

Hidrojen, genellikle korozyonun ve sulu çözeltilerle yapılan elektro-kimyasal işlemlerin bir yan ürünüdür. Atomik hidrojen sulu, nemli ortamlarda metal yüzeylerde, hidrojen iyonuna bir proton eklenmesiyle oluşur. Bu atomik hidrojenin metalin içine nüfuz etmesiyle meydana gelen moleküler hidrojen kombinasyonu malzemenin zorlanması geciktirerek şekil değiştirmeden anlık kırılmasına neden olur. Bu olaya " **hidrojen kırılabilirliği (gevrekliği)** " adı verilir. Hidrojen metalin içine çelik imalatında, ısıtma işlemde, asit temizliği esnasında, elektrolitik çinko kaplama işleminde, korozyon reaksiyonlarında ve katodik korozyon korumasında girer. Kırılabilirlik riski metallerin belli bir kuvvete, sıkışmaya maruz kalmaları sonucunda çatlamanın veya kırılmanın oluşmasına işaret eder. Hidrojenin yol açtığı hasarları şöyle sıralayabiliriz.

- Çeliklerde kabartılar, çatlaklar ve gözenekler oluşur.
- Kırılma meydana gelir.
- Yüzey dekarbürasyonu ve hidrojenle oluşan kimyasal reaksiyon gibi yüksek ısılı hidrojen hücumu oluşur.

Hidrojen gevrekliği riskini en fazla taşıyan bağlantı elemanları ASTM Standartlarından A354 Gr. BD ve A490'a uygun olarak üretilmiş yüksek mukavemetli saplamalar ve cıvatalar ve ASME/ANSI 18.3 ve A574'e uygun olarak üretilmiş şapkalı cıvatalardır. Bu standartlar diğer şartnamelere oranla (A325, A193, A307 ve A449.A193 Gr.B7) daha fazla maksimum sertliğe izin verirler. Düşük sertlikteki ve yukarıda belirtilen şartnamelere uygun olarak üretilmiş cıvataların hidrojen kırılabilirliğine karşı dayanıklı olması beklenir fakat bu cıvatalar da galvanik bir çiftteki katot gibi hidrojen açığa çıkarak hidrojen kırılabilirliği riskini artırır. Aşağıdaki tabloda malzeme özellikleri ve sertlik dereceleri belirtilen cıvataların hidrojen kırılabilirliğine uğrama durumları belirtilmiştir.

Cıvata Sertliği - Hidrojen Gevrekliği Kırılması

Malzeme Özelliği	Sertlik (Rockwell C Sertliği)	HG Kırılması Evet/Hayır
17-4 PH	35.0	Evet
Bilinmiyor	44.0	Evet
Bilinmiyor	39.5	Evet
J429 Gr. 5	27.0	Hayır

Cıvatalarda kırılabilirliklerin oluştuğu gözlenmeye başlandıktan beri bu konudaki çalışmalar artırılmıştır. Boyd&Hyler çalışmalarında (W.K. Boyd, W.S. Hyler, "Yüksek Mukavemetli Cıvataların Performansını Etkileyen Faktörler" American Society of Civil Engineers, (1973): s.1,571.1,588.) sertlik derecesi 39 Rockwell C 'den fazla olan tüm çeliklerde hidrojen kırılabilirliği riskinin çok büyük olduğunu ifade ederler.

Dışarıda hava ortamında bulunan cıvatalar bir anlamda hidrojen gevrekliğine karşı korunmuş sayılırlar. Şöyle ki; atmosfer ortamında bulunan cıvatalar suya ve neme periyodik bir biçimde maruz kalırlar. Yani yağmur yada serinletme spreyleri gibi etmenler ile belli aralıklarla suyla temas ederler. Bu tip su kaynakları genellikle nötr pH'a sahiptir ve korozyon hücrelerinin katodik yanlarında atomik hidrojen hazır değildir. Fakat hatırı sayılır seviyede klorür içeren su, cıvatanın korozyona müsait dışlarında birikirse bu düşük pH` lı çözelti atomik hidrojenin oluşmasına elverişli bir kaynak olur. Korozyon hücrelerinin katodundaki hidrojenin otomatik olarak çeliğin içine nüfuz etmesi söz konusu değildir. Ancak araştırmalar şunu gösteriyor ki bazı çeliklerde bulunan arsenik, selenyum, teleryum ve fosfor hidrojenin çeliğin içine girmesine yardımcı olur.

Hidrojen gevrekliğinin yol açtığı kırılmalar yaygın olmasa da sonuçlar oldukça vahim olabilir. Bu sebeple tehlikeli sonuçları önlemek için yapılması gerekenler arasında yüksek sertlikteki cıvataların kullanıldıkları yerlerin görülebilen izlenebilen yerler olması halinde periyodik bakım dönemlerinde incelenmesi, korozyona uğramış olanların yenilenmesi, kaplanması ve pas önleyicilerle korunması gerekir.

Yukarıda da belirttiğimiz gibi metalin sertlik derecesinin hidrojen kırılma eğilimi üzerinde büyük etkisi vardır. 39 C Rockwell sertliği derecesinde veya üstü sertlikteki hiçbir çelik malzemenin elektrolitik çinko kaplanmaması gerekir, aksi halde hidrojen gevrekliğine davetiye çıkarılmış olunur.

Hidrojen Kırılma Eğilimi Test Yöntemleri

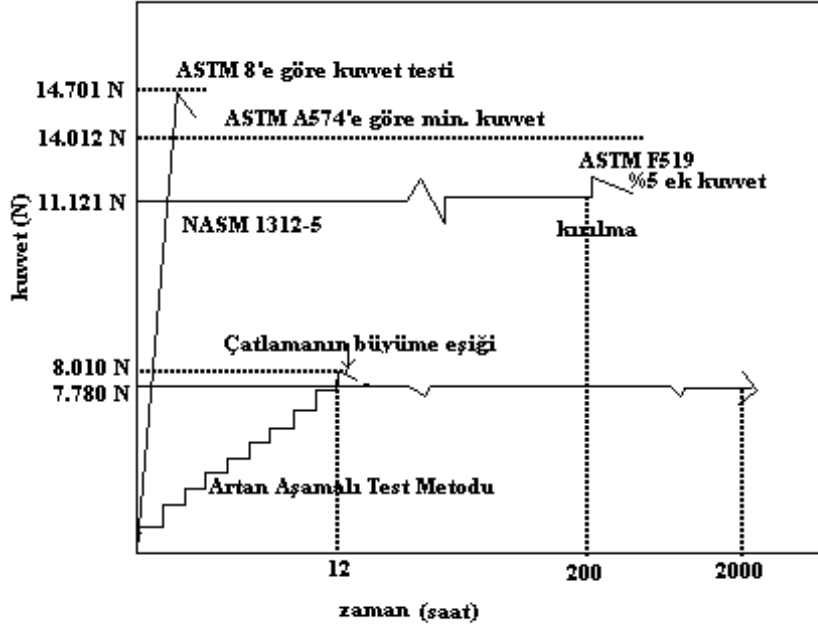
Hidrojen Kırılma Eğilimi riskine karşı çıvataları test etmekte yararlanılan farklı testler mevcuttur. En yaygın test yöntemleri arasında plaka testlerini ve kuvvet testlerini sayabiliriz. Plaka testlerinde parçalar bir plaka üzerinde ya da rondela ile belli bir tork değerine kadar sıkılırlar, bir süre (24 saat kadar) sıkılmış halde bekletilirler, daha sonra gevşetilir orijinal tork değerine getirilirler. Çıvata kafasıyla gövde arasındaki kopma veya rondelanın gevşetme esnasında kırılması hidrojen gevrekliği kırılması olarak addedilir.

Bu yöntemin eksikliği şudur: her parçaya uygulanan aksiyonel kuvvet bağlantının friksiyonel özelliklerine bağlı olarak farklıdır, bunun yanında bu test sonucunda az sayıda kırılmalar olması diğer test edilmiş parçaların şüpheli karakterini ortadan kaldırmaz. Şunu belirtmek gerekir ki bu sadece test yöntemindeki farklılıklardan meydana gelir, kaplama işlemindeki farklılıklarla ilgisi yoktur. Yani aynı kaplama şartlarındaki bazı parçaların kırılma, çatlama göstermesi diğerlerinin göstermemesi kaplama işleminin üniform olmadığına değil, test şartlarının değiştiğine işaret eder.

Kuvvet testleri ise çıvataya aksiyonel yönde belli bir kuvvetin uygulanmasıyla gerçekleştirilir, bu durumda çıvataları sıkarak kuvvet altında bırakmaya gerek kalmaz sadece çekme mukavemeti ölçülür. Bu yöntemin eksikliği ise gerçek ortamlarda uygulanan kuvvet ile test ortamındaki kuvvetin farklı olabileceğidir. Bunun yanında çıvata üzerindeki kırılma dışındaki hasarın ölçülmesi veya fark edilmesi mümkün değildir. 200 saat sonunda kırılmayan çıvatanın 300. saat sonunda kırılıp kırılmayacağı bilinmemektedir.

ASTM F16.93 Hidrojen Gevrekliği Görev Grubu, çıvata üreticileri, elektrolitik kaplama ve danışmanlar tarafından meydana getirilmiş bir konsorsiyumdur. Camcar, Textron, Elco Textron, Galvano, Acadian and Fracture Diagnostics Inc. gibi firmaların ortak amacı çelik çıvatalarda yüzey kaplama işlemleri esnasında ortaya çıkan hidrojen gevrekliğinin ölçülmesi için sanayiye pratik test yöntemleri sunmaktır. Konsorsiyumun uzun vadeli hedefleri arasında kaplanmış çıvatalardaki hidrojen gevrekliğinin önlenmesi ve tavlama gibi bazen bazı durumlarda gereksiz yere uygulanan ve maliyeti artıran işlemlerin önlenmesiydi.

Bu konsorsiyum sonunda ASTM F1940 olarak adlandırılan, kaplanmış çıvatalardaki hidrojen gevrekliğini engelleme amaçlı işlem kontrol test metodu standardı geliştirilmiştir. Çıvatalar için ASTM F16 Komitesi tarafından Aralık 1998'de onaylanan bu standardın amacı hidrojen gevrekliğinin yol açtığı hasar için kaplama işlemini kantitatif ve istatistiksel olarak değerlendirmektir. Bu konsorsiyum Artan Aşamalı Kuvvet Test Metodunu (AAK) geliştirmiştir. Bu metod çıvatanın kırılma riskini ölçmek için diğer testlerdeki gibi büyük bir kuvveti bir anda uygulamak yerine, sıkılmış bir çıvata test kuvvetini artıran aşamalarla uygulamakta böylece kırılma eğiliminin tahmin edilen aksine çok daha erken olabileceğini göstermektedir.



Grafikte görüldüğü gibi, çinko kaplanmış civatalara uygulanan farklı test yöntemleri sonucunda AAK en güvenilir sonucu vermektedir. ASTM 8 standardına uygun olarak uygulanan 14.701 N'luk kuvvetle (minimum 14.012 N uygulanmalıdır) civata çok kısa zamanda kırılmıştır. NASM 1312-5 e göre uygulanan kuvvet testinde civataya uygulanan 14.012 N'luk kuvvet (bu kuvvet 14.701 N üst sınırın %75 i kadardır) sonucunda civata 200 saat dayandıktan sonra çatlamıştır. AAK testinde ise kuvvet artan aşamalarla uygulanmıştır yani kısa süre içerisinde uygulanan kuvvet yavaş yavaş artırılmış ve 12 saat sonunda uygulanan kuvvet henüz 8.010 N iken civata çatlamıştır.

Örneklerin kırılma potansiyelini ölçmek için ASTM F519, Kaplama işlemlerinin ve Uçak Bakım kimyasalları için Mekanik kırılma Testine göre 200 saatlik 14.012 N 'luk kuvvet testini geçmiş civataya uygulanan %5lik bir kuvvet artışı çatlamaya neden olarak hidrojen kırılma potansiyelini oluşturmuştur.

Bu çalışma sonucunda açıkça görülüyor ki civataların hidrojen kırılma potansiyelini taşıyıp taşımadığına kanaat getirmek için yapılan testler gerçeği tam olarak yansıtamamaktadır, bu testler arasında AAK test metodu kantitatif ve istatistikî olması bakımından ve test şartları gerçeğe en uygun şekilde hazırlandığından en güvenilir ve en gerçekçi test metodu olarak değerlendirilebilir.

Hidrojen Gevrekliğini Önlemenin Yolları

Son yıllarda sanayide kalite konusunda ürün incelemesinden işlem kontrolüne doğru bir kayma görülmektedir. Teknoloji ve otomasyon montajı geliştikçe yeni standart "**sifir hata**" olmuştur. Bir milyondaki bir kaç hatalı ürün bile kabul edilmemektedir. Kaplama işlemlerinde ise hidrojen kırılma potansiyelini söz konusu olduğunda sanayideki trendin aksine işlem kontrolü değil ürün kontrolü esastır.

Bu duruma maliyeti artıran çözümler sunulmaktadır. Tavlama süreleri uzatılmakta, incelemeler ve testler daha sıkı hale getirilmektedir ama çoğu zaman risk yönetimi metodları maliyeti yükselttiğinin yanında sayısal ve yazılı rapor olanağı vermemektedir. Ayrıca bu yöntemler kuvveti sıkışmayı doğru olarak kontrol altına alamamanın sonucu olarak tutarsız sonuçlar vermekte ya da gerçek hayattaki sıkışmayı temsil edememektedir. Sıklıkla görülüyor ki hidrojen kırılma potansiyelini testini geçmiş parçalar gerçek hayatta kırılmaktadırlar. Bunun sebeplerinden birisi hidrojen kırılma potansiyelini hiçbir zaman ona yol açan sebepleri belirleyebilecek kadar iyi olarak anlayamamamızdır. İkinci sebep ise sanayide bir parçanın hidrojen kırılma potansiyelini taşıyıp taşımadığı henüz sayısal olarak ifade edilememektedir.

Ürün testinin ve tavlamanın azaltılması ya da tamamen elimine edilmesi için potansiyel mevcuttur, buradaki ana fikir işlemin çok fazla hidrojen açığa çıkarmadığının ya da ürünün hidrojen kırılabilirliği riskini taşımadığının ispatlanması ve böylece tavlama işlemine ihtiyaç kalmamasıdır.

Hidrojen kırılabilirliği riskini azaltmak ve sebep olduğu hasarları minimum seviyeye indirebilmek için izlenecek yollar aşağıda sıralanmıştır.

Kabarmalar, çatlamlar için;

- Sülfür ve fosfor oranları düşük çelik kullanmak.
- Ortamı hidrojen açığa çıkmayacak şekilde yenilemek.
- Etkili yüzey kaplamalar ve inhibitörler seçmek.

Hidrojen kırılması için

- Düşük sertlikli yada yüksek dirençli alaşımlar kullanmak
- Absorbe edilen hidrojeni çıkarmak için tavlama işlemine tabi tutmak.

Yüksek sıcaklıkta hidrojen hücumu için,

- Malzeme seçimine dikkat etmek. (yüksek ve düşük alaşımlı krom-molibden çelikler, bazı bakır alaşımları ve paslanmaz alaşımlar)
- Sıcaklığı ve kısmi basınç hidrojenini kontrol altına almak.

Hidrojen gevrekliği riskini azaltma mümkün olabilir. Bunun için malzemenin özellikleri, yüzey temizliği işlemleri ve korozif ortamın dikkate alınmasının yanında asıl önemli olan elektrolitik çinko kaplamadan vazgeçmektir. Ayrıca parçaların kenar ve köşeleri kırılabilirlik riskinin daha büyük olduğu yerlerdir, bunun nedeni köşelerin yüksek akım yoğunluğunun olduğu alanlardır, daha çabuk kaplama alırlar ve doğal bir sonuç olarak o bölgelerde daha çok hidrojen oluşur.

Hidrojen Kırılabilirliğine karşı alınan önlemlerin en yaygın olanı olan "*Hidrojen Gevrekliğini Giderme Tavlama*" işlemi üzerinde daha detaylı duracağız. Tavlama işlemi kaplamanın hemen sonrasında gerçekleştirilmelidir. Bu işlem ne kadar erken olursa hidrojenin metalin içinden çıkması o kadar çabuk olur. Metal ile kaplama arasında sıkışan hidrojen bulunduğu yerde ne kadar uzun süre sıkışıp kalırsa onu tavlama işlemiyle çıkarmak o kadar güç olur. Eğer bir civatayı kaplama işleminden 4 saat sonra tavlama işlemine sokarsak zaten civata içinde çatlamlar başlamış olduğundan geç kalınmış demektir. Tekrarlamak gerekirse tavlamanın zamanlaması, süresi ve sıcaklığı hidrojen kırılabilirliğini önlemede önemli rol oynar.

Fırınlama işlemleri en yaygın haliyle 150-200° C sıcaklıkta iki saat yada dört saat sürer. Tavlama ısı 200 ile 400 ° C arasında olabilir fakat 200° C'nin üstü tavsiye edilmez. Belirtildiği gibi farklı sıcaklıkta daha uzun süreyle de yapılabilir fakat bunların hiçbiri hidrojen gevrekliği riskini ortadan kaldırmaz. ISO 4042'ye göre "***Kaplama sonrası tavlama işlemi hidrojen kırılabilirliği riskini minimize etse bile bu işlemin tamamen etkili olacağı garanti edilemez. Hidrojen kırılabilirliğinin tamamen ortadan kaldırılması isteniyorsa farklı bir kaplama yöntemi uygulanmalıdır.***" Aynı şekilde British Standard 7371'de "***Elektrolitik ve asidik işlemlerin çoğunda hidrojen oluşma riski vardır, kaplama sonrası tavlama işlemi kırılabilirlik riskini minimize etse bile bu metodun tamamen etkili olacağı garanti edilemez.***" ifadesi geçmektedir.

Kaplama kalınlığının da hidrojen miktarıyla doğru orantılı olduğu söylenebilir. Bazı kaplamalar parçalara yüksek akım vererek kaplamanın gözenekli olmasını sağlarlar, bunun nedeni hidrojen kırılabilirliğini giderme için yapılan fırınlama işlemi esnasında hidrojen moleküllerinin kolaylıkla metali terk etmesini sağlarlar.

Hidrojen kırılabilirliği riskini azaltmanın bir çok yolu olduğunu yukarıda ifade ettik. Hidrojen kırılabilirliği riski ne uygun malzeme seçimiyle, ne ortamda yapılacak değişikliklerle, ne de tavlama işlemleriyle ortadan kaldırılabılır. Zaten bütün bu çözüm yolları maliyeti ve uğraşı artırmak, civata mukavemetini azaltmak gibi yan etkileri de başlı başına birer sorun olan sistemler sunar. Bu sorunun kökünden halledilebilmesi için uygulanacak en kolay ve kesin yöntem kaplama işleminin doğru seçimidir. Hidrojen kırılabilirliğinin en büyük sorumlularından olan elektrolitik çinko kaplamadan vazgeçmek en faydalı karar olacaktır.

FAMAK

Hidrojen kırılğanlığına nihai çözümler olacak en uygun kaplama yöntemleri mekanik kaplama ve organik kaplamalar yani hidrojenin metalin içine nüfuz etmesinin mümkün olmadığı kaplama türleridir. Yurdumuzda son yıllarda uygulanmaya başlanan organik kaplamalar arasında Delta-Tone 9000 ve Dacromet kaplamayı sayabiliriz. Bu tip kaplamalar hiçbir şekilde hidrojen kırılğanlığına yol açmaz, bu riski taşımazlar.

Delta-Tone 9000 kaplama işlemi öncesindeki yüzey temizliği asitle yapılmaz, mekanik yöntemle kumlama işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra parçalar krom ve hidrojen içermeyen kimyasalın içine daldırılır ve fırınlama işlemi ile kurutulur. Hidrojen kırılğanlığı riskini taşınamamasının yanında Delta-Tone kaplama korozyon direnci üstünlüğü dolayısıyla da çinko kaplamaya tercih edilir. Minimum 400 saat korozyon direnci göstermesi, hidrojenin korozyon yoluyla da metalin içine nüfuz etmesini engelleyen bir kaplama türü olmasının kanıtıdır.

Ford, General Motors ve Chrysler hidrojen gevrekliğine karşı mekanik ve organik kaplama şartnameleri oluşturmuş ve yan sanayicilerine tedarik ettikleri cıvataların mekanik yolla kaplanmış olması şartını benimsetmişlerdir. Delta-Tone 9000 kaplama da VWTL 233, Opel GM 4255, DBL 8440, Audi TL 233, FORD ESA-M 21 P5-A, Saab, General Motors 6111 şartnamelerine uygun olup bu otomobil üreticileri tarafından onaylanmış bir performansa sahiptir.