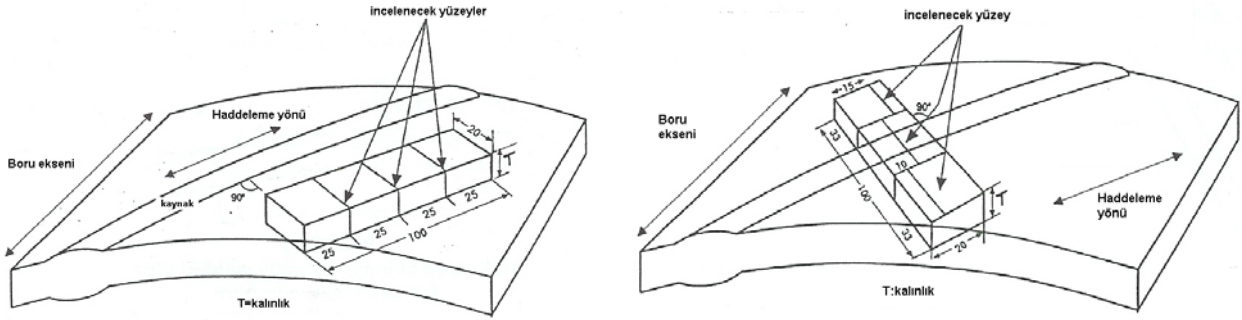
g. Gaz girişı ve numune alma

h. Gaz çıkışı ve H₂S arıtma

Şekil 5.4 HIC deneý laboratuvarı ve deneý düzeneđi

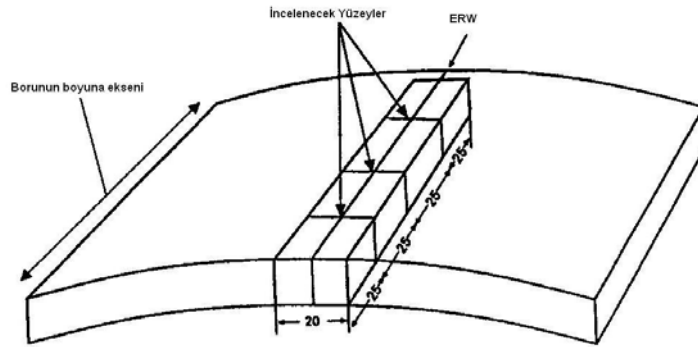
5.2.2 Deney Numuneleri

HIC deneyi için üç numuneden oluşan bir set test numunesi boru üzerinde standard tarafından özel olarak belirlenen bölgelerden alınmıştır. NACE TM0284 standartına göre test edilen SAW kaynaklı borularda ana malzemeden ve kaynaktan alınan numunelerin yeri ve ölçüleri Şekil 5.5'de belirtilmiştir. Tozaltı ark kaynaklı numunelerle birlikte SMAW ve LW gibi diğer kaynaklı numuneler de Şekil 5.5.b'de belirtilen şekilde alınmıştır.



Şekil 5.5 NACE TM0284 standartına göre ana malzeme ve kaynaklı numuneler

EW/HFW kaynaklı borulardan alınan numunelerin yeri ve yönü ise Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 EW/HFW kaynaklı numune için HIC deney numuneleri (bütün ölçüler mm'dir.)

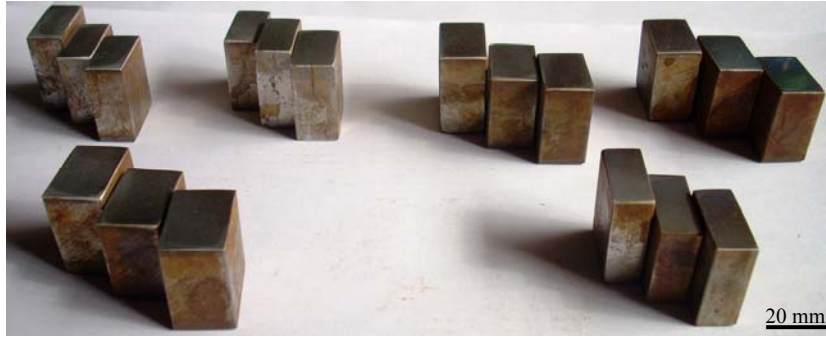
Deney numuneleri, her grup numuneden üçer adet olacak şekilde 100 ± 1 mm uzunluğunda, 20 ± 1 mm genişliğinde ve et kalınlığı (yüzeyden 1 mm işleme payıyla) borunun et kalınlığında olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün deney parçaları son boyutlarına makinede işlenerek getirilmiştir. Deney parçalarının dört temel yüzü standart metalografik yüzey hazırlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Deneyden önce bütün deney parçaları asetona daldırılarak yağı giderilmiştir. Deney parçaları, numune eni yüzeye dik olacak şekilde kap içerisine düşey olarak yerleştirilmiştir. Numuneler, plastik çubuklar yardımı ile birbirinden ve kabın cidarından en az 6 mm mesafe olacak şekilde ayrılmıştır.

Deneysel çalışmamızda, NACE B tipi test çözeltisi olarak asidik sodyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti 1 litrede ağırlıkça %5 sodyum klorür (NaCl) ve % 0,5 asetik asidin (CH_3COOH) 945 ml saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Asidik ortamı sağlamak için çözeltiliye gönderilen H_2S gazının ve çözeltiyi oksijenden arındırmak (purging) için kullanılan Azot (N_2) gazının saflığı %99.95'dir.

Deney çözeltisinin hacmi, deney parçalarının toplam yüzey alanına oranı en az 3 ml/cm^3 ile en fazla 6 ml/cm^3 arasında olacak şekilde seçilmiştir. Kullanılan test çözeltisi en az 1 saat süreyle litre başına en az 100 ml/dk hızla azot (N_2) gazı ile havadan (oksijenden) ve nemden arıtılmıştır. Arıtma işleminden sonra ilk 60 dakika, H_2S gazı çözeltinin her bir litresi için en az 200 ml/dk hızla kabarcıklar halinde çözeltiliye gönderilmiştir. Daha sonra bu değer 5 ml/dk.'dan fazla olmayacak şekilde ayarlanmıştır. Test çözeltisindeki H_2S konsantrasyonu mavi metilen yöntemiyle ölçülerek en az 2400 ppm değerini sağladığı görülmüştür. Çözeltinin pH değerleri testin başlangıcında 2.7 ± 0.1 , H_2S doyumluğundan hemen sonra $\text{pH} < 3.3$ ve testin sonunda ise $\text{pH} < 4.0$ değerlerini sağlamıştır. Test süresi, ilk 1 saatlik H_2S doyumluğunun sağlanmasından sonra başlamaktadır ve 96 saattir.

Deney çözeltisinin sıcaklığı deney süresince $25 \pm 3^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tutulmuştur. Deney parçaları deney sonunda musluk suyu altında plastik fırçalarla temizlenerek hava akımında kurutulmuştur.

HIC deneyinden sonra her numuneden standartta belirtilen kesitler alınmıştır. Kaynaklı numuneler 33 mm'lik üç eşit parçaya kesilmiştir. İncelenecek yüzeyler 20 mm'lik kenardan 5, 10 ve 15 mm mesafelerden kesilerek çıkarılmıştır. Ana malzemedan alınan numune kesitleri ise markalamanın bulunduğu uçtan 25 mm, 50 mm, 75 mm uzaklıklardan kesilerek çıkarılmıştır. Şekil 5.7'de HIC deneyi sonrası incelenen kesitler görülmektedir.



a)



b)

Şekil 5.7 HIC deney numunelerine ait a) ana malzeme b) kaynaklı numune örnekleri

5.3 Deney Numunelerinin Değerlendirilmesi

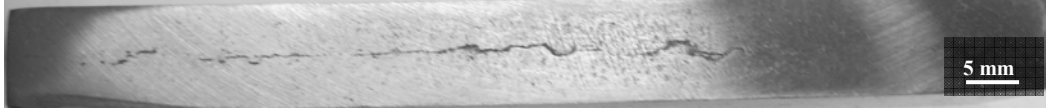
İncelenecek her bir kesit metalografik olarak 240, 400, 800 ve 1200 numaralı SiC zımparayla zımparalanmış, 1 μm 'lik elmas pasta ile parlatılmış ve %2'lik nital ile dağlanmış. Metalografik işlemlerle hazırlanan numuneler optik mikroskop altında incelenmiştir.

Çatlak boyu ve kalınlığı ölçüldüğünde, 0.5 mm'den daha küçük bir mesafede birbirinden ayrılan çatlaklar tek bir çatlak olarak değerlendirilmiştir. Test numunesinin iç veya dış yüzeyinin hemen 1 mm altındaki çatlaklar hariç tutulmuştur. 100 büyütme kadar ki büyütmelelerde görülebilen tanımlanabilir tüm çatlaklar standartta belirtilen hesaplama dahil edilmiştir. Gözlemlenen her çatlak sistemi için, boyuna çatlak boyu (a) ve enine çatlak kalınlığı (b) ölçülmüştür. 3 numuneden oluşan her bir set için (4.7) – (4.9)'da verilen denklemlerde belirtilen oranlar tespit edilerek ortalama değerler bulunmuştur.

EFC No:16 standartında belirtildiği şekliyle çatlak boyu oranı (CLR) \leq %15 , çatlak kalınlık oranı (CTR) \leq %3 ve çatlak yüzey oranı (CSR) \leq %5 hedef değerler olarak dikkate alınmıştır. Buna göre CLR değeri %20 nin altında olan çelikler “iyi” kalite, CLR değeri %50'nin üzerinde olan çelikler ise “zayıf” kaliteli olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen değerlerden yola çıkılarak sözkonusu çeliklerin HIC'ye karşı dirençleri değerlendirilmiştir.

5.4 Deney Sonuçları

HIC deneyi sonunda, numuneler deney hücresinden alınarak tel fırça ve alkolle çözelti atıklarından temizlendikten sonra öncelikle hidrojen kabarmaları açısından gözle muayene edilmiştir. Yapılan incelemelerde HIC deneylerinde kullandığımız yüksek mukavemetli düşük alaşımlı X60, X65 ve X70 kalite boru hattı çeliklerinde hidrojen kabarmasına rastlanmamıştır. Tahribatsız muayene yöntemleri ile yapılan (UT ve MPT) muayeneler sonucunda numunelerde Şekil 5.8’de görülen çatlakların olduğu tespit edilmiştir.



a. Numunelerin gözle muayenesi



b. Manyetik partikül testi (MPT) ile muayene

Şekil 5.8 HIC deneyi sonunda numunelerin gözle ve MPT yöntemi ile muayenesi

Dağlanan numuneler stereo mikroskop (X3) ve optik mikroskopta (Olympus) farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. İnceleme sonucunda numunelerde görülen çatlaklar özel metalografik inceleme programında 100 büyütmede ölçülerek değerlendirilmiştir. HIC deneylerine ait hedef değerlerin (CLR, CTR, CSR) hesaplanması ve değerlendirilmesi şematik olarak Şekil 5.9’da gösterilmektedir.

HIC deneyine tabi tutulan numuneler çelik kalitelerine göre ana malzemeler (X60, X65 ve X70) ve kaynak yöntemlerine (SAW, EW, LW, SMAW) göre kaynaklı numuneler olmak üzere iki farklı grupta değerlendirilmiştir.

Müşteri : ---			UMRAN LAB.										
Numune No : 23-24			Ref.Std: NACE TM 284										
Numune Yeri : Kaynak-Malzeme			Tarih : 20.04.2008										
Boru No : 08C1106													
Döküm No : 725024													
Ebat : 1016x14,30mm													
Çelik Kalitesi : X70													
HIC boru : x													
HIC bant : x													
Position	Section : 25 mm	Section : 50 mm	Section : 75 mm										
24-1 90 ° MALZEME	stepwise crack		stepwise crack		CLR								
	length (mm)	thickness (mm)	length (mm)	thickness (mm)	96,67%								
	19,3	0,6	19	0,5	CTR								
	CLR	CTR	CSR		2,82%								
	96,50%	0,00%	0,00%		CSR								
				0,71%									
24-2 180 ° MALZEME	stepwise crack		stepwise crack		CLR								
	length (mm)	thickness (mm)	length (mm)	thickness (mm)	92,20%								
	18,9	0,7	17,62	0,6	CTR								
	CLR	CTR	CSR		0,00%								
	94,50%	0,00%	0,00%		CSR								
				0,00%									
23 KAYNAK	Section : 5 mm		Section : 10 mm		CLR								
	stepwise crack		stepwise crack		5,15%								
	length (mm)	thickness (mm)	length (mm)	thickness (mm)	CTR								
	5,15	0,7	0	0	0,00%								
	CLR	CTR	CSR		CSR								
				0,00%									
<table border="1"> <tr> <th colspan="3">FINAL AVERAGE</th> </tr> <tr> <td>CLR</td> <td>CTR</td> <td>CSR</td> </tr> <tr> <td>64,34%</td> <td>0,00%</td> <td>0,00%</td> </tr> </table>					FINAL AVERAGE			CLR	CTR	CSR	64,34%	0,00%	0,00%
FINAL AVERAGE													
CLR	CTR	CSR											
64,34%	0,00%	0,00%											
Test duration : 96 hours	Test specification : NACE TM0284-03		Visa : Olumsuz										
Degreasing method : Acetone	Initial pH : 2,7												
Start date : 15.04.08	Final pH : 3,7												
End date : 19.04.08	H ₂ S saturation : ppm		3600										
Specimen Thickness (mm) :	12,8												

Şekil 5.9 HIC deneyleri değerlendirme tablosu

5.4.1 HIC Deneyine Tabi Tutulan Ana Malzemelerde Elde Edilen Deney Sonuçları

1. grup numunelere ait HIC deneyi sonuçları ve değerlendirmeleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Hedef değerler olarak standartlarda belirtilen $\%CLR \leq \%15$, $\%CTR \leq \%3$, $\%CSR \leq \%5$ değerleri seçilmiştir. Boru hattı çeliklerinin HIC’ye karşı dirençleri uluslararası standartlarda belirtildiği gibi çatlak uzunluk oranı (CLR) üzerinden değerlendirilmiştir. Buna göre; $CLR \leq \%20$ olan çelikler “iyi” kalite, $\%20 < CLR \leq \%50$ olan çelikler “orta” kalite ve $CLR \geq \%50$ olan çelikler ise HIC’ye karşı “zayıf” kalite olarak değerlendirilmiştir.

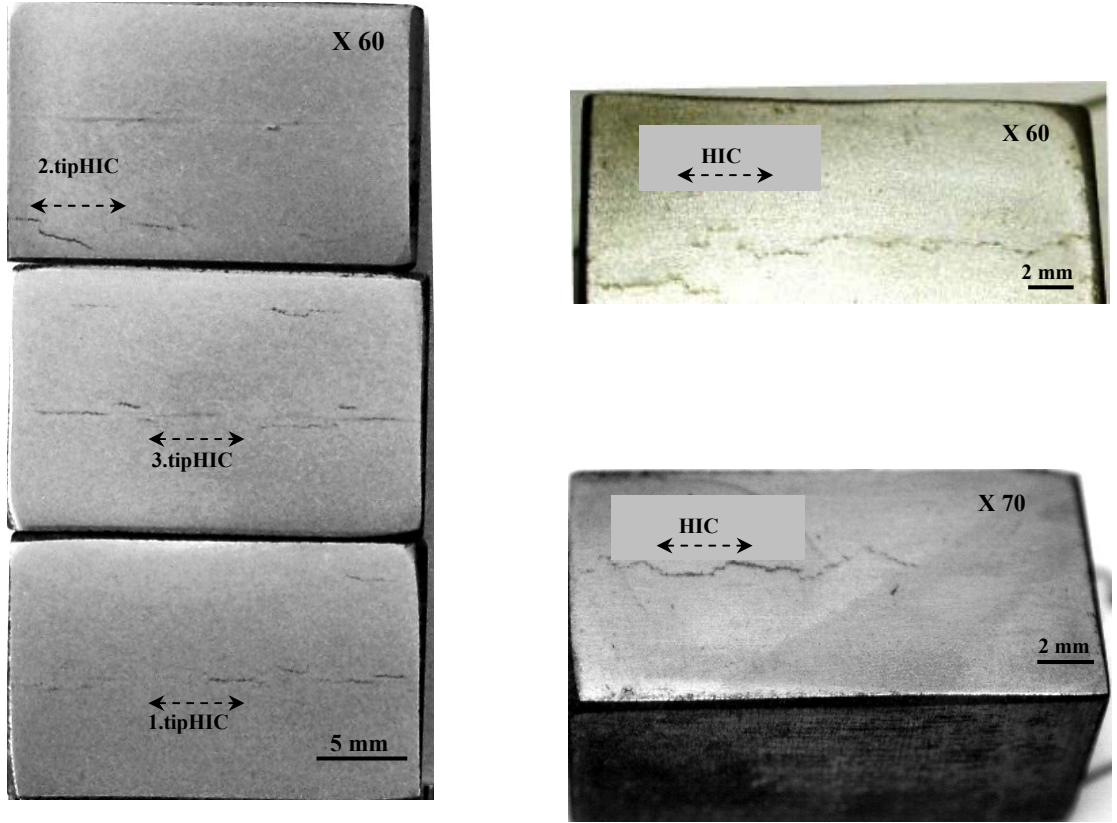
Çizelge 5.7 Ana malzemelere ait HIC deney sonuçları

Çelik Kalitesi	HIC Testi Sonucu (%CLR)	EFC No:16 değerlendirme kriteri	%CLR değerine göre değerlendirme
X 60	$CLR \geq \%50$	$CLR \leq \%20$ “iyi”	Zayıf
X 65	$CLR \leq \%20$	$\%20 < CLR \leq \%50$ ise “orta”	İyi
X 70	$CLR \geq \%50$	$CLR \geq \%50$ ise “zayıf”	Zayıf

Çizelge 5.7’de verilen HIC deneyi sonuçlarına göre; SAW kaynağı ile üretilen borular HIC’ye karşı dirençleri bakımından incelendiğinde X60 ve X70 kalite çeliklerin çatlak boylarının (CLR) $\%50$ ’den büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle de HIC’ye karşı “zayıf” kalite çelikler olarak değerlendirilmiştir.

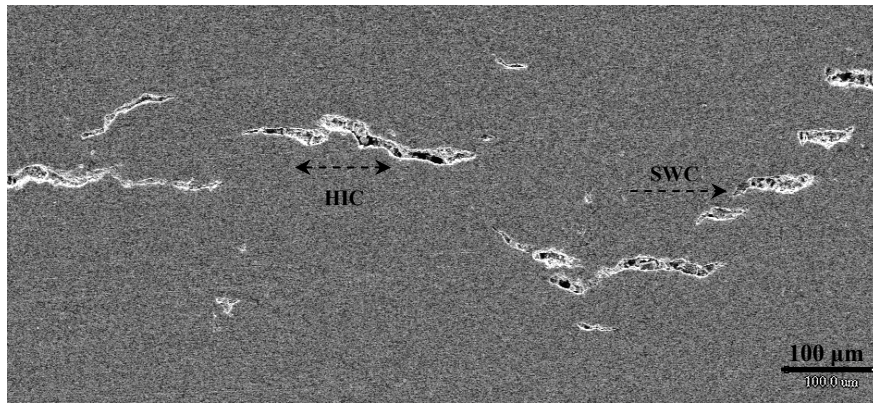
Deneyler sonucunda bu çeliklerin ana malzemesinde görülen hidrojen nedenli çatlakların makro boyutta üç değişik çatlama şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bunlar içinde en yaygın görülen çatlama şekli, haddeleme yüzeyine paralel şekilde numunelerin inceleme yüzeylerini boydan boya kateden çatlaklardır. Bu çatlakların mikroyapısal incelemesinde, malzemenin orta kalınlık seviyesinde bulunan merkezi segregasyon (center-line segregation) hattında ortaya çıktığı ve bu hat boyunca ilerlediği görülmüştür. Numunelerde nispeten daha az görülen ikinci tip çatlama şekli, yine haddeleme yönünde ancak kesik kesik görülen doğrusal ve tek çatlaklardır. Diğerlerinden farklı oldukları görülen üçüncü tip çatlak şekli ise, yine haddeleme yönünde ancak basamak şeklinde ortaya çıkan çatlaklardır (Şekil 5.10).

Bu çatlaklar görünüş itibariyle basamak şeklinde olmaları nedeniyle literatürde basamak tipi çatlak (SWC) olarak tanımlanmaktadır.



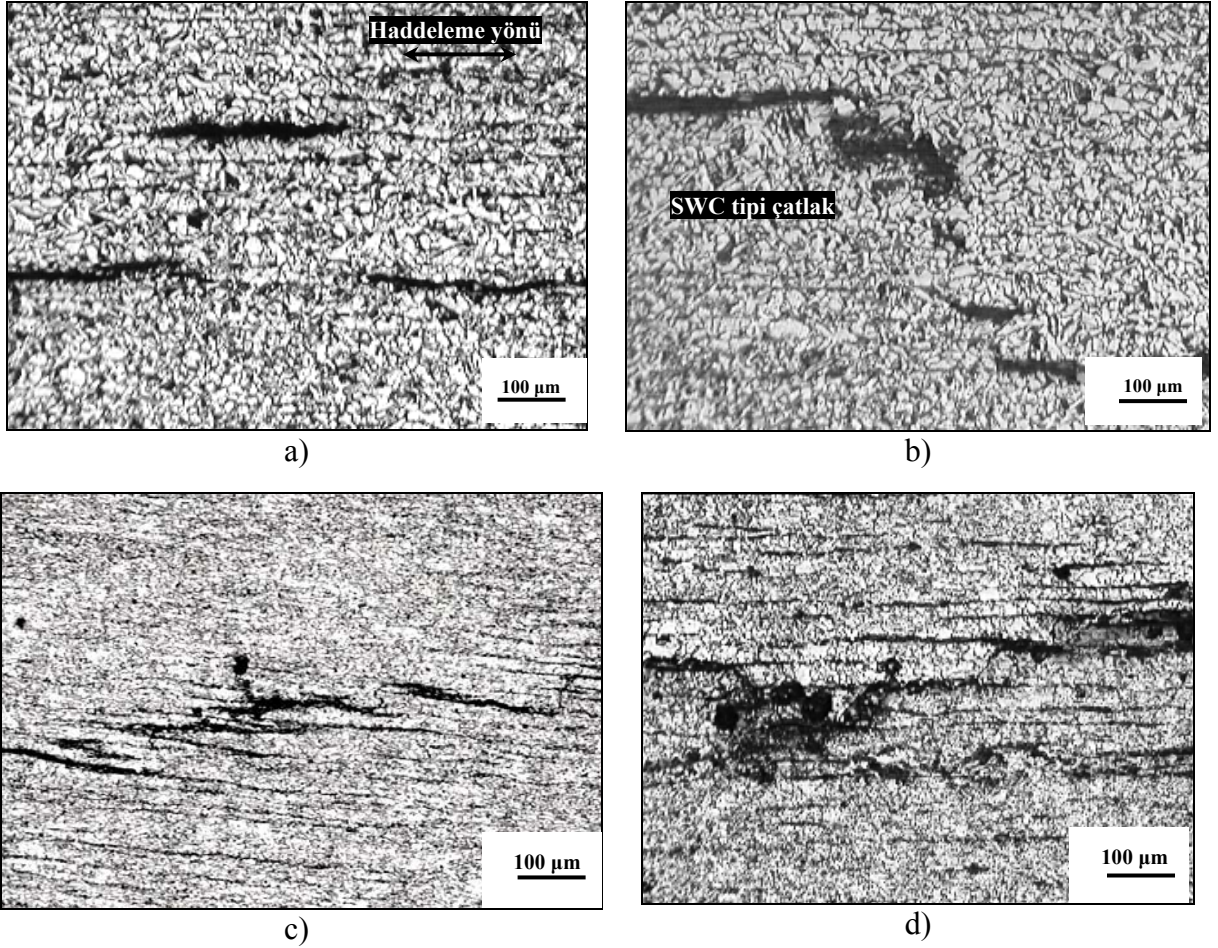
Şekil 5.10 SAW numunelere ait inceleme yüzeylerinin makro görünüşleri

Şekil 5.11'de X60 çeliğinden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü basamaklı çatlak tipine örnek olarak gösterilebilir.



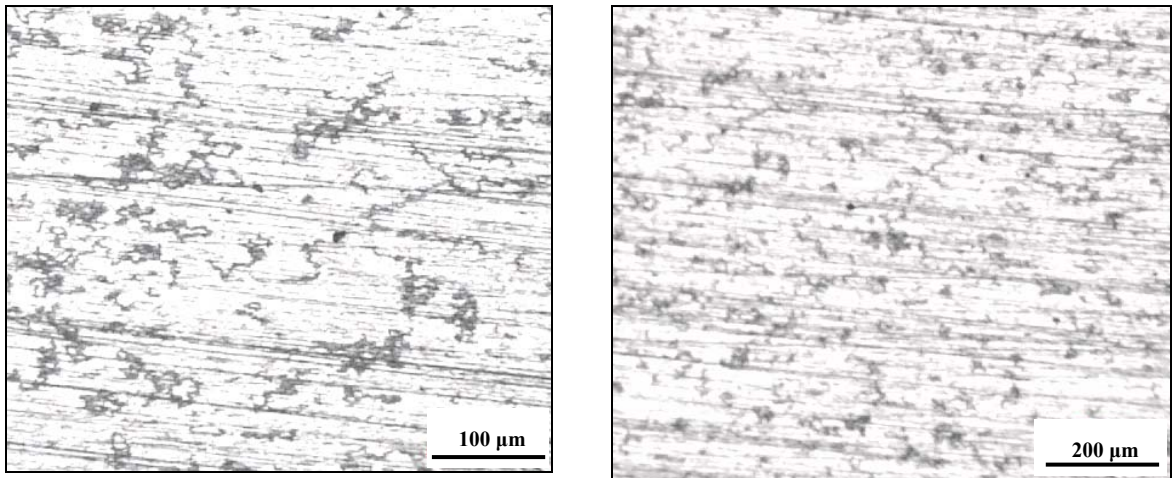
Şekil 5.11 X60 çeliğinden alınan basamak tipi çatlamanın tipik bir örneği

Çizelge 5.7'de belirtilen her bir malzeme grubundan tipik olarak seçilen hidrojen nedenli çatlaklar Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Ana malzemelerde yoğun bir şekilde görülen çatlakların SWC formunda ve haddeleme yönüne paralel olarak ilerlediği görülmektedir.



Şekil 5.12 SAWH boru çeliklerinde HIC görünümü a-b) X60 kalite c-d) X70 kalite

Şekil 5.12’de görülen çelik türlerinde HIC görülmesine karşın, 1.grupta yer alan X65 çelik kalitesine ait numunelerin inceleme yüzeylerinde ise HIC’ye rastlanmamıştır. Bu tür çelikler HIC direnci bakımından “iyi” kalite olarak değerlendirilmiştir. Bu numunelerden tipik olarak elde edilen görüntüler Şekil 5.13’de gösterilmektedir.



Şekil 5.13 X65 çelik kalitesindeki HIC deney numunelerinin mikroyapı görüntüleri

5.4.2 HIC Deneyine Tabi Tutulan Kaynaklarda Elde Edilen Deney Sonuçları

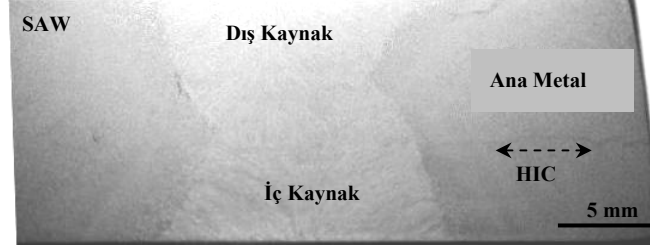
Kaynaklı numunelere ait HIC deneyi sonuçları ve değerlendirmeleri Çizelge 5.8’de verilmiştir. HIC deneyleri sonucunda kaynaklı numunelerde görülen çatlakların kaynak yönteminden bağımsız olarak kaynak bölgesi dışında ana malzeme bölgelerinde ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Meydana gelen hidrojen nedenli çatlakların ana malzemedeki çatlaklarla benzer özelliklere sahip oldukları, genellikle malzemenin haddeleme yönünde ve merkez segregasyon hattında meydana geldikleri görülmektedir.

Çizelge 5.8 Kaynaklı malzemelerde HIC deney sonuçları

Kaynak Türü	Çelik Kalitesi	Hedef değerlere göre HIC Deney Sonucu	%CLR değerine göre değerlendirme	Çatlama Bölgesi
Tozaltı Ark Kaynaklı (SAW)	X 60	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
	X 65	$CLR \leq \%20$	İyi	Çatlamadı.
	X 70	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
Elle Ark Kaynaklı (SMAW)	X 60	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
	X 65	$CLR \leq \%20$	İyi	Çatlamadı.
	X 70	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
Lazer Kaynaklı (LW)	X 60	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
	X 65	$CLR \leq \%20$	İyi	Çatlamadı.
	X70	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
Elektrik Kaynaklı (EW)	X 60	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB
	X 70	$CLR \geq \%50$	Zayıf	Ana Malzeme + ITAB

Çizelge 5.8’de verilen deney sonuçlarından görüleceği üzere X60 ve X70 kalite çeliklerin SAW numunelerinde ölçülen çatlak boylarının (CLR) %50’den büyük olması nedeniyle bu tür çelikler HIC direnci bakımından “zayıf” olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 5.14’de SAW numunelerin inceleme kesitlerinden alınan makroyapılar gösterilmektedir. Bu numunelerde, hidrojen nedenli çatlakların çelik kalitesinden bağımsız olarak kaynak bölgesi dışında, kaynağın her iki tarafında yer alan ana malzeme bölgesinde oluştuğu görülmektedir.



a)

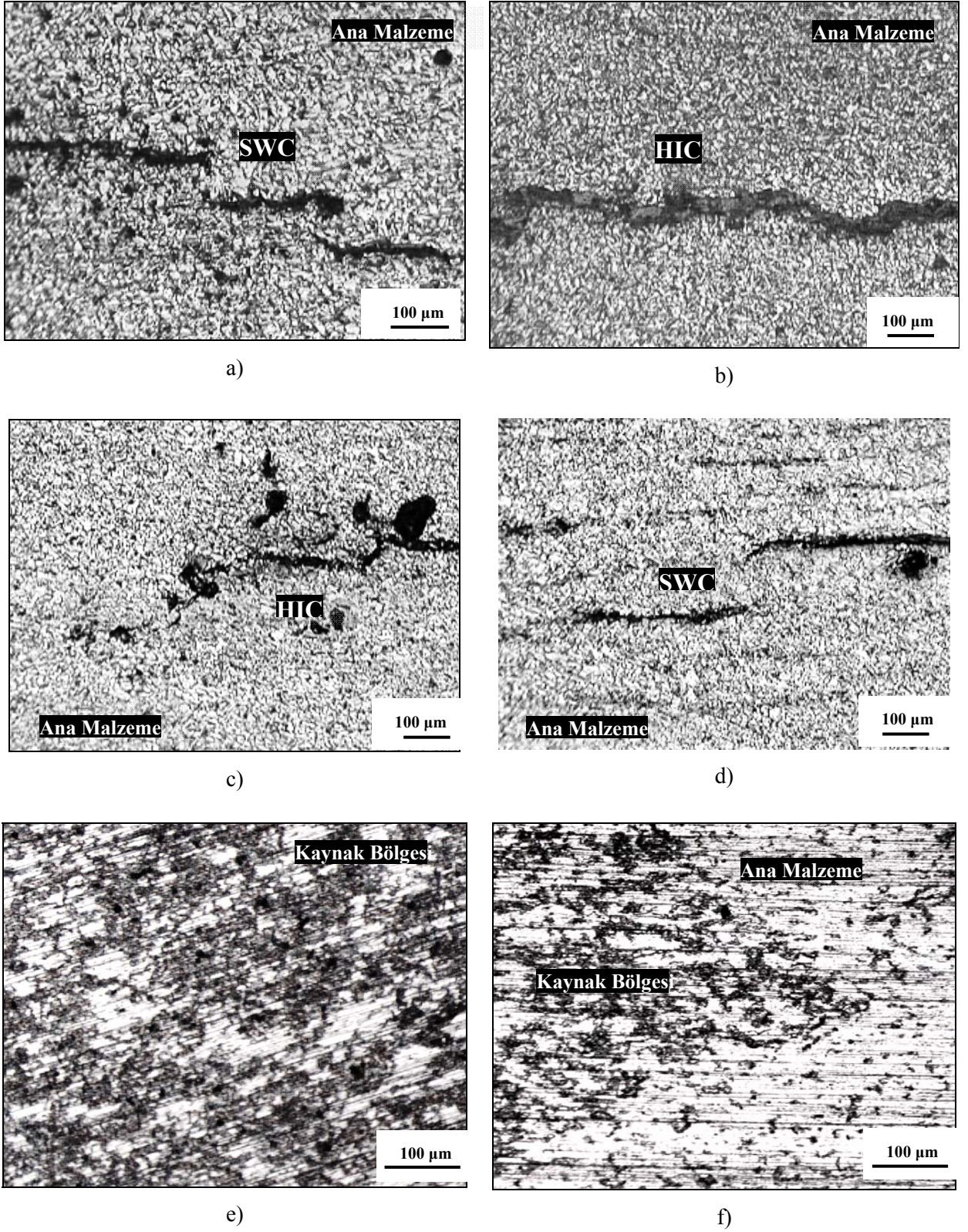


b)

Şekil 5.14 SAW numunelere ait makroyapılar a) X60 kalite b) X70 kalite

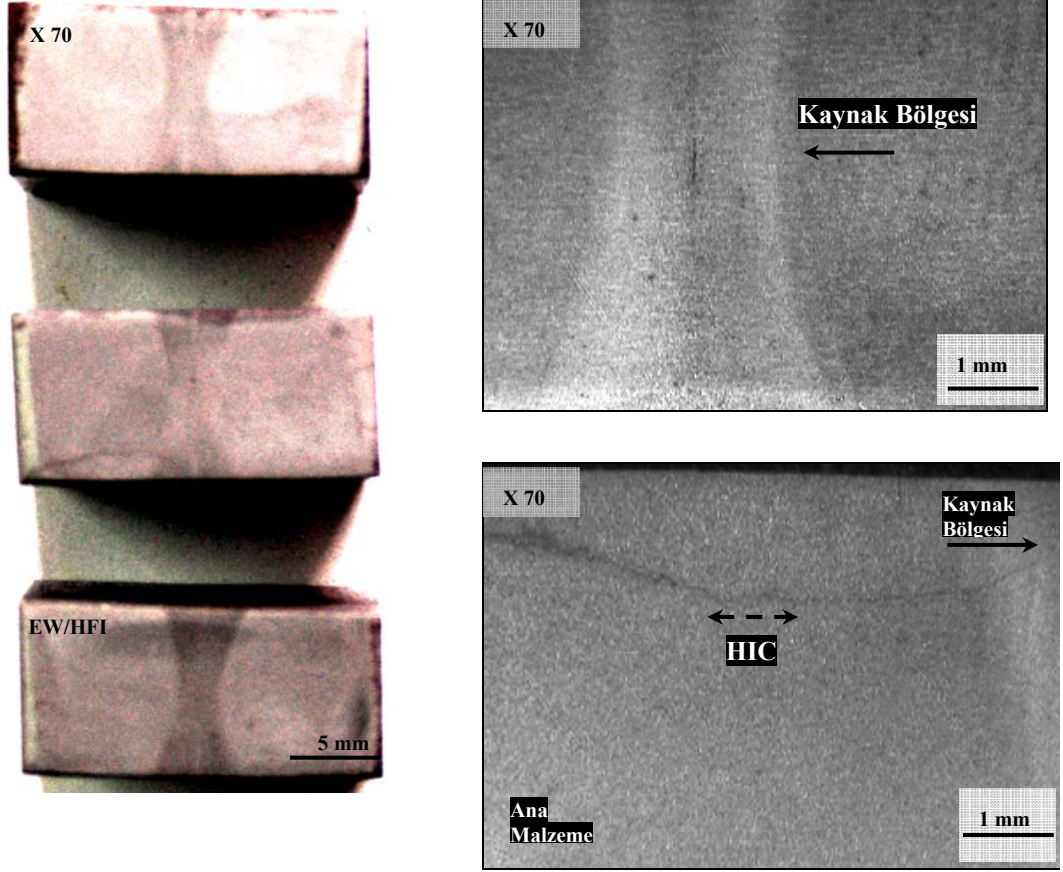
Buna karşın X65 kalite çeliklerle yapılan SAW kaynaklarında ise gerek kaynak bölgesinde gerekse ana malzemede HIC’ye rastlanmadığından çatlak boyu oranı $CLR < 20\%$ sınıfında ve HIC direnci “iyi” olarak değerlendirilmiştir.

HIC görülen SAW kaynaklı X60 ve X70 çelikler ile HIC’ye karşı direnci “iyi” olarak değerlendirilen X65 kalite çeliklerin inceleme yüzeylerinden elde edilen görüntüler Şekil 5.15’de verilmektedir.



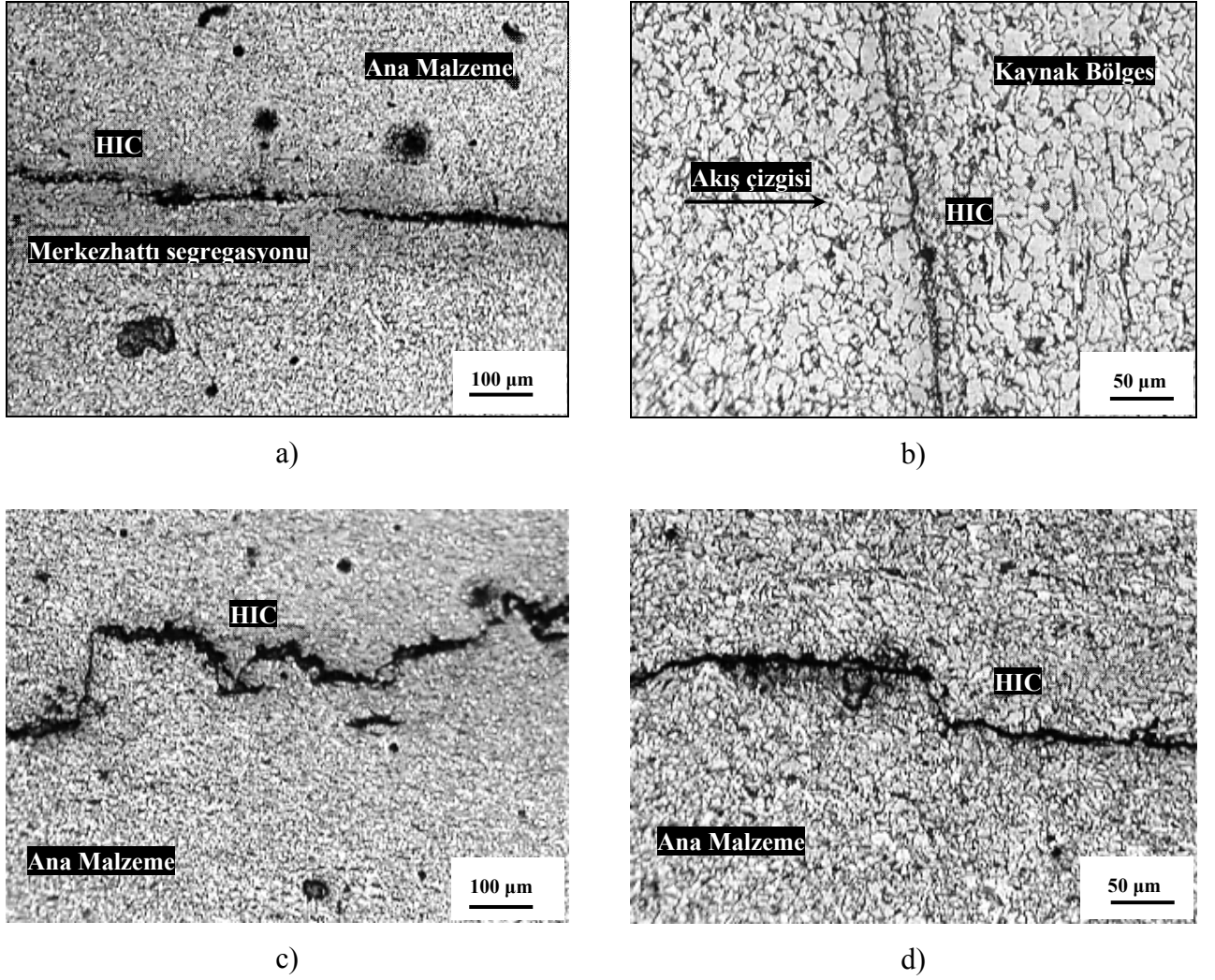
Şekil 5.15 SAW numune mikroyapıları a-b) X60 kalite c-d) X70 kalite e-f) X65 kalite

HIC deneylerine tabi tutulan EW kaynaklı çeliklerden X60 ve X70 çeliklerin deney sonucunda HIC'ye karşı "zayıf" dirençli oldukları tespit edilmiştir. Şekil 5.16'da X70 kalite EW kaynaklı numunelere ait kaynak makroyapıları verilmiştir.



Şekil 5.16 EW kaynaklı X70 kalite numunelere ait makro kesitler

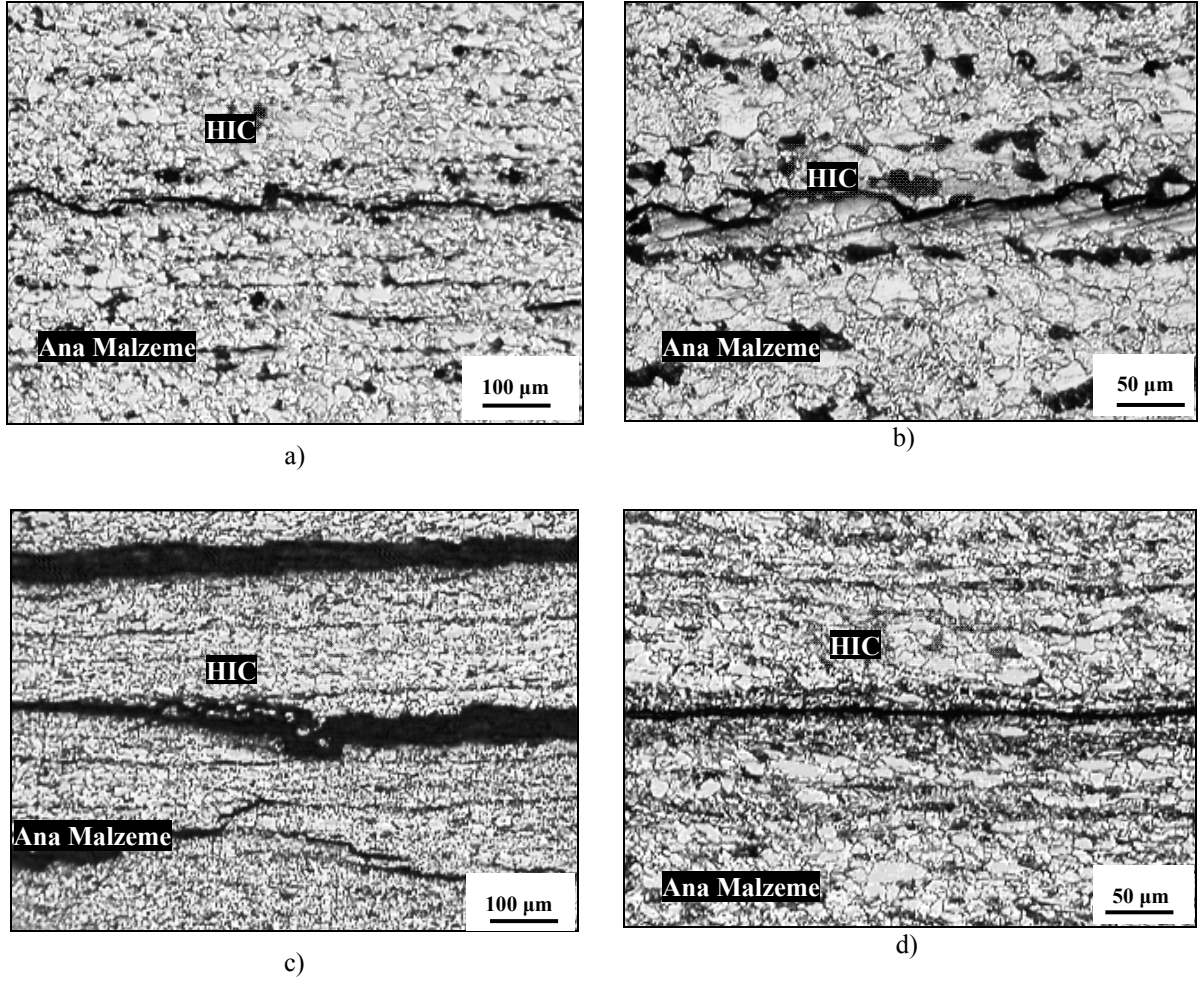
Şekil 5.16'daki çatlakların ana malzemedeki önceden varolan merkezi segregasyon hatlarında ortaya çıktığı görülmektedir. HIC'nin ana malzemenin merkezinde yer alan segregasyon bölgesinden başlayarak kaynak bölgesi akış çizgisi yönünde kıvrılarak dışarı çıkma yönünde ilerlediği görülmektedir. EW kaynaklı numunelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 5.17'de verilmektedir.



Şekil 5.17 EW kaynaklı boru çeliklerinde HIC görünümü a-b) X60 kalite c-d) X70 kalite

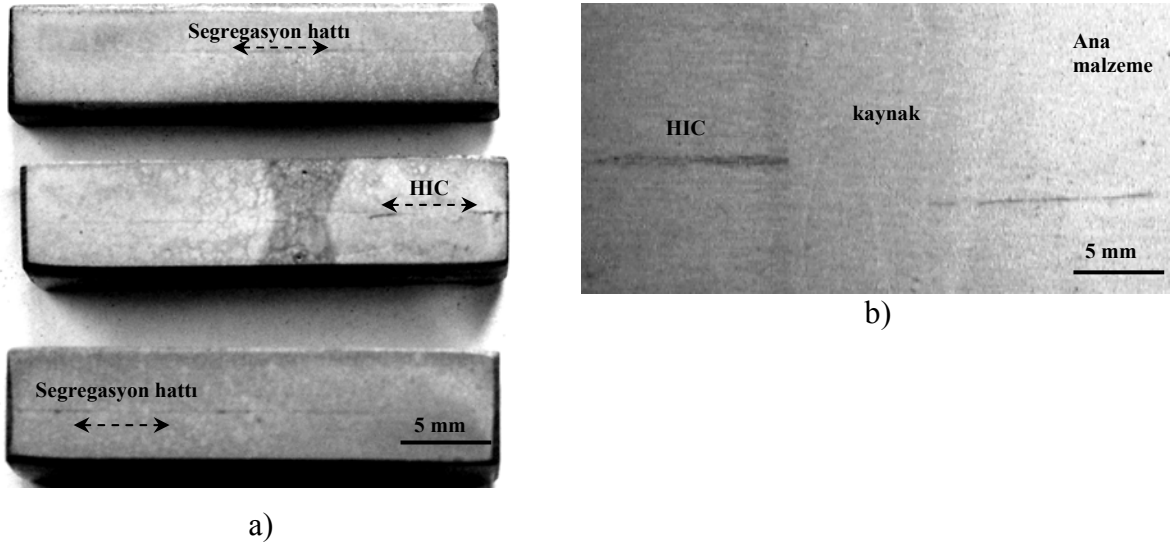
SMAW kaynağı ile kaynaklanan çeliklerde kaynak bölgelerinde HIC'ye rastlanmazken kaynağın her iki yanındaki merkez hattı segregasyon bölgesinde HIC tespit edilmiştir. X 60 ve X 70 kalite çelikler, çatlak boylarının $CLR \geq 50\%$ olmasından dolayı HIC'ye karşı dirençleri bakımından “zayıf” kalite çelikler olarak değerlendirilmiştir.

Benzer olarak, SMAW kaynaklı numunelerde HIC deneyi sonrası tespit edilen hidrojen nedenli çatlakların da boru ebatı, çelik kalitesi ve kaynak parametrelerinden etkilenmeksizin ana malzemedeki meydana geldiği görülmüştür. Ana malzemedeki tespit edilen çatlakları da içeren SMAW kaynaklı numunelere ait mikroyapılar Şekil 5.18'de gösterilmektedir.



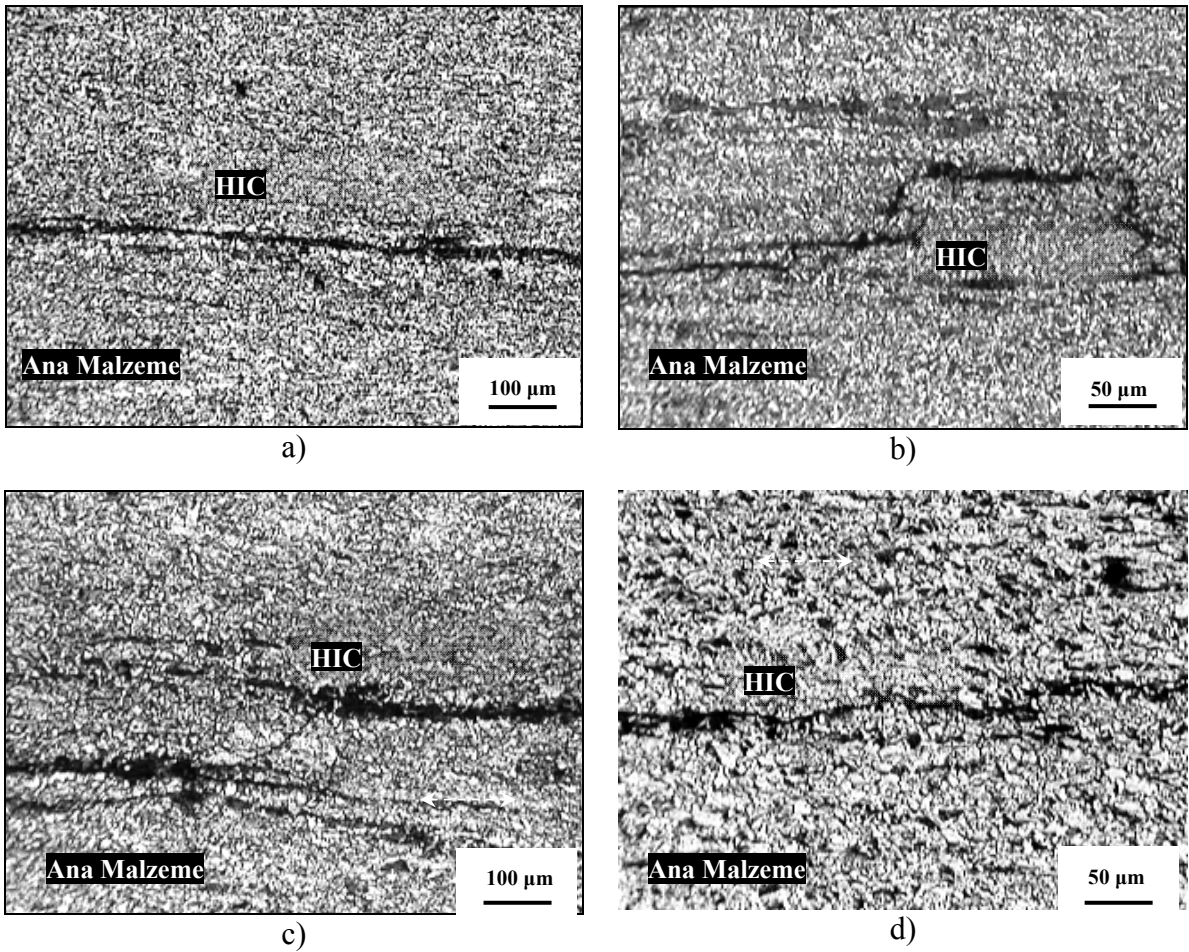
Şekil 5.18 SMAW kaynaklı numunelerde HIC görünümü a-b) X60 c-d) X70

Hat borusu çeliklerinin Lazer kaynak (LW) yöntemi ile kaynaklı numunelerden X60 ve X70 kalite çeliklerde, kaynağın her iki yanında numuneyi baştan başa kateden ve malzemede önceden var olan segregasyon bölgelerinden başlayan çatlaklar tespit edilmiştir. Ölçülen çatlak boyları (CLR) $\geq 50\%$ olduğundan bu çelikler HIC direnci bakımından “zayıf” kalite olarak nitelendirilmiştir. Buna karşın X65 çeliklerinde elde edilen lazer kaynaklı numunelerde ise herhangi bir çatlama rastlanmamıştır. Şekil 5.19’da LW kaynaklı numunelerin makroyapı görüntüleri verilmiştir.



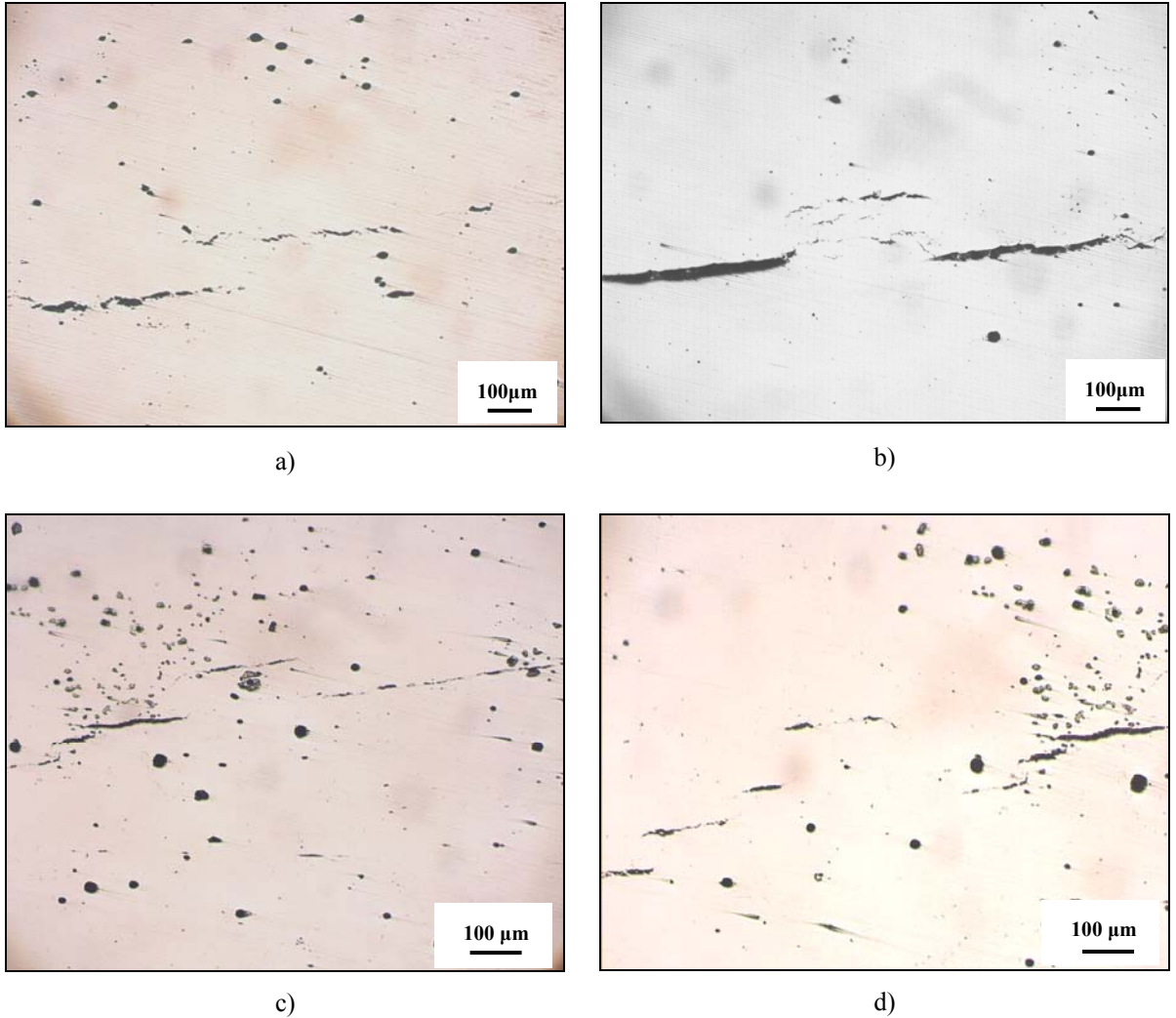
Şekil 5.19 LW kaynaklı numunelere ait inceleme yüzeyi örnekleri a) X60 kalite b) X 70 kalite

Lazer kaynak yöntemi ile kaynak edilen boru hattı çeliklerine ait hidrojen nedenli çatlaklarının mikroyapı görüntüleri Şekil 5.20’de gösterilmektedir.



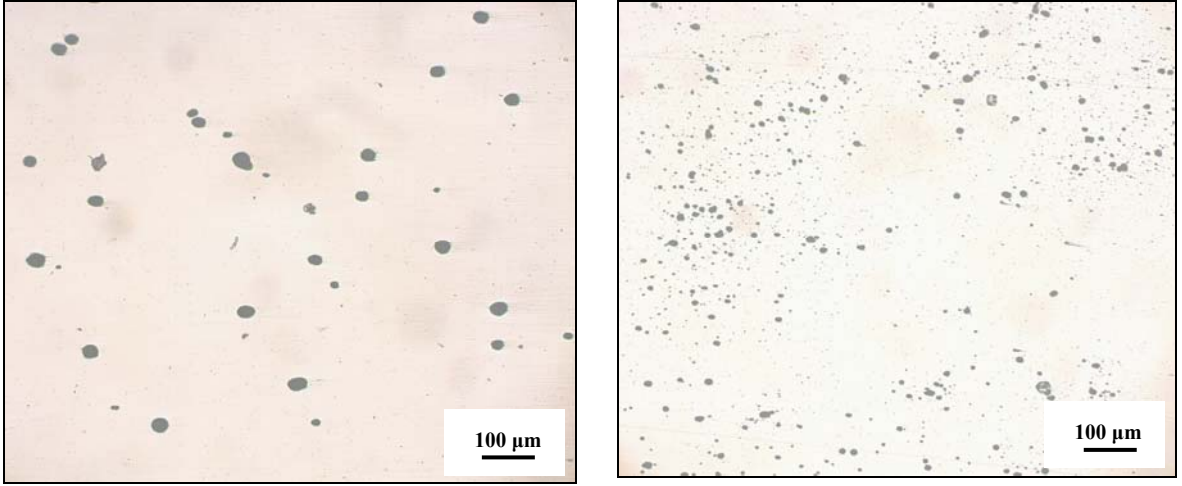
Şekil 5.20 Lazer kaynaklı (LW) numunelerde HIC görünümü a-b) X60 kalite c-d) X70 kalite

Gerek ana malzeme gerekse kaynaklı numunelerde görülen çatlakların benzer bir biçimde ana malzemede ortaya çıkması, malzeme içerisine absorbe olan atomik H'nin tercihli olarak tuzaklandığı yerlerle ilgili malzeme yapısının incelenmesi gereksinimini doğurmuştur. Deneysel çalışmalarımızda görülen HIC'nin yaygın olarak numunelerin merkezinde görülen segregasyon bantlarında dallanmamış şekilde tane içi formda meydana geldiği görülmektedir. Meydana gelen çatlakların tercihen yapıda bulunan kalıntı inklüzyonlarda tuzaklanacağı yaklaşımından yola çıkılarak malzemelerde kalıntı inklüzyon kontrolü ve bu kalıntıları karakterize etmek amacıyla kalıntı analizi yapılmıştır. Numuneler 1200 no'lu SiC ile zımparalanarak önce alümina ile ön parlatma daha sonra 3 µm tane boyutuna sahip elmas pasta ile son parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Optik mikroskop altında 100 büyütmede yapılan incelemeler ASTM E 45 standartına göre değerlendirildiğinde, çatlaklar etrafında yaygın olarak A tipi kükürt kalıntılarının yer aldığı ancak dağınık veya kümeler halinde D tipi küresel oksit tipi kalıntıların da olduğu tespit edilmiştir. HIC direnci "zayıf" olarak nitelendirilen çelik kalitelerine ait kalıntı görüntüleri Şekil 5.21'de gösterilmektedir.



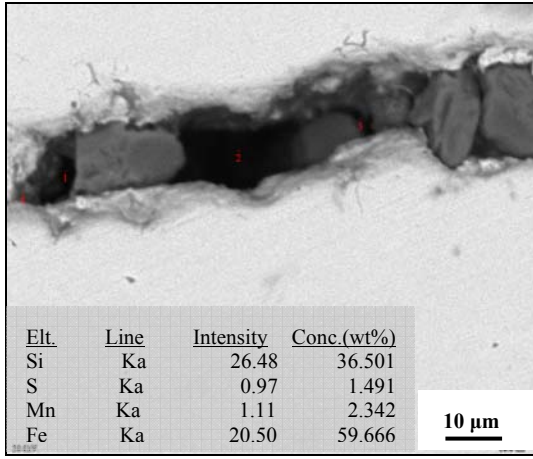
Şekil 5.21 HIC direnci zayıf çeliklere ait kalıntılar a-b) X60 kalite c-d) X70 kalite

HIC direnci bakımından “iyi” kalite olarak nitelendirilen X65 çeliğine ait mikroyapı kalıntı analizine ait görüntüler Şekil 5.22’de gösterilmektedir. Bu tür çeliklerde, atomik hidrojenin tercihli olarak tuzaklandığı MnS inklüzyonlarının bulunmaması HIC’ye karşı dirençli olmalarının başlıca nedenlerinden biri olarak gösterilmektedir. Şekil 5.22’de görüldüğü üzere yapıda A tipi kükürt inklüzyonları görülmezken yaygın olarak D tipi küresel oksit kalıntılarının bulunduğu görülmektedir.

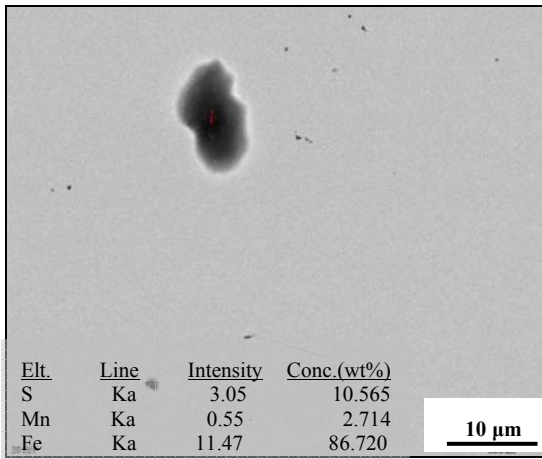
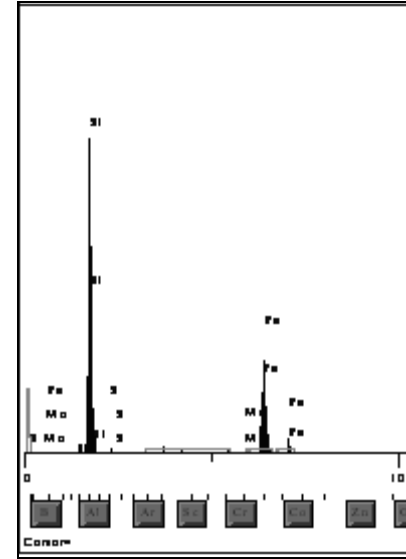


Şekil 5.22 HIC direnci “iyi” olan X65 çelik kalitesine ait kalıntı görüntüleri

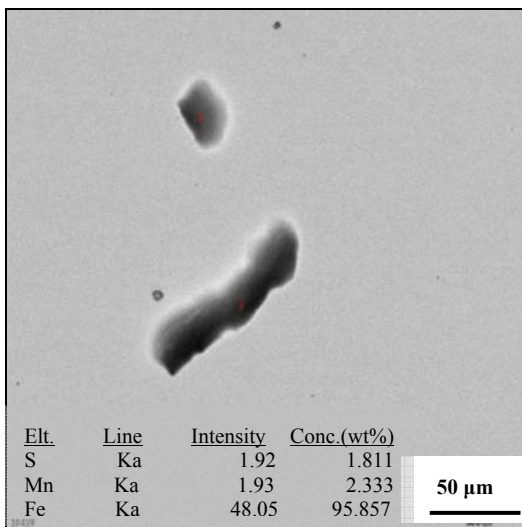
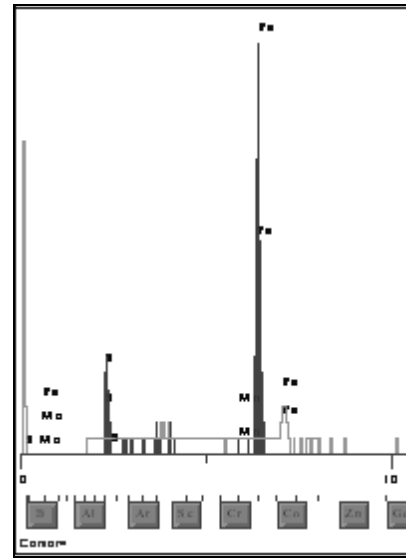
Şekil 5.21’de görülmekte olan HIC’ler arasındaki kalıntıları karakterize etmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında (JEOL JSM-5410LV) EDS kalıntı analizi yapılmıştır. Yapılan kalıntı analizlerinde daha önce kükürt tipi olduğu belirlenen kalıntılarda büyük oranda Fe, Mn ve S elementleri ortaya çıkmıştır. EDS kalıntı analizleri, HIC deneyleri esnasında malzeme içerisine absorbe olan hidrojen atomlarının tercihli olarak tuzaklandıkları yerlerden birisi olan MnS kalıntı inklüzyonlarının yapıdaki varlığını ortaya koymaktadır. HIC civarındaki bölgelerden alınan SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 5.23’de gösterilmektedir.



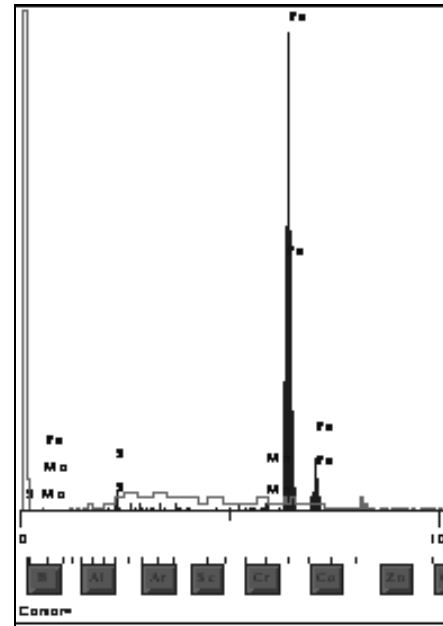
a)



b)



c)



Şekil 5.23 Kalıntıların SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları
a) X60 kalite b) X65 kalite c) X70 kalite

5.4.3 Boru Hattı Çeliklerinin HIC Deneyi Sonrası Mekanik Özellikleri

Deneysel çalışmamızın bu bölümünde, HIC deneylerinde kullanılan X60, X65 ve X70 kalite çeliklerin ana malzemeleri ile SAW ve SMAW yöntemiyle kaynaklanan kaynaklı numuneleri H₂S'ce doyurulmuş asidik deney çözeltisine maruz bırakılarak çekme, eğme ve sertlik testi gibi mekanik testlere tabi tutulmuştur. Bu çalışmada nispeten pratik uygulama alanı diğer yöntemlere nazaran daha fazla olan SAW ve SMAW kaynak yöntemleri seçilmiştir. Böylece asidik servis şartlarında çalışan boru hattı çeliklerinin mekanik özelliklerindeki değişimler gözlemlenerek hidrojen nedenli çatlamanın malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

API 5L standartına göre hazırlanmış SAW ve SMAW kaynaklı test numuneleri, kaynak esnasında veya atmosferden absorbe etmiş olabileceği hidrojeni uzaklaştırmak amacı ile ilk olarak 250°C etüvde 1 saat bekletilmiştir. Aynı ebattaki borulardan hazırlanmış olan numunelerin bir kısmı oda sıcaklığında test edilirken aynı ölçülerdeki diğer numuneler ise 96 saat süreyle HIC deney çözeltisine maruz bırakılmıştır. HIC deney süresi sonunda çıkarılan numuneler oda sıcaklığında aynı mekanik testlere tabi tutulmuştur. Gerek HIC deney çözeltisine maruz bırakılan gerekse 250°C etüvde bekletilen SAW kaynaklı malzemelerin çekme ve eğme testleri, oda sıcaklığında yapılan deney sonuçları ile birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 SAW kaynaklı numunelerin mekanik test sonuçları

Çelik Kalitesi	Test Koşulu	Numune Yeri	Akma Muk. (MPa)	Çekme Muk. (MPa)	% Uzama	Kopma Bölgesi	Eğme Testi Sonucu	Sertlik Testi (HV10)		
								Malz.	Kay.	ITAB
X 60	Oda Sıc.	Malzeme	510	630	37	Malzeme	Çatlamadı.	204	230	201
		Kaynak		659						
	250°C Etüv	Malzeme	536	619	42	Malzeme	Çatlamadı.	203	234	204
		Kaynak		634						
	Deney Çöz.	Malzeme	543	625	31	Malzeme	Çatlama	225	244	204
		Kaynak		637						
X 65	Oda Sıc.	Malzeme	531	600	44	Malzeme	Çatlamadı.	208	285	213
		Kaynak		610						
	250°C Etüv	Malzeme	545	611	44	Malzeme	Çatlamadı.	203	240	207
		Kaynak		601						
	Deney Çöz.	Malzeme	530	597	44	Malzeme	Çatlamadı.	201	254	227
		Kaynak		594						
X70	Oda Sıc.	Malzeme	513	642	43	Malzeme	Çatlamadı.	227	258	237
		Kaynak		722						
	250°C Etüv	Malzeme	540	627	37	Malzeme	Çatlamadı.	211	252	214
		Kaynak		685						
	Deney Çöz.	Malzeme	537	612	33	Malzeme	Çatlama	230	287	249
		Kaynak		667						

Çizelge 5.9'daki değerlere göre HIC deney çözeltisinde 96 saat bekletildikten sonra test edilen numuneler 250°C etüvde 1 saat bekletilen numunelerle ve oda sıcaklığında test edilen numunelerle kıyaslandığında, X60 ve X70 malzemelerin akma mukavemetlerinde belirgin bir artış (~ 30 MPa) görülmekte iken en yüksek mukavemete sahip X70 kalite çeliklerin, oda sıcaklığı ortamından HIC çözeltisine doğru artan korozif şiddet ortamında çekme mukavemetlerinde (~ 40 MPa) bir azalma dikkati çekmektedir. Benzer olarak X60 ve X70 kalite çeliklerin % uzama değerlerinde azalma olduğu (sırasıyla %6 ve %10) gözlenmiştir. Elde edilen bu değerlere karşılık X65 kalite çeliklerin mekanik özelliklerinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir.

Benzer şekilde farklı ortamlara maruz bırakılan SAW kaynaklı numuneler üzerinde yapılan kaynak çekme testlerinin sonuçları incelendiğinde ise her üç kalitedeki boru çeliklerinin kaynak çekme mukavemetlerinde gözle görülür bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bunlardan X60 kalite için azalma (~ 25 MPa) dolayında iken, nispeten daha yüksek mukavemete sahip X70 kalite çeliklerde bu değer (~ 55 MPa) civarındadır. Kaynaklı çekme mukavemetindeki en sınırlı azalma ise X65 kalite çeliklerde (~ 16 MPa) gözlenmiştir.

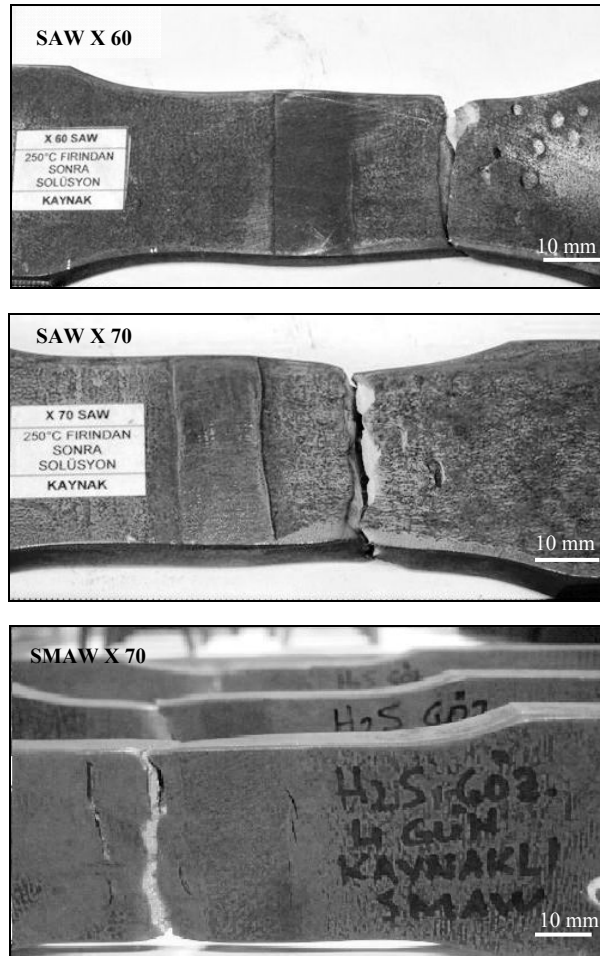
SAW kaynaklı numunelerle aynı ortamlara maruz bırakılan SMAW kaynaklı numuneler üzerinde gerçekleştirilen çekme ve eğme testlerinin sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 SMAW kaynaklı numunelerin çekme ve eğme testleri

Çelik Kalitesi	Test Koşulu	Kaynak Çekme Muk., Rm	Kopma Bölgesi	Eğme Testi
X 60	250°C 1s	607	Malzeme	Çatlamadı
	Deney Çöz.	604	ITAB	Çatlama
X65	250°C 1s	597	Malzeme	Çatlamadı
	Deney Çöz.	602	ITAB	Çatlamadı
X70	250°C 1s	709	Malzeme	Çatlamadı
	Deney Çöz.	662	ITAB	Çatlama

SMAW kaynaklı numunelerin kaynaklı çekme mukavemeti değerlerine bakıldığında X70 kalite çeliklerde (~ 50 MPa) bir azalma olduğu göze çarpmakta iken X60 ve X65 kalite çeliklerde bariz bir değişim görülmemiştir.

HIC deney çözeltilisine maruz bırakılan kaynaklı numunelerin çekme deneylerinde kopma bölgelerinde önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Oda sıcaklığında ve 250°C’de 1 saat etüvde bekletilen numunelerin çekme testi sonunda ana malzemeden koptukları görülürken, doğrudan HIC deney çözeltilisinde 96 saat bekletilen SMAW kaynaklı numunelerin kaynak bölgesinden veya ITAB bölgesinden koptukları tespit edilmiştir. 250°C’de 1 saat süreyle etüvde bekletildikten sonra HIC deney çözeltilisine maruz bırakılan SAW kaynaklı numunelerin ise ana malzemeden kopmakla birlikte ana malzeme üzerinde HIC’ler görülmüştür. Kaynaklı numunelerin kopma bölgelerine ait resimler Şekil 5.24’de verilmiştir.



Şekil 5.24 HIC deneyine tabi tutulan SAW ve SMAW kaynaklı çekme testi numuneleri

Çekme testi sonucunda kopma bölgesindeki kırık yüzeylerden elde edilen makro kırık yüzey görüntüleri Şekil 5.25’de gösterilmektedir. Makro resimlerden de görüleceği üzere etüvde bekletilen numunelerin (b-d-f) kopma bölgesinde sünek kırılma yüzeyi görülmekte iken HIC deney çözeltilisine maruz kalan numunelerde (a-c-e) klivaj tipi gevrek kırılma karakteristikleri belirlenmiştir.

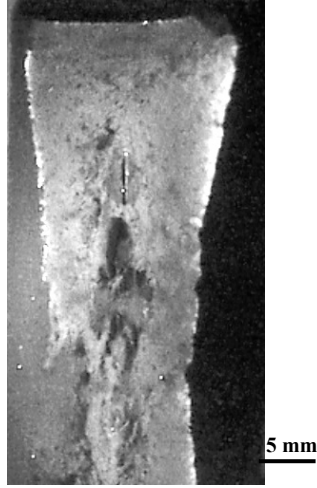
Deney Çözeltisinde
96saat

250°C etüvde
1 saat



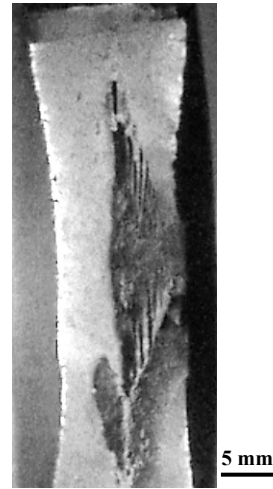
a)

b)



c)

d)

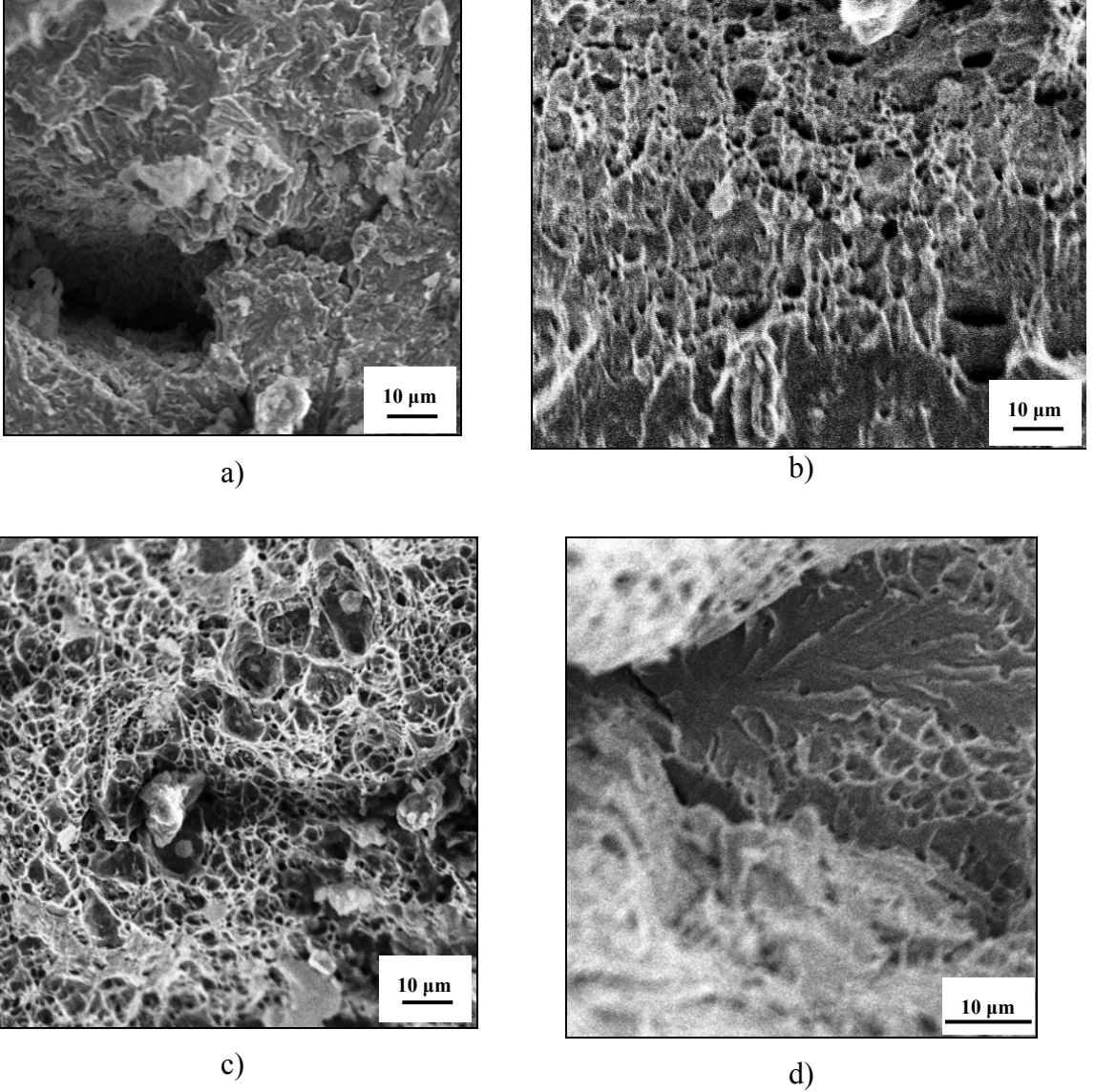


e)

f)

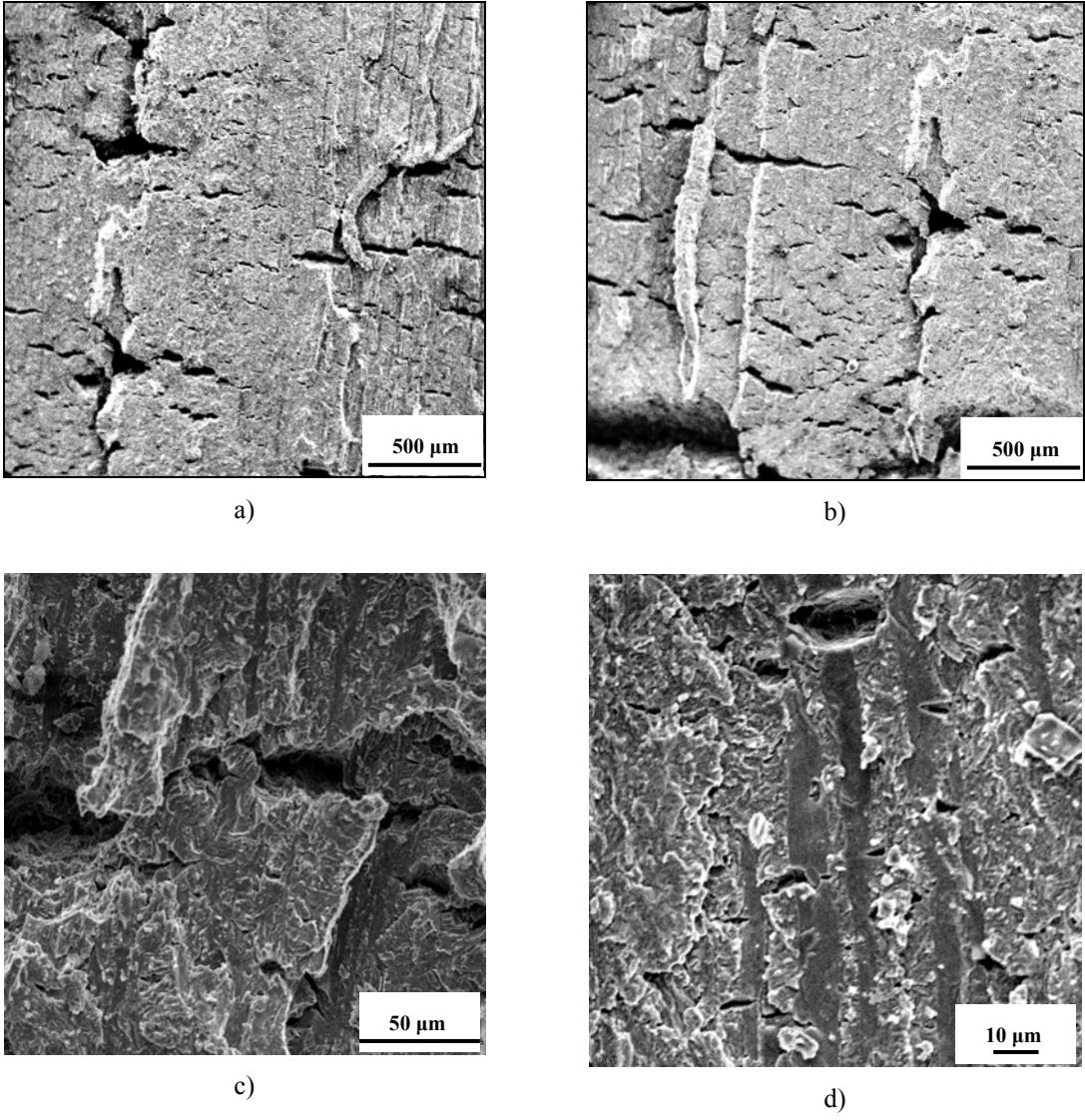
Şekil 5.25 Çekme testine tabi tutulan numunelerin kopma yüzeylerinin makro görünümü
a-b) X60 kalite c-d) X65 kalite e-f) X70 kalite

250°C etüvden sonra çekme ve eğme testine tabi tutulan numunelere ait kırık yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekil 5.26 (b-c)'de görülen kırık yüzeylerde sünek kırılmanın karakteristik özelliği olan mikroboşluklar (microdimples) görülmektedir. X60 ve X70 kalite çeliklerin kırık yüzeylerinde tane içi çatlama bölgeleri göze çarpmaktadır (a-d).

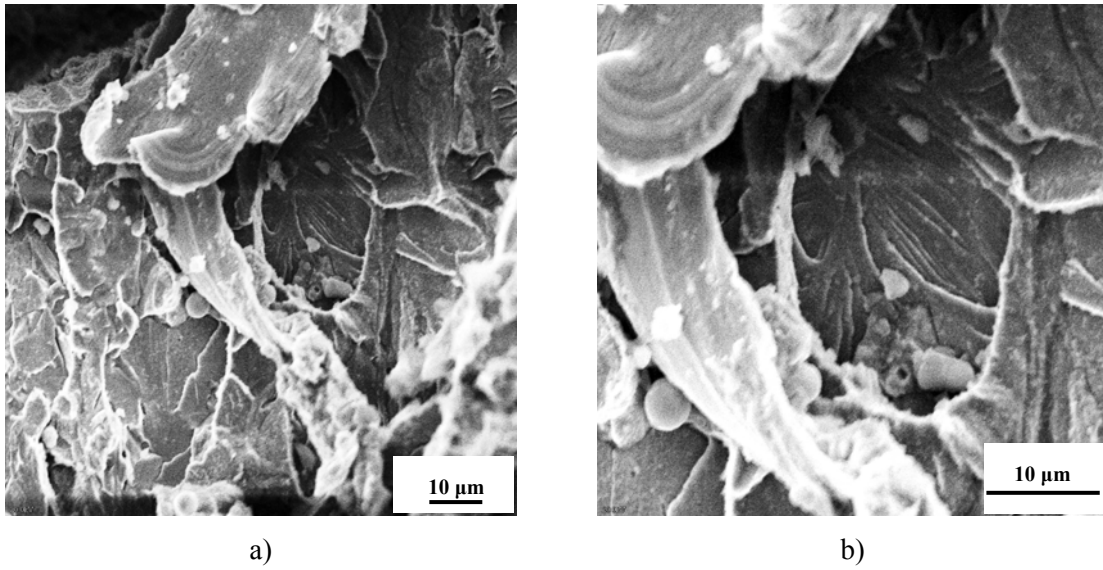


Şekil 5.26 Kırık yüzey SEM görüntüleri a) X60 kalite b-c) X65 kalite d) X70 kalite

Diğer yandan deney çözeltisinde bekletildikten sonra test edilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Deney çözeltisine tabi tutulan numunelerin kırık yüzeylerinde mikroboşlukların yerini gevrek kırılma karakteristiğinde hidrojen nedenli gerilme çatlakların aldığı görülmektedir. Bununla birlikte kırık yüzeylerde uygulanan gerilme yönüne dik yönde çok sayıda ikincil çatlaklar da tespit edilmiştir. Şekil 5.28'de verilen SEM incelemeleri çatlakların tane içi karakteristiğinde ilerlediğini göstermektedir.

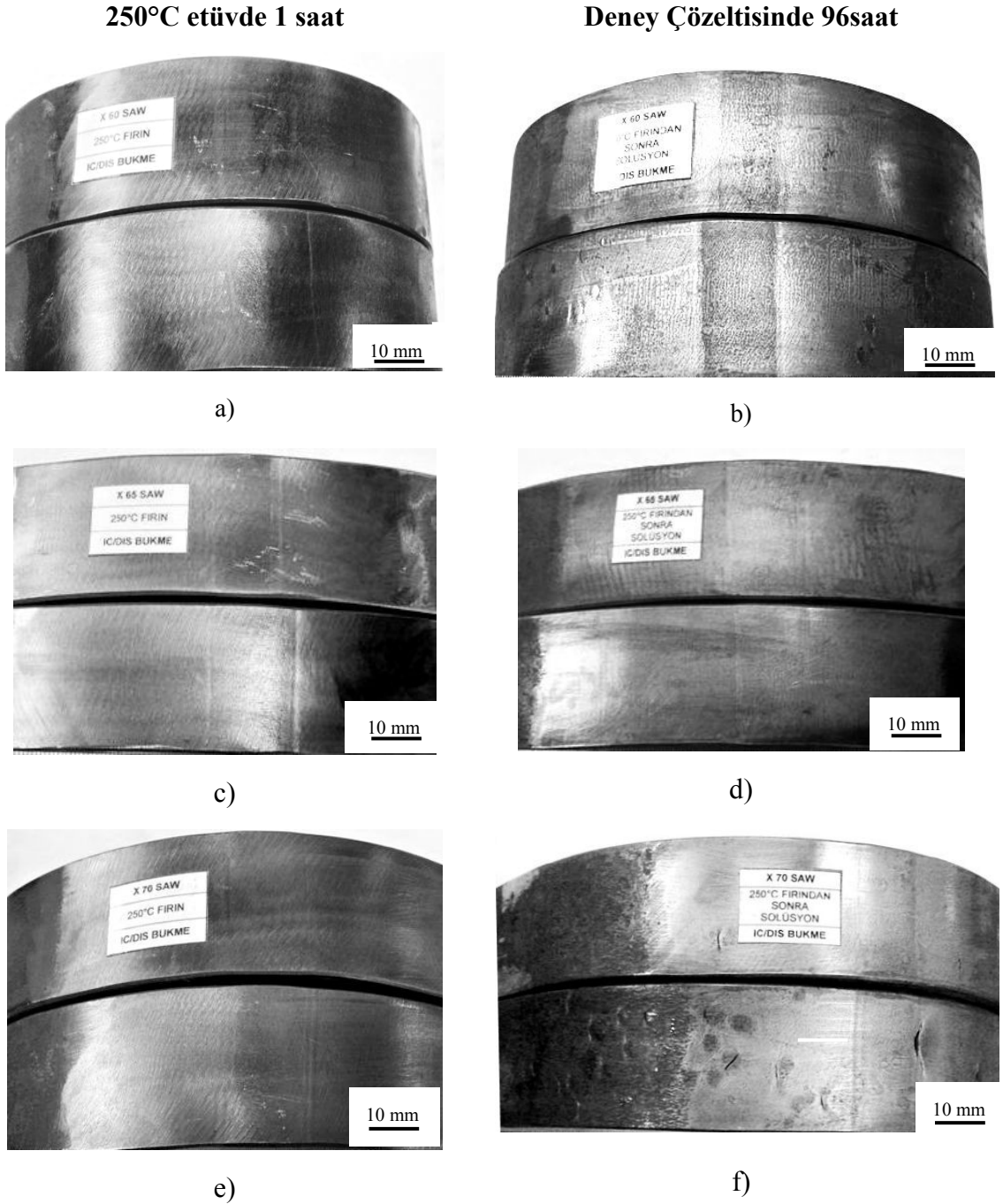


Şekil 5.27 Deney çözeltisinden sonra kırık yüzeylerin SEM görüntüleri a-b) X60 c-d) X70



Şekil 5.28 X70 kalite çelikte hidrojen nedenli gerilme çatlakların karakteristik görünümü

HIC deney çözeltisine maruz bırakılan SAW kaynaklı çeliklere uygulanan eğme testleri sonucunda farklı çelik kalitelerinin eğme davranışlarında da belirgin farklılıklar ortaya çıkmıştır. Oda sıcaklığında ve 250°C etüvde 1 saat bekletilen numunelerde eğme testi sonucunda herhangi bir çatlama veya kopma görülmezken deney çözeltisinde 96 saat bekletilen X60 ve X70 kalite numunelerin kaynak veya ITAB bölgesinden çatlamaya uğradıkları görülmektedir. Eğme testleri sonucunda elde edilen makro görüntüler Şekil 5.29'da verilmiştir. X65 kalite çelik ise her iki ortamda da başarılı bir performans göstererek eğme testlerini geçmiştir.



Şekil 5.29 Eğme test numuneleri a-b) X60 kalite c-d) X65 kalite e-f) X70 kalite

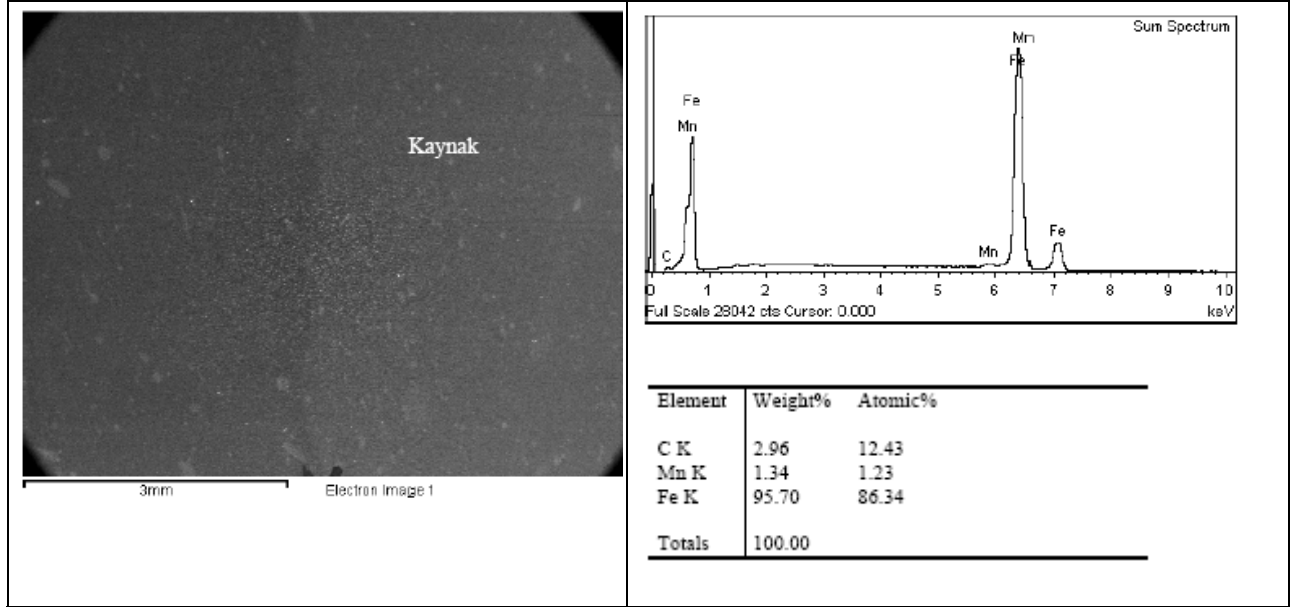
Kaynaklı numunelerin oda sıcaklığında ve 250°C etüvde bekletildikten sonra yapılan mekanik test sonuçlarında numunelerin ana malzeme bölgesinden sünek bir şekilde koparken, deney çözültisinde bekletildikten sonra yapılan testlerde ITAB veya kaynak bölgesinden gevrek bir biçimde kopmasının nedenlerini araştırmak üzere, kaynaklı numunelerin ana malzeme ve kaynak bölgelerinde, optik emisyon spektrometresi (OBLF 2000) ile kimyasal bileşim farklılığının ve EDS analizi ile karbon haritasının çıkarılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla kaynaklı numuneler üzerinde OES ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.11’de belirtilmektedir. Aynı zamanda, farklı ortamlara maruz bırakılan boru hattı çeliklerinin kaynak bölgelerinden alınan kimyasal bileşimleri ile malzeme karakterizasyonu esnasında ana malzemedan alınan kimyasal analiz değerleri de Çizelge 5.11’de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.11 SAW kaynaklı numunelerin kimyasal bileşimleri

Çelik Kalitesi	Analiz Yeri	Test Ortamı	Kimyasal Analiz Ağırlıkça % max.					
			C	Si	Mn	P	S	CEpcm
X 60	Malzeme	Oda Sıc.	0,08	0,21	1,48	0,009	0,006	0,18
	Kaynak	250°C Etüv	0.08	0.33	1.32	0.014	0.005	0.17
	Kaynak	HIC Çöz.	0.08	0.32	1.30	0.014	0.005	0.17
X65	Malzeme	Oda Sıc.	0,04	0,20	1,04	0,012	0,002	0,12
	Kaynak	250°C Etüv	0.05	0.23	1.14	0.013	0.004	0.14
	Kaynak	HIC Çöz.	0.05	0.23	1.15	0.013	0.004	0.13
X 70	Malzeme	Oda Sıc.	0,08	0,26	1,88	0,016	0,005	0,21
	Kaynak	250°C Etüv	0.07	0.26	1.49	0.013	0.006	0.19
	Kaynak	HIC Çöz.	0.07	0.26	1.50	0.014	0.006	0.19

Çizelge 5.11’e göre OES ile yapılan kimyasal analiz işlemleri sonucunda farklı kalitedeki çeliklerin ana malzeme ve kaynak bölgelerinden alınan analiz sonuçlarına bakıldığında çeliklerin kaynak ve malzeme bölgelerinde özellikle karbon değerlerinde kaydadeğer bir kimyasal bileşim farklılığı olmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanısıra X60 ve X70 çeliklerin ana malzemesindeki %Mn değerlerinin kaynak bölgesinde sırasıyla ağırlıkça % 0.17 ve % 0.38 değerlerinde azaldığı dikkati çekmektedir.

Bu çalışmaya alternatif olarak kaynaklı numunelerde kaynak ve ana malzeme bileşimleri içerisinde karbon haritasının çıkarılması amacı ile örnek olarak seçilen X70 kalite kaynaklı çelik numune üzerinde EDS (JEOL/JSM-6335F-INCA) cihazı ile yapılan kimyasal analiz taraması Şekil 5.30'da verilmiştir. EDS analizi sonucunda da kaynak ve malzeme bölgeleri arasında bir kimyasal bileşim değişimi tespit edilememiştir.



Şekil 5.30 EDS analizi ile karbon haritasının çıkarılması

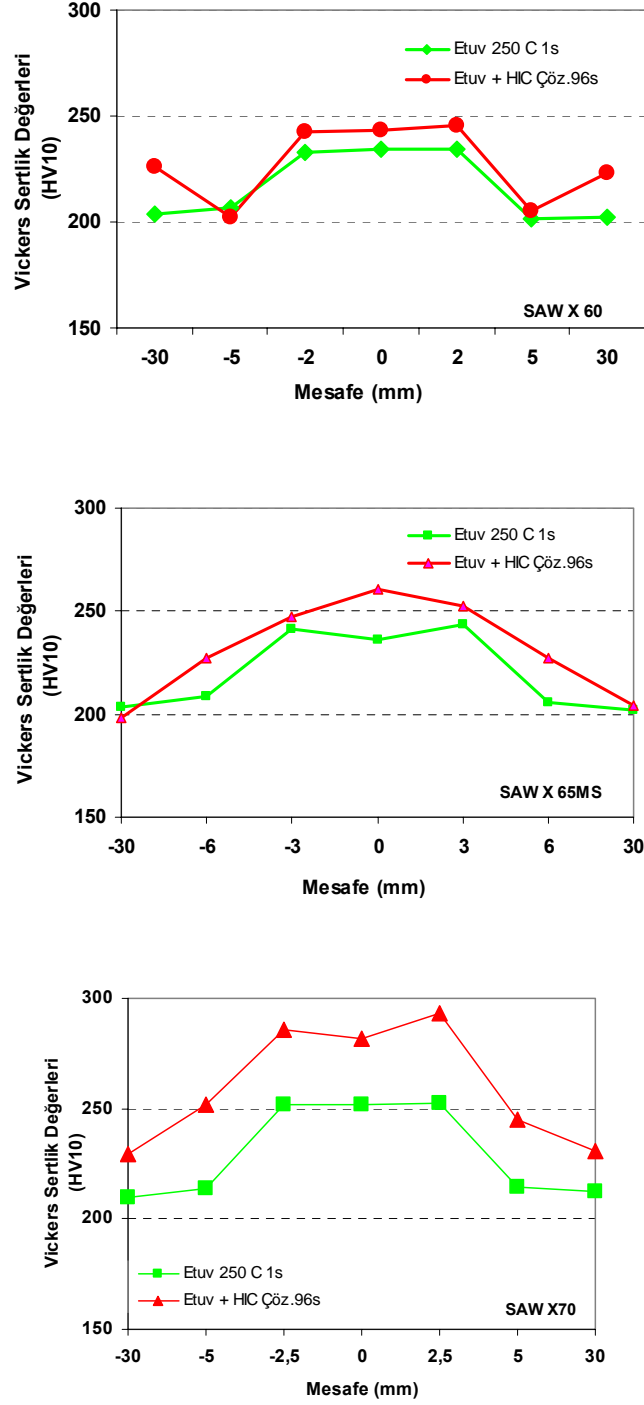
Bununla birlikte, HIC deneyine tabi tutulan SAW kaynaklı numunelerin malzeme, ITAB ve kaynak bölgeleri üzerinde sertlik değişimlerini ölçmek amacıyla sertlik ölçümleri yapılmıştır. Her bir bölge için içten ve dıştan elde edilen Vickers sertlik değerlerinin ortalama değerleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Sertlik değerleri incelendiğinde, etüv ortamından HIC deney çözeltisine artan korozif şiddete 96 saat maruz bırakılan numunelerin malzeme, ITAB ve kaynak bölgelerinde sertlikte önemli artışlar olduğu dikkati çekmektedir. Örneğin X60 çelikte bu artış malzeme ve kaynakta 20HV dolayında iken X65 çelikte ITAB ve kaynakta sırasıyla 19 ile 25 HV olduğu görülmektedir. En belirgin artışın ise en yüksek mukavemetli X70 çelikte (malzemede 17 HV, ITAB'da 35 HV ve kaynakta 41 HV) meydana geldiği saptanmıştır.

Çizelge 5.12 SAW kaynaklı numunelerin Vickers sertlik testleri

Numune Bilgileri			Vickers (HV ₁₀) Sertlik Değerleri						
Çelik Kalitesi	Test Koşulu	Numune Yeri	Malzeme	ITAB	KAYNAK			ITAB	Malzeme
			M1	H1	K2	K1	K3	H2	M2
X 60	250°C Etüvde 1s	Dış	206	206	236	235	236	202	202
		İç	201	207	230	233	232	201	203
		Ortalama	203,5	206,5	233	234	234	201,5	202,5
	HIC Deney Çözeltisi	Dış	225	189	236	236	235	193	222
		İç	227	216	249	251	256	218	225
		Ortalama	226	202,5	242,5	243,5	245,5	205,5	223,5
X 65	250°C Etüvde 1s	Dış	205	210	240	236	242	206	201
		İç	202	207	243	236	245	205	203
		Ortalama	203,5	208,5	241,5	236,0	243,5	205,5	202,0
	HIC Deney Çözeltisi	Dış	194	227	249	266	256	230	203
		İç	202	228	245	256	249	224	206
		Ortalama	198	227,5	247	261	252,5	227	204,5
X 70	250°C Etüvde 1s	Dış	209	213	254	253	254	216	212
		İç	210	215	249	251	251	213	213
		Ortalama	209,5	214,0	251,5	252,0	252,5	214,5	212,5
	HIC Deney Çözeltisi	Dış	235	251	289	287	294	247	233
		İç	224	253	283	276	292	243	228
		Ortalama	229,5	252	286	281,5	293	245	230,5

Her bir çelik kalitesi için elde edilen sertlik değerlerinin dağılımı Şekil 5.31'de gösterilmektedir.



Şekil 5.31 SAW numunelerin farklı ortamlardaki HV sertlik dağılımları

Sonuç olarak HIC deneyine maruz kalan yüksek mukavemetli düşük alaşımlı hat borusu çeliklerinde, yapı içerisine giren hidrojenin yarattığı gevrekleşmenin etkisiyle malzemenin akma mukavemeti ve sertliğinde kısmi artışlara, buna karşın çekme mukavemeti ve süneklik değerlerinde ise düşümlere neden olduğu tespit edilmiştir. Hidrojenin neden olduğu bu etkilere yol açan mekanizmalar Bölüm 6’da detaylı olarak ele alınarak tartışılmaktadır.

6. TARTIŞMALAR

Bu bölümde, boru hatlarında kullanılan yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (HSLA) çelikler (X60, X65 ve X70) ile onların fabrikasyon (SAW, ERW) ve saha kaynaklarının (SMAW, LW) hidrojen nedenli çatlama davranışlarını incelemek amacıyla NACE TM0284 standardı esas alınarak A tipi çözeltilerle gerçekleştirildiğimiz HIC deneylerinde elde edilen sonuçlar değerlendirilmekte ve literatürde yer alan bilgiler ışığında tartışılmaktadır.

Boru hattı çeliklerinin ana malzeme ve kaynaklı numuneleri üzerinde gerilmesiz ortamda yapılan deney sonuçları ile HIC deney çözeltilerine maruz bırakılan boru hattı çeliklerinin çekme, eğme ve sertlik test sonuçları sonrasında mekanik özellikleri iki alt başlık halinde ele alınmıştır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında, gerilmesiz ve gerilmeli ortamlarda ortaya çıkan hidrojen nedenli hasar türleri ve bu hasarların oluşum mekanizmaları ayrı ayrı değerlendirilmektedir.

6.1 HIC Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

6.1.1 Ana Malzemeler

Herhangi bir dış gerilme uygulanmaksızın yapılan HIC deneyleri sonucunda, deneylerde kullanılan boru hattı çelik malzemelerinde hidrojen kabarması (blistering) görülmemiştir.

Farklı boru çapı ve et kalınlığına sahip X60 ve X70 kalite çeliklerin ana malzemelerinden alınan numune kesitlerinde yapılan incelemelerde yoğun şekilde hidrojen nedenli çatlaklar (HIC) meydana geldiği tespit edilmiştir. X60 ve X70 kalite çeliklere ait numunelerde ortaya çıkan çatlakların EFC No:16 standartına göre yapılan ölçüm ve değerlendirmeleri sonucunda, çatlak boyu oranlarının (CLR) %50'den büyük olması nedeniyle bu çelikler HIC'ye karşı "zayıf dirençli" oldukları tespit edilmiştir. Buna karşın, X65 çelik kalitesinden alınan numunelerde ise HIC'ye rastlanmadığından aynı standarta göre HIC'ye karşı "iyi dirençli" olarak değerlendirilmiştir.

Deneyler sonucunda bu çeliklerin ana malzemesinde görülen HIC'lerin makro boyutta üç değişik çatlama şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bunlar içinde en yaygın görülen çatlama şekli, haddeleme yüzeyine paralel şekilde numunelerin inceleme yüzeylerini boydan boya kateden çatlaklardır. Bu çatlakların mikroyapısal incelemesinde, malzemenin orta kalınlık seviyesinde bulunan merkezi segregasyon hattında ortaya çıktığı ve bu hat boyunca ilerlediği görülmüştür. Numunelerde nispeten daha az görülen ikinci tip çatlama şekli, haddeleme yönünde kesik kesik görülen tekil çatlaklardır.

Diğerlerinden farklı olarak üçüncü tip çatlak şekli ise, haddeleme yönünde basamak şeklinde ortaya çıkan çatlaklardır. Bu çatlaklar görünüş itibarıyla basamak şeklinde olmaları nedeniyle literatürde basamak tipi çatlak (SWC) olarak tanımlanmaktadır. Üç farklı çatlak tipinde ortaya çıkan çatlakların dallanmaksızın ilerlediği ve tane içi kırılma karakteristiğine sahip olduğu görülmüştür.

Gerilmesiz ortamda boru hattı çeliklerinde (X60 ve X70) görülen HIC'nin dekohezyon mekanizmasına göre meydana geldiği öngörülmektedir. Bu mekanizmaya göre; H₂S ile doyurulmuş asidik deney çözeltisinde (pH:2.7) meydana gelen elektrokimyasal korozyonda ortaya çıkan atomik hidrojenin (H) metal tarafından absorbe edilmesi ve atomik H'nin difüzyon yoluyla metal matriste tuzak veya kapan olarak adlandırılan bölgelerde (süreksizlikler ve kafes hataları) birikerek molekül haline (H₂) gelmesi sonucu malzemede iç basıncın artmasıyla atomlar arasındaki kohezif kuvvetler zayıflamakta ve çatlamaya neden olmaktadır (Hirth, 1984; Çakır, 1990; Shewman, 1998; Chatterjee vd.,2001; Stroe, 2006).

Ayrıca çatlak etrafındaki matrisin yüksek oranda deformasyona uğramasının bitişik çatlakların basamak tipi (SWC) çatlak oluşturmak için birbirine bağlanmasına neden olduğu ve bu tip çatlakların karakteristik olarak basamaklı veya kademeli bir görünüme sahip olduğu belirtilmektedir.

Deney numunelerinde görülen çatlakların mikroyapıda meydana geldiği yerler gözönüne alınarak yapılan değerlendirmeler sonucunda, boru hattı çeliklerinin ana malzemeleri içerisine absorbe olan atomik H'nin tercihli olarak ana malzemelerin merkezinde bulunan segregasyon bantlarında tuzaklandığı ve çatlakların segregasyon bölgesinde başlayıp bu hat boyunca ilerlediği tespit edilmiştir. X60 ve X70 kalite çeliklerin segregasyon bantlaşması göstermeyen deney numunelerinde, atomik H'nin bu çeliklerin mikroyapısında yoğun olarak görülen kalıntı inklüzyonlarda ve haddeleme doğrultusunda yönelmiş perlit bantlarında tuzaklandığı değerlendirilmektedir. Bu tür tuzaklarda tutulan hidrojenin neden olduğu çatlakların ise, ya haddeleme yönünde kesik kesik ve tekil bir şekilde ya da basamak tipi çatlaklar şeklinde ortaya çıktığı görülmüştür.

Deneyisel çalışmalarda kullandığımız boru hattı çeliklerinde atomik H için tercihli tuzaklanma bölgesi oluşturan inklüzyonların varlığını ve türünü tespit etmek amacıyla ASTM E45 standartına göre yapılan kalıntı inklüzyon taramasında, X60 ve X70 kalite çeliklerin yapısında yaygın olarak A tipi kükürt ve D tipi küresel oksit tipi inklüzyonlarının bulunduğu saptanırken X65 çeliklerin yapısında yaygın olarak küresel oksit tipi inklüzyonların varlığı tespit edilmiştir.

HIC'lerin oluşumunda haddeme düzlemi boyunca uzamış MnS inklüzyonlarının hidrojen tuzaklanması için en çok tercih edilen bölgeler olduğu bilinmektedir. Yapıda bulunan kalıntıların HIC için başlangıç yeri olup olmadığını tespit etmek amacıyla HIC'ler arasındaki bölgelerden EDS cihazı ile kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan EDS kalıntı analizleri sonucunda, kalıntıların yaygın olarak Fe, Mn ve S elementlerinden oluştuğu, bu nedenle kalıntı inklüzyon türünün de mangan sülfür (MnS) tipi olduğu sonucuna varılmıştır. EDS kalıntı analizleri, HIC deneyleri esnasında malzeme içerisine absorbe olan hidrojen atomlarının tercihli olarak tuzaklandıkları yerlerden birisi olan MnS kalıntı inklüzyonlarının yapıdaki varlığını ortaya koymaktadır. Ancak SEM'de yapılan taramalarda malzeme yapısında ortaya çıkan çatlakların tamamen kalıntı inklüzyonlardan başladığına dair kesin bir kanıt elde edilememiştir. Bu tür çeliklerin mikroyapısında görülen haddeme doğrultusunda yönelmiş perlit bantlarının da HIC oluşumunda önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

Sulu H₂S içeren asidik ortamlardan malzeme içerisine giren atomik hidrojen için tercih edilen tuzak bölgelerinin haddelenmiş ürünlerde tipik olarak uzamış mangan sülfür (MnS) inklüzyonları veya mikroyapının segregasyon bantları olduğu, bununla birlikte geleneksel haddeme yöntemleriyle üretilen çeliklerin mikroyapısında görülen perlit bantlarının da önemli bir tuzak yeri olduğu belirtilmektedir (Bruno, 1997; Chatterjee vd., 2001).

Deneysel çalışmalarımızda kullanılan API 5L çeliklerinin HIC'ye direnç bakımından farklılık göstermesi, benzer şekilde bazik oksijen fırınında ve sürekli döküm yöntemleriyle üretilen bu çeliklerin farklı mikroyapılarının bir fonksiyonu olduğunun bir göstergesidir. HIC'ye karşı "zayıf dirençli" olarak tanımlanan X60 çeliklerin ferrit-perlitten oluşan mikroyapısının ASTM No:8 tane boyutuna, X70 kalite çeliklerin ince taneli ferrit ve perlitten oluşan mikroyapısının ise ASTM No:10 sahip oldukları belirlenmiştir. Bu çeliklerden farklı olarak HIC'ye karşı "iyi dirençli" olarak nitelendirdiğimiz X65 kalite çeliklerin ise beynitik yapıya benzer özelliklere sahip iğnesel ferrit olarak adlandırılan çok daha ince taneli (ASTM No:12) ve uniform bir mikroyapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu üç farklı mikroyapı HIC dirençleri bakımından karşılaştırıldığında, X65 kalite çeliklerde görülen iğnesel ferrit mikroyapısının, X 60 çeliğinin ferrit-perlit mikroyapısına ve X70 kalite çeliklerin ince taneli ferrit – perlit mikroyapısına nazaran daha üstün HIC direncine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen yorumlarla uyumludur (Graf vd., 1992, 2002, Lucio-Garcia vd., 2009).

Bunun nedeninin X60 ve X70 çeliklerinin yapısında yaygın olarak haddeleme yönünde görülen perlit bantlaşması ve orta kalınlık seviyelerindeki segregasyon bantları ile birlikte her iki çeliğin de yapı içerisinde şiddetli oksit ve kükürt tipi kalıntılar içermesi nedeniyle metalurjik açıdan temiz olmadıklarından kaynaklandığı saptanmıştır.

Mikroyapıda görülen segregasyonların, kalıntı inklüzyonların ve perlit bantlarının hidrojen kırılgenliğine duyarlı arayüzeyler oluşturduğu ve HIC oluşumuna neden olan birincil etkenler olduğu belirlenmiştir.

API 5L çeliklerinin farklı HIC dirençleri göstermesinin altında farklı mikroyapı ve tane boyutu özelliklerinin yanısıra bu çeliklerin kimyasal bileşim farklılıkları da yatmaktadır. Bu çalışmada kullanılan her bir çelik kalitesinin kimyasal analiz değerleri karşılaştırıldığında; X60 çeliğinin %0.08 C, %1.48 Mn, %0.009 P ve %0.006 S içerdiği, X70 çeliğinin ise %0.08 C, %1.88 Mn, %0.016 P ve %0.005 S değerlerinde bir kimyasal bileşime sahip oldukları görülürken, X65 çeliğinin nispeten daha düşük oranlarda %0.04 C, %1.07 Mn, %0.008 P ve %0.001 S değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde, malzemelerin orta kalınlık seviyelerinde görülen segregasyon bantları ile haddeleme yönünde görülen perlit bantları gibi hidrojen kırılgenliğine duyarlı fazların oluşumuna neden olan C, Mn, S ve P gibi elementlerin X60 ve X70 kalite çeliklere nazaran X65 kalite çeliklerde çok daha düşük seviyelerde olduğu dikkati çekmektedir. Diğer yandan çeliklerin kaynaklanabilirlik ölçüsü olarak bilinen karbon eşdeğerinin X60 çelikte CE_{pcm}:0.18 ve X70 çelikte CE_{pcm}:0.21 değerlerinde iken X65 kalite çelikte CE_{pcm}:0.11 seviyelerinde olması da bu tür çeliklerin kaynaklanabilirlik açısından da diğer çeliklerden çok daha üstün olduğunun bir göstergesidir.

X65 çeliklerinin hidrojen nedenli çatlamaya dirençli olması, bu tür çeliklerde ferrit – perlit bandına sahip mikroyapının iğnesel ferrit ile yerdeğiştirmesinin çok daha ince taneli ve homojen bir mikroyapıya yol açarak çeliğin HIC direncini arttırdığını göstermektedir. Bu çeliklerin mikroyapısında perlit oluşumuna izin verilmemesi aynı zamanda hidrojen tuzaklanması için tercihli bölgelerden birisi olan perlit bantlarının oluşumunu önleyerek HIC direncini arttırmaktadır. Ayrıca bu tür çeliklerde C ve Mn bileşimlerinin çok daha düşük seviyelerde olması gerek yüksek mukavemet ve yüksek tokluk değerlerine ulaşılmasına, gerekse düşük CE ile iyi bir kaynaklanabilirlik özelliğinin sağlanmasına yol açmaktadır. Aynı zamanda bu tür çeliklerde P ve S gibi elementlerin düşük değerlerde tutulması da merkezi segregasyona yol açmalarını önleyerek çeliğin HIC direnci artırılmasına katkı sağlamaktadır (Graf ve Vogt, 1997, Graf ve Hillenbrand, 2000).

HIC'ye direnç göstermesi istenen bir çeliğin kimyasal bileşimi için en önemli koşul C, Mn ile birlikte S elementinin düşük bileşim seviyelerinde tutulması gerektiğidir. Bu amaçla hat borusu çelikleri, üretim aşamasında vakumla gaz giderme ve Ca işlemlerine tabi tutulmaktadır. Bu işlem S seviyesini ppm seviyelerine düşürülmesini sağladığından hidrojen tuzaklanması için tercihli bölgeler olan MnS inklüzyonların da oluşumunu engellemektedir. Bu sayede yapıda bulunan inklüzyonların şekil kontrolü sağlanarak, çentik etkisi yaratarak HIC direncini azaltan uzamış yöndeki inklüzyonların yerine küresel formda inklüzyonların oluşmasına yardımcı olmaktadır.

6.1.2 Kaynaklı Numuneler

Boru hattı çeliklerinin farklı kaynak yöntemleri ile (SAW, SMAW, ERW, LW) kaynaklı numuneleri HIC deneylerine tabi tutularak boru hattı çeliklerinin ana malzemelerinin yanısıra kaynaklı birleşmelerinin de asidik servis ortamlardaki performansları ve HIC'ye karşı dirençleri incelenmiştir.

Bu amaçla, seçilen kaynak yöntemleri hem hat borularının üretimi esnasında uygulanan yarı otomatik SAW ve ERW yöntemlerini hem de boru hattının saha kaynak uygulamalarında uygulanan elle ark (SMAW) ve lazer kaynak (LW) yöntemlerini kapsamaktadır. HIC deneylerinde öncelikle çok yaygın uygulama sahasına sahip geleneksel ark kaynak yöntemleri olan SAW ve SMAW kaynakları seçilmiştir. HIC deneyleri sürecinde ortaya çıkan sonuçlar doğrultusunda ana malzeme üzerinde daha yüksek ısı girdisi ile daha kısa mesafeli ısı çevrimler yaratan, çizgisel bir kaynak bölgesine ve nispeten daha dar bir ITAB bölgesine sahip ERW ve LW yöntemlerine yönelinmiştir. Böylelikle farklı kaynak yöntemleri ile kaynaklanan hat borusu çeliklerinin kaynaklı numunelerinin HIC'ye karşı dirençleri, kaynak yöntemlerine bağlı olarak daha geniş bir aralıkta değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kaynaklı numunelerde nüfuziyetsizlik, gözenek ve çatlak tipi kaynak hataları içeren numuneler değerlendirme dışı bırakılmıştır. X60, X65 ve X70 çeliklerin herhangi bir kaynak hatası içermeyen kaynaklı numunelerinde gerilmemiş ortamda yapılan HIC deneyleri sonucunda, seçilen kaynak yöntemi ve kaynak parametrelerinden bağımsız olarak kaynak bölgelerinde HIC'ye rastlanmamıştır. Buna karşın optik mikroskop altında 100 büyütmede yapılan incelemelerde, X60 ve X70 çeliklerin kaynaklı numunelerin ana malzeme yapısında HIC'lerin oluştuğu tespit edilmiştir. Kaynaklı numunelerden alınan kesitler üzerinde yapılan ölçümler ve EFC No:16 standardına göre yapılan değerlendirmeler sonucunda HIC'ye karşı direnci bakımından "zayıf dirençli" oldukları tespit edilmiştir.

X65 çeliklerin kaynaklı numunelerinde gerek kaynak gerekse malzeme bölgesinde herhangi bir çatlama rastlanmadığından HIC'ye karşı "iyi dirençli" oldukları belirlenmiştir.

Kaynaklı numunelerin, kaynak ve ITAB bölgesinden ziyade ana malzemelerinde görülen çatlakların öncelikli olarak merkezi segregasyon hatlarında olduğu tespit edilmiştir. Kaynaklı numunelerin oda sıcaklığındaki mekanik testlerinde çatlak etkisi yaratmayan segregasyon bantlarının deneyler sonrasında HIC'ye neden olması, malzeme içerisine absorbe olan atomik hidrojenin tercihli olarak ana malzemedeki bu bölgelerde tuzaklanmasına bağlanmaktadır. Gerilmesiz ortamda kaynaklı numunelerde meydana gelen HIC'nin oluşum mekanizması ana malzemede görülen HIC mekanizması ile aynıdır.

Elde edilen deneysel bulgulara paralel olarak literatürde, kaynak prosedür düzenlemelerine uygun kusursuz bir kaynak üretilmesi durumunda, karakteristik döküm yapısına sahip kaynak ve ITAB bölgesinin gerilmesiz ortamda meydana gelen HIC'ye karşı hassas olmadığı belirtilmektedir. Benzer şekilde hat borularının kaynaklı birleşmelerinde, HIC'yi etkileyen başlıca ana faktörlerin haddelenmiş rulo sacın malzeme yapısı ve çeliğin temizlik kalitesi olduğu vurgulanmaktadır. Buna göre ana malzemede segregasyon bölgelerinde meydana gelen çatlaklar ana metale doğru yayılırken daha önce kaynak bölgesinde bulunan segregasyon ise kaynak esnasında yeniden ergitme prosesiyle giderilmektedir (Adamiec ve Dziubinski, 2003).

Deney numunelerinde görülen HIC'nin ana malzemede meydana gelmesi H atomlarının, YMK kafes yapısına sahip östenitik (γ -Fe) çeliklere nazaran HMK kafes yapısına sahip ferritik (α -Fe) çeliklerde daha yüksek difüzyon hızına dayandırılmaktadır. Bu bağlamda ferritik mikroyapıya sahip ana malzemede hidrojen difüzyonunun daha kolay olduğu ve bu nedenle hidrojenin çatlak ucundaki maksimum gerilme bölgesi yönünde daha kolay difüze olacağı belirtilmektedir. Asidik ortamda ferritik yapı içerisine giren H atomları, özellikle yapıda segregasyon, perlit bantları ve inklüzyonlar gibi çatlama duyarlı arayüzeyler olduğunda (X60 ve X70 çelikler) buralarda tuzaklanarak H₂ molekülü haline gelmektedirler. Bu şekilde gerilmesiz ortamda yapı içinde tuzaklanmış ve moleküler halde bulunan hidrojenin, iç basıncı arttırarak atomlararası kohezif mukavemeti azaltmak yoluyla hidrojen nedenli hasarlara (HIC) neden olduğu belirtilmektedir (Thielsch, 1977; Landolt, 2007).

Sulu H₂S içeren asidik ortamlara maruz kalan kaynaklı borularda gerilmesiz durumda görülen hidrojen nedenli hasarların, ana malzemelerde haddeme yönünde merkezi segregasyon hatlarında ve yapıdaki inklüzyonlar ile birbirine bağlanan basamak tipi SWC tipinde görülmesi beklenirken, uygulanan gerilme ve kalıntı gerilmelerin varlığında, hasar

proseslerinin ya hidrojen gevrekliği yoluyla sülfürlü gerilme çatlaması (SSC) veya gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC) şeklinde meydana geleceği belirtilmektedir (Elboujdaini,1999; Carneiro vd., 2003).

Gerek ITAB bölgesinde beklenen SOHIC'in gerekse kaynak bölgesinde beklenen SSC'nin uygulanan bir dış gerilme etkisi altında meydana gelmesi, gerilmesiz ortamda yapılan HIC deneylerine maruz kalan kaynaklı numunelerin ITAB ve kaynak bölgelerinde çatlak görülmemesinde birincil etken olduğu değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, deneysel çalışmalarımızda kullanılan boru hattı çeliklerinin farklı kaynak yöntemleri ile kaynaklanmış numunelerinin gerilmesiz ortamda yapılan HIC deneyleri sonucunda seçilen kaynak yöntemi ve kaynak parametrelerinden bağımsız olarak kaynak bölgelerinin HIC'ye duyarlı olmadıkları saptanmıştır.

6.2 HIC Deney Çözültisi Sonrasında Mekanik Özellikler

Deneysel çalışmaların bu bölümünde, HIC deneylerinde kullanılan çeliklerin ana malzemeleri ile SAW ve SMAW kaynaklarından alınan numuneler H₂S'ce doyurulmuş asidik HIC deney çözültisine maruz bırakılarak çekme, eğme ve sertlik testlerine tabi tutulmuştur. Böylelikle asidik servis şartlarının boru hattı çeliklerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

HIC deney çözültisine maruz bırakılan ana malzeme ile SAW ve SMAW kaynaklı çeliklerin çekme test sonuçları incelendiğinde, gerek ana malzeme gerekse SAW ve SMAW kaynaklı numunelerin çekme testleri sonucunda, çekme mukavemetleri ve süneklilik değerlerinde görülen belirgin azalmalar asidik ortamda malzeme yapısına giren atomik hidrojenin malzeme içerisinde yarattığı gevrekleşmenin bir göstergesidir. Bunun en belirgin etkisi en yüksek mukavemete sahip X70 çeliklerinde ortaya çıkarken HIC'ye karşı en yüksek dirence sahip olan X65 kalite çeliğin ise bu gevrekleşmeden en az etkilendiği tespit edilmiştir.

Deneysel bulgulara paralel olarak literatürde, metal içerisine giren hidrojenin gözle görülür bir hata veya çatlama oluşmaksızın uzamada ve kesit daralmasında önemli derecede bir azalmayla sonuçlandığı, çekme testinde ortaya çıkan süneklilikteki azalmanın boyutunun malzeme içindeki hidrojen bileşiminin bir fonksiyonu olduğu belirtilmektedir. Aynı zamanda atomik hidrojenin varlığında, kalıntı veya uygulanan gerilme altında mekanik özelliklerde meydana gelen bozunmaların hidrojen gevrekleşmesinin (HE) en belirgin kanıtı olduğu ifade edilmektedir. Bu olayın özellikle akma mukavemeti 600 MPa'dan büyük olan yüksek mukavemetli çeliklerde görüldüğu vurgulanmaktadır (Chatterjee vd., 2001).

SAW ve SMAW kaynaklı çeliklerin HIC deney çözültisi sonrasında yapılan çekme testleri sonucunda görülen gevrekleşme, plastisite teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre, malzeme içerisine giren ve yapı içerisinde süreksizlikler veya kafes hataları tarafından tuzaklanan atomik hidrojenin gerilme etkisi altında iken dislokasyonlar tarafından taşınımı sonucunda dislokasyonları kilitlemesi ve bu yolla plastik deformasyonu arttırarak gevrekleşmeye neden olmaktadır. Hidrojence arttırılan bölgesel plastisite (HELP) olarak adlandırılan bu mekanizma doğrudan gözlemler ve dislokasyonların elastisite teorisi tarafından kuvvetli bir şekilde desteklenmektedir (Stroe, 2006).

Makroskopik seviyede daha saf metallerde hidrojen nedeniyle artan plastisite ile uyumlu olarak bir yumuşama görülmektedir. Alaşımli malzemelerde ise, yumuşamanın aksine mukavemet artışı gözlenmektedir. Bu olay yüksek plastisiteye sahip mikroskopik bölgeler nedeniyle artan plastisitenin çok bölgesel olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak tane sınırları, dislokasyonlar ve çökeltiler gibi engellerin varlığı dislokasyonları bloke eder ve dislokasyonları daha sıkı istifler haline getirir ki bu durum makroskopik boyutta mukavemet artışına neden olmaktadır.

HIC deney çözültisine maruz bırakılan SAW ve SMAW kaynaklı numunelerin eğme ve çekme testleri sonucunda özellikle kopma bölgeleri ve kırılma davranışlarıyla ilgili belirgin farklılıklar ortaya çıkmıştır. Örneğin 250°C etüvde 1 saat bekletilen numunelerin tamamı çekme testi sonucunda ana malzemedan koparken, doğrudan HIC deney çözültisine maruz bırakılan SMAW kaynaklı numunelerin kaynak veya ITAB bölgesinde çatlaklar oluştuğu, etüvde bekletildikten sonra HIC deney çözültisine maruz bırakılan SAW kaynaklı numunelerin ise ana malzemedan ve ITAB'dan koştukları görülmüştür. Benzer şekilde etüvde bekletilen kaynaklı numunelerin eğme testlerinde herhangi bir çatlama olmaksızın 180° eğildikleri görülürken, deney çözültisine maruz bırakılan numunelerin ya kaynak bölgesinde veya ITAB bölgesinde çatlamaya veya kopmaya uğradıkları görülmüştür.

Bunun nedeni olarak malzeme içerisindeki süreksizliklerde ve kristal kafes hatalarında hapsolan veya tuzaklanan hidrojenin uygulanan gerilmelerin etkisi altında yapı içerisinde üç eksenli gerilmenin yoğun olduğu bölgelere taşınması gösterilmektedir. Böylelikle hidrojensiz ortamda ana malzemedan kopma gösteren kaynaklı birleşmeler, malzeme içerisine hidrojen girişinden sonra bir dış gerilme etkisi altında kaldığında, malzemeye oranla daha yüksek sertliğe sahip kaynak veya ITAB bölgesinden koştukları şeklinde değerlendirilmektedir.

HIC deneyine tabi tutulan malzemelerin çekme ve eğme testleri sonucunda görülen bir diğer önemli değişiklikte kırılma davranışları ile ilgilidir. Kopma bölgesinden alınan kırık yüzeylerde etüvde bekletilen numunelerde sünek kırılma görülürken deney çözeltisine maruz kalan numunelerde ise hidrojen gevrekliğine ait kırılma karakteristikleri tespit edilmiştir. Deney çözeltisine maruz bırakılan numunelerin kopma bölgelerinden alınan yüzeyler SEM mikroskobunda incelendiğinde, etüvde bekleyen numunelerin kırık yüzeylerinde sünek kırılma karakteristiği olan mikroboşluklar görülürken deney çözeltisine maruz bırakılan numunelerin kırık yüzeylerinde gerilme eksenine dik yönde gerilme nedenli hidrojen çatlakları olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda yapıda çok sayıda ikincil çatlakların bulunduğu da görülmüştür. SEM altında yapılan incelemelerde bu çatlakların tane içi karakteristiğine sahip oldukları gözlenmiştir.

Uygulanan dış yükler altında normalde sünek kırılma davranışı gösteren çeliklerin hidrojenin varlığında meydana gelen gevrekleşme nedeniyle akma mukavemetinin altında gevrek kırılma davranışı gösterdiği bilinmektedir. Gerilmeli Hidrojen Çatlaması (HSC) olarak adlandırılan bu tür hasarlar karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerde görülmektedir. Deneysel çalışmalarımızda da görülen H₂S'li ortamlarda yüksek mukavemetli çeliklerin çatlamasına neden olan bu durum, HSC çatlamasının özel bir şekli olan gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC) olarak yorumlanmaktadır.

HIC deney çözeltisine 96 saat maruz bırakılan numunelerin Vickers sertlik testleri sonucunda ise malzeme, ITAB ve kaynak bölgelerinin sertlik değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Vickers sertlik test değerlerinde görülen bu artışın nedeni, HIC deneyi esnasında malzeme içerisine absorbe olan hidrojenin neden olduğu gevrekleşmenin bir sonucudur. Sertlik değerlerindeki artışlar incelendiğinde, kaynak bölgesindeki artışın ana malzemeye oranla biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da kaynak sırasında oluşan kalıntı gerilmeler nedeniyle nispeten daha yüksek sertliğe sahip olan kaynak bölgesinin de gevrekleştiğini göstermektedir.

Bu sonuçlar malzeme içerisinde bulunan atomik hidrojenin malzeme içerisinde taşınmasının önemini ortaya çıkarmaktadır. Hidrojenin malzeme içerisinde iki farklı şekilde, difüzyon yoluyla ve dislokasyonlar tarafından taşındığı bilinmektedir. Hidrojenin difüzyon yoluyla taşınımı, uygulanan dış gerilme veya kalıntı gerilmeler etkisiyle hidrojenin bileşimi (C₀) tarafından kurulan konsantrasyon ve gerilme değişimi altında meydana gelmektedir.

Malzeme içinde hidrojen bileşimi (C_0) arttığında ve aynı zamanda malzemeye bir gerilme uygulandığında difüzyon hızı artmaktadır. Dinamik plastik deformasyon altında ise dislokasyonlar hareketleri esnasında hidrojen taşır. Belirli malzemeler için (örneğin Ni) bu tip taşıma difüzyondan çok daha hızlıdır. Bu çalışmada kullanılan haddelenmiş malzemelerde olduğu gibi yüksek dislokasyon yoğunluğundaki malzemelerde, hidrojenin hareket eden dislokasyonlar yoluyla taşınmasının etkisinin önemli olduğu ve bu mekanizmanın difüzyondan daha önce geldiği belirtilmektedir.

Hidrojen gevrekliği için önerilen plastisite modeli hidrojenin dislokasyonların hareketliliğini artırdığını göstermektedir. Hareket eden dislokasyonlar aynı zamanda hareketleri esnasında hidrojen taşınımı da yaparlar. Bu nedenle malzemenin mekanik özelliklerinde hidrojenin etkisi, hidrojenin dislokasyonlarla taşınması ile açıklanmaktadır.

Malzeme içerisine giren atomik hidrojenin dislokasyonlar tarafından taşınması ve aynı zamanda dislokasyonların hareketliliğinin artması sonucunda daha sıkı ve yoğun dislokasyon yığınları oluşması ve bu yığınların yapı içerisinde inklüzyon, tane sınırları ve çökeltilerle karşılaştığında kilitlemesi ve bu durumun da bölgesel olarak plastisiteyi artırması sonucunda malzemeyi gevrekleştirir sonucunu doğurmaktadır. Hidrojen gevrekliği olarak adlandırılan bu gevrekleşme nedeniyle, malzemelerin mekanik özelliklerinde de bozunmaya neden olmaktadır.

Sonuç olarak sulu H_2S içeren asidik ortama maruz kalan boru hattı çeliklerinde malzeme içerisine giren atomik hidrojenin, malzemeyi gevrekleştirerek çekme mukavemeti ve sünekliliğinde azalmaya, buna karşın sertlik değerlerinde artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında boru hattı çeliklerinin HIC deneyleri ile elde edilen bulgular ışığında ortaya çıkan sonuçlar;

- HSLA boru hattı çeliklerinin hidrojen kabarmasına (HB) duyarlı olmadıkları görülmüştür.
- X60 ve X70 kalite çeliklere ait ana malzeme ve kaynaklı numunelerde çatlak boyu oranlarının (CLR) %50'den büyük olması nedeniyle hidrojen nedenli çatlama karşı "zayıf veya hassas", buna karşın X65 çeliklerin inceleme yüzeylerinde herhangi bir çatlama rastlanmadığından hidrojen çatlama karşı "iyi veya dirençli" oldukları belirlenmiştir.
- Hidrojen nedenli çatlakların makro boyutta üç değişik çatlama şeklinde ortaya çıkmıştır. Bunlar haddeleme yönünde malzemeyi boydan boya kateden segregasyon boyunca çatlaklar, kesik ve tekil çatlaklar ile basamak tipi (SWC) çatlaklardır.
- HIC'lerin tane içi formunda oldukları ve dallanmaksızın ilerledikleri tespit edilmiştir.
- Ana malzemelerde görülen HIC'nin dekohezyon mekanizmasına göre meydana geldiği öne sürülmektedir.
- Çatlakların mikroyapıda meydana geldiği yerler gözönüne alındığında, atomik H öncelik sırasına göre ana malzemelerin merkezinde bulunan segregasyon bantlarında, mikroyapıda yoğun olarak görülen kalıntı inklüzyonlarda veya haddeleme doğrultusunda yönlendirilmiş perlit bantlarında tuzaklanmıştır.
- HIC içeren çeliklerin yapısında yaygın olarak A tipi kükürt ve D tipi küresel oksit tipi inklüzyonların, HIC'ye dirençli çelikte ise yalnız oksit türü kalıntıların varlığına rastlanmıştır.
- EDS kalıntı analizleri sonucunda, kalıntıların yaygın olarak Fe, Mn ve S elementlerinden oluştuğu ve kalıntı inklüzyon türünün MnS olduğu tespit edilmiştir.
- Bu veriler, HIC'nin oluşumu sürecinde atomik H ile MnS inklüzyonlarının etkileşimde olduğunu ve bu inklüzyonların HIC oluşumunda önemli rol oynadığını doğrulamaktadır.
- HSLA çeliklerinin hidrojen çatlama karşı dirençlerinin, çeliklerin tane yapısı ve mikroyapısının bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır

- X65 çeliklerin ince taneli (ASTM No:12) iğnesel ferritten oluşan mikroyapısının, X60 çeliklerinin ferritik-perlitik mikroyapısına (ASTM No:8) ve X70 kalite çeliklerin ince taneli ferrit – perlitten oluşan mikroyapısına (ASTM No:10) nazaran hidrojen nedenli çatlama karşı direnci en üstün olan mikroyapı olduğu belirlenmiştir.
- Yüksek çatlama direncinin, çok ince taneli iğnesel ferrit mikroyapısının yanısıra çeliklerin kimyasal bileşimi ve metalurjik yapının temizliğine bağlı olduğu da tespit edilmiştir.
- HIC'ye karşı direnç göstermesi istenen bir çelik üretimi için en önemli koşulun çeliğin kimyasal bileşimindeki C, Mn ve S elementleri ile kaynaklanabilirlik ölçüsü olan karbon eşdeğerinin (CE) çok düşük seviyelerde sınırlandırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- SAW, SMAW, EW ve LW gibi farklı kaynak yöntemleri ile kaynaklı numunelerin, kaynak yöntemi ve kaynak parametrelerinden bağımsız olarak, kaynak bölgelerinin HIC'ye karşı dirençli oldukları tespit edilmiştir.
- Gerilmesiz ortamda yapılan deneylerde yalnız ana malzeme bölgesinde HIC tespit edilmesi, H atomlarının HMK yapısına sahip ferritik çeliklerde daha yüksek difüzyon hızına dayandırılmaktadır. Buna göre ferritik mikroyapılarda hidrojenin daha kolay yayınması, bu bölgelerin hidrojen nedenli çatlama için tercihli bölge haline gelmesine neden olmaktadır.
- Kaynaklı numunelerde, asidik çözültiden malzeme içerisine absorbe olan atomik hidrojen, ana malzemelerin yapısında bulunan metalurjik hatalarda (segregasyon, inklüzyon vb.) tuzaklandığı takdirde, X60 ve X70 çeliklerinde olduğu gibi HIC'ye neden olduğu belirlenmiştir.
- Kaynaklı numunelerde ana malzemede meydana gelen çatlamlar, HIC'yi etkileyen ana faktörlerin kaynak türünden bağımsız olarak, haddelenmiş rulo sacın mikroyapısı ve ana malzemenin segregasyon ve kalıntı içeren metalurjik yapısı olduğunu ortaya çıkarmıştır.
- Gerilmesiz ortamda kaynaklı numunelerde meydana gelen hidrojen nedenli çatlaklarının oluşum yerleri ve mekanizması ana malzemede görülen çatlaklar ile aynı karakteristik özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir.

- SAW ve SMAW kaynaklı çeliklerin HIC deney çözeltisine maruz bırakılması sonucunda, sulu H₂S içeren asidik ortama maruz kalan boru hattı çeliklerinde malzeme içerisine giren atomik hidrojenin, malzemeyi gevrekleştirerek çekme mukavemeti ve sünekliliğinde azalmaya neden olduğu, buna karşın sertlik değerlerinde belirgin artışlara neden olduğu ortaya çıkmıştır.
- HIC deney çözeltisine maruz bırakılan SAW ve SMAW kaynaklı numunelerin gerek eğme gerekse çekme testleri sonucunda özellikle kopma bölgeleri ve kırılma davranışlarıyla ilgili belirgin farklılıklar tespit edilmiştir.
- 250°C etüvde 1 saat bekletilen numunelerin tamamı çekme testi sonucunda ana malzemedan koparken, doğrudan deney çözeltisine maruz bırakılan SMAW kaynaklı numunelerin kaynak veya ITAB bölgesinde çatlaklar oluştuğu, etüvde bekletildikten sonra deney çözeltisine maruz bırakılan SAW kaynaklı numunelerin ise dış yüzeyinde hidrojen nedenli çatlaklar görülen ana malzemedan veya ITAB'dan koptukları görülmüştür. Benzer şekilde, eğme testlerinde numunelerin kaynak ve ITAB bölgesinde çatlamlar olduğu tespit edilmiştir.
- HIC deneyine tabi tutulan numunelerin çekme testleri sonucunda, kopma bölgesinden alınan kırık yüzeyler SEM'de incelendiğinde, etüvde bekletilen numunelerde sünek kırılma davranışı görülürken deney çözeltisine maruz bırakılan numunelerin kırık yüzeylerinde gerilme eksenine dik yönde gerilme nedenli hidrojen çatlakları olduğu tespit edilmiştir.
- SEM de yapılan incelemelerde gerilme nedenli bu çatlakların tane içi (transgranular) kırılma karakteristiğine sahip oldukları belirlenmiştir.
- HIC deney çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra uygulanan gerilme sonucunda ITAB ve kaynak bölgesinde rastlanan hidrojen nedenli hasarların, hidrojenin dislokasyonlarla taşınmasına dayanan plastisite mekanizması yoluyla, atomik hidrojenin üç eksenli gerilmenin yoğun olarak bulunduğu ITAB ve kaynak bölgesine taşınması sonucunda oluştuğu öne sürülmektedir.
- Bu mekanizma yoluyla gerilme altında meydana gelen çatlamanın, hidrojen gevrekleşmesinin bir türü olan gerilme yönlenmeli hidrojen nedenli çatlama (SOHIC) olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Adamiec, P., Dziubinski, J., (2003) "Hydrogen Cracks in Welded Steel Pipes – Part 1: Formation and Parameters", Welding Research Abroad, Vol. 49; Part 1: 24-27.
2. Al-Hashem, A., Abdullah, A., (2002), "Failure of API 5L Carbon Steel Flow Line in Sour Environment Condition", VIII. Int. Corrosion Symp., O.G.U., Eskişehir.
3. Al-Mithin, A.W., Kumar, G.S., Sardesai, V., ve D'sa, J.W., (2010), "Ultrasonic Testing for Hydrogen Induced and Stress Corrosion Cracking in the Oil and Gas Industry", ASNT Materials Evaluation, Vol.68, No.1: 37-44.
4. Alp, T., (2007), "The Resistance to Hydrogen Embrittlement of Thermomechanically Treated Microalloy Steel", 2nd Int. Symposium and Exhibition on Natural Gas Operations, INGAS 07, İstanbul.
5. Adonyi, Y., (1998), "Weldability of High Performance Steels", Division of Engineering and Engineering Technology, LeTourneau University, USA.
6. Anık, S., Dikicioğlu, A., Oğur, A., (1999), "Pipeline Boruların Kaynağında Hata Standartları", II.Ulusal Kaynak Sempozyumu Bildiri Kitabı, İTÜ Mak.Fak, İstanbul.
7. API 5L, (2007), Specification for Line Pipe, 44.Edition, American Petroleum Institute.
8. ASME SEC. IX, (2010), Kaynak ve Lehim Kalifikasyonları, ASME Basınçlı Kaplar ve Kazanlar Standardı, ASME Yayınları.
9. Ateş, E., (2006), Spiral Kaynaklı Mikroalaşımli Petrol ve Doğalgaz Boruhatlarının Üretim Prosesinin, Malzeme Özelliklerinin ve Kaynak Parametrelerinin İncelenmesi.
10. Azevedo, C.R.F., (2007), "Failure Analysis of a Crude Oil Pipeline", Engineering Failure Analysis, 14 : 978-994.
11. Babu, S.S., Paster, M., (2004), "Hydrogen Permeability and Integrity of Hydrogen Transfer Pipelines", DOE Hydrogen Program, FY 2004 Progress Report.
12. Bakkaloğlu, A., (2000), Mikroalaşımli Çeliklerin Haddelenmesi Sırasında Mikroyapı Mekanik Özellikler İlişkisi.
13. Bıyıklı, M., Çömeten Y.C., Erdem, G., (2001), "Erdemir'de Yüksek Mukavemetli Mikroyapı Alaşımli Boru Malzemelerin Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerinin Belirlenmesi."
14. Brass, A.M., Chene, J., "Diffusion and Strain - Assisted Transport and Trapping of Hydrogen In Ferritic Steels" , Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, CNRS UMR 8648, Batiment 410, Université Paris-Sud, 91405, Orsay-France.
15. Bruno T.V., (1997), "Causes and Prevention of Pipeline Failures", Metallurgical Consultant Inc.
16. Bruno, T.V., Craig B.D., ve McHaney J.H., (2002), "Welding Structure for Sour Service", www.metallurgical.com.
17. Bruce, W.A., (1998), "Detection, Assessment, and Repair of Pipeline Corrosion", Pipeline Welding Symposium, İTÜ, İstanbul.
18. Bosch, C., Haase, T., Liessem, A., ve Jansen, J.P., (2008), Effect of NACE TM0284 Test Modifications on the HIC Performance of Large Diameter Pipes, Europipe.

19. Carneiro, R.A, Ratnapulie R.C, ve Lins V.F.C., (2003), "The Influence of Chemical Composition and Microstructure Of API Linepipe Steels On Hydrogen Induced Carcking and Sulphide Stress Corrosion Cracking." *Material Science Eng. A*(357); 104-110.
20. Cassarini, G., (1993), "Problems Related To Safety and Reliability of Materials In Environments Polluted By Hydrogen Sulphide" *Int. J. Pressure Vessel Piping*, Vol.55: 313-322.
21. Ceyhun, V., Akbaş, N., (1998), "Pipeline Corrosion" Pipeline Welding Symposium, ITÜ, İstanbul.
22. Chatterjee U.K., Bose S.K., ve Roy S.K., (2001), *Environmental Degradation of Metals*, Indian Institute of Tchnology, Kharagpur, India.
23. Craig, B.D., Anderson, D.S., (1995), *Hydrogen Sulphide, Handbook of Corrosion Data*, ASM International, Materials Park.
24. Craig, B., (2003), "Hydrogen Damage", *ASM Handbook*, Vol. 13A. *Corrosion: fundamentals , testing, and protection*. 10th ed. ASM International.
25. Cwiek, J., (2005), "Hydrogen Delayed Cracking of High Stength Weldable Steels", *Advances in Materials Science*, Vol. 5, No.1.
26. Çakır, A., (1990), *Metalik Korozyon İlkeleri ve Kontrolü*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Yayın No: 131.
27. Çakır, A.F., Ürgen, M., (2005), "TPAO Germik Petrol Sahasındaki Ham Petrol Taşıma Borularında Gözlenen Hasarın İncelenmesi", *İnceleme Raporu*, İTÜ.
28. Çimenoğlu, H., (1997), *Metallerde Özel Kırılgnlıklar, Hasar Analizi Seminer Notları*, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası.
29. Cwiek, J., Nikiforov, K., (2004), "Hydrogen Degredation of High Srength Weldable Steels in Seawater" , *Material Science*, Vol. 40, No.6: 831 – 835.
30. Davis., J.R., (2006), *Basic Understanding of Weld Corrosion, Corrosion of Weldments (05182G)* , ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
31. Dey, S., Mandhyan, A.K., Sondhi, S.K., ve Chatteraj, I., (2006), "Hydrogen Entry into Pipeline Steel Under Freely Corroding in Two Corroding Media", *Corrosion Science*, No. 48: 2676 – 2688.
32. Domizzi, G., Anterie, G., ve Ovejaro, G.J., (2001) "Influence of Sulphur Content and Inclusion Distribution on The Hydrogen Induced Blister Cracking in Pressure Vessel and Pipeline Steels, *Corrosion Science*, V.43, 325-339.
33. Dong, C.F., Li, X.G., Liu, Z.Y., ve Zhang, Y.R., (2009), "Hydrogen Induced Cracking and Healing Behaviour of X 70 Steel." *Journal of Alloys and Compounds*, No.484: 966-972.
34. Donham, JE, (1987), "Corrosion in Petroleum Production Operations" *Metals Handbook*, Vol.13. *Corrosion*, 9th Ed. ASM International: 1232-1261.
35. Doruk, M, (1982), "Korozyon ve Önlenmesi", ODTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümü, Ankara,
36. Easterling, K., (1992), *Introduction to the Physical Metallurgy of Welding*.

37. El-Amoush, A.S., (2008), "Hydrogen Induced Cracking and Pitting of Brass Heat Exchanger Tube", *Materials Science and Thecnology*, Vol. 24, No.6: 711 – 717.
38. Elboujdaini M, (1999), "Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking", *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition: 205-220.
39. Elboujdaini M, (1999), "Test Methods for Wet H₂S Cracking", "Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition: 1129-1137.
40. Eryürek, İ.B., (1997), *Çelikler İçin Örtülü Elektrot Seçimi*, AsKaynak Yayınları, İstanbul
41. European Federation of Corrosion Publications, (1995) No:16, Guidelines On Materials Requirements For Carbon And Low Alloy Steels For H₂S Containing Environments in Oil and Gas Production, The Institute of Materials.
42. Eydelnant, A., Chandler, C., ve Miksic, B., (1992), A Novel Approach to Corrosion Control in the Petrochemical Industry, National Corrosion Council of India Conference, Bombay, India.
43. Fang, B., Han, E.H., Wang, J., Zhu, Z., ve Ke, W., (2006), "Hydrogen in Stress Corrosion Cracking of X-70 Pipeline Steels in Near-Neutral pH Solution", *Journal of Material Science*, No. 41: 1797 – 1803.
44. Fowler, J., (2003), "Acoustic Emission Testing Detects Environmentally Assisted Damaging Mechanism", *Stress Talk*, Stress Engineering Services.
45. Jacobson, G.A., (2003), "Corrosion—A Natural But Controllable Process", *The AMPTIAC Quarterly*, Volume 7, Number 4: 39-45.
46. Jiang, W.C., Gong, J.M., Tang, J.Q., Chen, H., Tu, S.T., (2007), "3-D Finite Element Analysis of the Effect of Welding Residual Stress on Hydrogen Diffusion in Hydrogen Contained Environment", *Acta Metall. Sin.* Vol.20 No.5: 347-354.
47. Graf, M.K., Hagen, I.V., ve Niederhoff, K.A., (1992), "Production of Large Diameter Line Pipe for The Transportation of Highly Corrosive Crude Oil and Natural Gas", *Offshore South East Asia*, 9. International Conference & Exhibition, Singapore.
48. Graf, M., Vogt, G., (1997), "Experiences with Thick Walled Offshore Pipelines", *Europipe*, 9th International Conference and Exhibition, Germany.
49. Graf, M., Grimpe, F., Liessem, A., ve Pöpperling, R.K., (1999) "Review of the HIC Test Requirements for Linepipe over the years 1975 to 2000", *Europipe*, Germany.
50. Graf, M., Hillenbrand, H.G., (2000), "Development of Large Diameter Line Pipe for Offshore Applications", *Europipe*, Germany.
51. Graf, M.K., Schröder, J., Schwinn, V., ve Hulka. K., (2002), "Production of Large Diameter Pipes Grade X70 with High Toughness Using Acicular Ferrite", *International Conference on Application and Evaluation of High Grade Linepipes in Hostile Environments*, Yokohama, Japan.
52. Gibala, R., Kumnick, A.J., (1984), *Hydrogen Trapping in Iron and Steels*, Case Institute of Technology, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.
53. Gürtekin, O., (1981), "Boruhatlarının Dünyada ve Türkiyede Gelişimi", *Boru Hatları ile Petrol Taşıma Sempozyumu*, İstanbul.

54. Hardie, D., Charles, E.A, Lopez, A.H., (2006), "Hydrogen Embrittlement of High Strength Pipeline Steels", *Corrosion Science* 48: 4378 – 4385.
55. Hillenbrand, H.G, Graf, M., ve Kalwa C., (2001), "Development and Production of High Strength Pipeline Steels", Europipe, Germany.
56. Hirth, J.P., (1984), *Theories of Hydrogen Induced Cracking of Steels*, Case Institute of Technology, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.
57. ISO 15156-1, (2001), "Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for Use in H₂S – Containing Environments in Oil and Gas Production" Part 1: General Principles for Selection of Cracking Resistant Materials, International Organization for Standardization.
58. Kalwa, C., Graf, M., (2002), "High Strength Line Pipe for Project Cost Reduction, World Pipelines", Vol. 2, No.1.
59. Kalwa, C., Graf, M., ve Hillenbrand, H.G., (2002), "High Strength Steel Pipes: New Developments and Applications", Onshore Pipeline Conference, Houston, USA.
60. Kalwa, C., Hillenbrand, H.G., (2002), "Production and Service Behaviour of High Strength Large Diameter Pipe", International Conference on Application and Evaluation of High Grade Linepipes in Hostile Environments, Yokohama, Japan.
61. Kim, W.K., Koh, S.U., Yang, B.Y., ve Kim, K.Y., (2008), "Effect of environmental and metalurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels", *Corrosion Science* 50: 3336-3342
62. KOC-MS-001, (2009), KOC Material Spec. Line Pipe for Sour Service, Part 1, Rev.2, Kuwait Oil Company.
63. Krom, A.H.M., Bakker, A., ve Koers, R.W.J., (1997), "Modelling Hydrogen-Induced Cracking in Steel Using a Coupled Diffusion Stress Finite Element Analysis, *International Journal of Pressure Vessel & Piping*, No.72: 139-147
64. Kurttepli, İ.B., (2001), "Hat Boruların Kaynağı", TMMOB Kaynak Teknolojisi 3.Ulusal Kongresi.
65. Kyriakides, S., Corona, E., (2007), *Mechanics of Offshore Pipelines*, Vol.1: Buckling and Collapse, Chapter 3: Pipe and Tube Manufacturing Process, Elsevier.
66. Lancaster, J.F., (1993), *Metallurgy of Welding*, Fifth Edition, Chapman & Hall.
67. Landolt, D., (2007), *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, Engineering Sciences, Materials, EPFL Pres.
68. Liessem, A., Reepmeyer, O., Schröder, J., ve Kalwa, C., (2006), "Development and Production of Large Diameter Line Pipe for Offshore Applications", Europipe, Germany.
69. Liu, Z.Y., Li, X.G., Du, C.W., Zhai, G.L., ve Cheng, Y.F., (2008), "Stress Corrosion Cracking Behaviour of X70 Pipe Steel in An Acidic Soil Environment", *Corrosion Science*, No. 50: 2251-2257.
70. Louthan, M.R., (2008), "Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, No.8: 289-307.

71. Lucio-Garcia M.A., Gonzalez-Rodriguez J.G., Casales M., Martinez L., Chacon-Nava J.G., Neri-Flores M.A., and Martinez-Villafane A., (2009), "Effect of Heat Treatment on H₂S Corrosion of a Micro-Alloyed C-Mn Steel", Corrosion Science, No. 51: 2380 – 2386.
72. Lukito, H., Smialowska, Z.S., (1997), "Susceptibility of Medium Strength Steels to Hydrogen Induced Cracking", Corrosion Science, Vol.39, No:12: 2151-2169.
73. Lunarska, E., Nkiforov, K., ve Ysyulnyk, O.T., (2003), "Susceptibility of Steels Exploited in Water – Steam Environments to Hydrogen Induced Cracking, Materials Science, Vol. 39, No:6.
74. Mahmutoğlu, M.Z., Çimenoğlu, H., (2003), "%0.03Nb ve %0.05V'lu Bir Boru Hattı Çeliğinde Mikroyapı Mekanik Özellik İlişkisi", İTÜ Dergisi, Cilt:2, Sayı:6: 68-72.
75. Mannesmann Pipe, (1961), Mannesmann Pipe For Gas and Water, Düsseldorf-Germany.
76. McMahan, C.J., (2001), "Hydrogen Induced Intergranular Fracture of Steels", Engineering Fracture Mechanics, No.68: 773-788.
77. Metals Handbook, (1968), "Hydrogen Damage Failures", Failure Analysis and Prevention, , 8th Edition, Vol.10: 230-240, ASM Handbook Committee.
78. Mishra, B., Olson, L.D., ve Sanchez, F., (2005), An Assessment of Magnetization Effects on Hydrogen Cracking for Thick Walled Pipelines, Final Project Report, Center For Welding Joining & Coatings Research, Department of Metallurgical & Materials Engineering.
79. Miyoshi, E., Tanaka, T., Terasaki, F., ve Ikeda, A., (1976), "Hydrogen Induced Cracking of Steels Under Wet Hydrogen Sulfide Environment", Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Industry, V.898.
80. Moles, M., (2005), "Portable Phased Array Applications", 3rd MENDT Conference & Exhibition, Bahrain.
81. Moline, B., Moffet, M., ve Krehbiel, R., (2006), "Defining the H₂S Contamination and Impact on Southwest Kansas", Southwest Kansas H₂S and Low Pressure Task Force, Interim Report to the Legislature.
82. NACE MR0175 / ISO 15156-2, (2003), "Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for Use in H₂S – Containing Environments in Oil and Gas Production" Part 1: Cracking Resistant Carbon and Low Alloy Steels and the Use of Cast Irons.
83. NACE TM 0284, (2003), Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen Induced Cracking, NACE.
84. Nondestructive Testing Handbook, (1991), Second Edition, Volume Seven, Ultrasonic Testing.
85. Nevasma, P., (2003), "Predictive Model for The Prevention of Weld Metal Hydrogen Cracking in High Strength Multipass Welds", Dept.of Mech.Eng., Univ. of Oulu, Finland.
86. Niu, L., Cheng, Y.F., (2007), "Corrosion Behavior of X-70 Pipe Steel in Near-Neutral pH Solution", Applied Surface Science 253: 8626 – 8631.

87. Oğuz, B., (1987), Karbonlu ve Alaşımli Çeliklerin Kaynağı, Oerlikon Yayınları, İstanbul.
88. Olden, V., Thaulow, C., ve Johnsen, R., (2008), “Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels”, Materials and Design, No.29: 1934 – 1948.
89. Omweg, G.M., Frankel, G.S., Bruce, W.A., Ramirez, J.E., ve Koch, G., (2003), “Performance of Welded High Strength Low Alloy Steels in Sour Environments”, Corrosion Engineering Section, Corrosion, Vol.59, No.7: 640-653.
90. Omweg, G.M., Frankel, G.S., Bruce, W.A., Ramirez, J.E., ve Koch, G., (2003), “Effect of Welding Parameters and H₂S Partial Pressure on the Susceptibility of Welded HSLA Steels to Sulfide Stress Cracking”, Welding Journal: 136-144
91. Özden, N., (1977), Kaynağın Isıl İşlemi, İTÜ Vakfı, ISBN: 9687463023, İstanbul.
92. Papadakis, G.A., (1999), “Major Hazard Pipelines: A Comparative Study of Onshore Transmission Accidents.” J. Loss Prevent Process Ind.: 91-107.
93. Park., G.T., Koh, S.U., Jung, H.G., ve Kim, K.Y., (2008), “Effect of Microstructure on the Hydrogen Trapping Efficiency and Hydrogen Induced Cracking of Linepipe Steel”, Corrosion Science 50: 1865-1871.
94. Park, Y.D., Maroef, I.S., Landau, A., ve Olson, D.L., (2002), “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds”, Welding Journal: 27-35
95. Ponschab, G., Akın, Ü., Akgüllü, E., ve Maktavlı, E., (1998), “Effect of Linepipe Quality Parameters”, Pipeline Welding Symposium, İTÜ, İstanbul.
96. Pitrun, M., (2004), “The Effect of Welding Parameters on Levels of Diffusible Hydrogen in Weld Metal Deposited Using Gas Shielded Rutile Flux Cored Wires”, Department of Materials Engineering, University of Wollongong, Australia.
97. Radkevych, O., Chumalo, H., (2002), “Serviceability of Materials of Gas Field Equipment in Hydrogen Sulfide Media”, VIII. International Corrosion Symp., O.G.U., Eskişehir.
98. Ramirez, E., Rodriguez, G.J.G., Islas, A.T., Serna, S., Campillo, B., Patino, G.D., ve Islas, J.A.J., (2008), “Effect Of Microstructure on the Sulphide Stress Cracking Susceptibility of a High Strength Pipeline Steel”, Corrosion Science, No.50: 3534-3541.
99. Ren, X., Chu, W., Li, J., Su, Y., ve Qiao, L., (2007), “The Effects of Inclusions and Second Phase Particles on Hydrogen Blistering in Iron.”, Materials Chemistry and Physics.
100. Rowe, M.D., Nelson, T.W., ve Lippold, J.C., (1999), “Hydrogen Induced Cracking Along The Fusion Boundary of Dissimilar Metal Welds”, Welding Journal: 31-37.
101. Schröder, J., Schwinn, V., ve Liessem, A., (2006), “Recent Developments of Sour Service Line Pipe Steels”, Europipe, Germany.
102. Shalaby, H.M., Abdullah, A., Bouresli, K., ve Al-Shatti, A., (2000), “Effect of H₂S on Cracking of Repair Welded ASTM A 285C Carbon Steel”, VII. International Corrosion Symp., YTU, İstanbul.

103. Shewman, P.G., (1998), "Grain Boundary Cracking", Institute of Metals Lecture, ASM International.
104. Staudt, J., Sauer, U., (2000), "HIC and Steel Cleanliness Inspection", 15th World Conference on Nondestructive Testing, Roma, Italy.
105. Stroe, M.E, (2006), "Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials", Universite Libre de Bruxelles, Belgium.
106. Şahin, M., Bilgiç, S., (2002), "Petrol Çeliğinin CO₂ ve H₂S'li Ortamlardaki Korozyonuna 2-Aminobenzimidazolün İnhibitör Etkisinin İncelenmesi", VIII. International Corrosion Symp., O.G.U., Eskişehir.
107. Şirin, K., Akın, Ü., ve Akgüllü, E., (2001), "Tozaltı Kaynak Yöntemi ile Spiral Dikişli Boru Üretiminde Kaynak Parametrelerinin Belirlenmesi", TMMOB Kaynak Teknolojisi 3.Ulusal Kongresi.
108. Taş, Z., (2006), "Nb-V Alaşımli Boru Çeliklerinde Mikroyapı – Mekanik Özellikler İlişkisi", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (1-2): 152-160.
109. Thielsch H., (1977), Defects and Failures in Pressure Vessels and Piping, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
110. Tsay, L.W., Chi, M.Y., Wu, Y.F., Wu, J.K., ve Lin, D.Y., (2006), "Hydrogen Embrittlement Susceptibility and Permeability of Two Ultra-High Strength Steels", Corrosion Science, No. 48: 1926-1938.
111. Üneri, S., (1998), Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara.
112. Venegas, V., Caleyó, F., Hallen J.M., ve Baudin, T., (2008), "Impact Of Crystallographic Texture On Hydrogen-Induced Cracking Susceptibility in Pipeline Steels", The Journal of Pipeline Engineering: 114-125.
113. Venegas, V., Caleyó, F., Gonzalez, J.L., Baudin, T., Hallen, J.M., ve Penelle, R., (2005), "EBSD Study Of Hydrogen –Induced Cracking in API-5L X46 Pipeline Steel", Scripta Materialia, No.52: 147-152.
114. Wang R., (2009), "Effects of Hydrogen on the Fracture Toughness of a X70 Pipeline Steel", Corrosion Science, No. 51: 2803-2810.
115. Wieswieler, F.J., Sergeov, G.E., (1987), "Non-Destructive Testing of Large Diameter Pipe for Oil and Gas Transmission Lines", USA
116. Work Group No.2, (2005), "Defining the H₂S Contamination and Impact on Southwest Kansas", Kansas Corporation Commission.
117. Yalçın, H., Koç, T., (1995), "Korozyon ve Katodik Koruma", G.Ü., Ankara.
118. Yavaş, Ö., (2006) "Effect of Welding Parameters on the Susceptibility to Hydrogen Cracking in Line Pipe Steels in Sour Environments", METU, Ankara.
119. Yu, G.H., Jiang, B.L., Qiao, L.J., Wang, Y.B., ve Chu, W.Y., (1997), "Threshold Stress Intensity for Hydrogen Induced Cracking of Tubular Steel", Scripta Materialia, Vol.36, No.12: 1467-1470.
120. Zhang, T., Chu, W.Y., Gao, K.W., ve Qiao, L.J., (2003), "Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement", Material Science and Engineering A (347): 291-299

ÖZGEÇMİŞ

D. Tarihi / Yeri	15.02.1978	Kırıkkale
Lise	1991-1994	Kırıkkale Lisesi
Lisans	1994-1998	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1998-2002	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh.A.B.D., Seramik Programı
Doktora	2002-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. A.B.D.,Malzeme Programı

Çalıştığı kurumlar:

Görevi	Yıl	Yer
Metalurji Müh.	2000-2002	Vitsan Gözetim ve Mümessillik A.Ş.
Kalite Müh.	2002-2003	Ümran Çelik Boru Sanayii A.Ş.
K.Kontrol Md.	2003-2008	Ümran Çelik Boru Sanayii A.Ş.
Kalite Müdürü	2008-Devam ediyor	Ümran Çelik Boru Sanayii A.Ş.