

PASİVASYONLARDA ÜÇ DEĞERLİKLİ (TRİVALENT) VE ALTI DEĞERLİKLİ (HEXAVALENT) KROM KULLANIMI

1990'lı yıllarının sonlarına doğru Avrupa Topluluğu tarafından ELV Ömrünü Tamamlamış Araçlar ile ilgili 2000/53/EC kodlu direktifi yayınlanmıştır. Bu direktifin son hali uyarınca 1 Temmuz 2007 tarihinden itibaren ömrünü tamamlamış araç olarak adlandırılan hurda araçlardaki altı değerlikli (hexavalent) krom miktarı 2 gramı aşmayacaktır. Bu direktife uyumu sağlamak ve sürekli kontrollere mahal bırakmama amacıyla Avrupa otomotiv endüstrisi insan sağlığına ve çevreye zararlı olan altı değerlikli krom kullanımını tüm kaplama malzemelerini için yasaklama yoluna gitmiştir.

Bu zorunluluk otomotiv endüstrisini altı değerlikli kromun özelliklerini gösterecek ve performansını sağlayacak alternatifler üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Günümüzde altı değerlikli kromun yerini tutabilecek en başarılı alternatif olarak üç değerlikli krom teknolojileri oldukça gelişmiştir. 1980lerin başından itibaren kanserojen Cr^{+6} yerine kullanılabilir Cr^{+3} üzerinde çalışılmaktaydı fakat kaplama sanayinde sonuçlar pek parlak değildi zira Cr^{+3} içeren pasivasyonların tuzlu sis testindeki dayanımları 12-24 saat arasındaydı. Otomotiv endüstrisinin uzun süreli korozyon beklentilerini Cr^{+3} ile karşılamak amacıyla yürütülen çalışmalar Cr^{+6} dönüşüm kaplamalar prensibini temel almış ve sonuçta korozyon dayanımı yüksek Cr^{+3} içeren pasivasyonlar geliştirilmiştir.

Çinko kaplı parçalar Cr^{+6} içeren pasivasyon çözültisine daldırıldığında çinko, Cr^{+3} e Cr^{+6} tarafından okside edilir ve asidik çözültide kontrollü olarak çözünerek Cr^{+3} ile reaksiyona girer ve çinko krom oksit bileşiği oluşturur. pH'nın yükselmesiyle Cr^{+3} yüzeye yerleşerek nemlenmiş kromik-kromat, krom hidroksit, çinko ve diğer metal oksitlerden oluşan jelatin tabakası oluşturur. Bu film tabakası çözünmüş Cr^{+6} nın bir miktarını bünyesinde tutar.

Cr^{+3} pasivasyonlar da temelde aynı prensiple çalışır. Cr^{+3} çözünmüş çinko ile reaksiyona girerek yüzeyde çinko krom oksit katmanları oluşturur. Çinko kaplı yüzeydeki ortalama 350 nm kalınlık oluşturan san pasivasyonun kimyasal kompozisyonu aşağıdaki gibidir :

Kompozisyon	Ağırlık Yüzdeleri
Krom 6	%8,7
Krom 3	%28,2
Sülfat	%3,27
Zn2	%2,12
Na	%0,32
Su	%19,3
Oksijen	%38,09

Cr^{+6} içeriği pasivasyon tabakasının çizilmesi veya bir darbe alması halinde pasivasyon tabakasının kendi kendisini yenilemesini sağlar. Cr^{+6} içeriğinin 50-60 °C nin üzerindeki sıcaklıkta kurumadığı sürece bu özelliği devam eder. Pasivasyon tabakasının Cr^{+6} nın dışındaki içeriği bariyer kaplama olarak adlandırılan ve asıl korozyon direncini sağlayan ve film ağırlığının ortalama %90 ını oluşturan kısımdır. Bu prensiple hareket ederek pasivasyonun yapısından Cr^{+6} içeriği çıkarıldığı zaman san rengin kaybının dışında korozyon performansında fazla bir değişiklik olmayacağı ortadadır. Yapılan çalışmalarla Cr^{+3} içeren pasivasyonun film kalınlığını yükseltme dolayısıyla korozyon direnci artırma yoluna gidilmiş ve sonuçta dolap uygulamalarının dışında Cr^{+6} nın performansını yakalayan ve çoğu zaman aşan bir korozyon dayanımı elde edilmiştir. Dolaplı uygulamalarda pasivasyon tabakasına verilen mekanik hasar ve çizilme Cr^{+6} gibi yenileyici bir ajan olmaması dolayısıyla korozyon performansı daha düşük olur. Bunun yerine pasivasyon sonrası tatbik edilen özel sonkatlarla hem film tabakası korunur hem de korozyon direncinin artması, fleksibilite, lubrikasyon, torque-tension değişimleri ve farklı renk alternatifleri gibi özellikler sağlanır.

Cr^{+3} içeriği sayesinde, Cr^{+6} içeren pasivasyon tabakalarının aksine 200 °C' ye çıkan sıcaklıkta bile korozyon performansının %70 'ine yakını korunur. Yüksek sıcaklıkta Cr^{+6} tabakasında çatlama ve kırılmalar oluşur tam bir kuruma ve ısıtma sonrasında Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e dönüşür ve kırıklar ve çatlaklar daha da genişler ve çinko tabakası ortaya çıkarak kaplamanın tamamen korozif etkilere açık kalmasına sebep olur. Bu sebeple

FAMAK

hidrojen gevrekliği giderme tavlama uygulamalarında 6 değerlikli uygulama sonrasında tekrar kısa süreli bir kaplama tavsiye edilir. Cr^{+3} iğereren pasivasyon yapılmış bir çinko kaplama sonrasında tavlama sonrasında pasivasyon tabakasının performansı azalmayacağı için tekrar kaplama ihtiyacı hissedilmez. Sonkat uygulaması yapılacaksa bu sonkatın seğimine dikkat edilmelidir zira bazı finish uygulamaları yüksek sıcaklıkta korozif kimyasal atağa sebep olabilir veya yüzeyin kuruması sonucu çatlak ve kırılmaya neden olabilir. 1 numaralı resimde oda sıcaklığında kurutulmuş Cr^{+6} ve Cr^{+3} iğereren pasivasyon tabakalarının karşılaştırılması yapılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulmuş olsa bile Cr^{+6} iğereren pasivasyon tabakasında çatlakların meydana geldiği izlenmektedir. 2 numaralı resimde ise $200^{\circ}C$ 'de 1 saatlik termal şok sonrasında Cr^{+6} ve Cr^{+3} iğereren pasivasyon tabakalarının karşılaştırılması yapılmıştır. Cr^{+6} iğereren pasivasyon filminin uğramış olduğu hasar kolaylıkla görülmektedir. Bu durumda pasivasyon filminin içerdiği Cr^{+6} dehidre olmuş olduğundan, self healing etkisi kalmamış, yüzeydeki koruma azalmıştır.

Resim 1

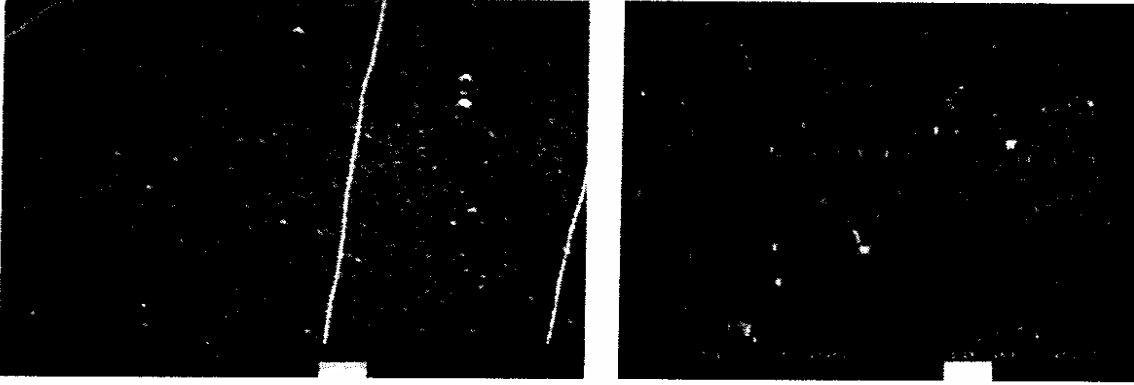


Fig. 4. Scanning electron micrograph of Cr(6) at left and Cr(3) at right. Passivation dried at room temperature prior to heat treatment at 1,000x.

Resim 2

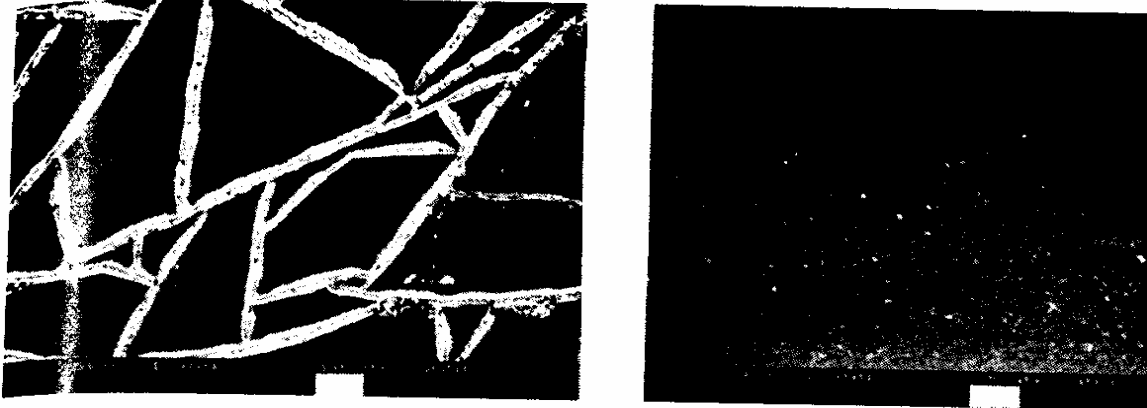


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Cr(6) at left and Cr(3) at right. Passivation after heat treatment at $200^{\circ}C$ for 1 hr at 1,000x.

FAMAK

Aşağıdaki tabloda farklı pasivasyon türlerinin kalınlıkları ve içerdikleri Cr ⁺⁶ miktarı belirtilmiştir.

Pasivasyon Tipi	Cr 6 mg/m2	Kalınlık – (nm)
Mavi	10 – 30	25 - 75
Sarı	250 – 350	300 - 500
Yeşil	350 – 450	1000 - 1500
Siyah	100 – 400	350 - 900
Mavi Cr 3	0*	25 - 50
Sarı Cr 3	0	300 - 500