

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PETROL VE DOĞAL GAZ KUYULARINDA KULLANILAN
ÇİMENTO KATKILARININ OPTİMİZASYONU

Bilal KURT

DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Kasım 2019

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Bilal KURT tarafından yapılan “PETROL ve DOĞAL GAZ KUYULARINDA KULLANILAN ÇİMENTO KATKILARININ OPTİMİZASYONU” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Ercan AKSOY
Üye : Prof. Dr. Z. Fuat TOPRAK
Üye : Prof. Dr. Orhan KAVAK
Üye : Prof. Dr. Abdurrahman SAYDUT
Üye : Doç. Dr. Dicle BAL AKKOCA



Tez Savunma Sınavı Tarihi: 21/11/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20....

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Öyle sanıyorum bu yazdığım son teşekkür metni ama en değerlisi, dolayısıyla teşekkürlerin en büyüğü ve en güzeli ona yani biricik eşim **Nazlı GÖRMELİ KURT**'a geliyor, bir sonraki teşekkür ise bizden olup bizden daha değerli olan oğlum **Kuzey KURT** için, iyi ki varsınız.

Bu çalışmada desteğini ve zamanını hiç esirgemeyen Prof. Dr. **Orhan KAVAK**'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum bütün lisansüstü eğitim sürecimde her zaman benimleydi. Ayrıca Doktora Tezi hazırlama fırsatı sunduğu için Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimin hazırlanmasında değerli zamanlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. **Z. Fuat TOPRAK**'a, Dr. Öğretim Üyesi **M. Şefik İMAMOĞLU**'na, Prof. Dr. **Ercan AKSOY**'a, Doç. Dr. **Dicle BAL AKKOCA**'ya, Doç. Dr. **Sema TETİKER**'e ve Prof. Dr. **Abdurrahman SAYDUT**'a çok teşekkürler.

Bu paragrafta özel bir teşekkür de mensubu olmaktan gurur duyduğum **TPAO** şirketine özellikle de **Mühendislik Daire Başkanlığına ve TPAO AR-GE Merkezine** gelmeli, onların desteği olmaksızın bu tezi tamamlamam olanaksızdı.

Son ama daha az olmayarak, artık çok fazla görüşmesek de, 20 yıldır ömrümün güzel günlerinde yer sahibi olan **Hüseyin SARIGÜL** ve **Emre KALKAN**'ı Lisans ve Yüksek Lisans tezimde olduğu gibi bu tezimde de anmak istiyorum, iyi ki bir yerlerde varsınız.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	VI
ABSTRACT	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
EK LİSTESİ	XII
KISALTMA VE SİMGELER.....	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Çimento	1
1.2. Petrol ve Doğal Gaz Kuyularında Çimento	2
1.2.1. Çimentolama Operasyonu Teknikleri	2
1.2.1.1. Birincil Çimentolama	2
1.2.2. Koruma Borusu Tipleri	3
1.2.2.1. Kondüktör Borusu	3
1.2.2.2. Yüzey Koruma Boruları	4
1.2.2.3. Ara Koruma Boruları	5
1.2.2.4. Üretim Koruma Boruları	6
1.3. Çimentolama Yöntemleri	7
1.3.1. Tek Kademe Çimentolama.....	8
1.3.2. İki Kademe Çimentolama	10
1.3.3. Sondaj Boruları ve Stinger ile Koruma Borusu Çimentolama.....	11
1.3.4. İnce Borular ile Koruma Borusu Arkasına Giriş Yaparak Çimentolama	13

1.4.	Liner Çimentolama	13
1.5.	İyileştirici Çimentolama.....	14
1.5.1.	Basınçla Sıkıştırılan (Squeeze) Çimento.....	15
1.5.2.	Tapa Çimento	15
2.	KAYNAK ÖZETLERİ	17
2.1.	Korozyon Oluşumu	18
2.1.1.	Fiziksel Korozyon	18
2.1.2.	Kimyasal Korozyon	18
2.1.3.	Elektro Kimyasal Korozyon.....	18
2.2.	Korozyon Türleri.....	19
2.2.1.	Genel (Uniform) Korozyon.....	19
2.2.2.	Çukur Korozyon.....	19
2.2.3.	Galvanik Korozyon	20
2.2.4.	Tanecikler Arası Korozyon	21
2.2.5.	Çatlak Korozyonu	22
2.2.6.	Filiform Korozyon	22
2.2.7.	Seçimli Korozyon.....	23
2.2.8.	Hidrojen Gevrekliği	24
2.3.	Çeliğin Çimento (Beton) İçinde Korozyonu	25
2.3.1.	Çimento (Beton) İçindeki Çelikte (Koruma Borusu) Klorür Korozyonu	27
2.3.2.	Karbonatlaşma.....	28
2.4.	Çimento İçindeki Koruma Borusunun Korunması için Korozyon İnhibitör Kullanımı	29
2.4.1.	Korozyon İnhibitörü Türleri.....	30
2.4.1.1.	Kalsiyum Nitrit	32
2.4.1.2.	Kalsiyum Nitrat.....	37

2.4.1.3.	Organik İnhibitörler	41
2.5.	Koruma Borusunda Korozyon	44
2.5.1.	Koruma Borusunda Korozyon Tespiti	44
2.5.1.1.	Elektromagnetik Korozyon Tespiti	44
2.5.1.2.	Akustik Tool	44
2.5.1.3.	Potansiyel Profili Ölçen Cihazlar.....	44
2.5.1.4.	Çok Ayaklı Çap Ölçen Cihazlar.....	45
3.	MATERYAL METOT.....	49
3.1.	Testlerin Hazırlanışı	49
3.2.	G Sınıfı Çimento	49
3.3.	Kalsiyum Nitrit	51
3.4.	Kalsiyum Nitrat.....	52
3.5.	Etanol Amin Korozyon İnhibitörü	53
3.6.	Çimento Karıştırıcısı	54
3.7.	Prizlenme Süresi Ölçüm Cihazı	58
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1.	Referans-1 Çimento	61
4.1.1.	Referans-1 Çimento ve %1 Kalsiyum Nitrit karışımı	62
4.1.2.	Referans-1 Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrit Karışımı	63
4.1.3.	Referans-1 Çimento ve %2 Kalsiyum Nitrat Karışımı	64
4.1.4.	Referans-1 Çimento ve %4 Kalsiyum Nitrat Karışımı	65
4.1.5.	Referans-1 Çimento ve %2 Etanol Amin Karışımı.....	66
4.1.6.	Referans-1 Çimento ve %4 Etanol Amin Karışımı.....	67
4.1.7.	Korozyon İnhibitörü Katkılarının Referans Çimento Üzerindeki Prizlenme Etkisi.....	69
4.2.	Neat (Katkısız) Çimento, Kalsiyum Klorür ve Korozyon İnhibitörleri	70

4.2.1.	Neat Çimento	70
4.2.2.	Neat Çimento ve %2 CaCl ₂	71
4.2.3.	Neat Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrit	72
4.2.4.	Neat Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrat	73
4.2.5.	Korozyon İnhibitörü Katkılarının Neat (Saf-Katkısız) G Sınıfı Çimento Üzerindeki Prizlenme Etkisi.....	74
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
6.	KAYNAKLAR.....	79
	EKLER.....	86
	ÖZ GEÇMİŞ	90

ÖZET

PETROL VE DOĞAL GAZ KUYULARINDA KULLANILAN ÇİMENTO KATKILARININ OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Bilal KURT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2019

Bu çalışmada Dünya'nın başlıca enerji kaynağı olan petrolün üretildiği kuyuların koruma borularında (casing) meydana gelen korozyonu engelleme yolları araştırılmıştır. Daha önceden korozyon nedeniyle kaybedilen kuyuların derinlik, sıcaklık bilgileri ve bu sahalarda uygulanan çimento kompozisyonları testler öncesinde değerlendirilmiştir. Kuyuların yüzey-klor- korozyonu nedeniyle terk edilmesini önlemek için korozyon inhibitörlerinin gerçek saha şartlarında prizlenme performansları karşılaştırılmıştır.

İnşaat sektörü tarafından sıklıkla kullanılan ve güvenilirliği birçok farklı çalışmayla kanıtlanan korozyon inhibitörlerinden, petrol ve doğal gaz sektörünün taleplerine en uygun 3 temel korozyon inhibitörü (kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat ve etanol amin esaslı) seçilmiş ve TPAO AR-GE merkezi laboratuvarında prizlenme testleri yapılmıştır. Yapılan testlerde API (American Petroleum Institute) G sınıfı çimento kullanılmış gerçek saha şartları olan 120 °F sıcaklık ve 3000 PSI basınç altında numunelerin prizlenme süreleri ve koyulaşma davranışları incelenmiştir.

Çalışmanın neticesinde, etanol amin esaslı korozyon inhibitörünün %4 oranındaki karışımlarında prizlenme sürelerinin 12 dakikaya kadar düştüğü, koruma metoduyla en etkin rol üstlenen kalsiyum nitritin prizlenme süresinde az miktarda artışlar yaptığı ve kalsiyum nitritin petrol kuyularının çimentolanmasında güvenle kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Petrol sektöründe en yaygın çimento priz hızlandırıcısı olarak bilinen CaCl_2 'nin inşaat sektöründe klor ihtivası nedeniyle korozyonu önlemek adına tercih edilmediği görülmüştür. Bu temelle kalsiyum nitrit ve kalsiyum nitratın, neat (saf) G sınıfı çimento üzerinde prizlenme süresi araştırılmıştır. Kalsiyum klorürün eriştiği hızlandırıcı etkiye rağmen kalsiyum nitrit ve kalsiyum nitratta düşük oranda geciktirici etki görülmüştür. Bu sebeple kısa süreli prizlenme talep edilen operasyonlar için kalsiyum nitrit ve kalsiyum nitratın tek başına kullanımından olumlu sonuçlar alınamayabileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Petrol ve doğal gaz kuyusu, çimento, korozyon, korozyon inhibitörü, koruma borusu, kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat, etanol amin

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF ADDITIVES FOR CEMENT USED IN PETROLEUM AND NATURAL GAS WELLS

Phd THESIS

Bilal KURT

DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

In this work, the ways of preventing casing corrosion of the wells where oil is produced, which is the main energy source of the world, were researched. Depth, temperature and cement compositions of wells previously lost due to corrosion were evaluated before the tests. Corrosion inhibitors' setting performances are compared in real field circumstances to prevent abandonment of oil wells cause of surface-chloride corrosion.

3 basic corrosion inhibitors (calcium nitrite, calcium nitrate and ethanolamine based), which are construction industry's mostly used, most suitable for oil industry's demand and performances' proven by a lot of different works, are chosen. Cementing setting time tests are held with these inhibitors in TPAO ARGE center laboratories. In these tests, API (American Petroleum Institute) G class cement used and real field conditions stimulated as 120 °F temperature and 3000 PSI pressure to analyze setting time and setting behaviors.

End of the work, %4 concentration of ethanolamine decreased the setting time up to 12 minutes and most different protection method provider, calcium nitrite, caused little increments on setting time and it was understood that this additive can be used in oil well cementing on trust. The most known cement setting accelerator in the oil field is CaCl_2 are not preferred cause of chloride consisting in construction industry. In that basis, calcium nitrite and calcium nitrate's setting time researched in G class neat cement. Although, CaCl_2 's accelerating effect, calcium nitrite and calcium nitrate acted as a small amount of retarder. That is why, in short cement setting time demanded operations, calcium nitrite and calcium nitrate may not give positive outcomes.

Key Words: Petroleum and natural gas well, cement, corrosion, corrosion inhibitors, casing, calcium nitrite, calcium nitrate, ethanolamine

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Squeeze çimento kullanımının gerekli olabileceği durumlar (Jones ve Watters 1977)	15
Çizelge 2.1.	Farklı organik korozyon inhibitörleri (Elsener ve Angst 2016)	43
Çizelge 3.1.	Portland çimento türlerinin bileşimleri ve özellikleri (Çimsa 2016)	50
Çizelge 3.2.	Petrol kuyusu çimentosu genel fiziksel özellikleri (Çimsa 2016)	50
Çizelge 4.1.	Referans-1 çimentonun koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	61
Çizelge 4.2.	Referans-1 çimento ve %1 (şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu	63
Çizelge 4.3.	Saf G sınıfı (referans) çimento ve %3 (şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu	64
Çizelge 4.4.	Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu	65
Çizelge 4.5.	Referans-1 çimento ve %4 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu	66
Çizelge 4.6.	Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) etanol amin katkısının hazırlanma tablosu	67
Çizelge 4.7.	Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) etanol amin katkısının hazırlanma tablosu	68
Çizelge 4.8.	Korozyon inhibitörü katkılarının referans çimento üzerindeki prizlenme etkisi	69
Çizelge 4.9.	Neat (katkısız) çimentonun hazırlanma tablosu	70
Çizelge 4.10.	Neat (katkısız) çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) CaCl ₂ katkısının hazırlanma tablosu	71
Çizelge 4.11.	Neat (katkısız) çimento ve %3 (çimento şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu	72
Çizelge 4.12.	Neat (katkısız) çimento ve %3 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu	73
Çizelge 4.13.	Korozyon inhibitörü katkılarının neat (saf-katkısız) G sınıfı çimento üzerindeki prizlenme etkisi	74

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Sıradan bir kuyu şeması (Marcelluscoalition 2019)	4
Şekil 1.2.	Örnek petrol ve doğal gaz kuyu çapı ve derinliği (Renpu 2011)	7
Şekil 1.3.	Tek kademe çimentolama kuyu operasyon ekipmanları (Suman ve Ellis 1977)	9
Şekil 1.4.	Tek kademe çimento operasyon basamakları (Renpu 2011)	10
Şekil 1.5.	2 kademe çimento operasyon basamakları (Klempa ve ark. 1996)	11
Şekil 1.6.	Stinger yardımıyla çimentolama (Drillingcourse 2015)	12
Şekil 1.7.	Liner çimentolama (Knowenergy 2012)	14
Şekil 1.8.	Tapa çimentolama operasyonu (Oilgasdrilling 2015)	16
Şekil 2.1.	Genel (uniform) korozyon (Al-Eidan 2015)	19
Şekil 2.2.	Çukur korozyon (Al-Eidan 2015)	20
Şekil 2.3.	Galvanik korozyon (Al-Eidan 2015)	21
Şekil 2.4.	Tanecikler arası korozyon (Al-Eidan 2015)	22
Şekil 2.5.	Çatlak korozyonu (Al-Eidan 2015)	22
Şekil 2.6.	Filiform korozyon (Al-Eidan 2015)	23
Şekil 2.7.	Seçimli korozyon (Corrosion-doctors 2019)	24
Şekil 2.8.	Hidrojen gevrekliği (Yalçın ve Koç 1997)	25
Şekil 2.9.	Klor iyonu etkisinde korozyon oluşumu (Silva 2013)	28
Şekil 2.10.	Doğal koruyucu oksit tabakası (Girit 2003)	34
Şekil 2.11.	Klorun çelik üzerine akışı (Girit 2003)	35
Şekil 2.12.	Çeliğin kalsiyum nitritçe korunması (Girit 2003)	36
Şekil 2.13.	%3,2 NaCl içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu oluşan korozyon (Justness 2003)	38
Şekil 2.14.	%3.2 NaCl ve %2 Ca(NO ₃) ₂ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin korozyondan korunması (Justness 2003)	39
Şekil 2.15.	%3.2 NaCl ve %4 Ca(NO ₃) ₂ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin korozyondan korunması (Justness 2003)	39

Şekil 2.16.	%3,2 NaCl, %2 & 4 Ca(NO ₃) ₂ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin durumu (Justness 2003)	40
Şekil 2.17.	Çeliğin deniz suyu ortamında kalsiyum nitrat ve sodyum nitrit koruması (Adamu ve ark. 2014)	40
Şekil 2.18.	Organik korozyon inhibitörü hakkında yayımlanan makale sayısının yıllara göre dağılımı (Brycki ve ark. 2017)	41
Şekil 2.19.	25mm beton koruma altında çeliğin korozyona maruz kalma seviyesi (Mackechnie ve ark. 2004)	42
Şekil 2.20.	Farklı organik korozyon inhibitörleri ile hazırlanan çimento içindeki çeliğin korozyonu (Elsener ve Angst 2016)	43
Şekil 2.21.	Koruma borusu potansiyel profil tool ile korozyon tespiti (Rahman ve Chilingarian 1995)	45
Şekil 2.22.	Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz normal çap okuması	46
Şekil 2.23.	Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması	46
Şekil 2.24.	Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması 3 boyutlu görünümü	47
Şekil 2.25.	Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması 3 boyutlu görünümü	47
Şekil 3.1.	Chryso CI 100 genel ürün özellikleri	51
Şekil 3.2.	AYDOS FROST OC genel ürün özellikleri	52
Şekil 3.3.	Ferro Anticor genel ürün özellikleri	53
Şekil 3.4.	Çimento örneklerinin alınması	54
Şekil 3.5.	Çimento karışımlarında kullanılan suların hassas miktar tespiti	55
Şekil 3.6.	Çimento karışımlarında kullanılan karıştırıcı ve su ilavesi	56
Şekil 3.7.	Çimento karışımlarında kullanılan karıştırıcı ve çimento ilavesi	57
Şekil 3.8.	Hazırlanan çimento şerbetinin prizlenme testi öncesi test kaplarına yerleştirilmesi	58
Şekil 3.9.	Chandler Engineering 7025C10 model prizlenme süresi ölçüm cihazı	59
Şekil 3.10.	Örnek prizlenme süresi veri çıktısı (Ramazanoğlu 2014)	60
Şekil 4.1.	Referans-1 çimentonun 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	62

Şekil 4.2.	Referans-1 çimento ve hacimce %1 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	63
Şekil 4.3.	Referans-1 çimento ve hacimce %3 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	64
Şekil 4.4.	Referans-1 çimento ve çimento ağırlığınca %2 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	65
Şekil 4.5.	Referans-1 çimento ve çimento ağırlığınca %4 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	66
Şekil 4.6.	Referans-1 çimento ve çimento ağırlığınca %2 etanol aminin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	67
Şekil 4.7.	Referans-1 çimento ve çimento ağırlığınca %4 etanol aminin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	68
Şekil 4.8.	Korozyon inhibitörü katkılarının referans çimento üzerindeki prizlenme etkisi	69
Şekil 4.9.	Neat (katkısız) çimentonun 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	70
Şekil 4.10.	Neat çimento ve çimento ağırlığınca %2 CaCl ₂ 'nin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	72
Şekil 4.11.	Neat çimento ve çimento şerbeti hacmince %3 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	73
Şekil 4.12.	Neat çimento ve çimento ağırlığınca %3 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)	74
Şekil 4.13.	Korozyon inhibitörü katkılarının neat (saf-katkısız) g sınıfı çimento üzerindeki prizlenme etkisi	75

EK LİSTESİ

Ek 1.	TPAO veri laboratuvar kullanım ve bilgi paylaşım izni	86
Ek 2.	CHRYSO firması katkı kullanım izni	87
Ek 3.	AYDOS firması katkı kullanım izni	88
Ek 4.	İKSA firması katkı kullanım izni	89



KISALTMA VE SİMGELER

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AR-GE	: Araştırma Geliştirme
ASTM	: American Society for Testing and Materials
DCI	: Darex Corrosion Inhibitor
GSMH	: Gayrisafi Milli Hâsıla
NACE	: National Association of Corrosion Engineers
NBS	: National Buruea of Standart
PSI	: Pressure on Square Inch
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı

1. GİRİŞ

Petrol ve doğal gaz, gelişen Dünya enerji ihtiyacını karşılamada ilk sıradaki yerini korumakta, bu enerjinin sağlanması yer altındaki rezervlerin petrol ve doğal gaz kuyuları sayesinde yüzeye çıkarılması ile mümkündür. Bu kuyuların ömürleri 100 yılı aşabilmekte ve üretilen maddenin aşırı değerli oluşu sebebiyle de kuyu ömrünün hayati öneme sahip olduğu gerçeği karşımıza çıkmaktadır. Öyle ki 50-100m aralıklarla açılan iki kuyunun birinden üretim almak mümkün olmazken diğer kuyudan çok kaliteli ve yüksek debide petrol-doğal gaz elde edilebilmektedir.

Günümüzde 10000 varil/gün den fazla üretim debisine sahip olduğu bilinen kuyular bulunmaktadır ve bu miktar, bu kuyuların ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Açılan kuyuların uzun ömürlü olabilmesi, kuyulara indirilen koruma borusunun (casing) uzun ömürlü olması ile eş değerlidir ve bu boruyu doğal yıpranmalardan korumakta çimentonun görevidir. Saha çalışmaları göstermiştir ki yüzey suları ve yüzeye yakın bölgelerde koruma borusunun klor vb. korozyonu kuyuların kaybedilmesine neden olabilmektedir. Yeterli ve iyi çimento yapılsa dahi korozi ortamın yarattığı aşındırıcı etki koruma borusunda çürümelere sebep olabilmektedir.

Koruma borusunun uzun ömürlü olabilmesi için iyi bir çimento ve iyi bir çimento için de doğru korozyon inhibitörü seçimi en iyi koruma yoludur.

1.1. Çimento

Yapısının karmaşık olması nedeniyle hakkında en az şey bilinen malzemelerden olan çimento, tarihteki en fazla kullanılan malzeme olma özelliğini geleceğe de yansıtacak gibi durmaktadır. İnşaat sektörü için eşsiz bir malzeme olan çimento birçok doktora ve yüksek lisans tezine de konu olmaktadır (Kurt 2013).

İnşaat sektöründe olduğu gibi petrol ve doğal gaz sektöründe de çimento kullanımı her kuyu için gerekli olan bir durumdur. Çimentolama operasyonu geçirmeyen tek bir kuyudan bir bahsetmek neredeyse imkânsızdır. Burada asıl olan çimentolama operasyonlarının sayısının en azda tutulması gerekliliğidir.

1.2. Petrol ve Doğal Gaz Kuyularında Çimento

Petrol ve doğal gaz kuyularının çimentolanması, sondaj operasyonlarından kuyunun petrol üretim sürecine kadarki bütün aşamalar için çok önemlidir. Sondaj sırasında matkap yardımıyla açılan kuyularda, hem geçilen formasyonların yıkılmasını önlemek hem de planlanan rezervuar metrajına gidebilmek için kuyu içine “casing” olarak adlandırılan çelik koruma boruları indirilir; koruma borularının dış çeperi ile formasyon arasındaki kısmı çimento ile doldurulur. İşlevi gereği çimentonun sağlamlığı ve doğru şekilde yerleştirilmiş olması, koruma borusunun dolayısıyla kuyunun ömrünü uzatacağı gibi, geçilen farklı formasyonların da birbiri ile irtibatını kesmesi açısından büyük öneme sahiptir (Kurt 2013).

Koruma borusunun çimentolanması ile sondaj çamuru kimyasallarının sığ derinlikteki tatlı sulara karışabilme olasılığının önüne geçilerek, çevre hassasiyeti ve insan sağlığı gibi çok önemli değerler korunmuş olur. Tıpkı sığ derinliklerde olduğu gibi farklı derinlikteki formasyonlardan da kuyulara su, gaz girişi olabilmektedir. Bu girişler sondaj çamurunun yapısını bozabileceği gibi koruma borusu indirildikten sonra da koruma borusunda korozyona neden olabilmektedir. Çimentolama operasyonları sayesinde koruma borusu ve formasyon arasında yaratılan çimento izolasyonu, gerek çamur özelliklerini korumada gerekse koruma borusu dayanımını sağlamada birincil derecede önem teşkil eder (Knapp ve Ardmore 1914).

1.2.1. Çimentolama Operasyonu Teknikleri

Bir petrol ve doğal gaz kuyusu üretim sürecine geçene kadar ve hatta üretim süreci sonrasında birçok farklı çimentolama operasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu operasyonlar birincil ve iyileştirici çimentolama olarak iki başlıkta toplanabilir.

1.2.1.1. Birincil Çimentolama

Birincil çimentolama, kuyuya indirilen koruma borusu ile dış cephesi (formasyon) arasında kalan yüzeye çimento yerleştirme işlemidir. Çimento yerleştirmenin ardından çimento prizlenip sertleşir ve geçirimsiz sağlam bir alan oluşturur. Bu sayede formasyonlar arası istenmeyen sıvıların geçişi engellenerek, üretim bölgesinin korunması ve kuyunun üretiminin iyileştirmesi sağlanır. Yeni kazılan bir kuyuda birincil çimentolama, kuyunun ömrü ve kalitesi açısından kuşkusuz en önemli ve riskli

aşamalardan birisidir. Bu nedenle çok iyi planlanmalı ve bir ekip çalışması ile uygulanmalıdır, çünkü operasyonun tek seferde tamamlanması gerekmektedir. Olası başarısız çimentolama operasyonları pahalı ilave çalışmalara (workover operasyonlarına) ve üretim kayıplarına neden olabilmektedir (Radojevic ve Shafeyeva 2006).

Çimentonun formasyonlar arası izolasyon sağlaması yanında, koruma borusunun deformasyonunu önlemesi açısından da önemi büyüktür. Çünkü formasyonlar çok yüksek oranlarda korozyona uğraticı madde ve yüksek sıcaklık ihtiva edebilmektedir. Koruma borusunun türüne bakılmaksızın genelde birincil çimentolama tekniklerinin mantığı aynıdır. Operasyona, koruma borusu içerisinden çimento basılarak başlanır ve koruma borusu ucundan yüzeye gelene kadar öteleme yapılarak sonlandırılır. Bu operasyon bazen bir bazen de birkaç kademede yapılır, operasyon detayları kuyu şartlarına göre değişim göstermektedir (Piot 2006).

1.2.2. Koruma Borusu Tipleri

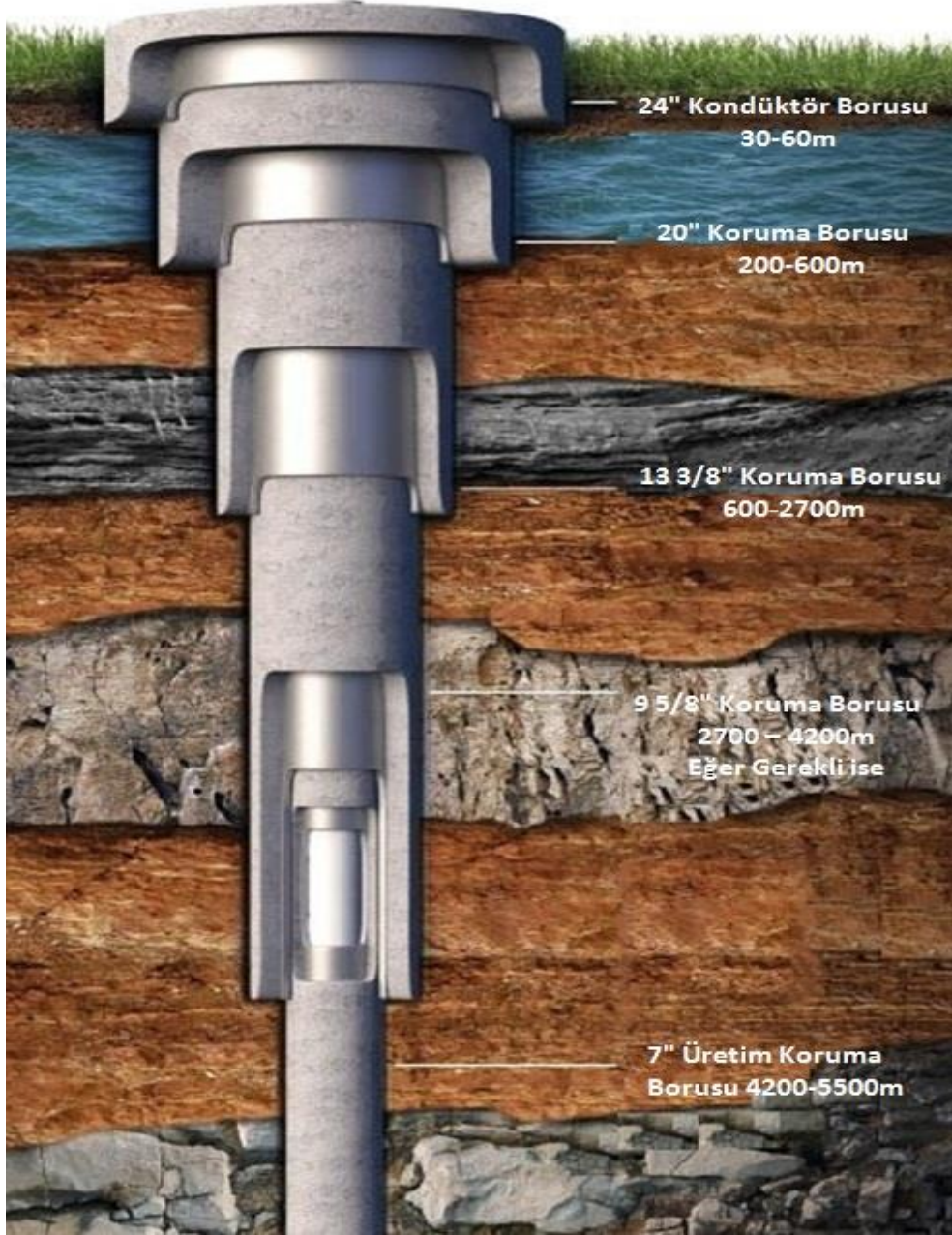
Genelde birkaç iç içe koruma borusu ile kuyular kazılmaktadır (Şekil 1.1.). Tasarım yapılırken en başta üretim formasyonundan yüzeye üretim sağlayacak genişlik dikkate alınır ve üretim formasyonundaki boru üretim koruma borusu olarak adlandırılır. Bu aşamadan sonra yüzeye doğru kademeli olarak koruma borularının belirlenmesi yapılır, yıkıntı vb. problem içeren formasyonlardan kuyuyu korumak için koruma borusu ilaveleri yapılır. Koruma borularının sınıflandırılmasında başlıca kullanılan parametreler; dış çap, yapıldığı materyal, birim ağırlık, dayanım, dış tipi ve uzunluktur. Liner modellerinde ise koruma borusu yüzeye kadar uzanmaz ve kendisinden bir önce inen koruma borusuna asılır (Piot ve Cuvillier 2006).

1.2.2.1. Kondüktör Borusu

Kondüktör genellikle ilk ve en kısa koruma borusudur. Yüzey sularının kirlenmesini önleme amaçlıdır. Gevşek yüzey formasyonlarından kaynaklı oluşabilecek kayıp ve genişlemeler neticesi kesintilerin yüzeye gelmesini engelleyebilecek durumların önüne geçilir. Kondüktör, bundan sonra inecek olan koruma borularına yapısal destek sağlar. Bu sebeple, kondüktör yeterli ve sağlam bir zemine indirilmelidir. Offshore (su yüzeyi) sondajlarında kondüktör tasarımı yaparken dalga güçleri de dikkate alınmalıdır. Koruma borusu uzunluğu genelde 90m'den fazla olmaz. Kondüktör borusu

1. GİRİŞ

çimentolaması genelde az miktarda öteleme gerektiğinden, operasyon da yüzeye çimento gelene kadar çimento basmaya devam edilir (Piot ve Cuvillier 2006).



Şekil 1.1. Sıradan bir kuyu şeması (Marcelluscoalition 2019)

1.2.2.2. Yüzey Koruma Boruları

Kondüktör borusu sonrasında kuyuya indirilir. Yüzeydeki gevşek ve tam pekişmemiş çökeller ile yüzey sularının kirlenmesini engellemek amacıyla kullanılır. Basınç kontrolü için inilen ilk borudur. Dolayısıyla gerekli özelliklere sahip olduğundan

emin olunmalıdır. Yüzey borularının çapı 7" ile 26" arasında değişmekte olup 3285m'ye kadar indirilebilmektedir (Piot ve Cuvillier 2006).

Yüzey koruma borularının çimentolanmasında ki asıl problem, çimento kolonunun yaratacağı hidrostatik basıncın formasyon basıncını yenerek çimentonun formasyona gitmesi ve istenilen çimento kolonunun oluşturulamamasıdır. Bu sebeple çimento sektörü hafif ama dayanıklı çimento katkıları üzerinde çalışmaktadır. Dünya da bunun en iyi çözümü köpük çimentodur. Yüzey koruma borularında, çoğu zaman sondaj boruları (drill pipe) ile koruma borusu ucuna girilerek yapılan çimentolama operasyonları kimi zaman düşük boru çapı ya da kule limitleri yüzünden tapa metodu ile yapılmaktadır. Yüzey koruma boruları genelde geniş çaplara inildiğinden iyi bir çamur keki kaldırılması görülemez, her ne kadar zayıf bölgeler için birkaç kademedede operasyon yapılması ön görülse de en iyi yol çok hafif çimentonun (köpük) hızlandırıcı katkıları ve laminar akış rejimi ile basılmasıdır. Özellikle çapı 18 ½" ten büyük olan koruma borularında taban alanının büyük olmasından ötürü, pompa basıncı boruların yukarı doğru hareket etmesine neden olabilir, bu tür durumlarda pompa basıncına dikkat edilmesi gerekir (Piot ve Cuvillier 2006).

1.2.2.3. Ara Koruma Boruları

Üretim koruma borusu ile yüzey koruma borusu arasına inilen bütün borular ara koruma borusu olarak adlandırılmaktadır. Ara borular anormal basınç değerlerine sahip, çatlaklı, yıkılan, genişleyen, genişleyen vb. problemler içeren formasyonları geçmek için indirilir. Genel olarak ara koruma borusu çapları 6 5/8" ile 16" arasında değişir ve 300m ile 5000m arasına indirilir. Asıl amacı genel olarak sondajı kolaylaştırmak olmakla birlikte diğer amaçlarda şu şekilde sıralanabilir (Craft ve Piot 1962, 2006):

- Bir ya da birkaç zayıf bölgenin izole edilmesi,
- Formasyonlardaki içeriklerin sondaj çamurunu kirletmesini engellemek,
- Formasyonun genişlemesini engellemek,
- Yıkılan formasyonların kontrolü,
- Yatay kuyuların stabilitesinin sağlanması,
- Çamurun hidrostatik basıncının, formasyon çatlatma basıncının üzerine çıkmasının engellenmesi (Craft ve Piot 1962, 2006).

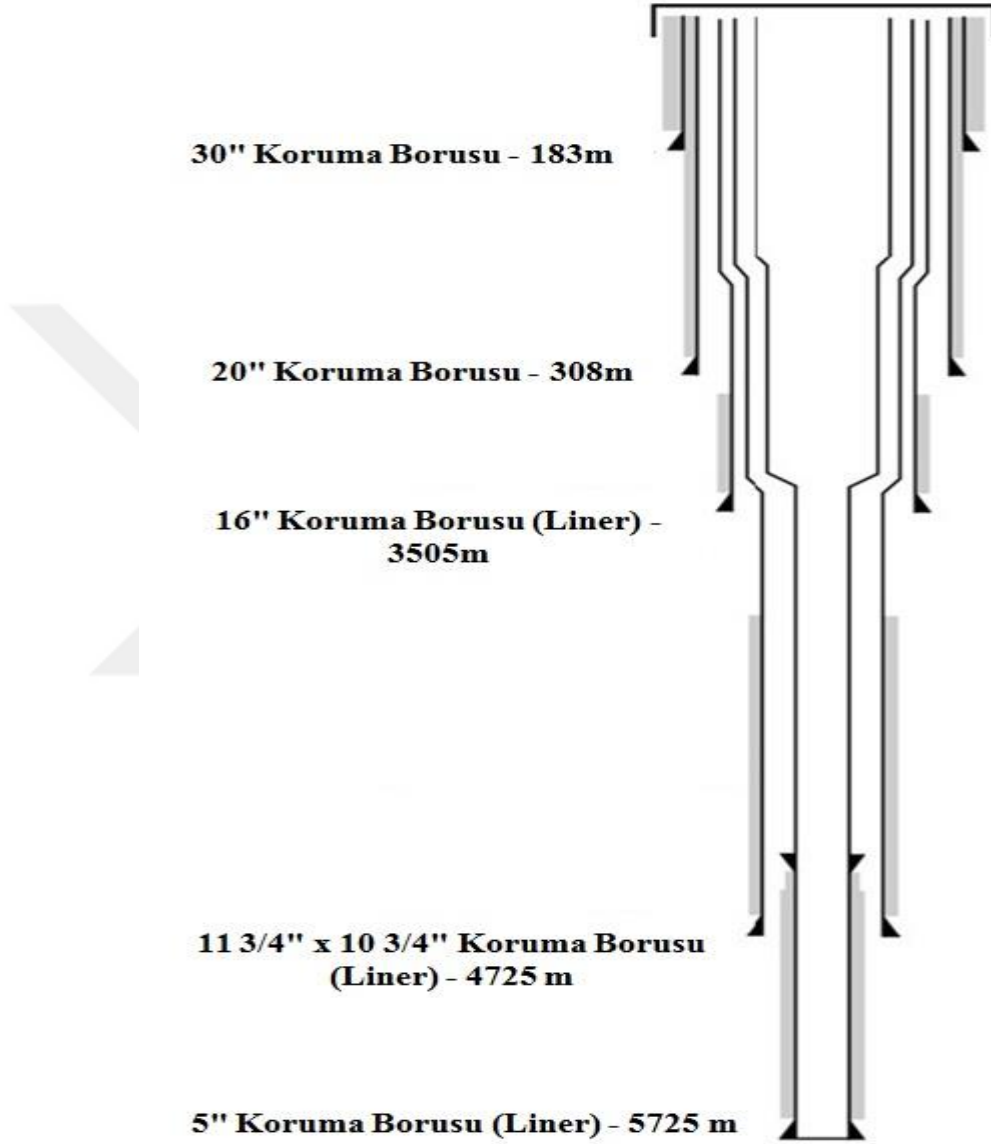
1.2.2.4. Üretim Koruma Boruları

Bir kuyunun üretiminde rezervuara ulaşılan derinlikteki çap üretilebilirlik açısından kritiktir, bunun için yüzey koruma borularından üretim koruma borularına kadar olan tasarım büyük öneme sahiptir (Şekil 1.2.). Üretim koruma borusu bir kuyunun evi gibidir, kuyunun ömrü boyunca yapılacak bütün çalışmalar bu boru içinde gerçekleşecektir. Üretim boruları, ekipmanları kuyuya inecek, gerektiğinde çekilip değiştirilecektir. Üretim koruma borusu ise kalıcı olarak orada kalacak ve değiştirilemeyecektir. Bu sebeple çimentolamasının başarılı olması kuyunun ömrü ile doğru orantılıdır. Üretim koruma borularının çapları 4 ½" ile 9 5/8" arasında değişmekte olup, 450m ile 7500m derinliklere indirilebilmektedir (Perrin ve Piot 1999, 2006).

Üretim koruma borusu genelde üretim formasyonu boyunca iner, çimentolanır ve perfore edilir ki formasyondaki mayi kuyu içine yani yüzeye alınabilsin. Bu sebeple üretim koruma borusu tasarımını, petrol üretimi ve koruma borusu tasarımı konusunda uzman kişiler yapmalıdır. Üretim koruma borusu bazen de üretim formasyonunun üzerine inilir ve üretim formasyonu açık bırakılır. Koruma borusunun kalitesi kuyunun gereksinimleri ile uyumlu olmalıdır, basınç, korozyon, sıcaklık gibi etkenlere karşı özenle seçilmelidir. Seçilen borular belirtilen standartlarda sıkılmalı ve dişlerin bağlantı noktalarının zarar görmediğinden emin olunmalıdır. Üretim koruma borusunun iyi seviyede çimentolanması çok önemlidir. Çimento şerbeti üretim bölgesini kontrol altında tutabilecek yeterlilikte olmalıdır. Özellikle ayırıcı olarak basılan maddelerin formasyon geçişleri sırasında kuyuda hidrostatik bir kayıp yaşanılmayacağından emin olunmalıdır. Çimentolama operasyonun da çimento şerbetinin sıvı kaybı değeri de erken prizlenme ve istenmeyen donmalara sebep olarak operasyonun başarısız olmasına neden olabilir. Çimentonun sıvı kaybı oranlarının 100ml/30dk'nın altında olması beklenir ve tercihen 50ml/30dk iyi bir değer kabul edilir. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık ihtiva eden kuyularda bu değer 50ml/30dk'nın da altında olması gereklidir (Renpu, Piot 2011,2006).

Çimentonun bir diğer önemli parametresi ise dayanımıdır. Donmuş bir çimento düşük geçirgenliğe (permabilite) sahip olmalıdır. Bu permabilite değeri çimento şerbetindeki su ile doğru orantılı, çimento miktarı ile ters orantılıdır. Bölgesel izolasyon için gerekli dayanım basıncı 1000 PSI'dan fazla ve su geçirgenliği 0.1mD'den az

olmalıdır. Eğer çimento 110 °C'den daha yüksek sıcaklıklara maruz kalacaksa çimento ağırlığının %30-40'ı oranında silika unu eklenebilir. Koruma borusu çapları belirlenirken kuyu koşullarına göre 30" çapından 4 ½" genişliğine kadar farklı ihtiyaçlarda koruma boruları kullanılabilir (Piot ve Renpu 2006, 2011).



Şekil 1.2. Örnek petrol ve doğal gaz kuyu çapı ve derinliği (Renpu 2011)

1.3. Çimentolama Yöntemleri

Birçok çimentolama yönteminde çimento, koruma borusu içerisinden basılır ve anülüsten alınır. Bunun tersi olan yöntem pek istenmese de çatlak ya da kırılğan

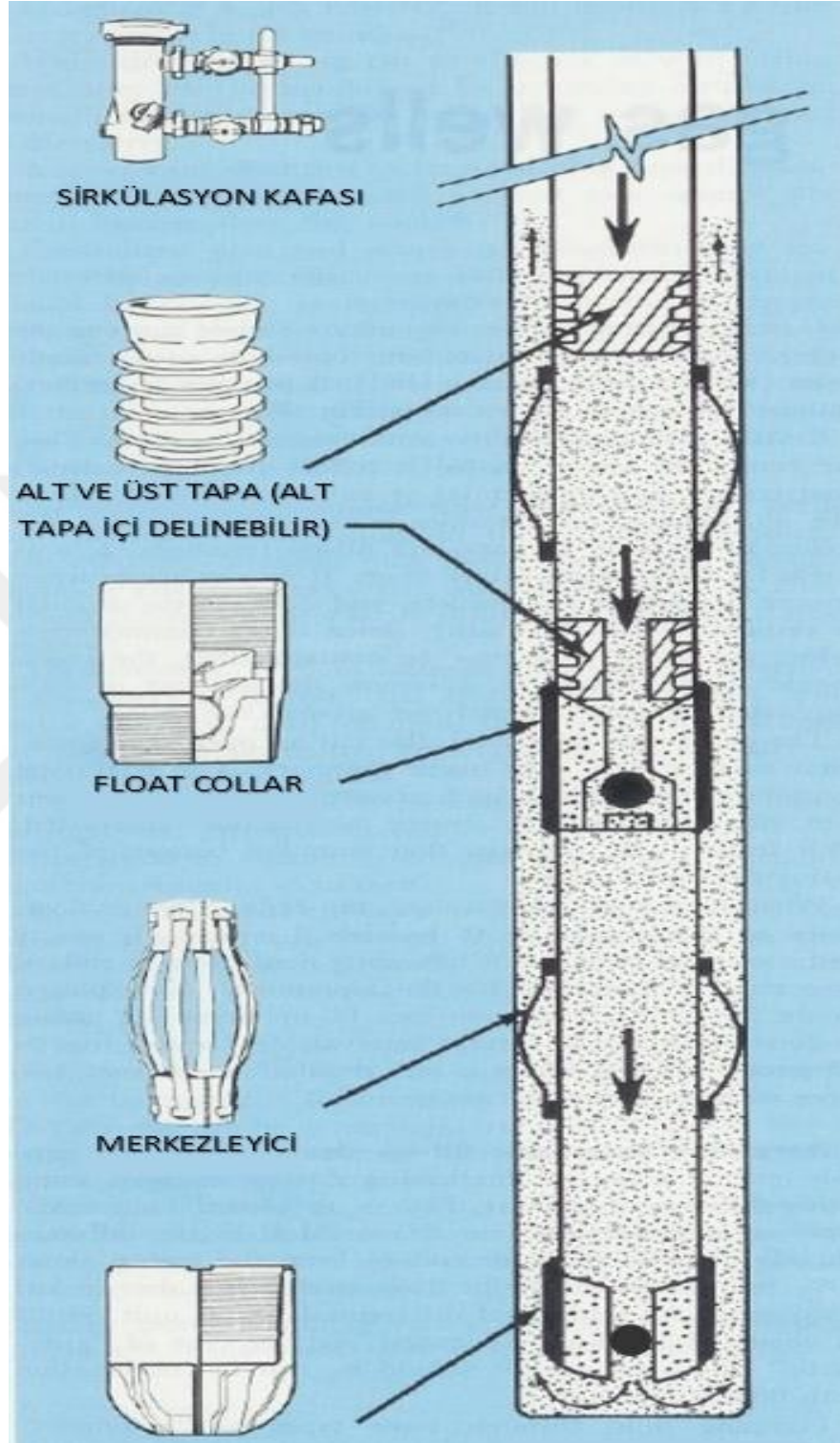
formasyonlarda kullanılabilir. Ters sirkülasyon yöntemi olarak bilinen bu yöntemde homojen ve doğru çimentolama yerleşiminden söz etmek pek mümkün değildir. Geniş çaplı koruma borularının çimentolanmasında sondaj boruları yardımı ve/veya ince boruların koruma borusu dış yüzeyine indirilmesi seçenekleri sıklıkla değerlendirilir.

Başarılı bir çimentolama için aşağıda belirtilen beş aşamanın iyi anlaşılması, takip edilmesi gerekmektedir:

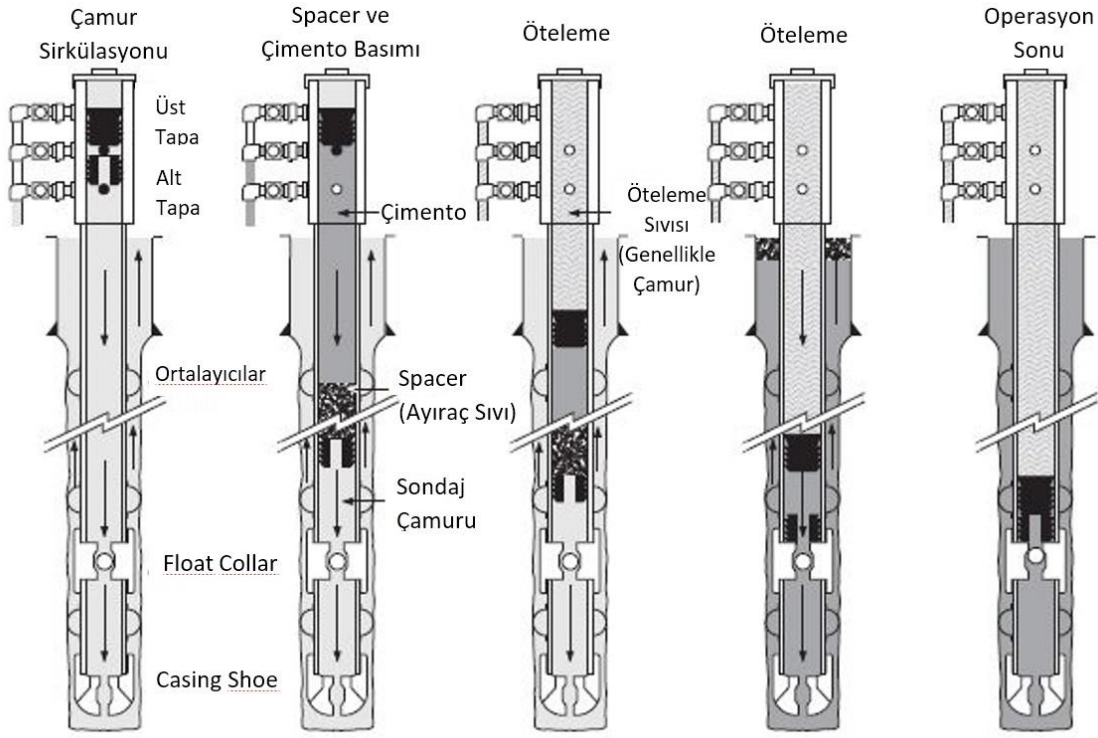
1. Kuyu parametreleri analiz edilmeli; kuyu gereksinimleri tanımlanıp doğru operasyon tekniği seçilmeli,
2. Çimento şerbeti kompozisyonu belirlenip, laboratuvar ortamında testler yapılmalı, test sonuçlarının ihtiyaçları karşılayıp karşılamadığı anlaşılmalı,
3. Gerekli ekipmanlar hazırlanmalı, basılacak çimento şerbeti, kimyasallar ve öteleme hacimleri hesaplanmalı,
4. Operasyon sırasında planlanan ve gerçekleşen parametreler gözlenmeli ve gerekiyorsa değiştirilmeli,
5. Sonuçlar değerlendirilmeli, planlanan ile gerçekleşen arasındaki fark değerlendirilerek sonraki operasyonlar için gerekli değişiklikler yapılmalıdır (Crook ve Piot 2006, 2006).

1.3.1. Tek Kademe Çimentolama

Koruma borusu çimentolama operasyonları iki, nadiren de daha fazla kademe yapılabilir. Kondüktör, yüzey ve ara koruma boruları genelde tek kademe çimentolama operasyonu ile çimentolanır (Şekil 1.3. ve Şekil 1.4.) bu operasyonda çimento şerbeti alt ve üst tapa izolasyonu ile koruma borusu boyunca pompalanır ve koruma borusu ucundan çıkarılarak anülüste donmaya bırakılır (Crook 2006).



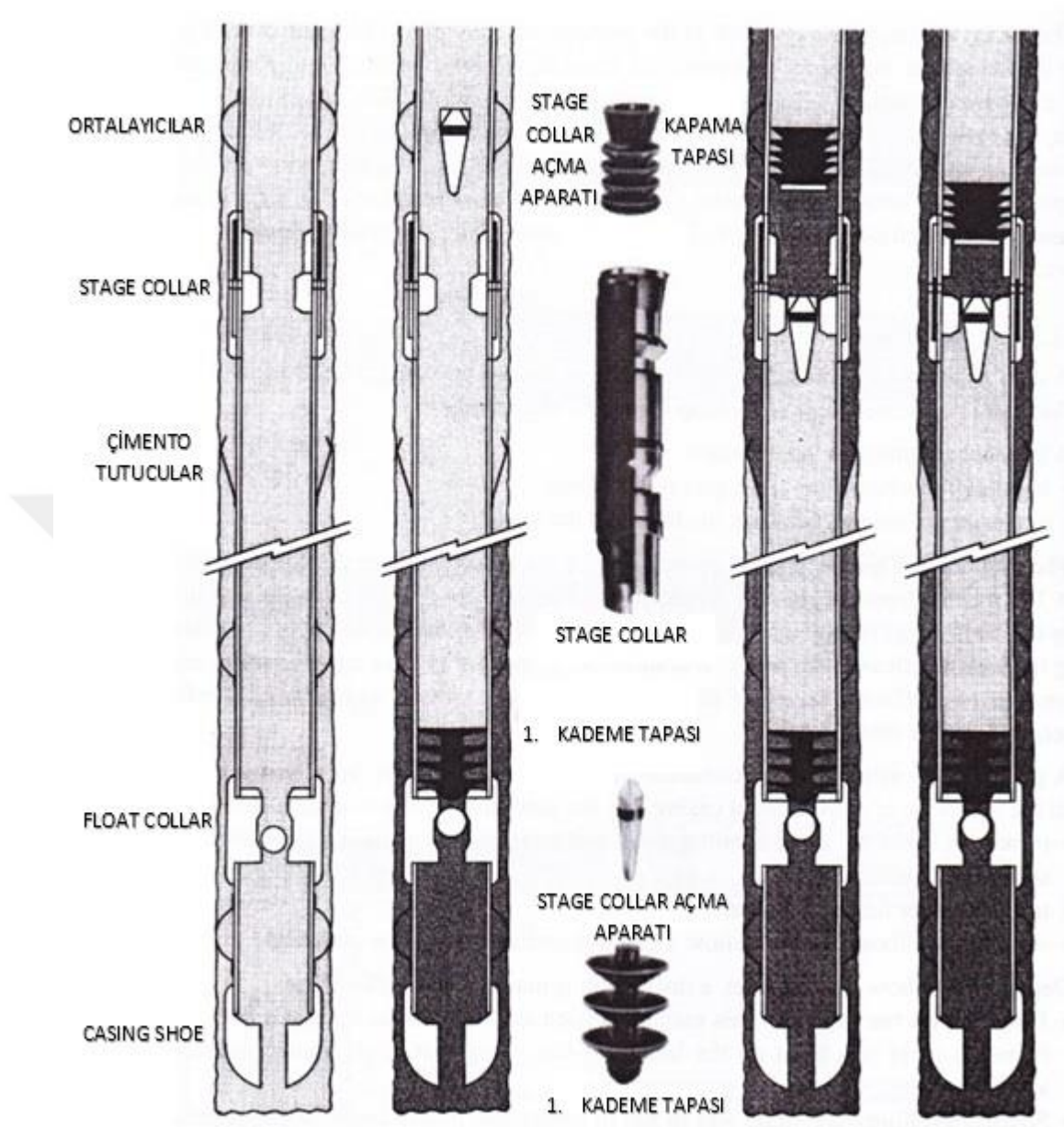
Şekil 1.3. Tek kademe çimentolama kuyu operasyon ekipmanları (Suman ve Ellis 1977)



Şekil 1.4. Tek kademe çimento operasyon basamakları (Renpu 2011)

1.3.2. İki Kademe Çimentolama

Tek kademe çimentolama operasyonuna ek olarak bu çimentolama operasyonunda koruma borusuna kademe manşonu bağlanır. Bu malzemenin özelliği çeşitli ekipmanlar sayesinde operasyonun iki ya da daha fazla kademede gerçekleştirilmesini sağlamaktır (Şekil 1.5.). Üzerinde sirkülasyon kanalları bulunan kademe manşonu koruma borusuna bağlanırken kapalı halde bulunur ve bu sayede borunun tabanından sirkülasyon sağlanır. İlk yapılan çimentolama operasyonu birinci kademe çimento operasyonu olarak adlandırılır ve bu operasyonda amaç, tabandan kademe manşonuna kadar olan kısmı çimentolamaktır. Birinci kademe operasyonunun hemen ertesinde kademe manşonu, “bomba” adındaki ağırlığın kuyuya atılması ile açılarak kuyu sirkülasyona alınmalı ve kademe manşonu etrafına ulaşmış olan çimentonun prizlenmesine izin verilmemelidir. Kademe manşonu üzerinde kanalların açımı çoğu zaman bombanın serbest düşmesi sonucu yarattığı etki ile aktif hale gelmekteyken hidrolik açılma özelliğine sahip olan modelleri de bulunmaktadır (Piot, Cuvillier 2006).



Şekil 1.5. 2 kademe çimento operasyon basamakları (Klempa ve ark. 1996)

1.3.3. Sondaj Boruları ve Stinger ile Koruma Borusu Çimentolama

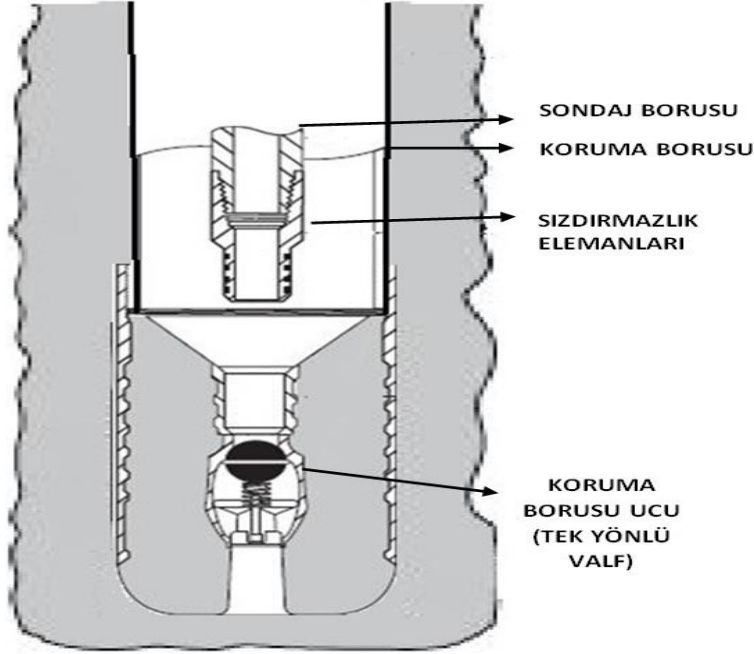
Alışıla geldik çimentolama tekniklerinin aşağıdaki koşullarda uygulanması çok uygun olmayabilir:

1. Fazla öteleme hacimlerinde,
2. Uzun öteleme sürelerinde,
3. Tapa sıkışma ihtimallerinde,

1. GİRİŞ

Bu tür koşulların yaşandığı özellikle yüzey koruma borularında stinger yardımıyla çimentolama yapılır. Tek yönlü manşon (float collar) üzerine bir mandrel gövdesi bağlanarak koruma boruları kuyuya indirilir ve askıda tutulur (Şekil 1.6.). Sondaj boruları ucuna mandrel-stinger bağlanarak kuyuya indirilir ve mandrelin gövde ile bağlanması sağlanır. Bu bağlantının izole bir bağlantı olması operasyon için vazgeçilmezdir.

Sondaj boruları yardımıyla kuyu sirkülasyona alınır ve sondaj borusu içinden basılan akışkan koruma borusu arkasından alınır, bu süre zarfında sondaj borusu ile koruma borusu arasında kalan alandaki akışkan seviyesinin değişmediğinden emin olunur ve bu seviye bütün operasyon boyunca kontrol edilir. Çimento sondaj borularından basılıp koruma borusu arkasından yüzeye gelene kadar çimento basımına devam edilir ve çimentonun yüzeye gelmesi ile birlikte sondaj borusu hacmi kadar su ile öteleme yapılarak operasyon sonlandırılır. Operasyon süresince herhangi bir tapa kullanılmaz (Drillingcourse 2015).



Şekil 1.6. Stinger yardımıyla çimentolama (Drillingcourse 2015)

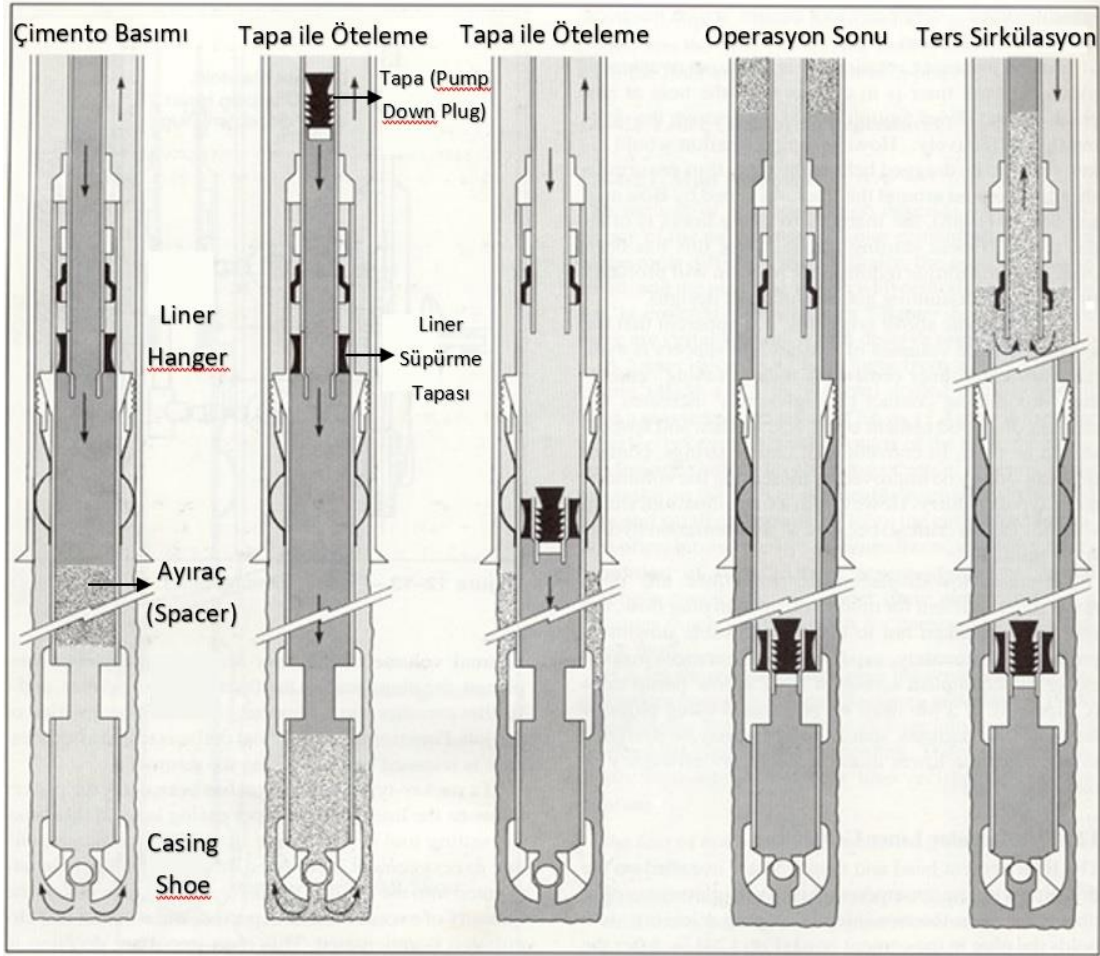
1.3.4. İnce Borular ile Koruma Borusu Arkasına Giriş Yaparak Çimentolama

Geniş koruma borularının çimentolanmasında kaçak yaşandığı durumlarda küçük çapta borular ile koruma borusu çimentolanması yapılır, bu borular uç uca eklenerek koruma borusu ile formasyon arasına inilebilen noktaya kadar inilir. Su ya da çamur ile ve mümkünse sirkülasyon elde edilmeye çalışılır ve ardından çimento basımına geçilir. Çoğu zaman kaçak miktarı bilinmediğinden öngörülen miktarlarda operasyon yapılır ve hala mümkünse ince borular kuyudan çekilir.

1.4. Liner Çimentolama

Liner, standart koruma borusu tamamen yüzeye ulaştırmadan bir önceki koruma borusu içerisinde askıda bırakılarak yapılan koruma metodudur (Şekil 1.7.). Linerlar kuyuya indirildiğinde genellikle formasyon ile koruma borusu arasında çok dar bir alan kalır; bu dar alanda etkin bir çamur kekini yok etme işlemi yapabilmek epeyce zordur, çamur keki kaldırıcıları yüksek miktarda kullanmak liner çimentolarında hidrostatik dengesizliğe neden olabilir. Çok dar bir alanın kaldığı bu çimentolama operasyonlarında koruma borusu merkezlenememesi kaynaklı çamur keki temizlenmesi yapılamayabilir, bu nedenle ortalayıcılar operasyon başarısı için kritik öneme sahiptir.

Çimentolama operasyonu sırasında koruma borusuna dönüş vermek operasyon başarısına etki eden çok kritik bir eşiktir. Çimentolama operasyonu sırasında ortalayıcı tasarımının önemi çok büyüktür. İyi bir tasarımda ilk dönüşsel torku yendikten sonra iyi bir çimento için kuyu hazır hale gelebilir (Rabia ve Piot 2001, 2006).



Şekil 1.7. Liner çimentolama (Knowenergy 2012)

1.5. İyileştirici Çimentolama

İyileştirici çimentoya en doğru yaklaşım ondan olabildiğince kaçınmaktır; bu da sondajdan çimentolamaya kadar bütün sürecin çok iyi planlanması ve iyi bir tasarım ile mümkündür. İyileştirici çimentoya ihtiyaç duyulması, birincil çimentolamada ve kuyu planındaki etkin olmayan çalışmaların neticesidir (Jones ve Watters 1977).

İyileştirici çimento en az birincil çimentolama operasyonu kadar teknik bilgi, mühendislik ve operasyon tecrübesi gerektirir. Çoğu durumda iyileştirici çimento, birincil çimentolamadan daha karmaşık hale gelmektedir. İyileştirici çimento, tapa ve basınçla sıkıştırılan (squeeze) çimento operasyonları olmak üzere 2 ayrı grupta incelenebilir (Jones ve Watters 1977).

1.5.1. Basınçla Sıkıştırılan (Squeeze) Çimento

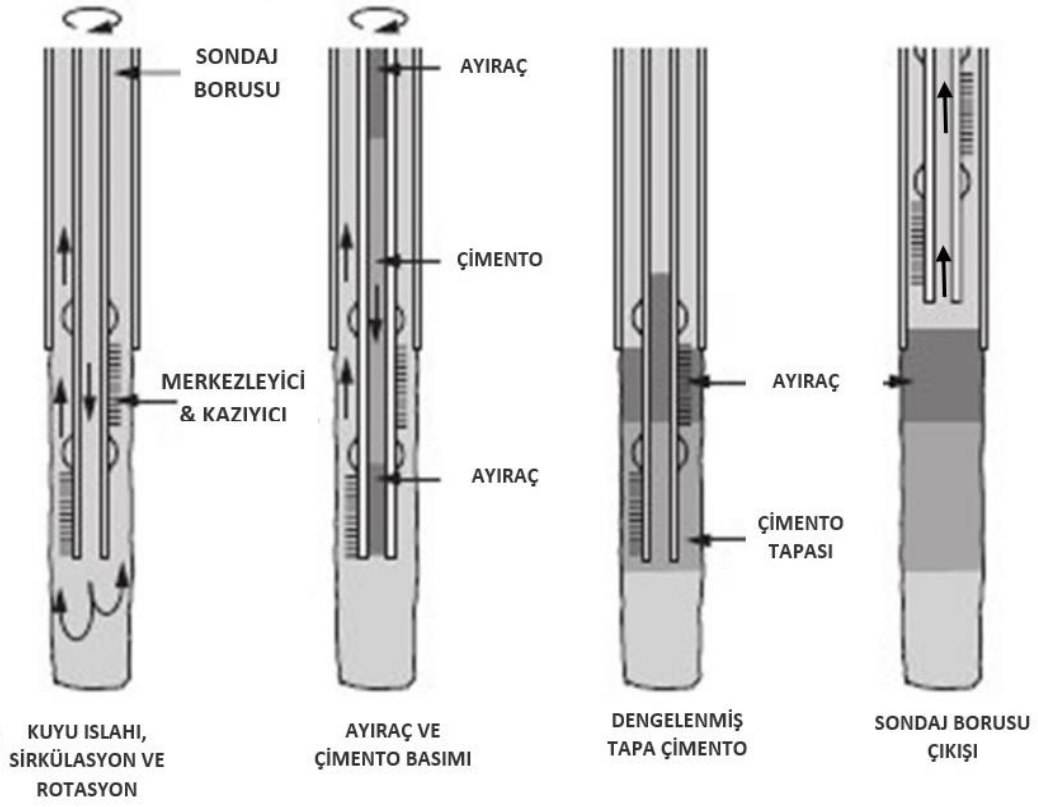
Squeeze çimentolama, bir çimento şerbetini istenilen koşullarda belirlenen noktalara yerleştirme işlemidir. Yeterli hidrolik basınç altında çimento şerbetinden su ayrılır ve çimento şerbetinin prizlenerek hedeflenen bölgeyi izole etmesi sağlanır (Jones ve Watters 1977).

Çizelge 1.1. Squeeze çimento kullanımının gerekli olabileceği durumlar (Jones ve Watters 1977)

Önceki operasyonlardan kaynaklı hatayı düzeltmek
• Zayıf koruma borusu ucu ve civarını tamir etmek, • Çimentolanmış koruma borusu annülüsüne gaz girişini engellemek, • Koruma borusu-çimento ya da çimento-formasyon arası mikro boşlukları gidermek.
Formasyonları izole etmek
• Üretim bölgelerinin geçici izolasyonu, • Üretim kapasitesi olmayan bölgelerin izolasyonu, • Çimentolama ve tamamlama operasyonu sırasında oluşan sirkülasyon kaybı bölgelerin izolasyonu.
Formasyon karakterlerini değiştirmek için
• Su-petrol oranını düşürmek için, • Petrol-gaz oranını değiştirmek için.
Koruma borusu problemlerinin giderilmesi
• Yırtılmış, ayrılmış koruma borularının ve sızdıran bağlantı noktalarının tamiri, • Koruma borusu indirilme sırasında meydana gelen yırtılmalar, • Korozyona uğramış koruma borularının tamiri.

1.5.2. Tapa Çimento

Bu operasyon türünde üretim ya da sondaj boruları çimento bırakılmak istenilen derinliğin alt ucuna indirilir ve bu noktadan itibaren hesaplamalarla çimento balans usulü bırakılır ve çoğu zaman dizi çimento içerisinden çıkarılarak çimento donmaya bırakılır (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Tapa çimentolama operasyonu (Oilngasdrilling 2015)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Metal alaşımları ile metallerin uygun ortamda kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu sonucu bozulmasına korozyon adı verilir. Reaksiyonlar Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu ya da dış akımlar nedeniyle gerçekleşir. Metaller, cevherlerin doğadaki temel reaksiyonları tersine çevirerek indirgeme yoluyla elde edilir. Bu nedenle söz konusu metaller birçok ortamda kararlı değildirler ve yeniden kararlı bileşikler oluşturabilme eğilimi gösterirler, bu durumda korozyona neden olmaktadır (Çalış 2002).

Korozyon hızı birçok farklı etkene göre değişiklik göstermektedir. Suyun hızı ya da pH değeriyle, metalin hareketiyle, havalanma veya sıcaklıktaki artışla, kimi bakterilerin ya da diğer bir takım faktörlerin varlığıyla artış gösterir. Bu etki film ve/veya koruyucu tabakalarla geciktirilir. Suyun alkalinitesi de çelik yüzeylerde korozyon hızını düşürür ancak korozyonun gerçekleşebilmesi için su ve oksijen daima gereklidir. Her ikisi de korozyon miktarını belirler. Örneğin, kuru havada çelikte korozyon görülmez ve havadaki nem oranı %30'un altında ise normal veya normalin altındaki sıcaklıklarda korozyon önemsenmeyecek kadar azdır. Korozyonun, nemi giderme yoluyla engellenmesi buna dayanır. Bütün metal yapılar doğal çevrede belli oranlarda korozyona uğrar. Çinko, tunç, pirinç, paslanmaz çelik ve alüminyum koruma olmaksızın uzun süre dayanacakları umulan kullanım koşulları altında çok yavaş bir korozyona uğrarlar. Çeliğin ve demirin yapısal korozyonu, yeterli koruma sağlanmaz ise hızla ilerler. Çelik ve demirin korozif hassasiyeti, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur, çünkü uygun maliyetleri ve fiziksel özellikleri göz önüne alındığında çok büyük miktarlarda kullanılmaktadır. ABD'de çeliğin korozyonundan dolayı yıllık kayıp 70 milyar dolara yakın bir değere ulaşmaktadır (Şendenel 2004).

Ülkelerin korozyon nedeniyle uğradığı zararın boyutları demir, çelik kullanımının hızla arttığı İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra dikkati çekmeye başlamıştır. Birçok ülkede yapılan korozyon kaybı hesaplamalarının bu kaybın boyutlarının, yalnız metalik malzemeler için dahi gayri safi milli hasılanın %3.5 ile 5'i arasında değiştiğini göstermektedir. Bu alanda bilinen en kapsamlı araştırma ilk olarak ABD'de (Amerika Birleşik Devletleri) NBS'nin (National Bureau of Standards) 1978 yılında yayınladığı çalışmadır. Bu çalışmada ülke ekonomisi 130 sektöre bölünerek her sektördeki

doğrudan ve dolaylı korozyon kaybı ile doğrudan ve dolaylı önlenabilir korozyon, girdi-çıktı analizi ile incelenmiş ve her sektör için endüstri katsayıları; birim dolar başına korozyon kayıpları ve önlenabilir korozyon kayıpları olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki katsayıların uyarlanmış değerleri kullanılarak ve Türk ekonomisinin 1991 yılına ait girdi-çıktı verilerinden yararlanılarak, Türkiye'nin metalik korozyon kaybı hesaplaması yapılmıştır. Ülkemizin önde gelen 15 sektörüne ait toplam önlenabilir korozyon kaybı değerleri hesaplanmıştır. Türkiye'nin toplam korozyon kaybı GSMH'sının %4.36'sı, önlenabilir korozyon kaybı da %1.63'üdür (Kaftan 2006).

2.1. Korozyon Oluşumu

Korozyonu meydana getiren reaksiyonun çeşidine göre fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olmak üzere üç tip korozyon oluşum türü mevcuttur (Onat 2015).

2.1.1. Fiziksel Korozyon

Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Civa ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir (Akdoğan 2008).

2.1.2. Kimyasal Korozyon

Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gazlı ortamlar içindeki oksitlenmesidir (kuru korozyon). Korozyon sonucu ortaya çıkan ve metal yüzeyini örten oksit tabakası iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip elektrolittir. Fakat çevremizi dolduran nemli havanın sonucu olan korozyon olayı bu tarife uymaz (Onat 2015).

2.1.3. Elektro Kimyasal Korozyon

Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmalarına elektrokimyasal korozyon (ıslak korozyon) adı verilir. Elektrokimyasal olay elektrik yükü ayrımını getirir. Elektrolitle anot ve katot adı verilen iki elektrot sisteminden oluşur. Elektrolit iyonik iletkenliğe sahiptir. Katot elektrokimyasal anlamda daha soy olan metaldir. Sistemde meydana gelen olay, elektrik ayrımı ile oluşan anyon ve katyonların

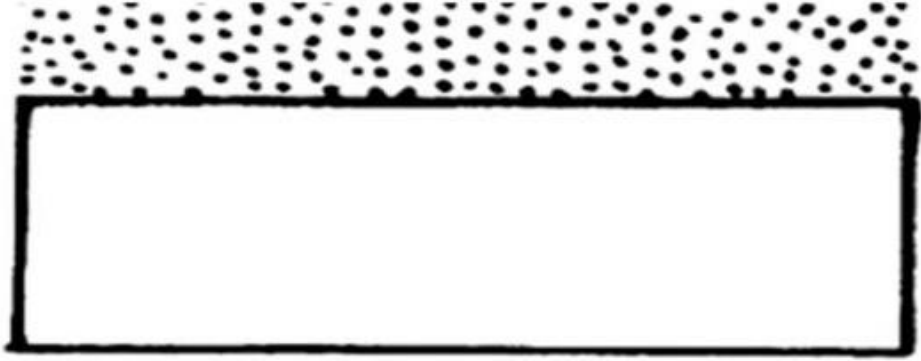
reaksiyonudur. Neticede korozyon oluşur ve kimyasal korozyonunda elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir (Onat 2015).

2.2. Korozyon Türleri

Korozyon, genel korozyon ve lokal korozyon olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bazı korozyon türleri çok yaygındır ve günlük hayatta görülebilen, diğerleri çok spesifik malzeme ve ortam kombinasyonları dışında nadiren görülür (Singh 2015).

2.2.1. Genel (Uniform) Korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler (Şekil 2.1.) (Yalçın ve Koç 1997).



Şekil 2.1. Genel (uniform) korozyon (Al-Eidan 2015)

Üniform korozyon çok tehlikeli değildir. Malzeme genelde planlanan ömre kadar dayanır ve atmosferik korozyonda görüldüğü gibi metal deformasyonu her noktada aynı kalır (Yalçın ve Koç 1997).

2.2.2. Çukur Korozyon

Metal yüzeylerin belirli bölgelerinde küçük çukurcuklar oluşurken metalin geriye kalan yüzeyinin çoğu kez etkilenmeden kaldığı yerel korozyonun sınır haline çukur korozyon denir. Sulu elektrolit çözeltileri içindeki en yaygın ve yıkıcı bir

korozyon çeşididir. Demir, nikel, alüminyum, magnezyum, zirkonyum, bakır, kalay, çinko ve bunların çeşitli alaşımlarında gözlenir. Çukur korozyonda görülen çukurcukların oluşması için geçen süre metale ve korozif ortama bağlıdır. Çukurlar genellikle yerçekimi doğrultusunda büyüyerek metal yüzeyi derinlemesine oyma eğilimi gösterirler. Çukurların biçimi iç yüzeyi parlatılmış yan küresel, düzgün olmayan, yanları kristal yüzeylerden oluşan kristalografik veya tane yönlenmesi gösteren kristalografik şekillerde olabilir (Şekil 2.2.) (Yurt 1997).



Şekil 2.2. Çukur korozyon (Al-Eidan 2015)

2.2.3. Galvanik Korozyon

Elektrot potansiyelleri farklı iki metalin korozif ortamda bulunmasından kaynaklanan galvanik korozyon, en yaygın korozyon türlerinden biridir (Şekil 2.3.) (Imanian ve Amiri 2018).



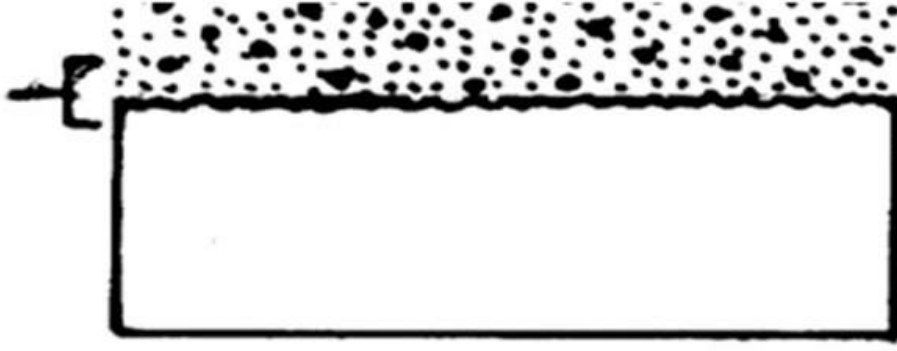
Şekil 2.3. Galvanik korozyon (Al-Eidan 2015)

Ortamdaki malzemeden daha soy olanı katot, diğeri ise anot olarak davranır ve anot olarak davranan malzeme korozyona uğrar (Akdoğan 2008).

2.2.4. Tanecikler Arası Korozyon

Metallerin ve alaşımların mikro yapısı, sınırlar ile ayrılan tanelerden oluşur. Tanecikler arası korozyon, bu sınırlar boyunca kendini gösterir (NACE 2018). Tanecikler arasında ki bölgelerde kristal yapı düzensiz durumdadır ve bu bölgeler metalin korozyona en dayanıksız olduğu yerlerdir. Taneler arasında homojenlik olmayışı tanecikler arası korozyona neden olur, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla veya daha az bulunması nedeniyle oluşur. Alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, tanecikler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde demir çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında toplanır. Yine bunun gibi paslanmaz çeliklerde de, taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından tanecikler arası korozyona dayanıksızdır (Şekil 2.4.) (Yalçın ve Koç 1997).

Tanecikler arası korozyon ile ilgili çalışmalar ağırlıklı olarak paslanmaz çelikler, nikel bazlı alaşımlar ve alüminyum / magnezyum alaşımları üzerinde odaklanmıştır. Bu malzemeler kaynak veya yüksek sıcaklık koşulları altında olduğunda, tanecikler arası korozyon daha kolay gerçekleşir (Zhou ve Zuo 2014).



Şekil 2.4. Tanecikler arası korozyon (Al-Eidan 2015)

2.2.5. Çatlak Korozyonu

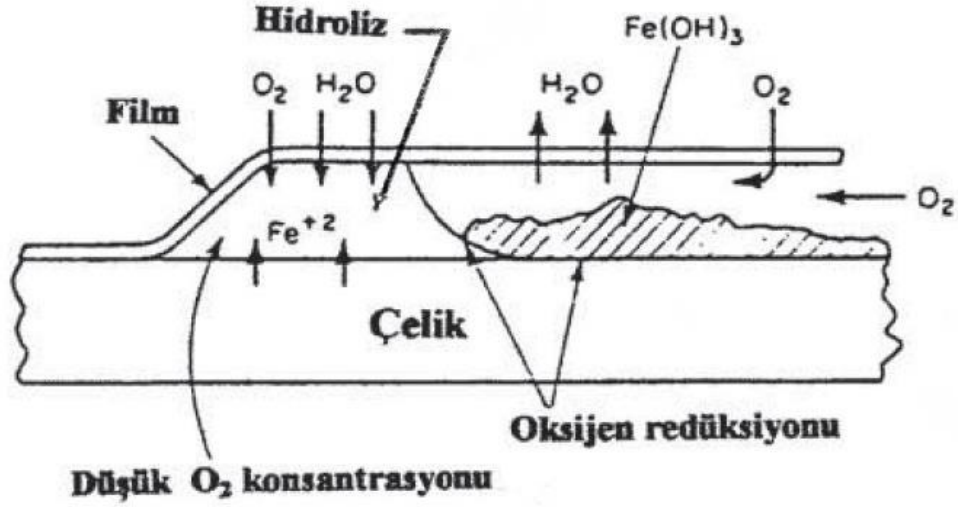
Çatlak korozyonuna oksijen, klorür iyonu, hidrojen iyonu, çatlaklar içindeki çözelti arasındaki metal iyonları ve havalandırma veya konsantrasyon hücrelerinin oluşmasıyla sonuçlanan dış solüsyon arasındaki fark neden olur (Şekil 2.5.) (Al-Fozan ve ark. 1994).



Şekil 2.5. Çatlak korozyonu (Al-Eidan 2015)

2.2.6. Filiform Korozyon

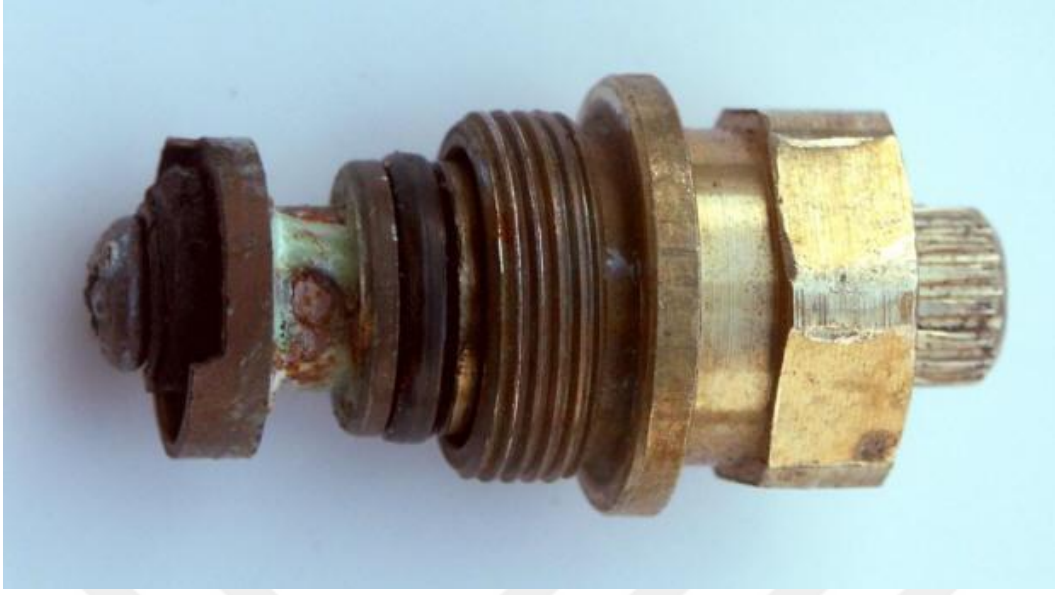
Filiform korozyon boyalı metalleri (genellikle çelik, alüminyum ve magnezyum) etkileyen bir lokal korozyon türüdür ve genellikle deniz ortamlarında ortaya çıkar (Şekil 2.6.) (Bautista 1995).



Şekil 2.6. Filiform korozyon (Al-Eidan 2015)

2.2.7. Seçimli Korozyon

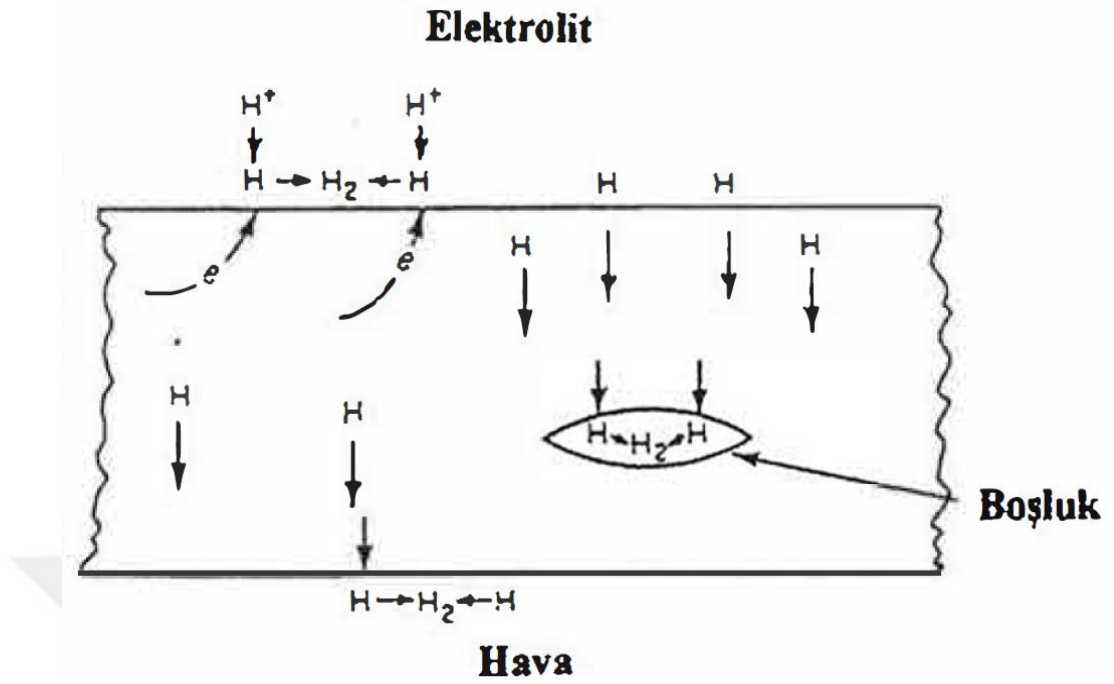
Metaller en yaygın olarak alaşımlar içinde karşımıza çıkmaktadır. Bu alaşımlar bir dizi farklı metal içeriğine sahiptirler ve alaşımların korozyona karşı direnci tek bir metalin alaşıma karşı direncinden çok daha farklı ve karmaşıktır. Alaşımların çeşitli bileşenlerinin aşınmasına yönelik eğilimlerdeki farklılıklar, alaşımın daha aktif bileşeninin seçici çözünmesine yol açar. Sonuç olarak yüzey kararsız hale gelir ve alaşımların yüzeyinde ve bütününde önemli bozulmalara neden olur (Şekil 2.7.) (Ateya ve ark. 2006).



Şekil 2.7. Seçimli korozyon (Corrosion-doctors 2019)

2.2.8. Hidrojen Gevrekliği

Korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Metal yüzeyinde absorbe edilen atomlardan bir kısmı $H+H=H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülüne dönüşerek atmosfere karışır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da, metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir. Boşluklara yerleşen bu hidrojen atomları daha sonra molekül haline dönüşerek bulundukları ortamda büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin artık başka bir ortama transferi söz konusu değildir. Metal içinde bulunan hidrojen molekülüleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur (Şekil 2.8.) (Yalçın ve Koç 1997).



Şekil 2.8. Hidrojen gevrekliği (Yalçın ve Koç 1997)

Bu 8 korozyon türünün yanına; erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, stres korozyon, yorulmalı korozyon, mikrobiyolojik korozyon ve yüksek sıcaklık korozyonu gibi korozyon türleri eklenebilir.

2.3. Çeliğin Çimento (Beton) İçinde Korozyonu

Beton içindeki çeliğin korozyona uğraması, yapıların ömrü ve tamiri konusunda ciddi sorunlara neden olmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan otoyol araştırma projesinin raporuna göre ABD'deki köprülerin korozyona uğraması önlenerek yılda 450-500 milyon dolar kar elde edilebilir (Berke ve Rosenberg 1989).

Beton içindeki yüksek pH seviyesi nedeniyle betonarmedeki çelik doğal bir demir oksit tabakasıyla kaplanır ki, buna pasifleştirici tabaka adı verilir. Bu tabaka, demirin paslanmasını önler. Klorür gibi agresif iyonlar bulunmadığında, betonarmedeki çeliğin korozyonu gerçekleşmez. Klor ihtiva eden kaynaklardan klorür iyonları çeliğe ulaştıklarında pasif oksit tabakasını aşındırır ve demir paslanır. Çimentolama operasyonu yapılan çeliğinin veya ön gerilimli çeliğin etrafını saran ferrik oksit tabakasında mikroskobik ferröz oksit kalıntıları bulunur. Klorürler böyle bir kalıntıdan girip çeliğe ulaşarak korozyonun başlamasına neden olabilirler.

Korozyon devam ettikçe, oksit tabakası klorür iyonlarınca aşındırılır ve pas ürünü oluşur (Girit 2003).

Korozyonun donatı yüzeyinde başlaması için buraya su, korozif element ve oksijenin erişmesi gerekmektedir. Klorür iyonları pasif metal yüzeyine erişmişlerse çelik donatı yüzeyindeki pasif tabaka hasar görür ve altında açığa çıkan metal, betonun geçirimsizliğine bağlı olarak yüzeye erişen oksijen ve suyun etkisiyle hızlı bir şekilde korozyona uğrar. Çimento içindeki çeliğin korozyonu için başka bir iletken ihtiyacı yoktur; aynı çelik çubuk üzerinde elektrokimyasal tam hücre kendiliğinden oluşur. Nem, elektrolitik ortamı, çeliğin kendisi de elektronları ileten elektronik iletkeni oluşturur. Oksijen konsantrasyonundaki farklılık çelik üzerinde katot ve anot bölgelerini oluşturur. Bunlardan oksijeni az olan bölgeler hasar gören anot, çok olan bölgeler ise korunan katottur. Oksijen paradoksuna göre, paslanma, oksijenin oranla az bulunduğu bölgelerde daha belirgindir (Haberal 2010).

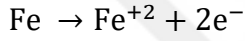
Metalin elektron kaybetmesine oksidasyon, bunun sonucunda iyonla dönüşmesine anot reaksiyonu, kaybedilen elektronun başka bir yerde harcanmasına da katot reaksiyonu denir. Farklı kimyasal olaylarda olduğu gibi anodik ve katodik reaksiyonlar denge halindedir. Anottan ayrılan elektron katoda doğru ilerlerken çözeltideki (çimento-beton) negatif iyonlar anoda yönelirler. Korozyon potansiyeli ise katodik ve anodik reaksiyon hızlarının dengede olduğu potansiyel değeridir. Bu denge reaksiyonlarından birinin engellenmesi korozyon oluşumunu önler (İnci 2011).

Elektro-kimyasal bir süreç olan beton içindeki çeliğin korozyonunda, dış elektriksel kaynak olmaksızın iki yarı hücre reaksiyonu oluşur. Bunlardan biri, pH değerlerine bağlı olarak meydana gelen bağıntılarında görüldüğü gibi demirin oksidasyonu sonucu ferro iyonları oluşturan yani elektron üretme kapasitesi olan anodik reaksiyon, diğeri de hidroksil iyonu (OH^-) meydana getirerek oksijeni azaltan, elektronları tüketen katodik reaksiyondur. Oksijenin betona giriş hızı betonun suya doygunluk derecesinden etkilenir; ıslanma-kuruma etkisindeki elemanlarda korozyon çok daha hızlı gelişirken, tamamen suya doygun elemanlarda ihmal edilebilir seviyededir. Oksijen, katodik reaksiyonda harcandığı için su içinde çözünmüş olmalıdır. Dolayısı ile oksijenin suda çözünürlüğünü etkileyen tüm faktörler reaksiyonun hızını da etkilerler. Bu iki reaksiyon, birbirinden uzak bölgelerde

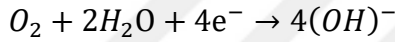
oluşuyorsa makro-hücre, yakın bölgelerde hatta aynı bölgede oluşuyorsa mikro-hücre olarak adlandırılır. Anotta oluşan Fe^{2+} iyonları katoda taşınmaz ancak katottan gelen OH^- iyonları ile birleşerek anot çevresinde iki değerlikli $Fe(OH)_2$ 'ye dönüşür. Kararsız ve çözünen bir hidroksit olan $Fe(OH)_2$, daha sonra anot çevresindeki oksijen ve su ile kararlı bir hidroksit olan $Fe(OH)_3$ 'e dönüşerek anot çevresine veya sıvı tabanına çöker. $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 demir oksidinin hidroksitidir ve büyük hacim genişmesi ile meydana gelen sarı renkli boşluklu bir cisimdir. Oluşan demir oksit veya demir hidroksit tabakasının bünyeden ayrılması küçük de olsa kütlede ağırlık kaybına neden olmakta ancak ihmal edilebilir olan bu kayıplar hacim artışı nedeni ile betonda çatlamlara neden olmaktadır (Dalkılıç 2014).

Çimento içindeki çelikte gerçekleşen reaksiyonlar

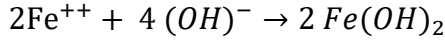
Anot reaksiyonu:



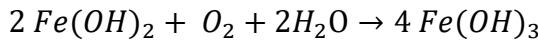
Katot reaksiyonu:



Ferro Hidroksit:



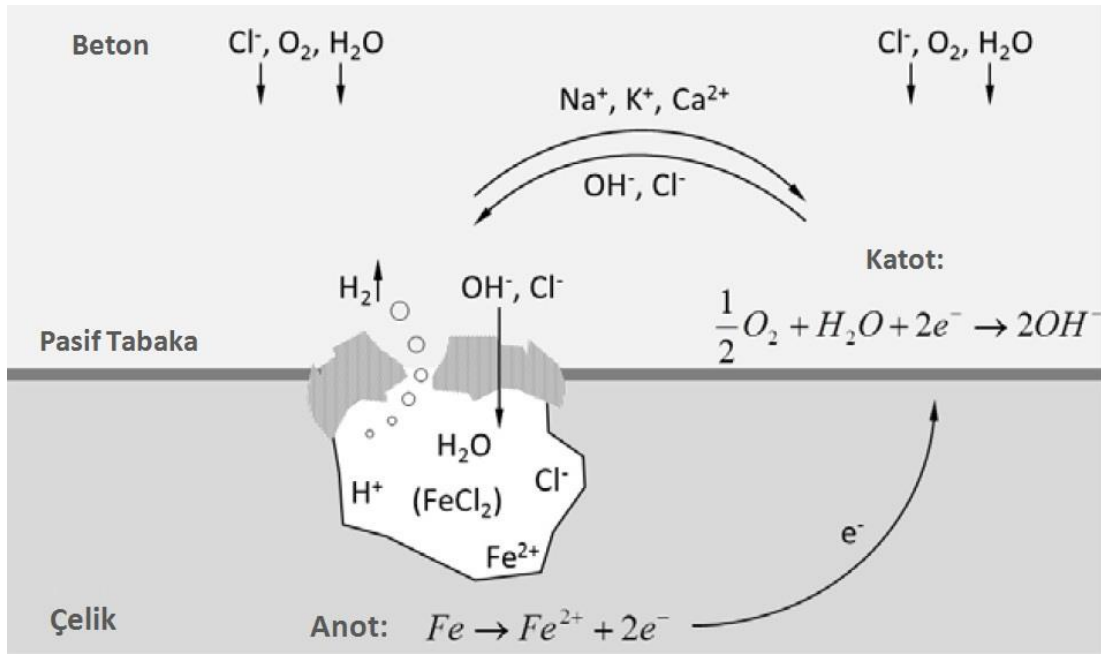
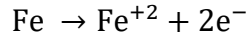
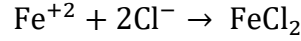
Ferri Hidroksit



2.3.1. Çimento (Beton) İçindeki Çelikte (Koruma Borusu) Klorür Korozyonu

Çeliğin etrafını kaplayan çimento vb. koşulların yaratmış olduğu pasif ortam klor iyonları tarafından bozucu etkiye maruz kalır. Klorun varlığı aynı zamanda beton içindeki çeliğin pasifleşmesini engeller, burada en önemli olay klor iyonunun bu pasifleşme için eşik değere ulaşmış olmasıdır. Klor eşik değerinin çimentoya ağırlıkça oranla %0.04 – %8.34 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu türden geniş aralıkların ve farklı parametrelerinde korozyon sürecine dâhil olacağını

düşünüldüğünde servis ömrü için bir süre belirlemek epeyce güçtür. Servis süresi için birçok farklı karşılaştırma, yaklaşım olmasına rağmen terminoloji ve prosedürler geniş çapta kabul görmektedir. Bu kabulün yanında, çimento ile çelik arasındaki mikro çevre korozyonun gelişimi ile doğrudan ilişkilidir (Şekil 2.9.) (Silva 2013).



Şekil 2.9. Klor iyonu etkisinde korozyon oluşumu (Silva 2013)

%5 NaCl solüsyon sprey, klor iyonunun çimento içinde ilerlemesini göstermek üzere farklı yükler altındaki çimento-çelik bloklarına uygulanmıştır. Bu test sonucunda gerilim altındaki çimentolarda klor nüfuzunun sıkıştırma altındaki çimentolara nazaran daha fazla olduğunu göstermiştir. Yine benzer çalışmalarda sülfat iyonuna bağlı çimento bozulmalarının iyon varlığında geciktiği görülmüştür. 30-40 ve 50 °C'lerde yapılan klor korozyonuna bağlı testlerde 50 °C de en düşük korozyon potansiyeline ve korozyona bağlı kütle kaybına rastlanmıştır, bu durum yüksek sıcaklıklarda oksijenin çözülebilirliğinin düşmesi ile açıklanabilir (Zhou ve ark. 2014).

2.3.2. Karbonatlaşma

Çimento şerbetinin sertleşmesi sırasında, klinker bileşiklerinin hidratasyonu sonucu kalsiyum hidroksit oluşur. Bu bileşik doygun halde beton boşluklarını

doldurur. Beton boşluk suyunun yüksek pH derecesi bu doymuş kireç çözeltisinden ileri gelir. Ancak zamanla atmosferde bulunan karbon dioksit beton içine girerek burada bulunan kalsiyum hidroksit ile birleşir ve kalsiyum karbonat oluşturur (Yalçın ve Koç 1997).

Karbonatlaşma hızı genellikle çimento tipi, çimento su oranı ve çimento miktarının fonksiyonu olan beton kalitesi tarafından belirlenir. Betonun nemi aynı zamanda karbonatlaşma hızı için etkili bir faktördür. Karbondioksit gaz fazında çok hızlı bir şekilde betona nüfuz eder fakat karbonatlaşma reaksiyonu sıvı fazda gerçekleşir. Tamamen kuru ya da tamamen ıslak betonda karbonatlaşma hızı çok düşüktür. Boşluklar betonun içindeki bağıl nemin % 50-80 civarında olduğu kısmen suya doymuş koşullara sahip olduğu zaman, karbondioksit boşluk duvarı boyunca hızlı bir şekilde nüfuz edebilir ve yeterli su ile reaksiyona girebilir. Ancak deniz ortamında, karbondioksitin difüzyon hızı çok düşük olduğundan karbonatlaşmanın etkisi çeliğin korozyon hızı için çok yüksek değildir (Boğa 2010).

Hidroksil iyonları nötrleşerek betonun pH derecesinin düşmesine neden olur. Bu olaya karbonasyon denir. Buna benzer olarak kirli atmosferlerde bulunan SO_x ve NO_x gibi asit anhidriti olan gazlar da kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek beton pH derecesini düşürebilir. Gazların beton içine difüzyonu daha kolay olduğu için bu olaylar kuru halde bulunan betonlarda daha etkilidir. Karbonasyon sonucu beton pH derecesi 9'a kadar düşebilir. Bu pH derecesindeki beton artık pasifleşme özelliği gösteremez (Yalçın ve Koç 1997).

2.4. Çimento İçindeki Koruma Borusunun Korunması için Korozyon İnhibitör Kullanımı

Beton, yüksek alkalinitesinden dolayı içerisine gömülü çeliği mükemmel şekilde korumasına rağmen, iyi kalitede olsa bile geçirimli olduğundan klorür iyonları, su, karbondioksit ve diğer kimyasallar betonun içerisine girebilir. Donatının üzerindeki pasif film, klorür iyonları ve karbonatlaşma nedeniyle kırılır kırılmaz korozyon başlar. Donatı korozyonunu önlemeye yardım etmek için ve betonarme yapıların servis ömürlerini uzatmak için çeşitli korozyon önleme yöntemleri geliştirilmiştir (Boğa 2010).

Petrol ve doğal gaz kuyularında koruma borularını koruyabilmek için yapılan çimento, özellikleri gereği korozyon bir hal alabilir, buna kimi zaman kendi içeriği neden olabilmekle birlikte dış etkenler ve/veya katkı maddeleri de neden olabilmektedir. Petrol ve doğal gaz kuyularındaki çimentolama operasyonlarında korozyon inhibitör kullanımı pek karşılaşılan bir durum olmamakla birlikte, yüzeye yakın noktalarda meydana gelebilecek hasarlarda bu inhibitörün gerekliliği tartışılabilir.

Sondaja başlanan ilk metrelerde farklı sebeplerle klor ihtivasına rastlanabilmektedir. Bu tür durumlarda oksijen varlığı ile beraber oluşacak korozyon ortam, koruma borusu etrafında aşınmalara ve zamanla yırtılma-kopmalara neden olabilecektir.

Sondaj operasyonlarında ilk korumayı sağlayan ve kondüktör adı verilen düzeneğin ihtiva ettiği çimentonun geçirimsiz ve yeterli korozyon inhibitörü içermesi kuyunun ömrü açısından son derece önemlidir. Bu noktadan kuyuya girebilecek klor ve oksijen, koruma borusu çimentolaması çok başarılı olsa dahi, korozyonun başlamasına neden olabilecektir.

Beton yüzeyindeki karbonasyon veya klor tuzlarının mevcudiyeti depasivasyona neden olabilmekte ve böylece çelik yüzeyinde büyük çapta korozyon başlamakta ve sonuç olarak beton çevresinde büyük bir hasara neden olmaktadır. Mevcut metotların arasında korozyon inhibitörleri, öncelikli olarak klor nedenli korozyonu önlemek ve durdurmakta basit, maliyet etkin önleme tekniği olarak sunulabilmektedir. Korozyon inhibitörleri korozyon hızını düşürmede, başlangıç aşamasında veya yayılım aşamasında klor eşik değerini arttırarak ya da klor geçirim oranını düşürerek çalışabilmektedir (Aydın 2012).

2.4.1. Korozyon İnhibitörü Türleri

Korozyon inhibitörleri uygulama şekillerine, koruma mekanizmasına ve içeriğine göre sınıflandırılabilir (Söylev ve Richardson 2006).

Uygulama şekillerine göre:

- Çimento şerbetine
- Beton yüzeyine

Korozyon inhibitörleri doğrudan çimento şerbetine katılabildiği gibi aynı zamanda beton yüzeyine uygulanarak da koruma sağlayabilir (Söylev ve Richardson 2006).

Koruma mekanizmasına göre:

- Anodik
- Katodik
- Karışık (Amin)

Anodik inhibitörler kromatlar, nitritler, alkali fosfatlar, molibdatlar, silikatlar ve karbonatlardan yapıp korozyon reaksiyonunun anodik kısmını minimize edecek şekilde davranırlar. Bu inhibitörler çeliği pasif etmek için anodik yüzeyde çözünmez koruyucu bir film oluştururlar. Nitritler gibi bazı anodik inhibitörler yeterli miktarda kullanılmazlar ise bazen hızlandırılmış korozyona ve çukurcuk korozyonuna sebep olabilirler (Aydın 2012). Anodik inhibitörler korozyon hızını düşürürler. Örnek olarak kalsiyum nitrit, sodyum nitrit, sodyum benzonat ve sodyum kromat verilebilir (Söylev ve Richardson 2006).

Katodik inhibitörler, çinkodan ve antimon, manganez, magnezyum ve nikel tuzlarından oluşup çeliğin katodik yüzeyinde çözünmez bir film oluştururlar. Bunlar genellikle anodik inhibitörlerden daha az etkindirler fakat daha güvenlidirler (Aydın 2012).

Aminler, esterler, sülfonatlar gibi organik inhibitörler, çeliğin tüm yüzeyindeki anodik ve katodik reaksiyonları bloke ederler. Organik inhibitörler betonun geçirimsizliğini azaltan por tıkaçıcılar olarak da davranırlar (Aydın 2012).

İçeriğine göre:

- Organik
- İnorganik
- Karışık

Inhibitörler betonun özelliklerine de negatif etki yapmamalıdır. Bazı inhibitörlerde betonun korozyon eğilimine karşı olan direncini düşürebilir. Bu durum

aksi yönde etki yapan korozyon inhibitörü ilaveleri ile dengelenebilir. Korozyon inhibitörleri her iki tipin koruma mekanizmalarına da sahip olabilir. Bunlar anodik reaksiyonların ve katodik reaksiyonların karışım etkisi ile koruma gerçekleştirir. Bir aktif inhibitör (anodik) donatı üzerinde oksit film oluşumunu kolaylaştırır. Pasif sistem klor iyonlarının göç oranı azaltılarak korunur. Kalsiyum nitrit bir inorganik inhibitördür. Donatıyı çelik yüzeyindeki oksidasyon–redüksiyon reaksiyonları aracılığıyla korur. Organik inhibitörler, donatı üzerinde bir koruyucu film oluştururlar ve bazen klor iyonlarının donatıya ulaşmasını geciktirirler (Aydın 2012).

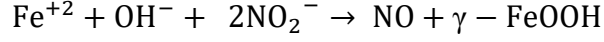
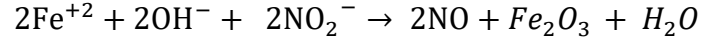
Şimdiye kadar olan çalışmalarda en çok sodyum nitrit, potasyum kromat, sodyum benzoat, kalay klorid, sodyum molibdat üzerine yoğunlaşmıştır. Kalsiyum nitritin faydalı etkileri literatürde raporlanmıştır. Sodyum nitritin iki tane dezavantajı olabilir. Birincisi dayanımı düşürmesidir, ikincisi de sodyum tuzları nedeni ile alkali – agrega reaksiyonuna sebep olabilir (Aydın 2012).

2.4.1.1. Kalsiyum Nitrit

Kalsiyum Nitrit $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ inhibitörü bütün Dünya’da beton yapılarda geniş kullanım alanına sahip korozyon inhibitörüdür (Mammoliti 2001). Yapılan birçok çalışmada nitrit in önemli bir korozyon inhibitörü katkı maddesi olduğu görülmüş, sodyum nitrit (başarılı korozyon sonuçlarına rağmen) çimentonun dayanımını düşürdüğü ve dayanımının artması için kalsiyumun vazgeçilmez olduğu görülmüştür. 1964 yılında kalsiyum format ve sodyum nitrit bir araya getirilmiş, prizlenme süresi ve basınç dayanımı adına olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat 10 yılsonunda Amerika Birleşik Devletlerinde çimento içindeki çelikte ciddi korozyon problemleri baş göstermiş ve Japonya da kalsiyum nitrit üretimi başlamıştır.

Kalsiyum nitrit donatı çeliği için geniş bir alanda kullanılan ilk anodik inhibitördür. Diğer anodik inhibitörle ile karşılaştırıldığında, kalsiyum nitrit sadece çok iyi korozyon direnci vermez aynı zamanda bir hızlandırıcı olduğundan dolayı su: çimento oranı 0.5’in altındaki betonların 28 günlük basınç dayanımlarını da artırır. Betonda kalsiyum nitrit bazlı korozyon inhibitörü kullanıldığında, demir iyonları ile nitrit iyonları arasındaki reaksiyonlar sonucunda demirin üzerinde kalıcı pasif demir oksit tabakası oluşmaktadır. Böylece korozyonun devam etmesi engellenmektedir.

Kalsiyum nitrit betona katıldığında, çelik yüzeyinde koruyucu γ -FeOOH filmi oluşturmak için demir iyonları nitrit iyonları tarafından oksitlenmektedir (Boğa 2010).

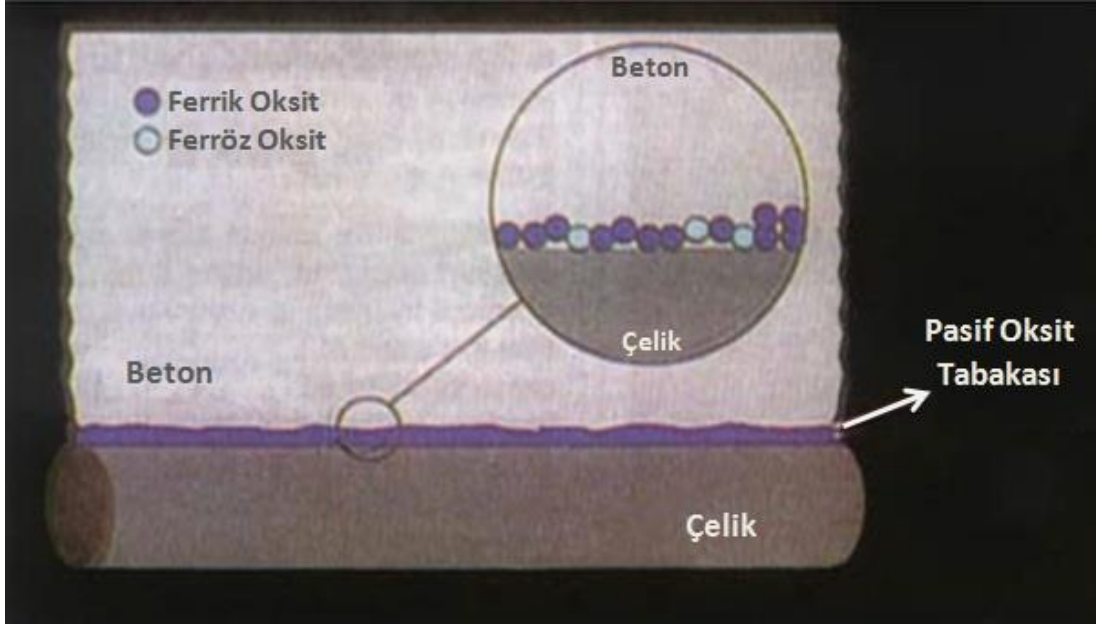


Bu reaksiyonlar, klorür iyon komplekslerinin oluşumu aracılığı ile demir iyonlarının taşınımından çok daha hızlıdır. Böylece nitrit iyonları klorür iyonlarının varlığına rağmen bu pasif filmin oluşmasında yardım eder. Nitrit iyonları yeterli miktarda bulunmak zorundadır ve koruma sağlamak için nitrit iyonları çelik donatı ile difüzyon yolu ile hemen buluşmalıdır. Ancak tam koruma klorür iyonu gibi zararlı iyonların konsantrasyonuna geniş ölçüde bağlıdır ve beton içerisindeki klorür seviyesine göre yetersiz inhibitör kullanıldığı zaman şiddetli korozyon oluşabilir. Klorür konsantrasyon seviyesi çok yüksek olursa bununla birlikte klorür iyonları korozyonun başlangıcına hala yardım edebilir. Sonuç olarak, klorür:nitrit oranı donatı çeliklerinin korunması için gerekli nitrit seviyesini belirler (Boğa, 2010).

Korozyon inhibitörü, çeliğin yüzey kimyasını değiştirmek suretiyle korozyon olayını yavaşlatır veya durdurur. İnhibitör, klorürlerin betona nüfuz etmesini engellemez ancak yüksek konsantrasyonda klorür varlığına rağmen çeliği korur. DCI, taze betona katılarak beton giren bir kalsiyum nitrit çözeltisidir. Bu basit uygulama yöntemi, uygun şekilde dağılarak tüm ankastre çelik ve diğer materyaller için korozyona karşı tam koruma sağlar. Kalsiyum nitrit, diğer inhibitörlerden farklı olarak, betonun fiziksel özellikleri üzerinde herhangi negatif bir etki göstermez. DCI korozyon inhibitörü, ASTM C494 C tipi bir katkı maddesi olarak sınıflandırılmıştır (Girit 2003).

Kalsiyum nitrit, betonarmedeki çeliği zaten mevcut olan doğal korumaya yardımcı olmak suretiyle korur. Çelik alkali ortamda demir (Fe), oksijen (O), ve hidroksit (OH) iyonlarındaki bir oksit oluşturur. Oksit ilk önce ferröz (Fe^{++}) iyonlarıyla oluşur. Alkali ortam, ferröz (Fe^{++}) iyonlarının aşağıdaki reaksiyon uyarınca ferrik (Fe^{+++}) iyonlarına dönüşmesine neden olur. Betonarmedeki demir üzerinde bulunan ferröz oksit'in ferrik oksite dönüşmesine rağmen daima ferröz oksit mevcuttur ve bu

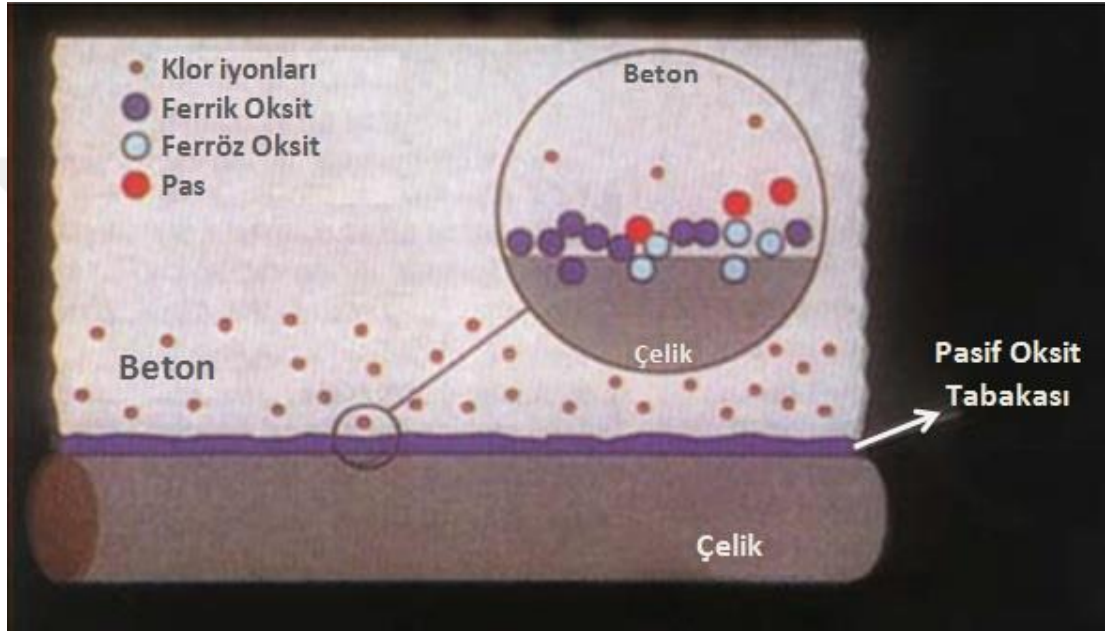
ise demiri korozyondan koruyan koruyucu pasif tabakanın bir parçası değildir (Şekil 2.10.) (Girit 2003).



Şekil 2.10. Doğal koruyucu oksit tabakası (Girit 2003)

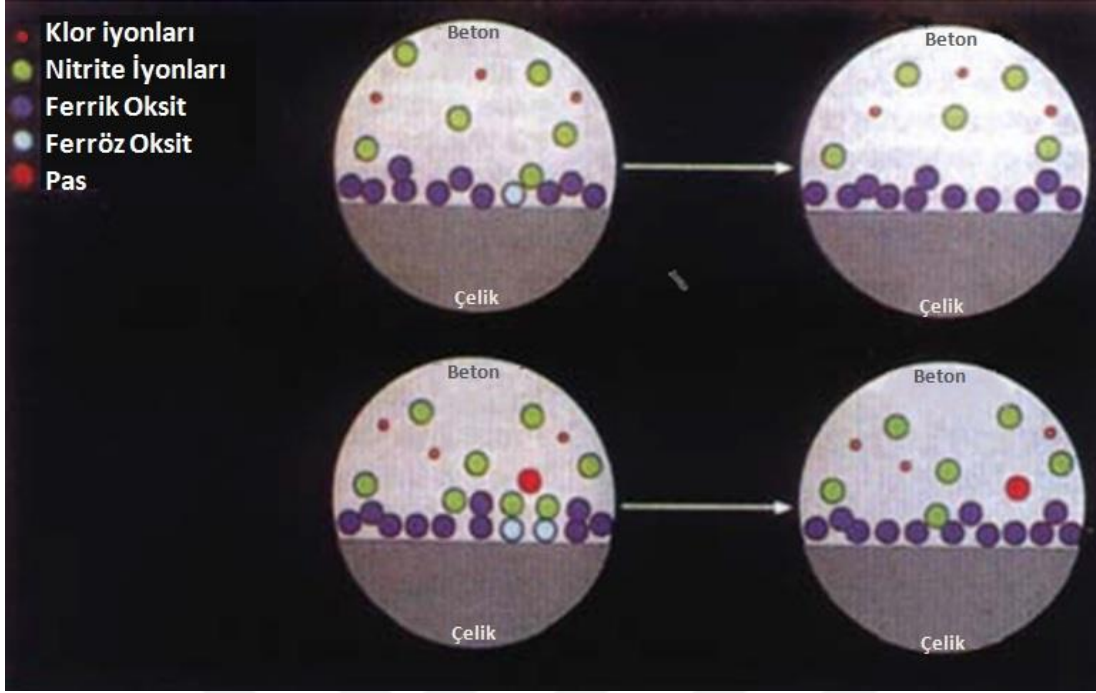
Ferröz oksit, klorür iyonlarına karşı daha az dirençlidir ve korozyonun başladığı bölgeyi oluşturur. Ferröz oksit bölgelerinde, pasifleştirici tabakada bir kusur vardır. Buradan klorürler demir atomlarına hücum ederler. Klorür iyonları ne kadar fazla ise, herhangi bir klorür anyonunun bir ferröz kusuruna rastlama ihtimali o kadar yüksektir. Pasifleştirici tabaka, birtakım ferröz oksit bileşikleri içerir. Ferröz oksit, ferrik oksit tabakasında bulunan bir kusurdur ve klorürün korozyonu başlatmasına neden olur. Kalsiyum nitrit, yapının ömrü boyunca betonun içinde kalır. Nitrit iyonları, betondan dışarı çıkıp dağılamaz ve pasifleştirici tabakanın onarımı hariç tutulacak olursa betondaki diğer elementlerle reaksiyon vermezler. Bu onarım süreci öyle etkindir ki, kalsiyum nitrit miktarında temel olarak hiçbir azalmaya neden olmaz. Saha yapılarında ve laboratuvar numunelerinde yapılan analizler sonucu bu durum ispatlanmıştır. DCI, çeliği belirli bir klorür konsantrasyonuna kadar, klorür kaynaklı korozyona karşı korur. Bu da, yapının hizmet ömrünü belirgin ölçüde artırır. Fakat sonunda, çelikteki klorür miktarı korozyonu başlatmaya yetecek bir düzeye erişir. Klorür iyonlarının sayısı o kadar çok olur ki bunlardan bazıları yeni oluşmuş ferröz oksit kusurlarına ulaşır. Korozyon başladığında bile (kalsiyum nitrit içermeyen betondakine nazaran çok yüksek klorür konsantrasyonunda), korozyon hızları,

korumasız çelikte korozyonun başlama anındaki hızdan daha düşük olur. Çeliği çevreleyen kalsiyum nitrit, klorür iyonlarının gücüne rağmen korozyonu inhibe etmeye devam eder. Korozyon başladığında, yeni demir atomları da korozyona maruz kalır. Bu yeni maruz kalan demir atomları, daha kararlı olan ferrik hale ulaşabilmek için önce ferröz halden geçmek zorunda olduklarından, daha ileri bir klorür hücumu tehlikesi altındadırlar. Bu nedenle, korozyon hücreleri giderek büyür ve korozyon ürünleri birikir (Şekil 2.11.) (Girit 2003).



Şekil 2.11. Klorun çelik üzerine akışı (Girit 2003)

Nitrit iyonları, doğal ferrik oksit tabakasına eşlik ederek, klorür iyonlarını ferröz iyonlarıyla kompleks oluşturmaktan alıkoyarlar. Nitrit bunu üç şekilde gerçekleştirir. Birincisi, ferröz oksiti yükseltger ve koruyucu ferrik oksite dönüşmesini sağlar. Ferrik oksit, klorür hücumuna uğramaz. Alkali ortamda ferröz bölgeler ferrik bölgelere nazaran küçük olduklarından, temel olarak hiç nitrit sarfıyatı olmaz. İkincisi, nitrit anyonları demir yüzeyinde kimyasal olarak absorblanarak sağlam bir ferrik oksit koruyucu tabakası oluştururlar. Şekil 2.12.'de görüldüğü üzere ferröz oksit kusurları nitrit iyonlarınca çevrelenmiştir ve klorür hücumuna maruz kalma ihtimalleri daha azdır (Girit 2003).



Şekil 2.12. Çeliğin kalsiyum nitritçe korunması (Girit 2003)

Klorür iyonları ferröz oksite hücum ederek kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler çelikten uzaklaşarak pasa dönüşür. Hücumu yeni maruz kalan demir atomları daha çok ferröz oksit oluşturarak klorür hücumu altında kalmaya devam ederler (Girit 2003).

Nitrit iyonları ferröz oksit bileşikleriyle reaksiyona girerek ferrik oksit oluştururlar. Şayet klorür iyonları bir ferröz kusuru buldukları takdirde korozyon başlar. Ferröz klorür (FeCl_2 pas) kompleksi, çelik yüzeyinden uzaklaşırken, yeni ferröz iyonları, etraftaki betona temas edebilirler. Nitrit iyonları yeni ferröz iyonlarını hemen çevreleyebilir, onları klorür hücumuna karşı koruyabilirler. Nitrit iyonları ferröz iyonlarını klorür hücumuna karşı siperlerken, ferröz iyonları ferrik hale yükseltirler. Böylece pasifleştirici oksit tabakası onarılır ve korozyon hücrelerinin oluşumu son bulur. Şayet nitrit iyonları betonun içindeyse, ferrözü koruyucu ferrik hale yükseltgeyebilirler. Nitrit yokluğunda, klorür iyonları yeni maruz kalan ferrözoksite hücum ederek daha çok pas oluşmasına yol açarlar. Kalsiyum nitrit, çeliği klorür kaynaklı korozyondan korumakta kullanılan ve klorürün betona nüfuz etmesini önleyen fiziksel bariyerlerden farklı olarak, çatlamış, betonda da etkilidir. Böyle bariyerler pek çok gerilmeye karşı dayanıksız olup, korumasız çeliği klorürlere maruz

bırakabilirler. Beton, çeliğe kadar tamamen çatlamış olsa bile, kalsiyum nitrit koruma sağlamaya devam eder (Girit 2003).

Başka alkali tuzlarının oluşturduğu korozyon inhibitörler (sodyum nitrit) dayanım konusunda kalsiyum nitrite oranla daha başarısızdırlar (Martin 2001).

2.4.1.2. Kalsiyum Nitrat

Kalsiyum nitrat tıpkı kalsiyum nitrit gibi benzer özellikler göstererek çimento içindeki çeliği korur, nitratın yer aldığı reaksiyonların nitrite göre daha yavaş gerçekleştiği bilinmektedir, yine de bu süreç hızlandırılmış deney ortamları için geçerlidir. Çeliğin beton içindeki klora bağlı korozyonunun da hayli yavaş bir reaksiyon olduğu da göz ardı edilmemelidir (Justness 2006).

Kalsiyum nitrat çimento yapısına zarar vermemesi yanında daha ucuza mal edilebilmektedir. Prizlenme süresindeki gecikme kısa süreli basınç dayanımı kaybına neden olsa da 24 saat içerisinde bu kaybı geri kazanmaktadır (Gaidis 2004).

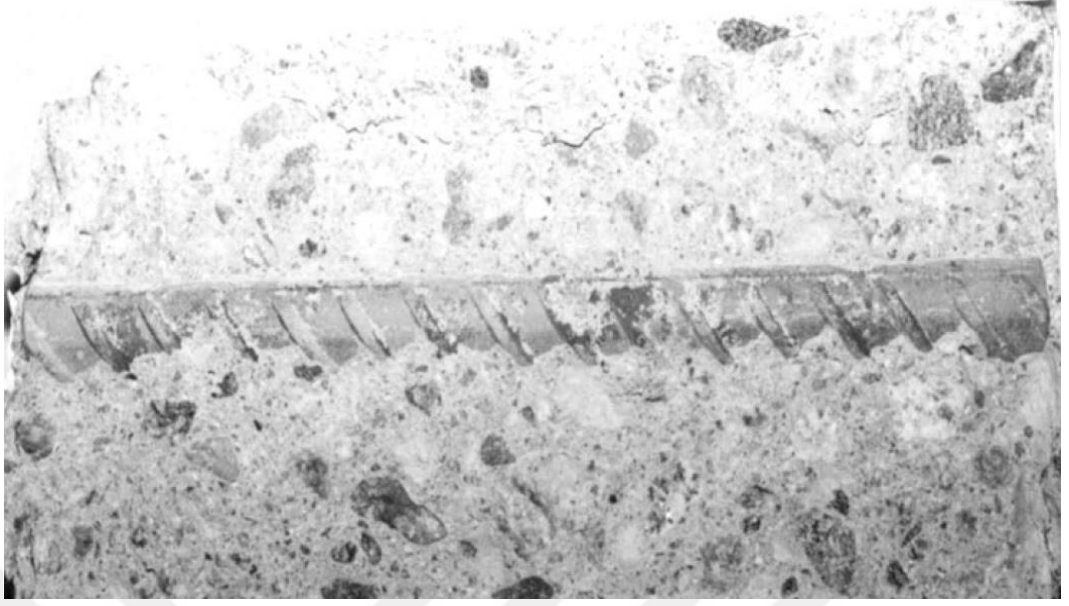
Justness'in 1996 yılında başlattığı deneyde, su:çimento oranı 0.54 olan, 10 cm çapında ve 20 cm yüksekliğindeki silindirlerin merkezine 2 cm'lik donatı malzemesi yerleştirilmiş, 4 cm'lik normal portland çimentosuyla etkin bir kaplama sağlanan iki numune serisi hazırlanmıştır. Bu serilerinden her birindeki 3 numuneye sırasıyla %0, %2 ve %4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ katılmıştır. 1. Seri 56 günlük kür sonrası, %5 NaCl içinde, 3 defa, 1 haftalık kuruma ve ıslanma döngüsüne bırakılmış, ikinci seri ise çimento ağırlığına göre %3.2 NaCl ile hazırlanmıştır. Numuneler 38 °C - %90 bağıl nem ve hava girişi olan bir alanda korozyona bağlı genleşmelerin neden olduğu çatlaklar oluşana kadar saklanmıştır.

3 yılın sonunda %3.2 NaCl içeren referans numunelerden (%0 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren) birisinde çeliğin aşırı korozyona bağlı genleşme neticesi yüzeysel çatlamalar görülmüştür. Çatlayan numune ve bu serideki diğer numuneler (%2 & %4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren) kırılmıştır (Justness 2003). Şekil 2.13.'de koruma olmaksızın 3 yılın sonunda çeliğin uğradığı korozyon görünmektedir.

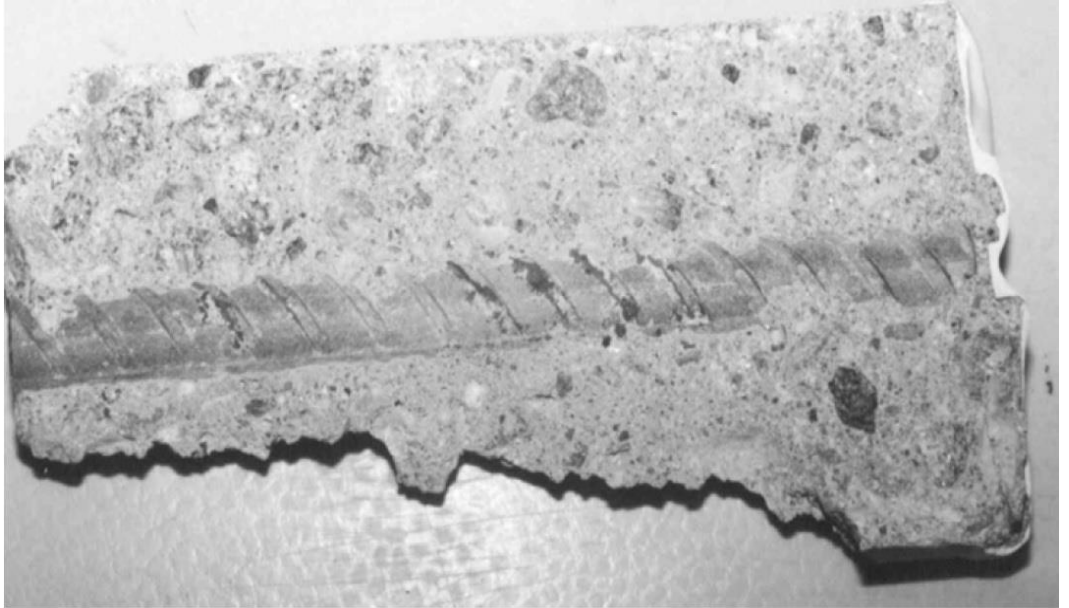


Şekil 2.13. %3,2 NaCl içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu oluşan korozyon (Justness 2003)

Her 3 numuneden de çelikler alınarak kontrol edilmiş, referans numunesinin ağır korozyona uğradığı görülürken, %2-4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren numunelerde yüzeysel paslanmaya ait birkaç nokta görülmüştür (Şekil 2.14. ve Şekil 2.15.). Bu deney kalsiyum nitratın ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) klor kaynaklı korozyona karşı etkin bir korozyon inhibitörü olduğunun göstergesidir (Justness 2003).



Şekil 2.14. %3.2 NaCl ve %2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38°C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin korozyondan korunması (Justness 2003)

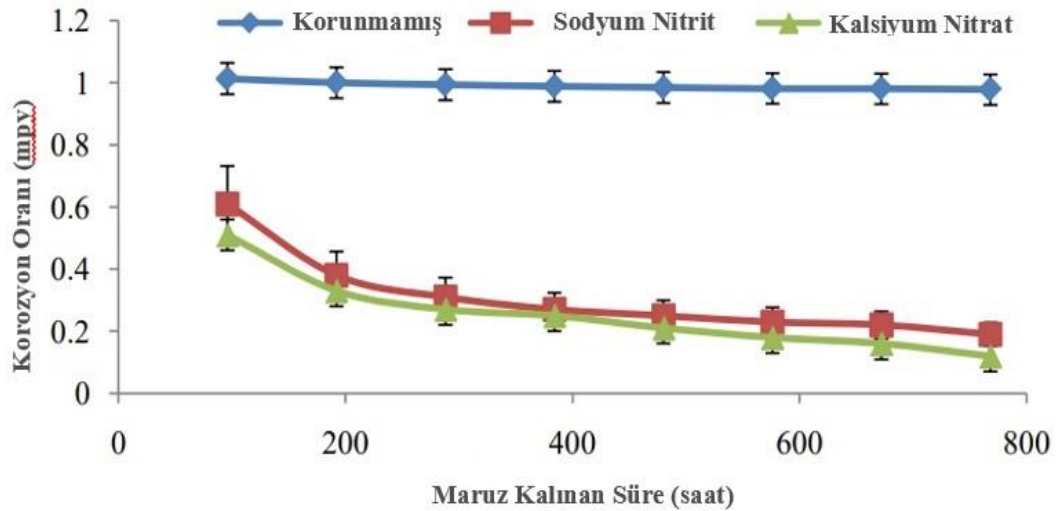


Şekil 2.15. %3.2 NaCl ve %4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38°C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin korozyondan korunması (Justness 2003)



Şekil 2.16. %3,2 NaCl, %2 & 4 Ca(NO₃)₂ içeren çimento içindeki çeliğin 3 yıl süresince 38 °C - %90 bağıl neme maruz kalması sonucu çeliğin durumu (Justness 2003)

Deniz suyuna maruz bırakılmış çimento içindeki çeliğin korunmadan ve kalsiyum nitrat ve sodyum nitrit koruması neticesindeki korozyona maruz kalma oranı Şekil 2.17.'de gösterilmiştir (Adamu ve ark. 2014).



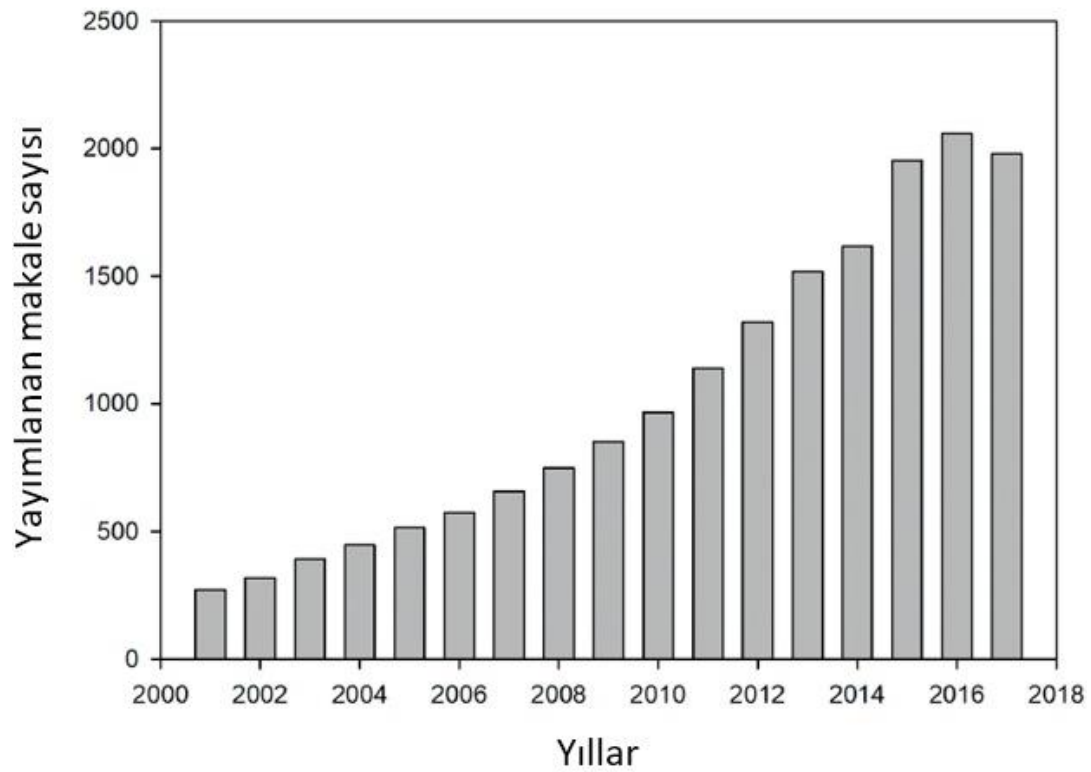
Şekil 2.17. Çeliğin deniz suyu ortamında kalsiyum nitrat ve sodyum nitrit koruması (Adamu ve ark. 2014).

Sonuç olarak, gerek kalsiyum nitrit gerek ise kalsiyum nitrat sektörçe kabul görmüş efektif korozyon inhibitörleridir. Sektörel ihtiyaçlara ve finansman durumuna göre kullanım alanları şekillenebilmektedir.

2.4.1.3. Organik İnhibitörler

Organik korozyon inhibitörleri metal yüzeyin üzerine tutunarak bir nevi organik bir örtü oluştururlar. Bu örtü hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlatır ve bu yüzden organik inhibitörlere karışık inhibitörler de denilmektedir (Ormellese 2009).

Organik korozyon inhibitörünün önemi konu hakkında yayımlanan makale sayısındaki artış ile belirgin şekilde görülmektedir (Şekil 2.18.) (Brycki ve ark. 2017).

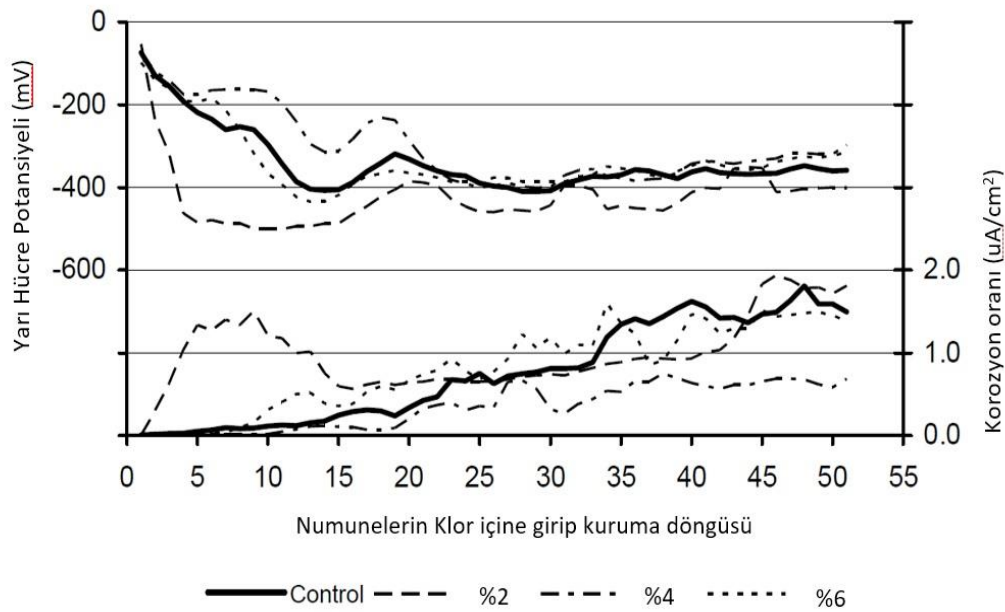


Şekil 2.18. Organik korozyon inhibitörü hakkında yayımlanan makale sayısının yıllara göre dağılımı (Brycki ve ark. 2017)

Organik korozyon inhibitörünün klor kaynaklı korozyona karşı etkisini görmek üzere 1997-1999 yılları arasında değişken klor konsantrasyonu içeren koşullarda laboratuvar çalışmaları yapıldı. 300x450x180 mm boyutlarında ve her biri 16 mm

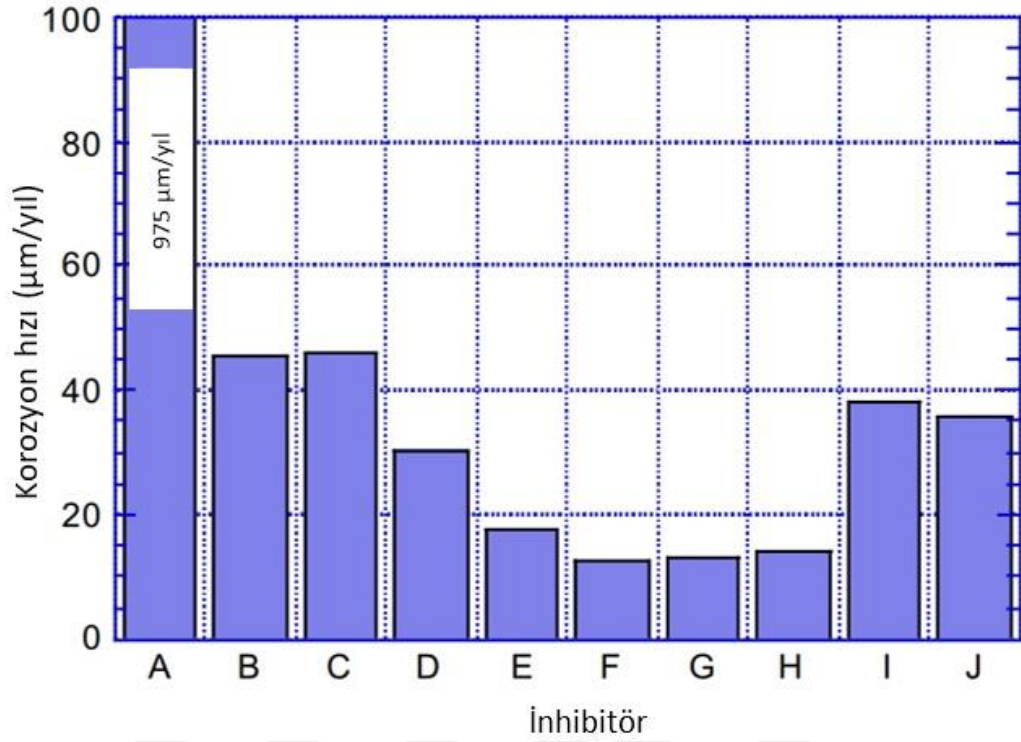
2. KAYNAK ÖZETLERİ

çapında çelik çubuk içeren bloklarda çubuğu 25 mm ve 50 mm çevreleyen çimentolar hazırlanmış ve çimentoya ağırlıkça oranla %0-2-4-6 oranlarında Ferrogard 901 (organik korozyon inhibitörü) katılmıştır. 25 mm'lik koruma sağlanan numuneler %5 NaCl ile ıslatılmış ve ardından kurumaya bırakılarak bu şekilde bir döngü elde edilmiştir. Bu sayede klor iyonlarının korozyonu başlatma süresi kısaltılmak hedeflenmiştir. Bu süreçte numunelerde hızlı bir absorbe başlamış ve sürecin stabilitesi nedeniyle korozyon belirtileri farklılık göstermiştir. Korozyon inhibitörü katılan numunelerde korozyonun geciktiği ancak yine de test bitiminde katkılı numunelerde de korozyon belirtileri görülmüştür. 50 mm'lik koruma sağlanan deneylerde ise %2 korozyon korumasında dahi pasif korozyon seviyesi gözlenmiştir (Şekil 2.19.) (Mackechnie ve ark. 2004).



Şekil 2.19. 25mm beton koruma altında çeliğin korozyona maruz kalma seviyesi (Mackechnie ve ark. 2004)

Şekil 2.20.'de farklı hidroksialkilamin ve türevlerinin katılarak hazırlandığı çimento örnekleri içerisindeki çelik, klor kaynaklı korozyona maruz bırakılmıştır. Referans numunesi göz önünde bulundurulduğunda bütün katkıların korozyon önlemede aktif olduğu görülmüştür (Elsener ve Angst 2016).



Şekil 2.20. Farklı organik korozyon inhibitörleri ile hazırlanan çimento içindeki çeliğin korozyonu (Elsener ve Angst 2016)

Çizelge 2.1. Farklı organik korozyon inhibitörleri (Elsener ve Angst 2016)

A	Kontrol
B	Dimetilamino Etoksi Etanol
C	Referans kaynakta veri belirtilmemiş
D	Hidroksietil
E	Hidroksipropil
F	Metildietanolamin
G	Triethanolamin
H	Monoetanolamin
I	Dimetiletanolamin
J	Disikloheksilamin

2.5. Koruma Borusunda Korozyon

İnşaat sektörünün aksine petrol ve doğal gaz sektöründe çimentonun kalitesini ve çeliğin korozyon sürecini takip etmek epeyce güç ve pahalı bir iştir. Petrol sektöründe bu verileri elde edebilmek log (kayıt) operasyonları ile mümkün olabilmektedir.

2.5.1. Koruma Borusunda Korozyon Tespiti

Koruma borularındaki korozyonu değerlendirmek için farklı teknikler yaklaşımlar mevcuttur. Bunlar:

1. Elektromagnetik koruma borusu korozyon tespiti,
2. Akustik cihazlar,
3. Koruma borusu potansiyel profili ölçen cihazlar,
4. Çok ayaklı çap ölçen cihazlar (Rahman ve Chilingarian 1995).

2.5.1.1. Elektromagnetik Korozyon Tespiti

Bu cihaz belirli sayıda elektromagnetik akım verici ve alıcıları ile donatılmıştır. Gönderilen ve alınan sinyaller koruma borusunun referans et kalınlığına göre kıyaslanır ve olası hasarlı bölgenin görülmesine olanak sağlar (Rahman ve Chilingarian 1995).

2.5.1.2. Akustik Tool

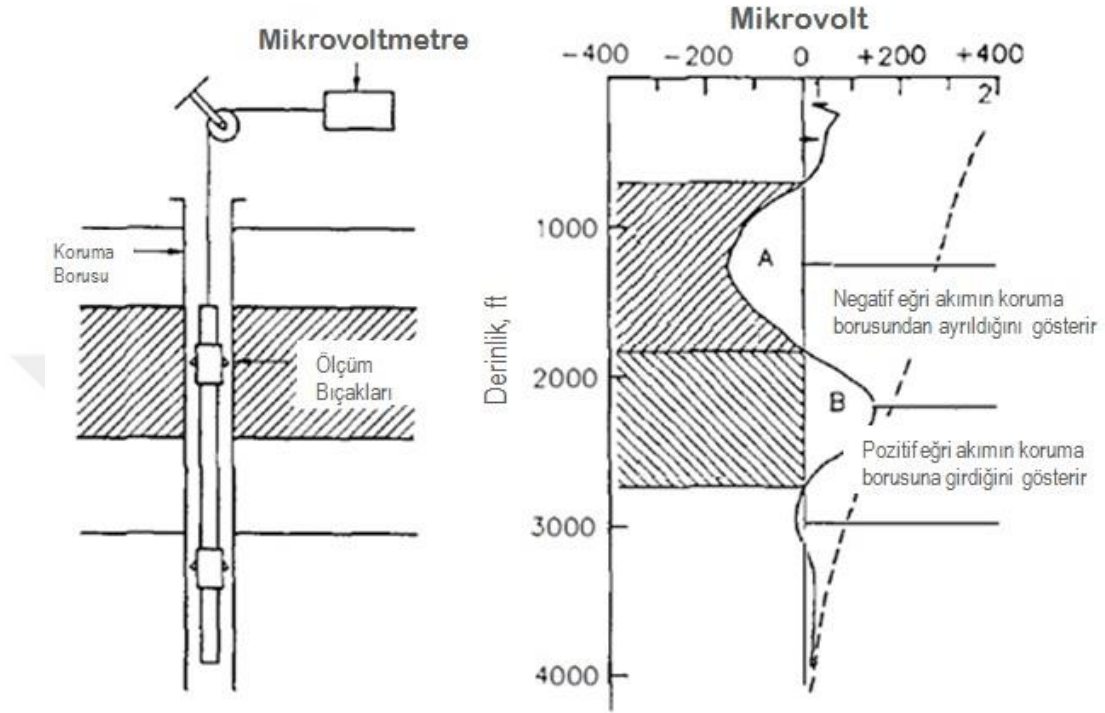
Akustik cihazlar 8 adet yüksek frekans sağlayan transdüserler içerir. Bu transdüserler hem verici hem alıcı olarak çalışır. Her bir transdüserden koruma borusu iç çapı ve kalınlığı olmak üzere 2 veri elde edilir (Rahman ve Chilingarian 1995).

2.5.1.3. Potansiyel Profili Ölçen Cihazlar

Korozyonun koruma borusuna zararı potansiyel profil tool ile kolayca tespit edilebilir. Bu cihaz belirli bir koruma borusu uzunluğunca voltaj düşüşünü ölçer.

Tabandan yüzeye doğru ölçümler yapılır, voltaj düşüşlerinin derinliğe karşı grafiği çizilir, Şekil 2.21.'de gösterildiği üzere negatif (sol) kısım akımın koruma

borusundan ayrıldığını, pozitif (sağ) kısım akımın koruma borusuna girdiğini gösterir. Dolayısıyla negatif kısmın korozif bölgeleri işaret ettiği anlaşılmaktadır (Rahman ve Chilingarian 1995).

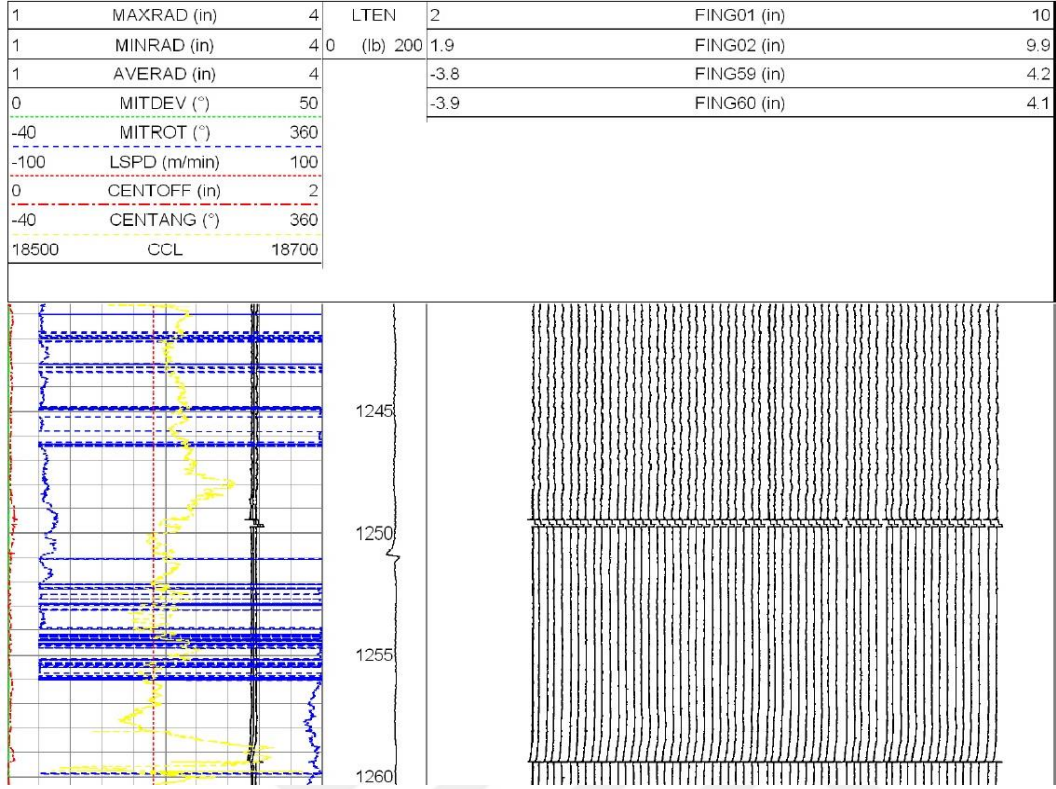


Şekil 2.21. Koruma borusu potansiyel profil tool ile korozyon tespiti (Rahman ve Chilingarian 1995)

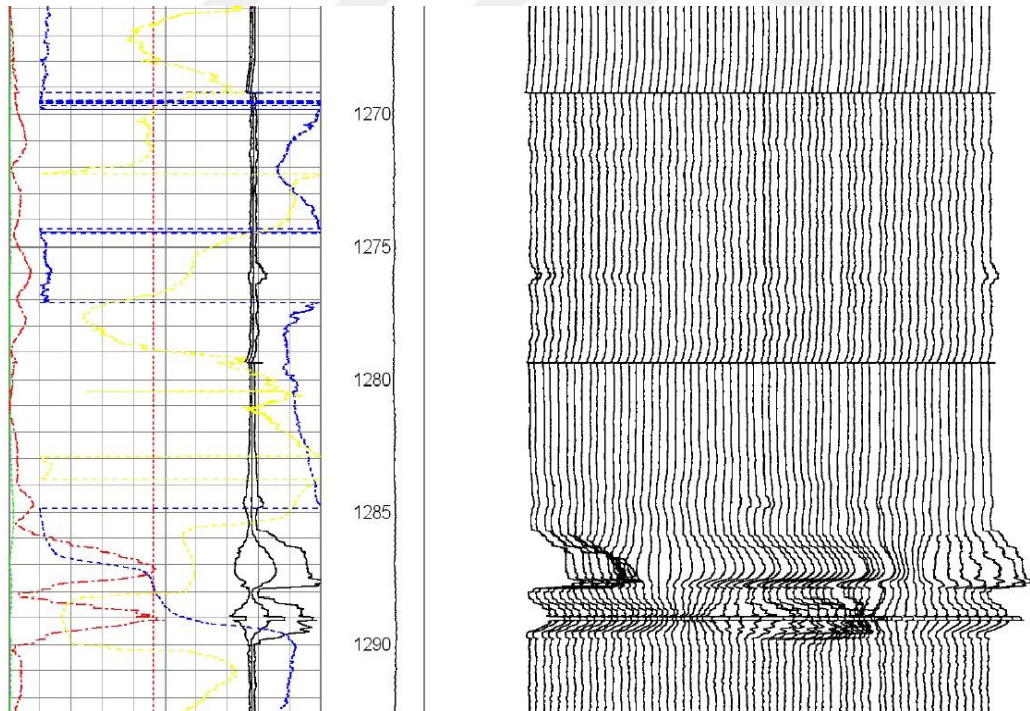
2.5.1.4. Çok Ayaklı Çap Ölçen Cihazlar

Bu cihazlar birden fazla ayaktan oluşmakta ve bu ayaklar koruma borusu cidarında serbest harekette bırakılmaktadır. Ayakların her biri boru çapını bağımsız olarak değerlendirip kuyunun şeklini algılamaktadır, ne kadar fazla ayak bu görevi yürütürse o kadar iyi sonuçlar alınmaktadır (Rahman ve Chilingarian 1995). Şekil 2.22. ve Şekil 2.23.'de 2 boyutlu caliper uygulamaları gösterilirken Şekil 2.24. ve Şekil 2.25'de bu veriler 3 boyutlu ortamda görsellenmiştir.

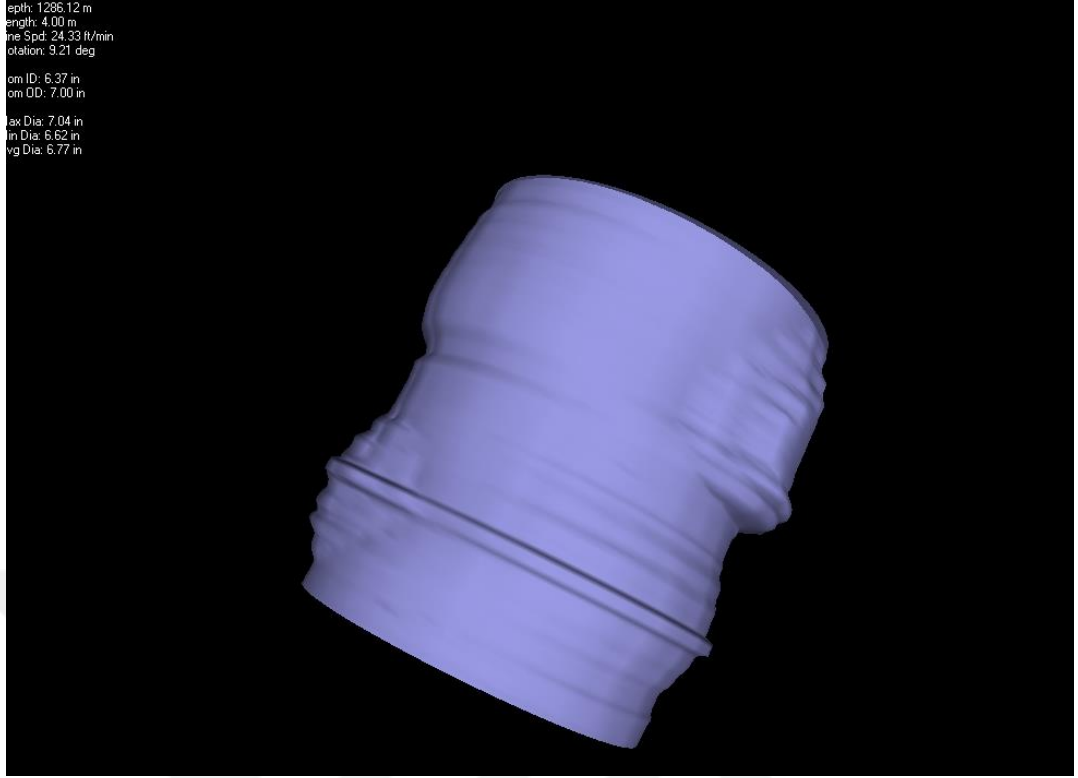
2. KAYNAK ÖZETLERİ



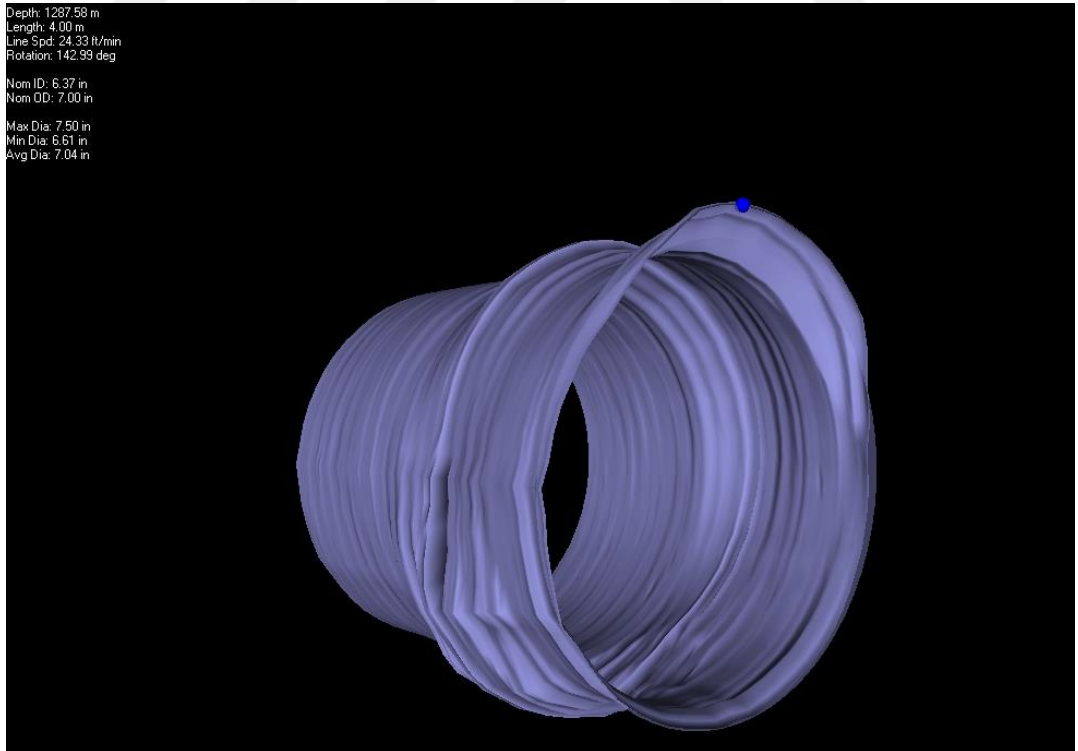
Şekil 2.22. Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz normal çap okuması



Şekil 2.23. Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması



Şekil 2.24. Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması 3 boyutlu görünümü



Şekil 2.25. Çok ayaklı (60) çap ölçer cihaz hasarlı bölge çap okuması 3 boyutlu görünümü



3. MATERYAL METOT

Kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat ve etanol aminlerin korozyonu önlemedeki başarısı ve çimento mukavemetine olan etkisi önceki bölümde belirtildiği üzere literatürde sıklıkla yer bulmuştur. Bu tezde ise korozyon inhibitörü katkılı çimentoların prizlenme süreleri üzerine çalışılmıştır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmaların nerdeyse tamamı inşaat sektörünün çalışmaları olmakla birlikte bu çalışmada, söz konusu inhibitörlerin petrol ve doğal gaz sektöründe ki performansları üzerinde durulmuştur. Bu çalışmalar Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Genel Müdürlüğü, AR-GE Daire Başkanlığı'na bağlı çimento test laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu laboratuvar API (American Petroleum Institute) standartlarının uygulandığı ve belirli aralıklarla kalibrasyonların yapıldığı bir laboratuvardır.

Petrol ve doğal gaz kuyularında hayati öneme sahip olan prizlenme süresi ölçeğinde kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat ve etanol amin bazlı korozyon inhibitörler incelenmiştir. Yapılan incelemelerde gerçek kuyu şartları simüle edilerek çimentonun prizlenme süreleri gözlenmiştir.

3.1. Testlerin Hazırlanışı

Bu deneyde kullanılan bütün testler API standartlarındaki G sınıfı çimento, saha koşullarında temin edilen su ve firmalar tarafından tavsiye edilen oranlarda korozyon inhibitörü kullanılarak hazırlanmıştır.

Saf G sınıfı çimento kompozisyonu ile 120 °F sıcaklık ve 3000 PSI basınç altında testler uygulanmış, referans olarak alınan bu örnek kompozisyon ile değişik oranlarda kullanılan kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat ve etanol amin esaslı korozyon inhibitörlerinin prizlenme süresi üzerindeki etkileri test edilmiştir.

Yine bu test ile birlikte petrol kuyularında sıklıkla priz hızlandırıcı olarak kullanılan CaCl_2 ile performans karşılaştırmaları yapılmıştır.

3.2. G Sınıfı Çimento

Amerikan petrol enstitüsü tarafından kuyu çimentoları gereklilikleri oluşturulmuştur. A, B, C, D, G ve H'ye kadar isimlendirilmiş altı sınıf API petrol

3. MATERYAL METOT

kuyusu çimentosu bulunmaktadır (Çizelge 3.1.). G sınıfı çimento API çimento türleri arasında en yaygın kullanılandır. Çoğunlukla klinker ve düşük miktarda jips ihtiva eder. API standartlarına göre, G Sınıfı çimento da üreticilerin kimyasal katkı kullanması yasaktır (Çizelge 3.2.) (Ramazanoğlu ve Çimsa 2014, 2016).

Çizelge 3.1. Portland çimento türlerinin bileşimleri ve özellikleri (Çimsa 2016)

API Çimento	Bileşenler, %			
	C ₃ S (Alit)	C ₂ S (Belit)	C ₃ A (Aluminat)	C ₄ AF (Ferrit)
A	53	24	8+	8
B	47	32	5-	12
C	58	16	8	8
G & H	50	30	5	12
Özellik	Nasıl Elde Edilir?			
Çok erken güç dayanımı	C ₃ S'in artmasıyla			
Prizlenme geciktirmesi	C ₃ S ve C ₃ A'nın kontrolü ile			
Düşük hidratasyon ısısı	C ₃ S ve C ₃ A'nın limitlendirilmesi ile			
Sülfata karşı dayanım	C ₃ A'nın mevcudiyeti ile			

Çizelge 3.2. Petrol kuyusu çimentosu genel fiziksel özellikleri (Çimsa 2016)

Fiziksel Özellikleri	US Birim Sistemi	SI Birim Sistemi
@38 °C, 8 Saat Kürleme Sonucu Dayanım	Min 300 Psi	Min 2.1 Mpa
@60 °C, 8 Saat Kürleme Sonucu Dayanım	Min 1500 Psi	Min 10,3 Mpa
Serbest Su İçeriği	Maks 5,9 %	Maks 5,9%
Maksimum Kıvam (15-30 Dakika Arasında)	Maks 30 Bc	Maks 30 Bc*
Koyulaşma Zamanı (Thickening Time)	90-120 Dk	90-120 Dk

3.3. Kalsiyum Nitrit

Bu testlerde kullanılan kalsiyum nitrit Chryso firması tarafından tedarik edilmiş olup, CHRYSO- CI 100 kodlu ticari isime sahiptir (Şekil 3.1.).

Concrete admixture

CHRYSO®

CI 100



Corrosion inhibitor

■ **Features**

CHRYSO®CI 100 is a ready to use aqueous solution containing a minimum of 30% calcium nitrite by mass which chemically inhibits corrosion of steel embedded in concrete.

CHRYSO®CI 100 converts defective ferrous oxide on reinforcement steel to a more stable ferric ion species less susceptible to corrosion, therefore preventing staining, cracking and spalling of concrete.

CHRYSO®CI 100 may accelerate concrete setting times. In this case, usage in combination with a slump extension admixture such as **CHRYSO®Fluid Optima** range or a set-retarding admixture (ASTM C-494 type B or D). See your local sales representative for further information on multi admixtures mix designs.

CHRYSO®CI 100 is manufactured under rigid quality control measures to provide uniform, reliable results.

■ **Benefits**

- Provides an integral corrosion protection system within the concrete matrix
- Extends the service life of concrete structures subjected to chlorides
- Increases early compressive and flexural strengths.
- Improves concrete durability

■ **Areas of Application**

CHRYSO®CI 100 is recommended for all concrete applications requiring corrosion protection against chlorides from de-icing salts or marine exposure such as bridge decks, parking garages or floors.

The chloride protection limits of **CHRYSO®CI 100** given in the Table 1 (see below) hereunder are based on:

- For chloride bearing materials and very severe corrosion environments: 0.90 chloride-to-nitrite ratio as per FHWA recommendations.
- For all other applications: 1.20 to 1.50 chloride-to-nitrite ratio.

Table 1 – Chloride protection limit in lb/yd³ (kg/m³) vs. CHRYSO®CI 100 dosage rate

Dosage gal/yd ³ (L/m ³)	With chloride-bearing materials	All other applications
1.0 (5.0)	2.1 (1.2)	-
2.0 (10.0)	4.1 (2.4)	6.0 (3.6)
3.0 (15.0)	6.1 (3.6)	9.9 (5.9)
4.0 (20.0)	8.1 (4.8)	13.0 (7.7)
5.0 (25.0)	10.1 (6.0)	15.0 (8.9)
6.0 (30.0)	12.1 (7.2)	16.0 (9.5)



www.chryso.com

Şekil 3.1. Chryso CI 100 genel ürün özellikleri

3.4. Kalsiyum Nitrat

Bu testlerde kullanılan kalsiyum nitrat AYDOS firması tarafından tedarik edilmiş olup, AYDOS FROST OC kodlu ticari isime sahiptir (Şekil 3.2.).

TEKNİK BİLGİ FÖYÜ
TECHNICAL DATA SHEET
Düzenleme/Regulation: 01.02.2017
Revizyon/Revision No: 03
Form No/Cast Number: BA.04



Aydos® FROST OC (1.28)

Soğuk havalarda beton dökümünü kolaylaştıran beton antifriz katkısı

Antifreeze concrete admixture for easier pouring of concrete in cold weathers

Standart / Standard

Bayındırlık Bakanlığı Poz No: 04.613/7

TS EN 934-2 Çizelge 6: Priz hızlandırıcı beton antifriz katkısı

TS EN 934-2 Table 6: Set accelerator concrete antifreeze admixture

Tanımı

- Aydos® Frost OC düşük sıcaklık/soğuk hava koşullarında betonun prizini hızlandırarak, erken dayanımının artmasını sağlayan priz hızlandırıcı beton katkısıdır.
- Soğuk ve don riski bulunan betonun dökülmesini ertelenmesi gerektiren durumlarda betonu dondan koruyarak, yüksek kaliteli beton dökülmesini sağlayan beton antifriz katkısıdır.
- Aydos® Frost OC betonarme yapılar da korozyona karşı koruma sağlayan korozyon önleyici bir katkıdır.

Kullanım Alanları

- Betonun don etkisinden korunması ve erken yüksek dayanım istenen dökümlerde,
- Don riski bulunan veya soğuk havalarda beton dökülebilmemesinin zor olduğu durumlarda,
- Hazır betonda, prekast ve prefabrik beton dökümlerinde kullanılır.
- Beton prizinin hızlanması gereken yerlerde,
- Erken kalıp alınması veya hızlı yükleme yapılması gereken yerlerde,

Özellikleri / Avantajları

- Soğuk iklim şartlarında betonun dona dayanımı artırır.
- Kış aylarında tek başına veya katkı ilaveli olarak kullanılır.
- Betonu dondan korur.
- Prizi hızlandırarak başlangıç ve bitiş priz sürelerini kısaltır.
- Dona karşı dayanım için gereken beton dayanım sınırının (en az 5 N/mm²) bir an önce almasını sağlar ve bu süreyi azaltır.
- Özellikle klorür etkisine karşı betona gömülü donatının korozyon korunması ve betonarme çeliğine korozyon önleyici olarak etki ederek betonun durabilitesini ve ortalama ömrünü uzatır.
- Donatıda korozyona sebep olacak klorür veya başka bileşen içermez. Bu sebeple türlü betonarme yapılarda kullanıma uygundur.

Prize etkisi

- Kullanılan çimento, agrega, ortam ısı ve karışım oranına bağlıdır ve uygulanan dozaja bağlı olarak priz hızlanır.
- 5°C'nin altında hidratasyon durduğundan, betonun prizini almayıp yeterli dayanıma erişinceye kadar (ortalama en az 5 N/mm²) uygun kür metotları ile korunmalıdır.

Description

- Aydos® Frost OC setting accelerant concrete admixture that speeds up setting of concrete at low temperatures/under cold weather conditions and improves early strength.
- Antifreeze concrete admixture that protects the concrete from freezing and ensures high-quality pouring of concrete where it is necessary to postpone pouring the concrete due to cold weather and risk of frost.
- Aydos® Frost OC is a corrosion-inhibiting admixture that provides protection against corrosion in reinforced concrete structures

Areas Of Application

- When pouring concrete where it is intended to protect the concrete from the frost action and ensure high early strength,
- When pouring concrete is difficult under the risk of frost or when it is cold.
- In ready-mix concrete, in pouring precast and prefabricated concrete.
- Where it is required to speed up the setting of the concrete,
- Where it is necessary to mold early or load the molds quickly,

Properties / Advantages

- Improves the resistance of concrete to freezing under cold climatic conditions.
- Used alone or together with additives during winter months.
- Protects concrete from freezing.
- Speeds up the setting of concrete and shortens the start and end times of the setting.
- Ensures reaching the concrete strength limit (minimum 5 N/mm²) required for resistance to freezing as soon as possible and shortens this period.
- Corrosion protection for embedded reinforcing steel, especially from chloride attack, as it protects the reinforcement against corrosion, it extends the service life of construction.
- Does not contain chloride or any other components that will result in corrosion of the reinforcement. Suitable for use in any reinforced concrete structures.

Effect on setting

- Depends on the cement and aggregate used, ambient temperature and the mixture ratio, and the setting speeds up depending on the dosage applied.
- Since hydration stops at temperatures lower than -5°C, the concrete should not left to set but protected using suitable curing methods until it achieves adequate strength (minimum 5 N/mm² on average).

Şekil 3.2. AYDOS FROST OC genel ürün özellikleri

3.5. Etanol Amin Korozyon İnhibitörü

Bu testlerde kullanılan etanol amin esaslı kimyasal İKSA firması tarafından tedarik edilmiş olup, FERRO ANTICOR kodlu ticari isime sahiptir (Şekil 3.3.).



İKSA BETON ve YAPI KİMYASALLARI
SAN.ve TİC.A.Ş.

Mebusevleri İller Sk. 23/5
Tandoğan 06580 - ANKARA
Tel : (+90 312) 212 99 90 PBX)
Fax : (+90 312) 212 99 89

FERRO-ANTICOR

Betonarmada korozyon inhibitörü

TANIMI:

Betonarme yapılarıdaki donatıyı korozyona karşı koruyan poliaminester esaslı beton katkıdır.

STANDARDLAR:

Bayındırlık Poz No. 04.613/5 B 2

KULLANIM ALANLARI:

Ferro-Anticor, özellikle klorür sızıntı tehlikesi olan ve özellikle deniz suyu ile temas halindeki su yapılarını korozyondan korumak için kullanılır.

Ayrıca;

- Yapıların temel betonlarında,
- Beton yol, liman ve otopark betonlarında
- Köprü tabiyesi ve tünel kaplamasında
- Her türlü korozyona maruz endüstriyel yapı betonlarında kullanılır

Avantajları

Ferro-Anticor, Betonarmada oluşan elektrokimyasal olayları etkileyerek donatının korozyona uğramasını önler.

Taze ve sertleşmiş beton özelliklerine olumsuz etki yapmaz.

Özellikle Reaktif toz ve Dramix® çelik telleri ile birlikte korozyon riski taşıyan yapılarda durabilite ve yüksek performans sağlar.

İKSA ürünü Süper akışkanlaştırıcı, priz hızlandırıcı ve geciktiricilerle sorunsuz kullanılabilir.

KULLANIM ŞEKLİ ve DOZAJ:

Çimento ağırlığının %2-4'ü arasında kullanılır.

Ferro-Anticor, taze haldeki betona, beton santralinde doğrudan ilave edilerek kullanılır.

FİZİKSEL ÖZELLİKLER ve TEKNİK VERİLER:

Kimyasal yapı	: Organik Poliamin
Görünüm	: Kirli Sarı Sıvı
Yoğunluk	: 1.05 ± 0.02 kg/L
pH	: 10,00 ±1

DEPOLAMA ve RAF ÖMRÜ:

Depolama ömrü orijinal ambalajında en çok 12 aydır. Aşırı sıcak ve don etkisinden korunmalıdır. Depolama sıcaklığı +5°C - 35°C aralığında olmalıdır.

AMBALAJ:

200 kg'lık varil, 30 kg plastik bidon

SAĞLIK ve GÜVENLİK BİLGİLERİ

Ferro-Anticor insan ve çevre sağlığına zararlı değildir. Uygulama esnasında uygun koruyucu elbise, eldiven, gözlük ve maske kullanılmalıdır.

Ürünün cilt ve göz ile temasından kaçınılmalıdır. Temas halinde temas eden bölge bol su ile yıkanmalı, yutulması durumunda doktora başvurulmalıdır.

Ayrıntılı bilgi için Güvenlik Bilgi Formu'na (MSDS) bakılmalıdır.

Ferro-Anticor ürünümüz, TS EN ISO 9001:2008, ISO 14001:2005, BS OHSAS 18001:2008 Entegre Kalite Yönetim Sistemi kontrolünde üretilmektedir. Sertifika Numaraları: 12 300 0334/01 – T-101-01 – T-101-02

Bu ürünümüzle ilgili verilen bilgiler elimizdeki en son verileri ve genel tavsiyelerimizi ifade etmektedir. Bu detaylar, yasal taahhüt olarak algılanmamalı ve her uygulama için ayrıca incelenerek teyit edilmelidir.

Şekil 3.3. Ferro Anticor genel ürün özellikleri

3.6. Çimento Karıştırıcısı

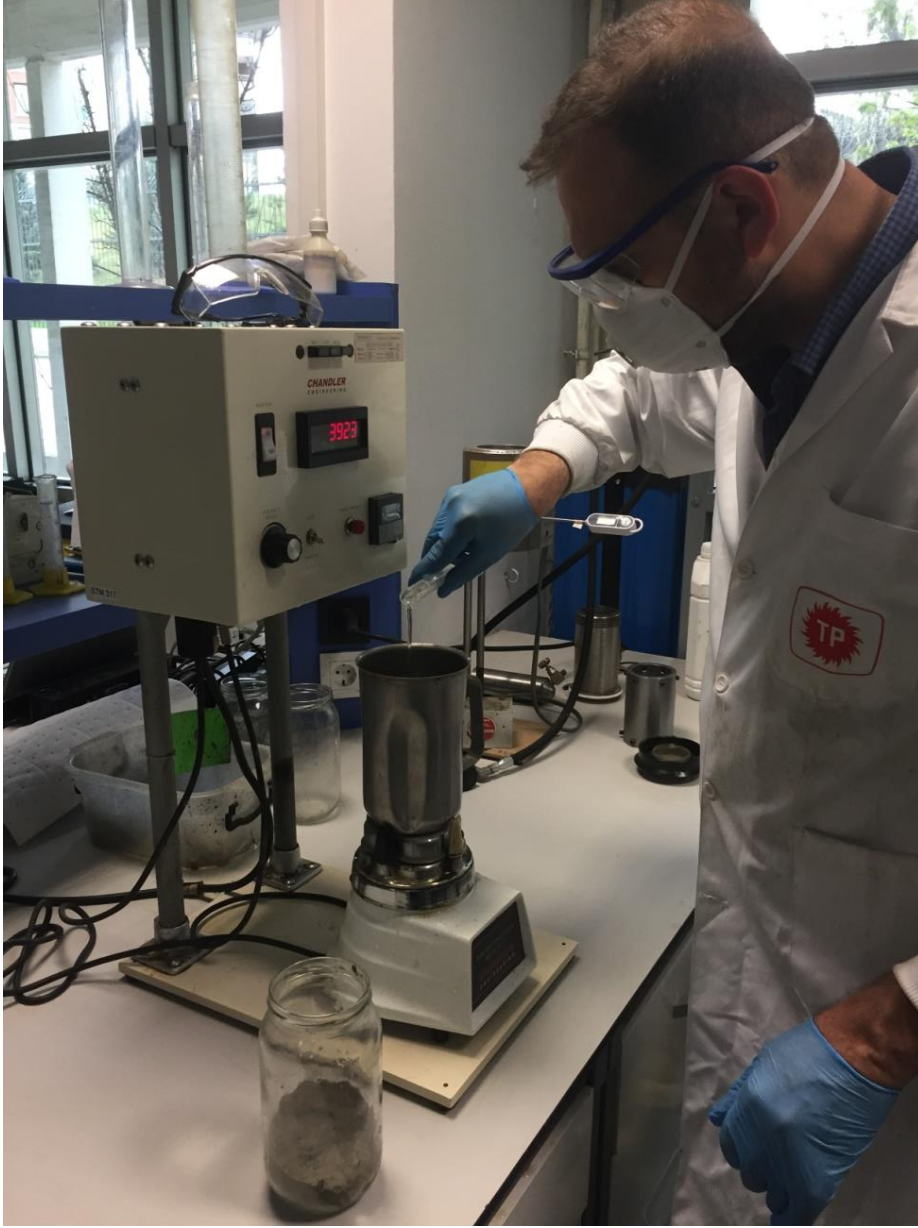
Çimentonun istenilen özelliklerde karıştırılması adına sabit RPM (~4000) değerlerinde aynı karışım sırası izlenerek numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlanma süreçleri Şekil 3.4., Şekil 3.5., Şekil 3.6., Şekil 3.7. ve Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Çimento örneklerinin alınması



Şekil 3.5. Çimento karışımlarında kullanılan suların hassas miktar tespiti



Şekil 3.6. Çimento karışımlarında kullanılan karıştırıcı ve su ilavesi



Şekil 3.7. Çimento karışımlarında kullanılan karıştırıcı ve çimento ilavesi



Şekil 3.8. Hazırlanan çimento şerbetinin prizlenme testi öncesi test kaplarına yerleştirilmesi

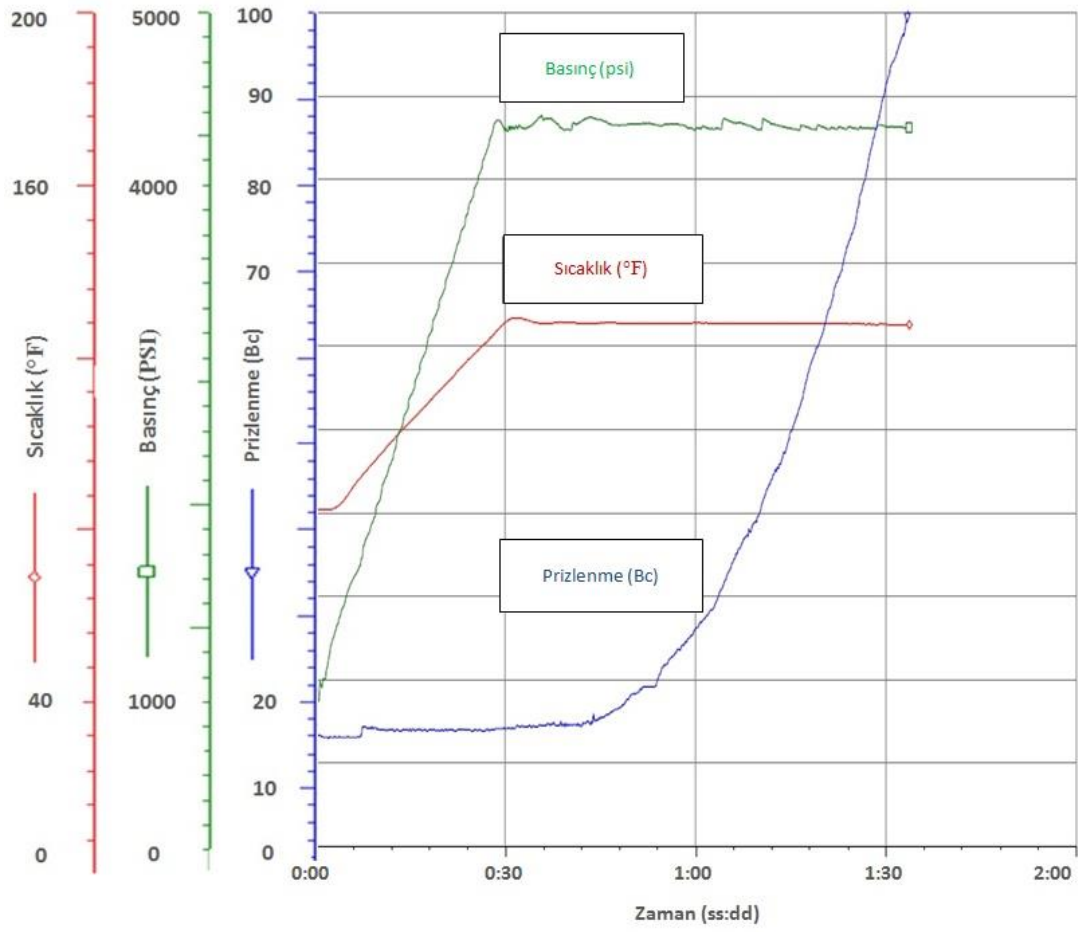
3.7. Prizlenme Süresi Ölçüm Cihazı

TPAO AR-GE Laboratuvarında ölçüm yapan prizlenme cihazı 25000 PSI basınç ve 400 °F sıcaklık değerlerinde çalışabilen Chandler Engineering firmasına ait 7025C10 isimli üründür. Bu çalışmadaki bütün testler bu cihazda yapılmış olup cihaz API sertifikalıdır (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Chandler Engineering 7025C10 model prizlenme süresi ölçüm cihazı

Karıştırıcı yardımıyla hazırlanan numuneler özel kaplara boşaltılarak basınç ve sıcaklık bakımından sanki kuyuda sirkülasyona maruz kalırcasına simüle edilerek testler yapılmıştır. Şekil 3.10.'da alınan verilerin örneği gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Örnek prizlenme süresi veri çıktısı (Ramazanoğlu 2014)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gerçek saha verilerinin simülasyonu ile elde edilen birçok veri, petrol ve doğal gaz sektöründe çimento katkısı olarak kullanılan maddelerle ilgili olarak farklı kapılar açabilecek sonuçlar doğurmuştur.

Kalsiyum nitritin ve kalsiyum nitratın petrol ve doğal gaz kuyularında yüzey çimentolama operasyonlarında güvenle kullanılabileceği görülmüştür. Bu inorganik korozyon inhibitörlerine nazaran organik korozyon inhibitörü olan etanol aminin prizlendirmeyi çok hızlı bir şekilde sağladığı deneylerle ortaya konmuştur.

Kalsiyum nitritin sürekli olarak hızlandırıcı yerine geciktirici etki yaptığı görülmüştür. Kalsiyum nitratta ise durum değişik oranlarda priz geciktirici ya da hızlandırıcı olarak farklılık göstermektedir. Organik korozyon inhibitörlerinin basınç dayanımlarında yarattığı azalmalar nedeniyle bu alanda test yapmak uygun görülmemiştir.

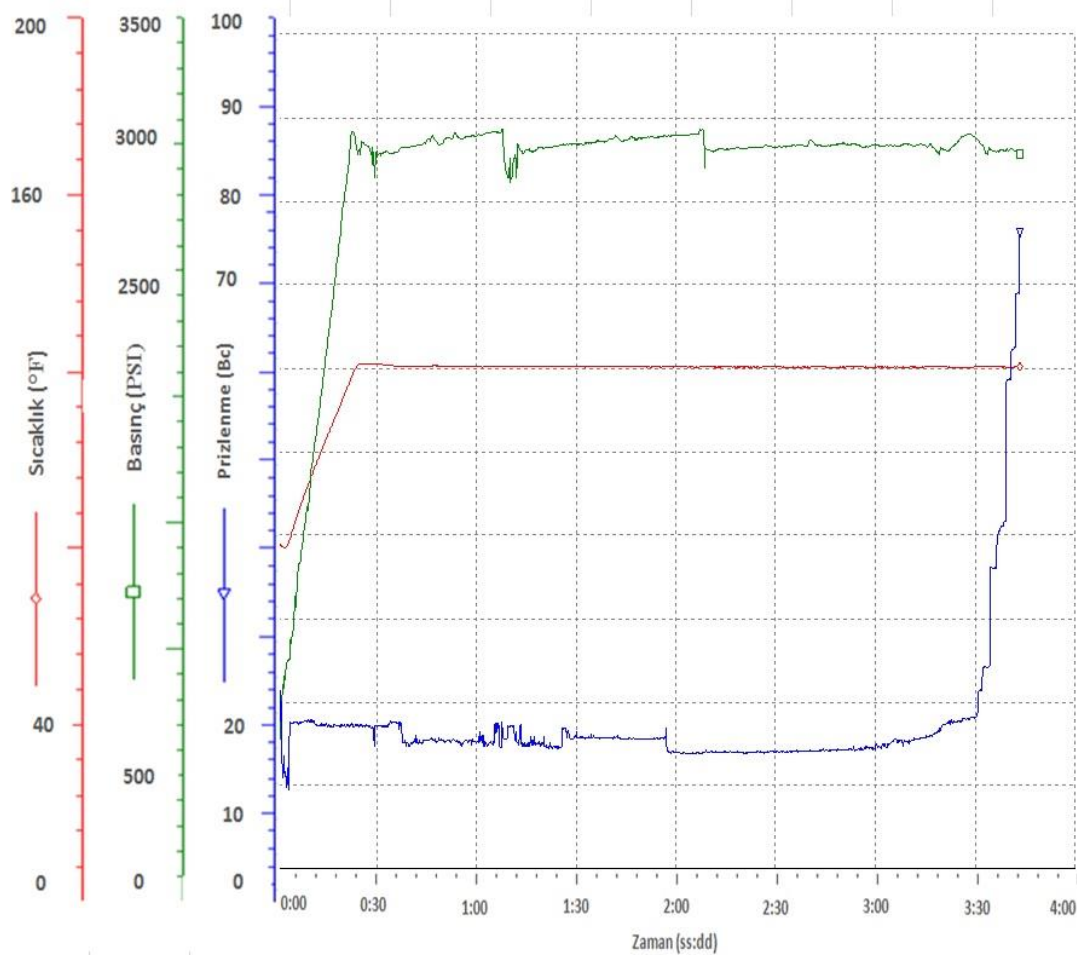
Kalsiyum klorürün hızlandırıcı etkisi testlerde yine kendini göstermiş ama yapılan araştırmalar neticesinde demir üzerindeki doğal oksit tabakasına zarar vermesinden dolayı kullanılmaması gerekliliğinin altı çizilmiştir.

4.1. Referans-1 Çimento

Yapılan testlere referans sağlaması amacıyla saf G sınıfı çimentoya %0.6 oranında CFR-3 (sürtünme azaltıcı), %0.4 oranında HALAD-9 (su kaybı engelleyici) ve %0.15 oranında HR-4 (prizlenme geciktirici) katılarak çimento şerbeti hazırlanmış ve prizlenme süresi test edilmiştir. Bundan sonra testlerde bu kompozisyon Referans-1 olarak anılacaktır. Referans-1 çimento üç saat kırk üç dakikada prizlenmiştir (Çizelge 4.1. ve Şekil 4.1.).

Çizelge 4.1. Referans-1 çimentonun koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı - ss:dd
1	Referans-1	Prizlenme Süresi	1	800	0	0 ml	03:43



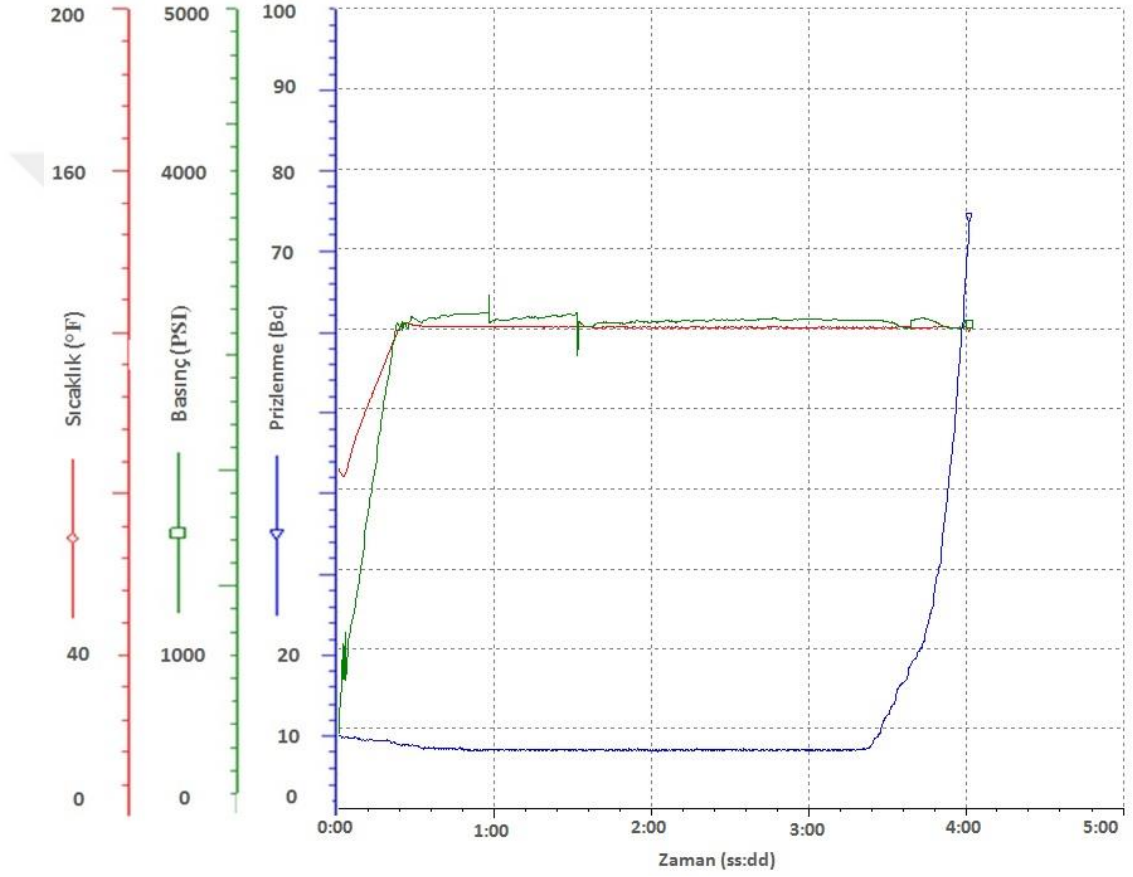
Şekil 4.1. Referans-1 çimentonun 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.1.1. Referans-1 Çimento ve %1 Kalsiyum Nitrit karışımı

Referans-1 çimentoya %1 kalsiyum nitrit eklenerek çimento şerbeti oluşturulmuş ve test edilmiştir. Koyulaşma zamanı testi sonrası şerbetin prizlenme süresinin 4 saate ulaştığı görülmüştür (Çizelge 4.2. ve Şekil 4.2.). Bu değer sıg petrol kuyularında yüzey koruma borusu çimentolaması için son derece elverişli bir süre olarak göze çarpmaktadır. Kaldı ki, yukarıda anlatılan faydalar da göz önüne alındığında sıg kuyularda koruma borusunun yüzeye yakın yerlerinde meydana gelecek korozyonun önlenmesinde aktif rol alabilir.

Çizelge 4.2. Referans-1 çimento ve %1 (şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
2	Referans-1 + %1 CI 101	Prizlenme Süresi	2	800	1	6 ml	04:00

**Şekil 4.2.** Referans-1 çimento ve hacimce %1 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

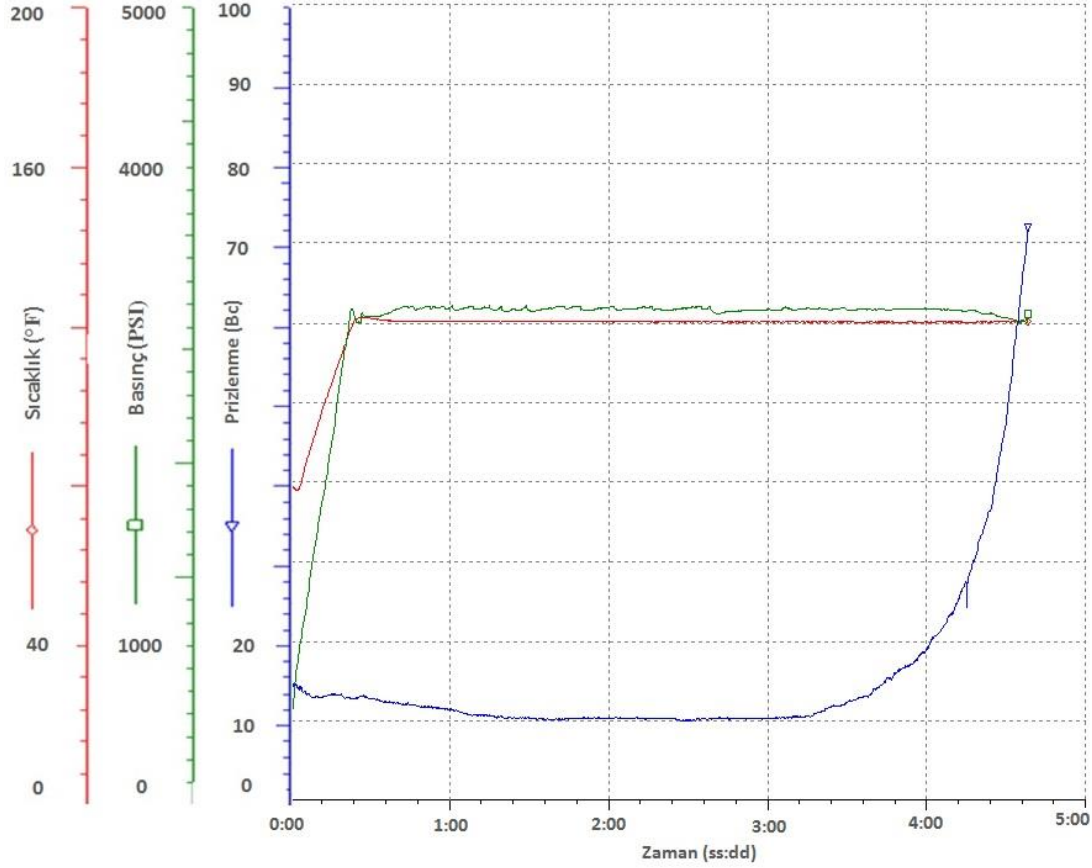
4.1.2. Referans-1 Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrit Karışımı

Kalsiyum nitrit oranı %3 e çıkarılmış ve koyulaşma zamanı testi sonrası şerbetin prizlenme süresinin 4 saat 37 dakikaya ulaştığı görülmüştür (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3.). Artan kalsiyum nitrit miktarının çimento prizlenme süresini geciktirdiği ancak yine de operasyonel olarak uygulanabilir zaman aralığından uzaklaşmadığı görülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.3. Saf G sınıfı (referans) çimento ve %3 (şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
3	Referans-1 + %3 CI 101	Prizlenme Süresi	3	800	3	18 ml	04:37



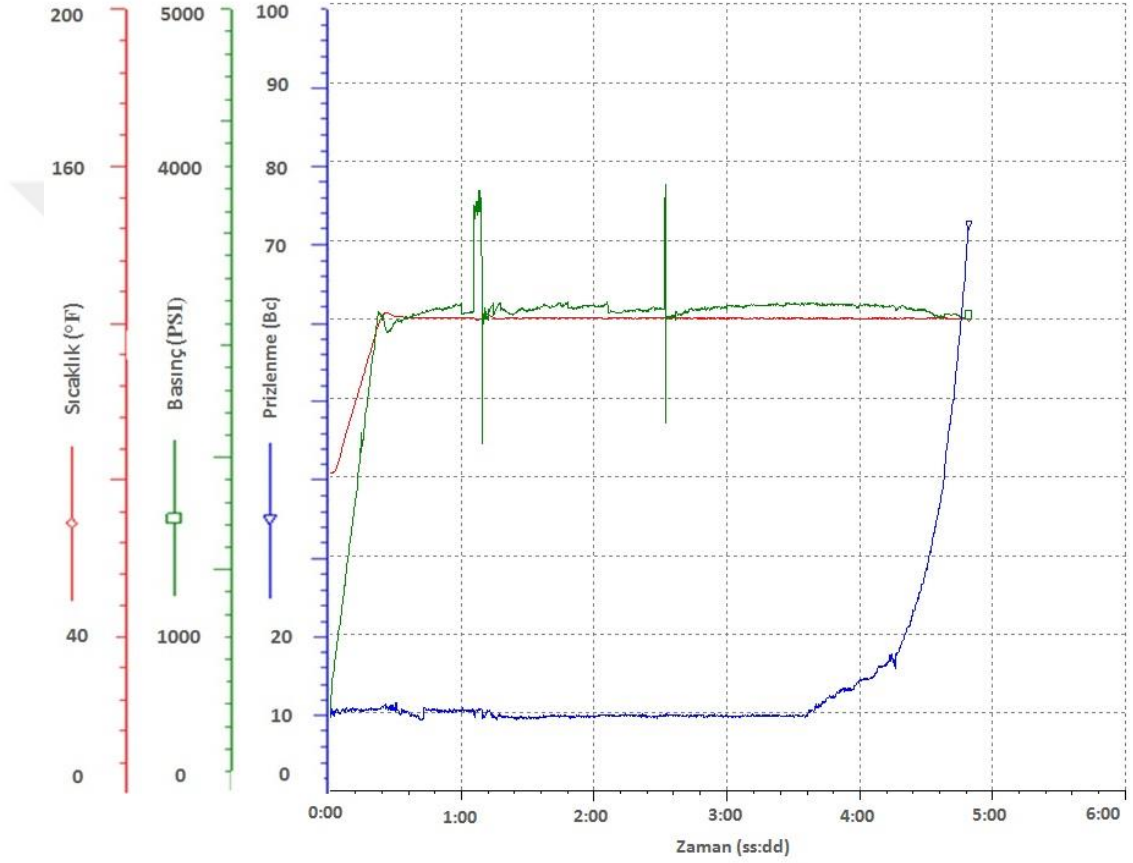
Şekil 4.3. Referans-1 çimento ve hacimce %3 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.1.3. Referans-1 Çimento ve %2 Kalsiyum Nitrat Karışımı

Kalsiyum nitratlı çimentonun prizlenme süresi kalsiyum nitrite oranla daha fazla zaman alabilmektedir. Laboratuvar da yapılan testlerde Referans-1 çimentoya çimento ağırlığına oranla %2 kalsiyum nitrat katıldığında prizlenme süresinin 4 saat 48 dakikaya çıktığı gözlenmiştir (Çizelge 4.4. ve Şekil 4.4.).

Çizelge 4.4. Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
4	Referans + %2 Frost OC	Prizlenme Süresi	4	800	2	16 gr	04:48



Şekil 4.4. Referans-1 çimento ve çimento ağırlığına %2 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

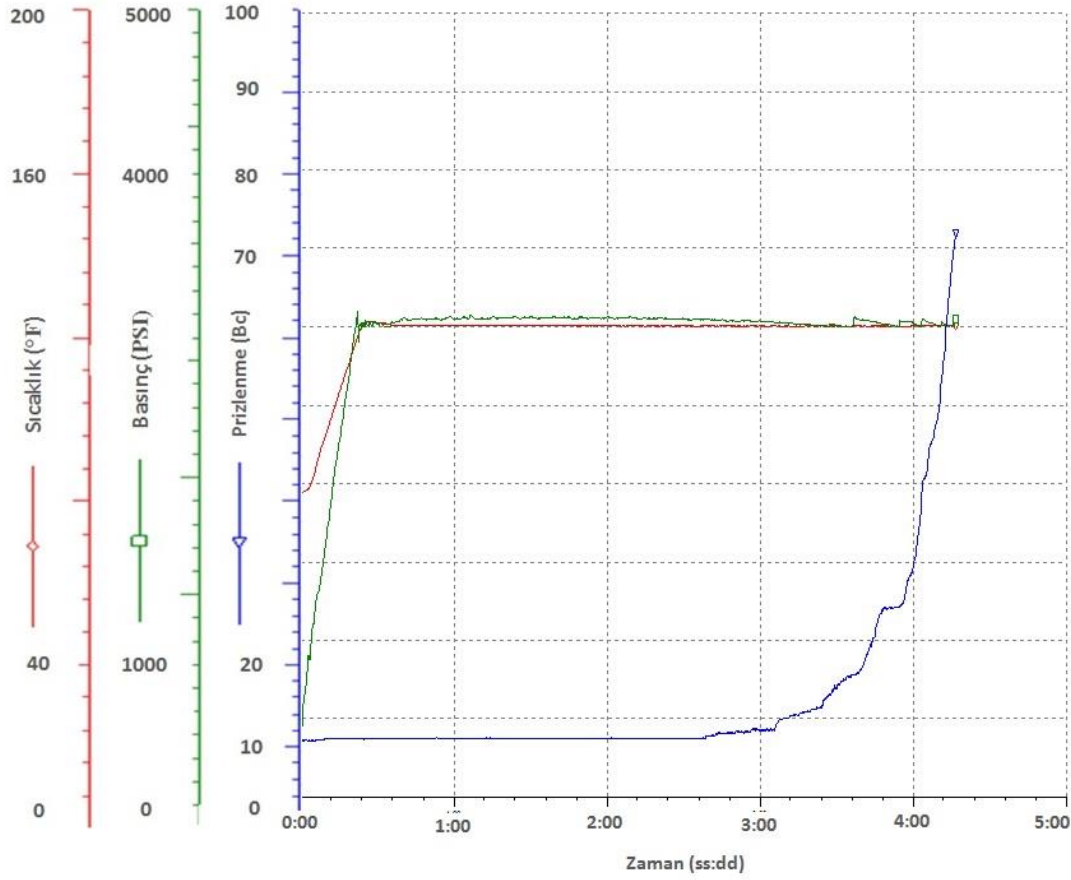
4.1.4. Referans-1 Çimento ve %4 Kalsiyum Nitrat Karışımı

Kalsiyum nitrat oranı %4 e çıkarıldığında prizlenme süresinin 4 saat 16 dakikaya düştüğü, kalsiyum nitrite oranla artan konsantrasyona azalan koyulaşma zamanı tepkisi gözlemlenmiştir (Çizelge 4.5. ve Şekil 4.5.). Bir ters orantı yaklaşımından bahsetmek için ise farklı oranlarda testlerin arttırılması ve değerlendirilmesi gereklidir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.5. Referans-1 çimento ve %4 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr -ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
5	Referans-1 + %4 Frost OC	Prizlenme Süresi	5	800	4	32 gr	04:16



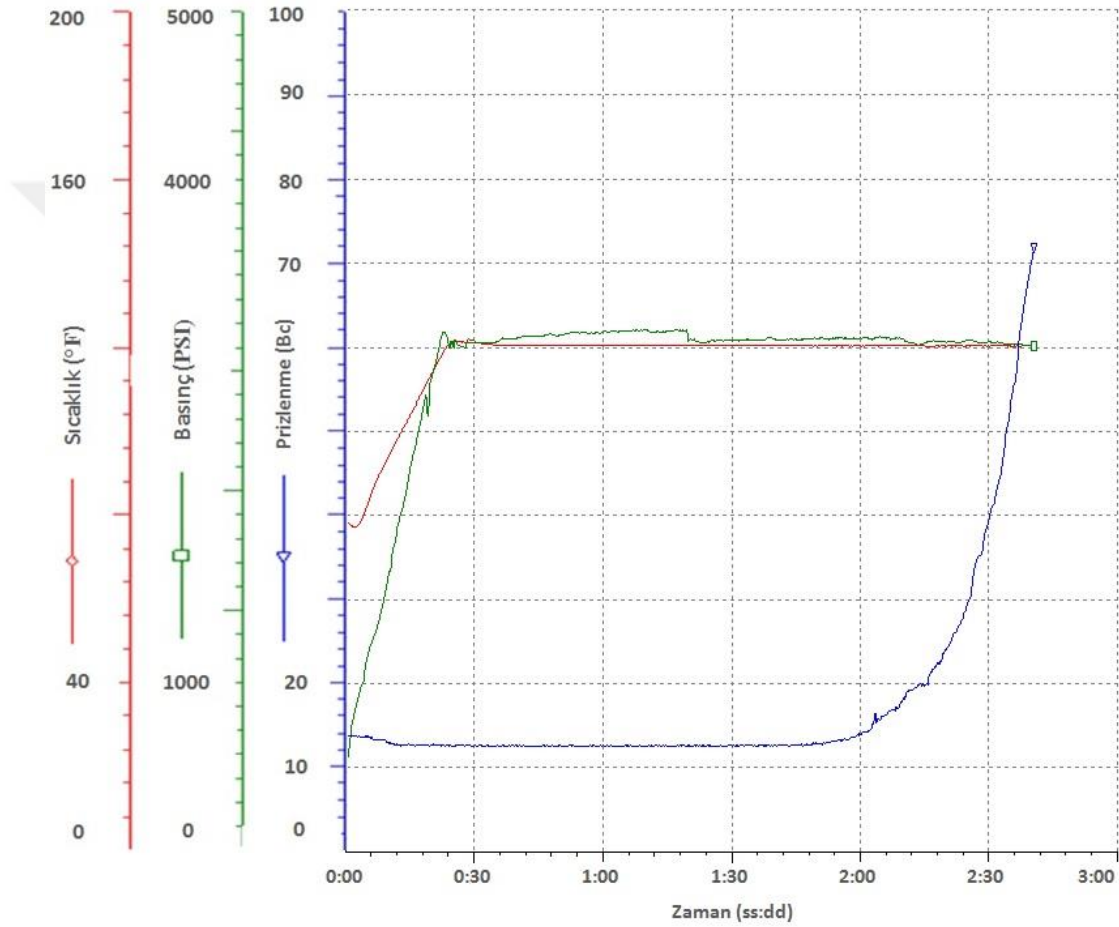
Şekil 4.5. Referans-1 çimento ve çimento ağırlığına %4 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.1.5. Referans-1 Çimento ve %2 Etanol Amin Karışımı

Organik korozyon inhibitörlerin prizlenme üzerindeki hızlandırıcı etkisi çoğu zaman basınç dayanımlarında kayıplara yol açmaktadır. Yapılan testlerde bu gerçek bir kez daha ortaya konmuştur. %2 oranında etanol amin katkısı ile çimento 2 saat 40 dakika içerisinde prizlenmiştir (Çizelge 4.6. ve Şekil 4.6.).

Çizelge 4.6. Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) etanol amin katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
6	Referans-1 + %2 Ferro Anticor	Prizlenme Süresi	6	800	2	16 gr	02:40



Şekil 4.6. Referans-1 çimento ve çimento ağırlığına %2 etanol aminin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.1.6. Referans-1 Çimento ve %4 Etanol Amin Karışımı

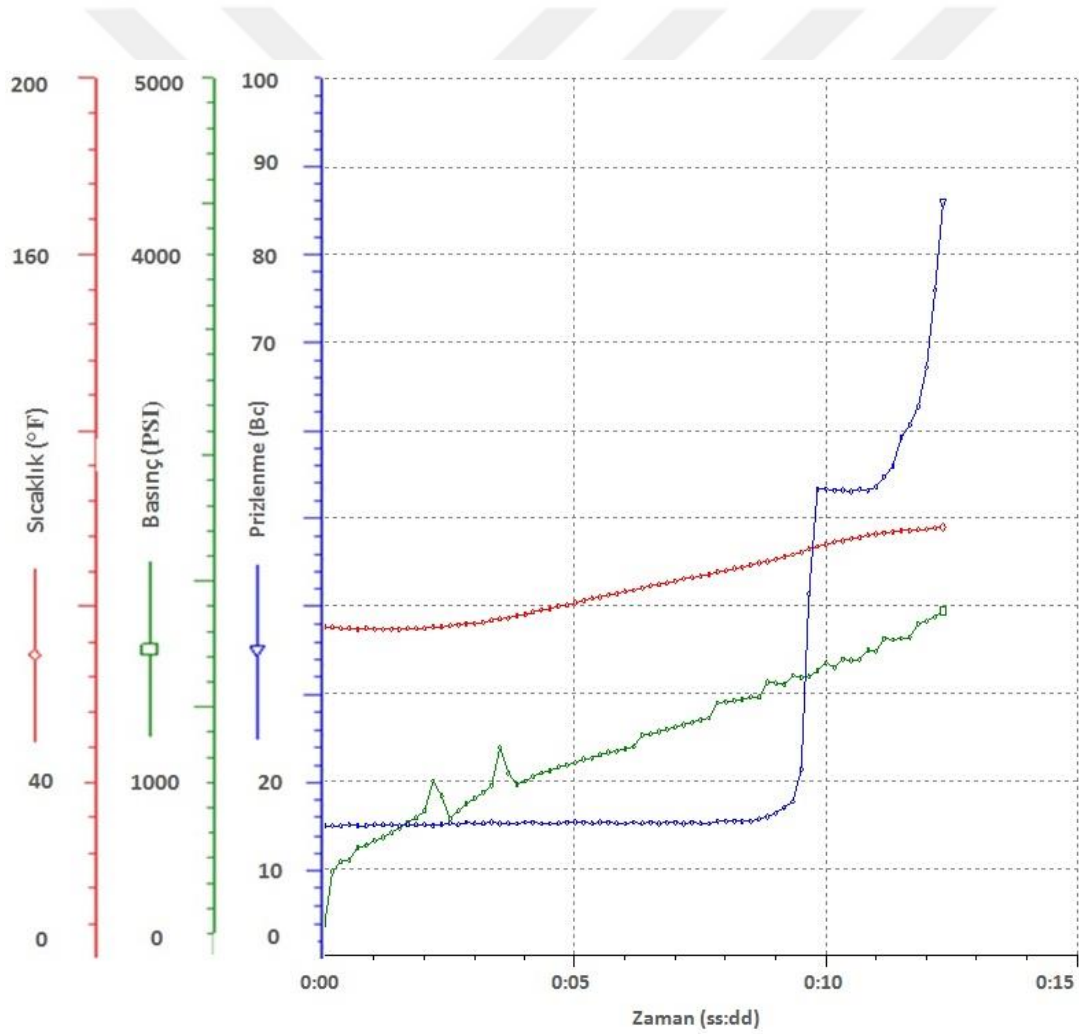
Etanol amin katkısını %4 oranına arttırdığımızda prizlenme süresinin 12 dakikaya kadar düştüğü belirlenmiştir (Çizelge 4.7.ve Şekil 4.7.). Bu durum derin kuyularda çimentolama operasyonları için bu kimyasalın bir uygulama alanı bulmasını güçleştirmektedir. Yine de yüzey çimentolama operasyonlarında uygun dozlarda çok verimli etkileri gözlenebilir. Şu an sektörde sıklıkla kullanılan CaCl_2 'nin %2 oranında

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

kullanımında prizlenme sürelerinin 2 saat dolaylarında seyrettiği bu tezde yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. Yüzey kaçaklarının etkin olduğu kuyularda etanol amin kullanımı değerlendirebilir.

Çizelge 4.7. Referans-1 çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) etanol amin katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
7	Referans-1 + %4 Ferro Anticor	Prizlenme Süresi	7	800	4	32 gr	00:12



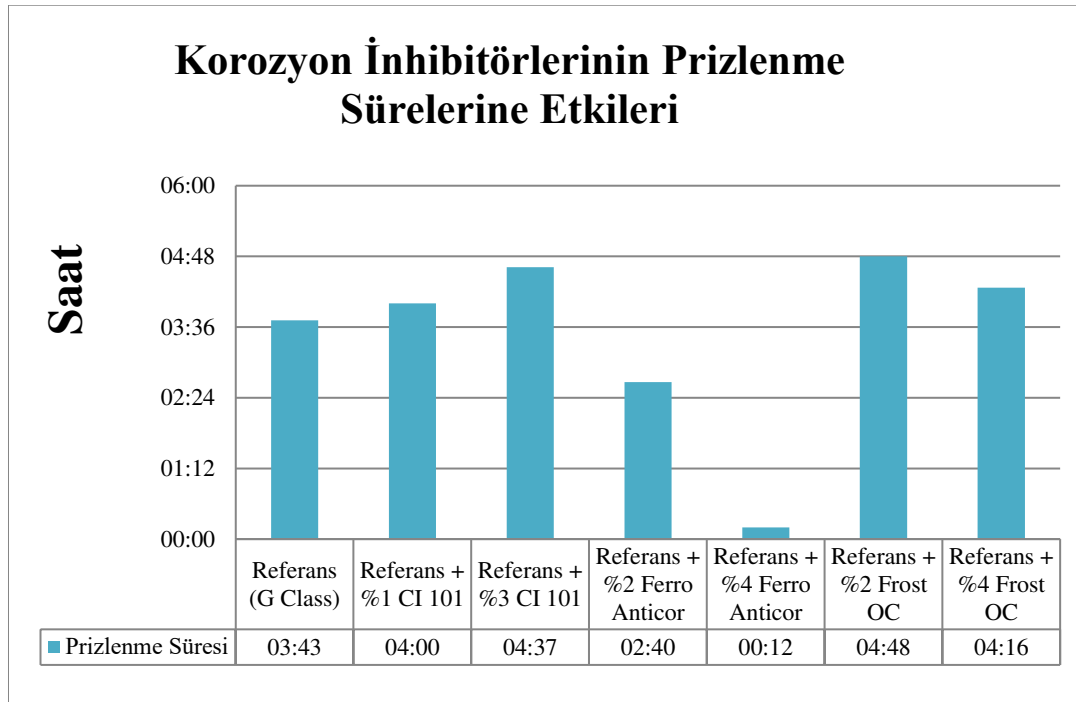
Şekil 4.7. Referans-1 çimento ve çimento ağırlığına %4 etanol aminin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.1.7. Korozyon İnhibitörü Katkılarının Referans Çimento Üzerindeki Prizlenme Etkisi

Korozyon inhibitörü katkılarının referans çimento üzerinde farklı etkiler sergilediğine önceki bölümlerde değinilmişti. Bu katkıların referans çimento üzerinde etkileri Çizelge 4.8. ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Korozyon inhibitörü katkılarının referans çimento üzerindeki prizlenme etkisi

Test No	Kompozisyon	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr -ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
1	Referans (G Sınıfı)	800	0	0 ml	03:43
2	Referans + %1 CI 101	800	1	6 ml	04:00
3	Referans + %3 CI 101	800	3	18 ml	04:37
4	Referans + %2 Ferro Anticor	800	2	16 gr	02:40
5	Referans + %4 Ferro Anticor	800	4	32 gr	00:12
6	Referans + %2 Frost OC	800	2	16 gr	04:48
7	Referans + %4 Frost OC	800	4	32 gr	04:16



Şekil 4.8. Korozyon inhibitörü katkılarının referans çimento üzerindeki prizlenme etkisi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.2. Neat (Katkısız) Çimento, Kalsiyum Klorür ve Korozyon İnhibitörleri

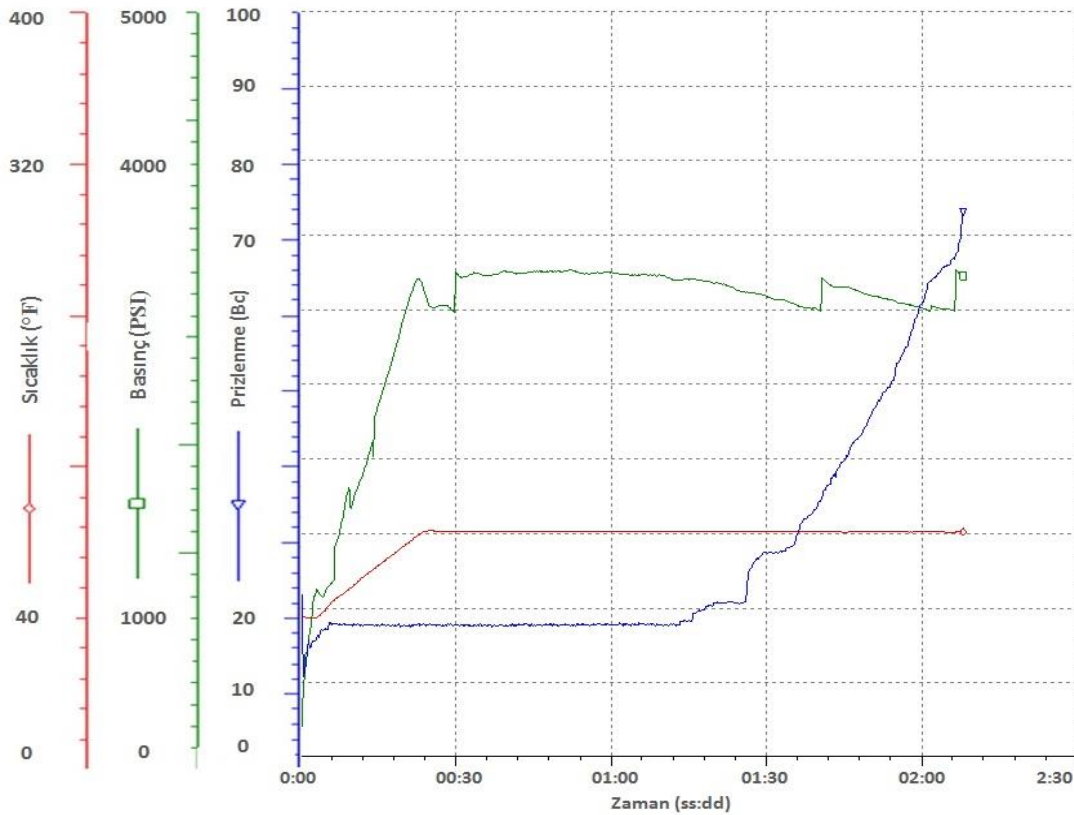
Farklı korozyon inhibitörlerinin kuyu koşullarında sektörün bilindik kimyasalları ile olan çalışma performansları bölüm 4.1. de değerlendirildi. Bu bölümde ise katkısız (neat) çimentonun farklı korozyon inhibitörleri ile ve sektörün en sık kullanılan prizlenme hızlandırıcı katkısıyla olan performansı değerlendirilecektir.

4.2.1. Neat Çimento

G sınıfı çimentonun 120 °F sıcaklık ve 3000 PSI basınç altında prizlenme süresi 2 saat 7 dakika olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.9. ve Şekil 4.9.).

Çizelge 4.9. Neat (katkısız) çimentonun hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
8	G Sınıfı - Katkısız	Prizlenme Süresi	8	800	0	0 ml	02:07



Şekil 4.9. Neat (katkısız) çimentonun 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

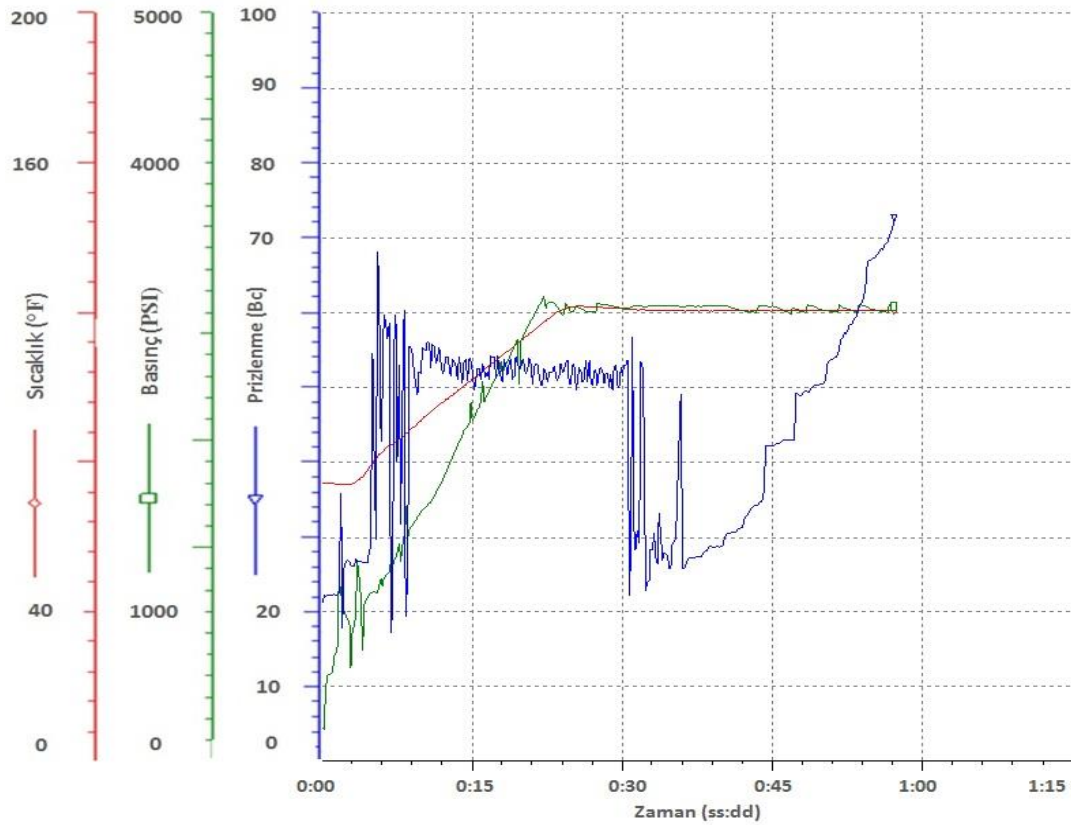
4.2.2. Neat Çimento ve %2 CaCl₂

CaCl₂ petrol ve doğal gaz sektöründe en fazla kabul gören prizlenme hızlandırıcı olarak kullanılmasına karşın inşaat sektöründe klor ihtivası nedeniyle pek tercih edilmemektedir. Aslında korozyonun bu kadar önemli olduğu iki sektörde bu farklı kullanıma alternatif yaratabilmek adına bu tezdeki deneyler rehber olabilecektir. Petrol sektöründe aranan hızlı prizlenme ve yüksek dayanım faktörlerini korozyon koruma ile birleştirmek, literatürde rastlanmamış bir yaklaşım ortaya koymaktadır. Bu yaklaşımı daha iyi yorumlayabilmek adına CaCl₂ neat çimentoya en bilindik saha uygulaması olan %2 oranı ile karıştırılmıştır. Bu karışım sonunda çimentonun prizlenme süresinin yarıya kadar düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 4.10. ve Şekil 4.10.).

Çizelge 4.10. Neat (katkısız) çimento ve %2 (çimento ağırlığına göre) CaCl₂ katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
9	Neat Çimento + %2 CaCl ₂	Prizlenme Süresi	9	800	2	16 gr	00:59

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



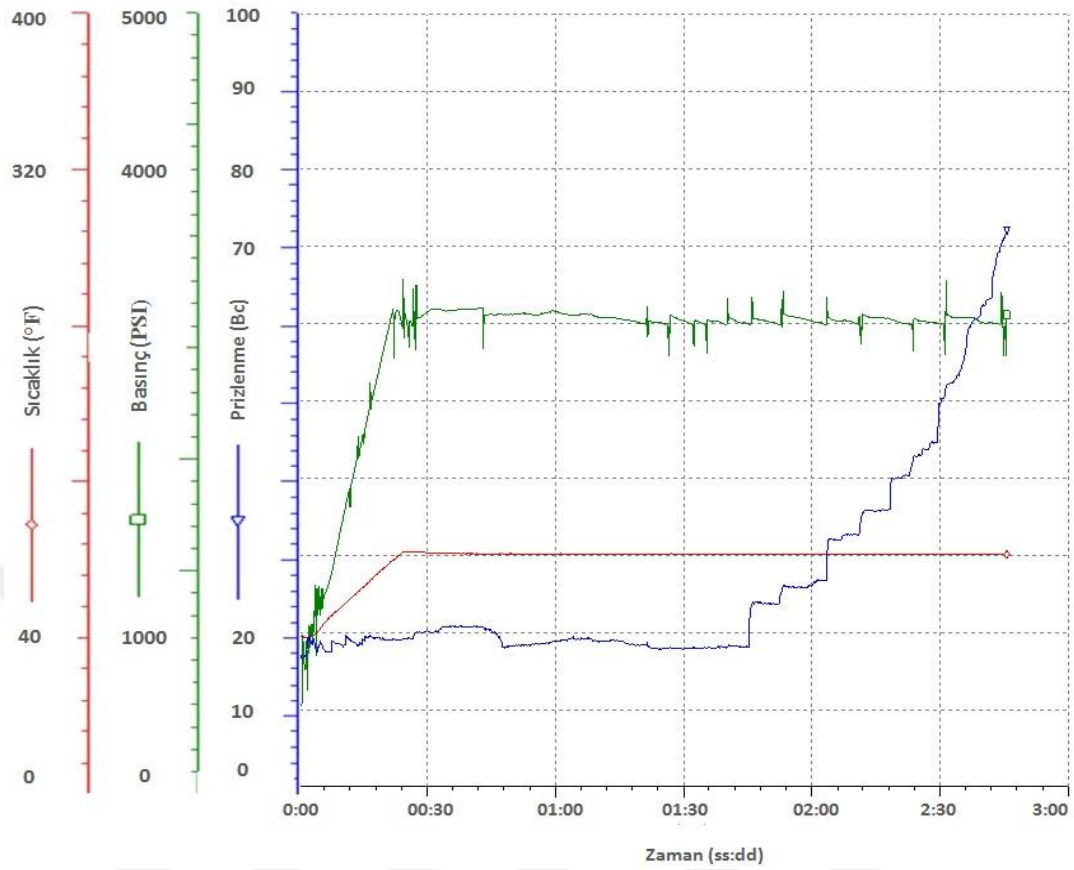
Şekil 4.10. Neat çimento ve çimento ağırlığınca %2 CaCl₂'nin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.2.3. Neat Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrit

Kalsiyum nitrit, kalsiyum klorürden farklı olarak hızlandırıcı etki yerine düşük oranda geciktirici etki yapmıştır. Neat çimentoya %3 oranında (çimento şerbet hacmine göre) katıldığında prizlenme süresinin 2 saat 44 dakikaya ulaştığı gözlenmiştir (Çizelge 4.11. ve Şekil 4.11.).

Çizelge 4.11. Neat (katkısız) çimento ve %3 (çimento şerbet hacmine göre) kalsiyum nitrit katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr - ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
10	Neat Çimento + %3 CI 101	Prizlenme Süresi	10	800	3	24 gr	02:44



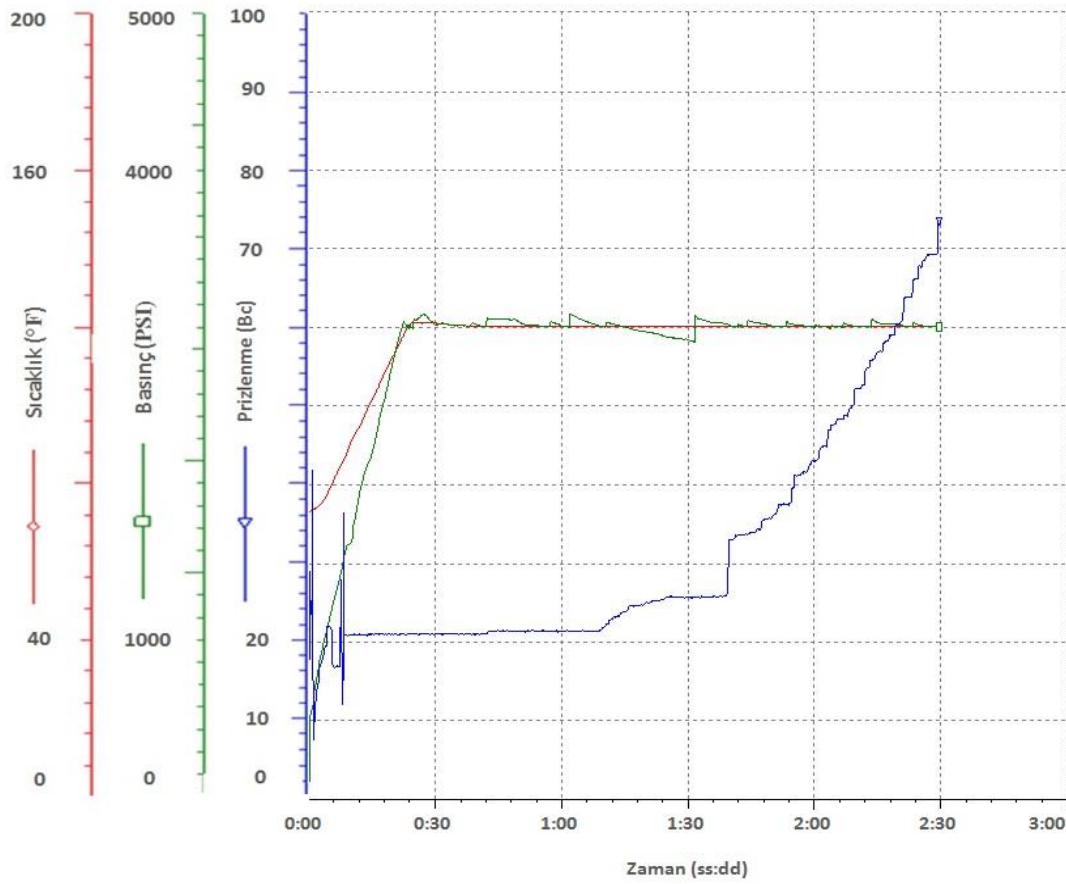
Şekil 4.11. Neat çimento ve çimento şerbeti hacmince %3 kalsiyum nitritin 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.2.4. Neat Çimento ve %3 Kalsiyum Nitrat

Kalsiyum nitratın artan oranlarda hızlandırıcı etki yapabileceği bu test kapsamında ortaya çıkan sonuçlardan bir tanesi ancak %3 oranında neat karışımı sonrası prizlenmenin 2 saat 30 dakikaya çıktığı görülmüştür (Çizelge 4.12. ve Şekil 4.12.).

Çizelge 4.12. Neat (katkısız) çimento ve %3 (çimento ağırlığına göre) kalsiyum nitrat katkısının hazırlanma tablosu

Test No	Kompozisyon	Yapılan Test	İşlem	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr -ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
11	Neat Çimento + %3 Frost OC	Prizlenme Süresi	11	800	3	24 gr	02:30



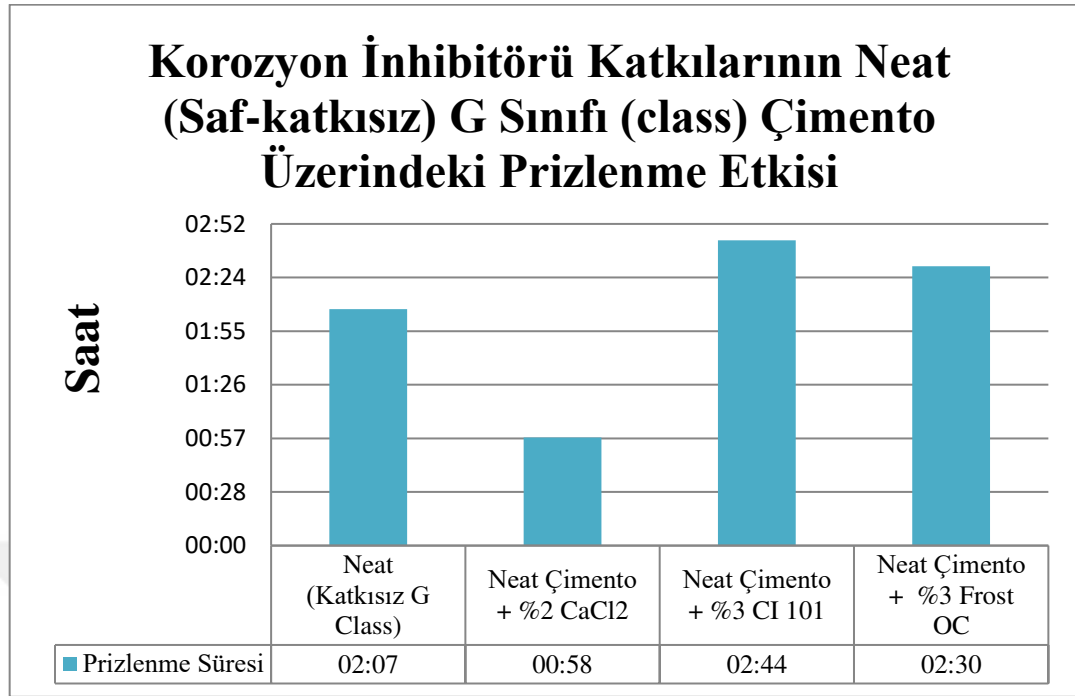
Şekil 4.12. Neat çimento ve çimento ağırlığınca %3 kalsiyum nitratın 3000 PSI ve 120 °F da koyulaşma zamanı (prizlenme süresi)

4.2.5. Korozyon İnhibitörü Katkılarının Neat (Saf-Katkısız) G Sınıfı Çimento Üzerindeki Prizlenme Etkisi

Korozyon inhibitörlerinin katkısız G Sınıfı çimento da (neat) performansları Çizelge 4.13. ve Şekil 4.13.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Korozyon inhibitörü katkılarının neat (saf-katkısız) g sınıfı çimento üzerindeki prizlenme etkisi

Test No	Kompozisyon	Test Numune Miktarı - gr	Katkı Oranları - %	Katkı Miktarı - gr -ml	Koyulaşma Zamanı- ss:dd
8	Neat (Katkısız G Sınıfı)	800	0	0 ml	02:07
9	Neat Çimento + %2 CaCl ₂	800	2	16 gr	00:58
10	Neat Çimento + %3 CI 101	800	3	24 gr	02:44
11	Neat Çimento + %3 Frost OC	800	3	24 gr	02:30



Şekil 4.13. Korozyon inhibitörü katkılarının neat (saf-katkısız) g sınıfı çimento üzerindeki prizlenme etkisi



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Petrol ve doğal gaz kuyularında korozyon nedeniyle Dünya’da her yıl yüzlerce kuyu beklenenden daha önce ömrünü tamamlamakta ve üretim kayıpları yaşanmaktadır. Özellikle sığ derinliklerde ve kondüktör borularında klor ihtivasına bağlı olarak meydana gelebilecek korozyonun mevcut korozyon inhibitörleri ile önlenebileceği görülmüştür.

Çoğu kimyasalın aksine kalsiyum nitrit, çeliği bir film tabakası oluşturmak yerine kimyasal reaksiyonu engelleyerek korumakta ve aynı zamanda çatlaklı çimento durumlarında bile koruma işlevine devam edebilmektedir. Sürekli olarak farklı yüklere maruz kalan koruma boruları ve etrafındaki çimento düşünüldüğünde kalsiyum nitrit en iyi korunma yöntemi olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmadaki testler 120 °F ve 3000 PSI gibi gerçek kuyu şartları simüle edilerek yapılmış, korozyon inhibitörü katkısından bağımsız normal çimento katkıları seçilmiştir. Bütün bu şartlar altında kalsiyum nitrit ve kalsiyum nitratin operasyon güvenliğini riske atmayacak şekilde çimento şerbetinde yer bulduğu ve güvenle kullanılabileceği görülmüştür. Kalsiyum nitrit ve kalsiyum nitrattaki bu gelişmelerin tersine organik korozyon inhibitörlerinin (etanol amin) kullanımında çok dikkatli olunması gerektiği, erken prizlenme neticesinde oluşabilecek durumların kuyuyu kaybetme veya terk edilme noktasına getirebileceği görülmüştür.

Kuyularda yaşanan yüzey koruma borusu problemlerinde sığ derinliklerdeki sular kadar, kuyudan petrol ile üretilen su, sondaj çamurları ve yüzeydeki sularda korozyon açısından risk oluşturmaktadır. Sektörce yakından takip edilmeyen kondüktör borularının çimentolaması işi de aslında kuyunun ömrü açısından oldukça önemlidir. Kondüktör borusu ve ilk yüzey koruma borusunun çimentolama operasyonlarında kalsiyum nitrit kullanılması kuyunun korozyona karşı direnci açısından son derece önemlidir. Özellikle yüzey koruma borusu çimentolama operasyonlarında meydana gelebilecek çatlaklı çimento yapılarında bile korozyona karşı etkin bir koruma sağlanabilir.

Petrol sektöründe sıkça tercih edilen prizlenme hızlandırıcılardan olan kalsiyum klorürün, klor ihtivası nedeniyle tercih edilmemesinde fayda vardır. Bunun yerine organik korozyon inhibitörlerinin ve kalsiyum nitrit in birleşiminden

faydalanılabilir. Korozyon tehdidinin oluşmamasının yanında kalsiyum nitrit in basınç dayanımını koruyucu ve etanol aminlerinde priz hızlandırıcı etkisi değerlendirilmelidir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda korozyon inhibitörlerin farklı özellikleri farklı durumlarda test edilmiştir. Petrol sektörü olarak geniş bir planlama ve zaman aralığı ile beraber farklı korozyon inhibitörlerinin basınç dayanımı testleri üzerinde çalışılmalıdır.

Testler sırasında etanol aminin priz hızlandırma konusunda 12 dakika gibi çok dikkat çeken bir sürede prizlenmeyi sağladığı görülmüştür. Etanol aminin bu özelliğinin sahalarındaki operasyonlarda ihtiyaç olarak kullanılabileceği ön görülerek bu alanda laboratuvar çalışmaları arttırılmalıdır.

Literatür bilgisinin tersine bu çalışmada kalsiyum nitritin priz geciktirici etki yaptığı, kalsiyum nitratın ise hem priz hızlandırıcı hem de priz geciktirici etki yaptığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklık, basınç ve konsantrasyonlardaki test sayıları artırılarak hızlandırıcı etkileri üzerine çalışılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

Adamu, M., Umoru, LE., Ige, OO. 2014. Effect of Calcium Nitrate and Sodium Nitrite on the Rebar Corrosion of Medium Carbon Steel in Seawater and Cassava Fluid. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, (2): 223-229.

Al-Eidan, N. 2015. What are the most dangerous types of corrosion and does the dangerous vary depending on the type of metal?. Erişim: https://www.researchgate.net/post/What_are_the_most_dangerous_types_of_corrosion_and_does_the_dangerous_varyDepending_on_the_type_of_metal, Erişim Tarihi: 09.03.2017.

Akdoğan, A. 2008. Korozyon. Erişim: http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Korozyon_ve_Korozyondan_Korunma.pdf. Erişim Tarihi: 12.12.2016.

Al-Fozan, SA., Abanmy, A., Malik, AU., Al-Luhibi, T. 1994. Crevice Corrosion In Swro Plants. Second Gulf Water Conference, Bahreyn, 1096-1105.

Ateya, BG., Al-Kharafi, FM., Bayoumi, FM., 2006. Selective Corrosion of Alloys. Erişim Adresi: https://www.researchgate.net/publication/228709942_Selective_Corrosion_of_Alloys, 15.06.2017.

Aydın, Ö. 2012. Beton Yapılarda Donatı Korozyonunun Önlenmesine Yönelik Tedbirlerin Araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 54-57.

Bautista, A. 1995. Filiform corrosion in polymer-coated metals. Progress in Organic Coatings, 28: 49-58.

Berke, NS., Rosenberg, A. 1989. Technical Review of Calcium Nitrite Corrosion Inhibitor in Concrete. Transportation Research Record, (1211): 18-26.

Boğa, AR. 2010. Yüksek Fırın Cürufu ve Korozyon İnhibitörü Kullanımının Beton İçerisindeki Donatı Korozyonuna ve Beton Özelliklerine Etkileri. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 14-23.

Brycki, BE., Kowalczyk, IH., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. 2017. Organic Corrosion Inhibitors. Erişim: <https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors-principles-and-recent-applications/organic-corrosion-inhibitors>, Erişim Tarihi: 04.08.2019.

Corrosion-doctors. 2019. Dealloying (selective leaching). Erişim: <https://corrosion-doctors.org/Forms-selective/dezinc-valve.htm>, Erişim Tarihi: 30.10.2019.

Craft, BC. 1962. Design of Casing Strings. Craft, BC., Holden, WR., Graves, ED. Well Design. Prentice-Hall Inc.,101-118.

Crook, R. 2006. Cementing. Lake, LW., Mitchell, RF. Petroleum Engineering Handbook, Society of Petroleum Engineers, 369-370, Oxford.

Çalış, S. 2002. Korozyon İnhibitörlük Özelliği Olan Bazı Organik Moleküller Üzerinde Kuantum Kimyasal Çalışmalar. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 4.

Çimsa. 2016. Yüksek Performanslı Çimentolar. Erişim <https://www.cimsa.com.tr/ca/docs/4FE58AA58E3A4B7B85FA9E4EE011A8/4CB4AB8E1EB74220AB72D7B93589476E.pdf>. Erişim Tarihi: 08.08.2019.

Dalkılıç, S. 2014. Tuğla Tozu Katkılı Harçlarda Donatı Korozyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 24-25.

DrillingCourse. 2015. Cementing Job Types. Erişim: <http://www.drillingcourse.com/2015/12/cementing-job-types.html>. Erişim Tarihi: 20.04.2017.

Elsener, B., Angst, U. 2016. Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. Aitcin, PC., Flatt, RJ. Science and Technology of Concrete Admixtures. Woodhead Publishing, 320-334, UK.

Gaidis, JM. 2004. Chemistry of corrosion inhibitors. Cement & Concrete Composites, 26 (2004): 181–189.

Girit, N. 2003. Korozyon İnhibitörleri. Türkiye Mühendislik Haberleri, 426 –(2003/4): 139 – 140.

Haberal, Y. 2010. Uçucu Küllü Betonlarda Klor İyonu Geçirgenliğinin ve Donatı Korozyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 24.

Imanian, A., Amiri, M. 2018. Phase Field Modeling of Galvanic Corrosion. Erişim: https://www.researchgate.net/publication/324717518_Phase_Field_Modeling_of_Galvanic_Corrosion, 07.09.2018.

İnci, P. 2011. Donatı Korozyonunun Betonarme Yapıların Deprem Performansına Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 11.

Jones, R., Watters, LT. 1977. Remedial Cementing. Economides, JM., Watters LT., Dunn-Norman, S., The Petroleum Well Construction, John Wiley and Sons, 408-420, ABD.

Justness, H. 2003. Inhibiting Chloride Induced Corrosion of Concrete Rebars By Calcium Nitrate Addition. 03287 NACE Conference Paper: 1-5.

Justness, H. 2006. Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. International Concrete Abstracts Portal, (234): 53-70.

Kaftan, MA. 2006. Çelik Yapılarda Korozyon Oluşumu ve Korozyondan Korunma Yöntemlerinin Maliyet Açısından Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 5.

Klempa, M., Bujok, P., Kovar, L., Struna, J., Pinka, J. 1996. Fundamentals of Onshore Drilling. Erişim: <http://geologie.vsb.cz/DRILLING/drilling/theory.html>. Erişim Tarihi: 13.11.2016.

Knapp, IN., Ardmore, PA. 1914. Cementing Oil and Gas Wells. AIME Bullheading, Mart 1914, 471-488.

Knowenergy. 2012. Primary Cementing – Cementation I. Erişim: <http://www.knowenergysolutions.com/2012/06/cementation-primary-secondary/>. Erişim Tarihi: 03.01.2017.

Kurt, B. 2013. Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Petrol Kuyularında Yapılan Çimentolama Operasyonları. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 23-25.

Mackechnie, JR., Alexander, MG., Heiyatuduwa, R., Rylands T. 2004. The Effectiveness of Organic Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. Research Monograph. (7): 9-23.

Marcelluscoalition. 2019. General Casing Design. Erişim: <https://marcelluscoalition.org/marcellus-shale/production-processes/casing-the-well/>. Erişim Tarihi: 29.10.2019.

Mammoliti, L. 2001. Examination of the Mechanism of Corrosion Inhibition by $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ based Admixtures in Concrete. Doktora Tezi, University of Waterloo, Canada, 16-17.

Martin, FJ. 2001. Corrosion Inhibitor Mechanisms on Reinforcing Steel in Portland Cement Pastes. Doktora Tezi, Purdue University, Indiana, 40-43.

NACE. 2018. Intergranular Corrosion. Erişim: <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Intergranular-Corrosion/>, Erişim Tarihi: 02.07.2018.

Oilngasdrilling. 2015. Cement Plug – Oil & Gas Drilling Engineering I. Erişim: <http://www.oilngasdrilling.com/cement-plug.html>. Erişim Tarihi: 07.01.2017.

Onat, A. 2015. Korozyon Ders Notu. Erişim: <https://docplayer.biz.tr/9053613-Sakarya-meslek-yuksekokulu-makina-ve-metal-teknolojileri-bolumu-metalurji-2-0-programi-korozyon-ders-notu.html>, Erişim Tarihi: 03.09.2018.

Ormellese, M. 2009. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. Corrosion Science, 51 (2009): 2959-2968.

Perrin, D. 1999. Well Completion and Servicing, Institut Françaisdu Petrole Publications, 5-6, Fransa.

Piot, B. 2006. Primary Cement Job Design. Nelson, EB., Guillot, D. Well Cementing. Schlumberber, 435-458, ABD.

Piot, B., Cuvillier, G. 2006. Primary Cementing Techniques, Nelson, EB., Guillot, D. Well Cementing. Schlumberber, 459-501, ABD.

Rabia, H. 2001. Cementing of Liners - Cementing. Rabia, H. Well Engineering and Construction. Entrac Consulting, 166-170, UK.

Radojevic, D., Shafeyeva, Y. 2006. Primary Cementing in Permafrost Conditions – A Process. SPE Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition, Moskova, 1-2.

Rahman, SS., Chilingarian, GV. 1995. An Introduction to Corrosion and Protection of Casing, Casing Design Theory and Practice, Elsevier Science, 315-360, Amsterdam.

Ramazanoğlu, Ö. 2014. An Experimental Study on the Effects of Different Chloride Sources on the Properties of API Class G Cement. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21.

Renpu, W. 2011. Advanced Well Completion Engineering, Gulf Professional Publishing, 223-228, Oxford.

Silva, N. 2013. Chloride Induced Corrosion of Reinforcement Steel in Concrete Threshold Values and Ion Distributions at the Concrete-Steel Interface. Doktora Tezi, Chalmers University of Technology Department of Civil and Environmental Engineering, Sweden, 15-23.

Singh, R. 2015. Corrosion Control for Offshore Structures, Gulf Professional Publishing, 22-23. ABD.

Söylev, TA., Richardson, MG. 2006. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. Construction and Building Materials, 22 (2008): 609–622.

Suman, GO., Ellis RC. 1977. World Oil's Cementing Oil and Gas Wells, 41-45, ABD.

Şendenel, E. 2004. Katodik Koruma. Erişim:

<http://www.kimyamuhendisi.com/index.php/dokumanlar/projeler-tezler/214-korozyon-ve-katodik-koruma>. Erişim Tarihi: 16.10.2017.

Yalçın, H., Koç, T. 1997. Korozyon Çeşitleri. Yalçın, H., Koç, T. Mühendisler için Korozyon. Türk mühendis ve Odaları Birliği – Kimya Mühendisleri Odası, 29-30. Ankara.

Yurt, A. 1997. Alüminyum 7075 Alaşımının Sodyum Klorür Ortamında Çukur Korozyonuna Amino Asit ve Hidroksi Karboksilik Asitlerle Nitrat İyonunun Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 12.

Zhou, Y., Willam, K., Attar, A. 2014. Carbonation-Induced and Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete Structures. Journal of Materials in Civil Engineering, 4014245: 12.

Zhou, Y., Zuo, Y. 2014. The Intergranular Corrosion of Mild Steel in $\text{CO}_2 + \text{NaNO}_2$ Solution. Electrochimica Acta, 154 (2015): 157-165.

EKLER



T.C.
TÜRKİYE PETROLLERİ ANONİM ORTAKLIĞI GENEL MÜDÜRLÜĞÜ (TPAO)
İnsan Kaynakları Daire Başkanlığı
Eğitim Müdürlüğü

Sayı : 52581550-770-E.53595
Konu : Bilal KURT - Doktora Tezi İçin
Laboratuvar Kullanım ve Bilgi
Paylaşma İzni

27/08/2019

GENEL MÜDÜRLÜK MAKAMINA

AR-GE Merkezi Daire Başkanlığı'ndan alınan 29.07.2019 tarih ve 51346 sayılı yazıda; Müdür Bilal KURT'un **Dicle Üniversitesi** Maden Mühendisliği Bölümü'nde devam etmekte olduğu doktora eğitimi kapsamındaki "**Petrol ve Doğal Gaz Kuyularında Kullanılan Çimento Katkılarının Optimizasyonu**" konulu tezi için Ortaklığımız AR-GE laboratuvarında kalsiyum nitrit, kalsiyum nitrat ve poliaminester kullanılarak çimento prizlenme testleri uygulama ve bu test sonuçlarını da yürüttüğü tez çalışmasında kullanmaya ilişkin talebini Başkanlığımıza iletmıştır.

Bilgilerinizi ve uygun görüldüğü takdirde, Müdür Bilal KURT'un adı geçen malzemeleri kullanarak çimento prizlenme testleri uygulamasına ve bu test sonuçlarını da yürüttüğü tez çalışmasında kullanmasına izin verilmesi hususlarını takdir ve tensiplerinize arz ederim.

 e-imzalıdır
Zafer DEMİRKUL
Daire Başkanı V.

OLUR
27/08/2019

 e-imzalıdır
Melihhan BİLGİN
Gen. Müd. ve Yön. Kur. Bşk.

Ek : AR-GE Merkezi Daire Başkanlığı'ndan alınan 29.07.2019 tarih ve 51346 sayılı yazı

Dağıtım:

AR-GE MERKEZİ DAİRE BAŞKANLIĞINA
Öğrenci İşleri Takip Şefliğine

Not: 5070 Sayılı Elektronik İmza Kanunu uyarınca bu belge elektronik imza ile imzalanmıştır.

Türkiye Petrolleri A.Ş. Genel Müdürlük
Söğütözü Mah. 2180 Cad. No:10 Çankaya/ANKARA, Türkiye
T. +90 312 207 20 00

Bilgi için: Serkan SARITAŞ
Şef

Ek 1.TPAO veri laboratuvar kullanım ve bilgi paylaşım izni

17.10.2019

Sayın Bilal KURT,

Dicle Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde devam etmekte olduğunuz doktora eğitiminiz kapsamındaki "**Petrol ve Doğal Gaz Kuyularında Kullanılan Çimento Katkılarının Optimizasyonu**" konulu teziniz için ürünümüzü kullanarak uyguladığınız çimento prizlenme testlerine ilişkin sonuçların ilgili tez çalışmanızda kullanılması tarafımızca uygundur.

Erdem ÖZEN

Satış Destek & Pazar Yöneticisi





İKSA
Beton ve Yapı Kimyasalları SAN.ve
TİC.A.Ş

Mebusevleri Mah. İller Cad.
23/5 Tandoğan 06580-
ANKARA
Tel : (312) 212 99 90
Fax : (312) 212 99 89

Konu: Bilal KURT – Doktora Tezi için
Korozyon İnhibitörü Katkılarının
Kullanım Onayı

17.10.2019

DICLE ÜNİVERSİTESİ MADEN MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜNE

Bilal KURT'un fakültenizde devam etmekte olan doktora eğitimi kapsamındaki **"Petrol ve Doğal Gaz Kuyularında Kullanılan Çimento Katkılarının Optimizasyonu"** konulu tezi için firmamız korozyon inhibitörü ürünlerinin çimento prizlenme testlerinde kullanılması uygundur.

İKSA Beton ve Yapı Kimyasalları

İKSA BETON VE YAPI
KİMYASALLARI
SAN.VE TİC.A.Ş.
Mebusevleri Mah. İller Cad. No:23/5 Çankaya/ANK.
Tel:0312 212 99 90-91 Fax:0312 212 99 89
Maliye V.D. 470 057 0330

K. Yaşar LEVENT

Ek 4.İKSA firması katkı kullanım izni

ÖZ GEÇMİŞ

1985’ te Malatya da doğdu ki kendisi bunu en büyük şansı olarak saymakta. İlk ve orta öğrenimini Hidayet İlk Öğretim Okulu’nda Lise eğitimini Malatya Anadolu Lisesi’nde ve lisans eğitimini İstanbul Teknik Üniversitesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği bölümünde tamamladı (2009), mezuniyeti sonrası Transatlantic Petroleum Ltd. şirketinde petrol üretim süpervizörü olarak çalıştı (2009-2011). 2011 yılı haziranında Nazlı Görmeli Kurt hanımla evlendi, yine aynı yıl içerisinde şirket değişikliği ile TPAO şirketinde kuyu tamamlama mühendisi olarak çalışmaya ve Dicle Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2013 yılında Maden Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisansını tamamladı, 2015 yılında TPAO Batman Bölge Müdürlüğünde Şef Mühendis görevine, 2018 yılında TPAO Genel Müdürlüğünde Şef Mühendis görevine ve 2019 yılında Workover Operasyon Müdürlüğüne Müdür olarak atandı, halen bu görevine ve doktora eğitimine devam etmektedir (2019).



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	Bilal KURT
ÖĞRENCİ NO	13807501
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2019/2020
YARIYIL	☒ Güz ☐ Bahar
ANABİLİM DALI	Maden Mühendisliği
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	PETROL VE DOĞAL GAZ KUYULARINDA KULLANILAN ÇİMENTO KATKILARININ OPTİMİZASYONU

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	105
BENZERLİK ORANI	%24
RAPORLAMA TARİHİ	21/11/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 105 sayfalık kısmına ilişkin, 21/11/2019 tarihinde şahsım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %24 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☐ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Bilal KURT

Prof. Dr. Orhan KAVAK
Tez Danışmanı

22.11.19

Prof. Dr. Mustafa AYHAN
Anabilim Dalı Başkanı

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.