T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DALDIRMA YÖNTEMİYLE BÖHMİTİK ALÜMİNA KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ PASLANMAZ ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin KENAR

DANIŞMAN
Prof. Dr. Suat YILMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 24.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Suat YILMAZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Doç. Dr. İlven MUTLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 29820 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince engin bilgilerini benimle paylaşan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Suat YILMAZ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Gözenekli paslanmaz çelik üretiminde her türlü özveriden kaçınmayan Doç. Dr. İlven MUTLU hocama, sol-jel prosesi ve diğer tez hazırlıkları esnasında tecrübelerini aktaran Arş. Gör. Dr. Azade YELTEN hocama çok teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

Haziran 2019 Yasemin KENAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ……....iv
İÇİNDEKİLER……....v
ŞEKİL LİSTESİ..……..vii
TABLO LİSTESİ…….……viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ…….……...ix
ÖZET……...……x
SUMMARY……xii
1. GİRİŞ……...1
2. GENEL KISIMLAR…….……..3
2.1. GÖZENEKLİ MALZEMELER…….…….3
2.1.1. Gözenekli Metallerin Kullanım Alanları…….……4
2.1.2. Gözenekli 17-4 Ph Paslanmaz Çelik Üretimi……..…….5
2.1.3. Fe-B Denge Diyagramı……...……..……..6
2.2. SOL-JEL YÖNTEMİ……...……7
2.2.1. Hidroliz…….……...…..….8
2.2.2. Peptizasyon/Kondenzasyon.…….…….……8
2.2.3. Jelleşme/Kurutma…….…….……8
2.2.4. Isıl İşlem…….…….……9
2.3. SOL-JEL KAPLAMA PROSESİ….…….……10
2.3.1. Daldırma ile Kaplama (Dip Coating) Yöntemi…….……10
2.3.2. Döndürme ile Kaplama (Spin Coating) Yöntemi……..……12
2.3.3. Püskürtme ile Kaplama (Spray Pyrolysis/Coating) Yöntemi……..13
2.4. SOL-JEL KAPLAMA PROSESİNE YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI……...…….13
3. MALZEME VE YÖNTEM……..15
3.1. METAL KÖPÜK ÜRETİMİ……..15
3.2.BÖHMİTİK SOL (ALOOH) ÜRETİMİ……22
3.3.DERİN DALDIRMA İŞLEMİ……24
4. BULGULAR……...25
4.1. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TESTİ……25
4.1.1. Elektrokimyasal Korozyon Testi İçin Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması……25

4.1.2. Korozyon Testinin Yapılması……..25

4.1.3. Korozyon Testi Sonuçları……27

4.2. STATİK DALDIRMA TESTİ……28

4.3. ARŞİMED METODU İLE BULK YOĞUNLUK, % GÖRÜNÜR POROZİTE VE %SU EMME TESTLERİNİN YAPILMASI ……30

4.4.MİKROYAPI İNCELEMESİ……...……..33

4.4.1. Derin Daldırma ile Alümina Kaplanmış Numunelerin Mikroyapıları……..……...33

4.4.2. Numunelerin EDS Analizi……...53

5. TARTIŞMA VE SONUÇ……..55

KAYNAKLAR……...59

EKLER……...63

ÖZGEÇMİŞ……...64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Sedir ağacı gövdesi[13]……..3
Şekil 2.2: Gözenekli kemik yapısı[14]……...4
Şekil 2.3: Fe-B denge diyagramı[18]…….6
Şekil 2.4: Sol ve jel yapısı[24]…….....7
Şekil 2.5: Aerojel[29]…….....9
Şekil 2.6: Sol jel prosesi [30]…….....9
Şekil 2.7: Daldırma ile kaplamanın aşamaları[36]…….....11
Şekil 2.8: Döndürme ile kaplamanın aşamaları[36]……..……..……..…12
Şekil 2.9: Dönme hızı ve süresinin oluşan film kalınlığına etkisi[25]……..……..….13
Şekil 3.1: a) paslanmaz çelik tozu ve bor tozu karışımı, b) üre, c) üreyi nemlendirmek için kullanılan saf su, d)PVA, e) manyetik karıştırıcılı ısıtıcı…….……17
Şekil 3.2: Hidrolik pres……18
Şekil 3.3: Presleme işleminde kullanılan ekipmanlar ve preslenmiş numune……19
Şekil 3.4: Boşluk yapıcı (karbamit) nın uzaklaştırılması…….…….……20
Şekil 3.5: Sinterlenmiş numune ve sinter fırını……...…….21
Şekil 3.6: Sinterleme işlemindeki sıcaklık çevrimi grafiği [13]……...……....22
Şekil 3.7: Böhmitik sol eldesinde kurulan deney düzeneği [27]…….……..23
Şekil 3.8: a) Böhmitik sol içerisinde beklemeye bırakılan gözenekli paslanmaz çelik numuneleri b) Bekleme süresi sonunda solden çıkarılan gözenekli paslanmaz çelik numuneleri c) 7,14 ve 21 gün bekleme süresi sonunda gözenekli paslanmaz çelik numuneleri……...24
Şekil 4.1: Elektrokimyasal korozyon testi deney düzeneği…….…….….26
Şekil 4.2: Numune çeşitlerinin Tafel eğrilerine etkisi…….27
Şekil 4.3: Numune çeşitlerinin OCP eğrilerine etkisi……27

Şekil 4.4: Numunelerin statik daldırma testinde ağırlık değişimleri…….28

Şekil 4.5: Numunelerin statik daldırma testinde iyon salınım miktarları …….29

Şekil 4.6: Arşimet prensibi gereği suda kaynamaya bırakılmış numuneler…… ….30

Şekil 4.7: Numunelerin böhmit solde bekleme süresine bağlı %porozite değişim grafiği……32

Şekil 4.8: Numunelerin böhmit solde bekletilme süresine bağlı olarak %su emme değişimleri grafiği……33

Şekil 4.9: Numunelerin böhmit solde bekleme sürelerine göre bulk yoğunluk değişimi (g/cm^3)……...33

Şekil 4.10: Numunenin kırık yüzeyinin enine kesit SEM görüntüsü (x50)……..34

Şekil 4.11: Numunenin kırık yüzeyinin enine kesit SEM görüntüsü (x100)…….35

Şekil 4.12: Numunenin kırık yüzeyinin enine kesit SEM görüntüsü (x2000)……..35

Şekil 4.13: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50)…….36

Şekil 4.14: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x100). …….37

Şekil 4.15: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x2000)…… 37

Şekil 4.16: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x3000). ……38

Şekil 4.17: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x10000)……38

Şekil 4.18: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x12000)……...39

Şekil 4.19: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000)…… 39

Şekil 4.20: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000)…..40

Şekil 4.21: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000)……40

Şekil 4.22: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50000)….41

Şekil 4.23: Şekil 4.23: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50)……41

Şekil 4.24: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50)…....42

Şekil 4.25: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x2500)…….….42

Şekil 4.26: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000)……43

Şekil 4.27: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000)...43

Şekil 4.28: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000)……....44

Şekil 4.29: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50000)...44

Şekil 4.30: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50)……..45

Şekil 4.31: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x100)……45

Şekil 4.32: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x1600)……..46

Şekil 4.33: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x6000)……..46

Şekil 4.34: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000)…….47

Şekil 4.35: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000)…47

Şekil 4.36: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı yönlenmedeki SEM görüntüsü (x20000)……48

Şekil 4.37: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000)…….48

Şekil 4.38: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x50)……..49

Şekil 4.39: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x100)…….……49

Şekil 4.40: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x2000)……..50

Şekil 4.41: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x5000)……..50

Şekil 4.42: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x30000)…….51

Şekil 4.43: Korozyona tabi tutulmuş numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x30000)……51

Şekil 4.44: SBF' de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x50)……...52

Şekil 4.45: SBF' de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x250)…….52

Şekil 4.46: SBF' de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x1000)……..53

Şekil 4.47: Korozyona uğramış numune yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi……54

Şekil 5.1: Alümina kaplanmış paslanmaz çelik yüzeylerine ait detay SEM görüntüleri ve örnek bir EDS sonucu……...……...55

Şekil 5.2: Paslanmaz çelik üzerinde biriken alümina kristallerinin morfolojik değişimi……56

Şekil 5.3: SBF testi sonucuna göre 21 günlük numunede doku ağı aluşumuna ait SEM/EDS analizi……..……..57

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Gözenekli metallerin kullanım alanları[13]…….4

Tablo 3.1: 17-4 PH martenzitik paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi[43]…..…….15

Tablo 3.2: PVA'nın özellikleri[44]……...….15

Tablo 3.3: Karbamitin özellikleri[45]…….16

Tablo 3.4: Bor tozunun özellikleri[46]……...……16

Tablo 4.1: Metal iyon salınım değerleri ile insan vücudundaki sınır değerlerin karşılaştırılması[13]……..……..……....……29

Tablo 4.2: Açık gözeneklilik, su emme ve bulk yoğunluk testlerinin verileri…….……31

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

σ* : Gözenekli metallerin basma akma mukavemeti
ρ* : Gözenekli metallerin yoğunluğu
σs : Yoğun metalin basma akma mukavemeti
ρs : Yoğun metalin yoğunluğu
E* : Gözenekli metallerin elastisite modülü
Es : Yoğun metalin elastisite modülü
h : Film kalınlığı
γ_{LV} : Sıvı-buhar yüzey gerilimi
H : Sıvı viskozitesi
ρ : Solün yoğunluğu
U : Daldırma hızı
g : Yerçekimi ivmesi

Kısaltmalar **Açıklama**

PH : Çökelme sertleştirme yöntemiyle üretim
EDS : Enerji Dispersiv Spektrum
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
SBF : Yapay vücut sıvısı
PVA : Polivinil alkol
SCE : Doymuş kalomel elektrot
OCP : Açık devre potansiyeli
LPR : Doğrusal polarizasyon direnci
EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ICP-MS : Endüksiyonla çiftlenmiş plazma-kütle spektroskopisi
AIP : Alüminyum izopropoksit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DALDIRMA YÖNTEMİYLE BÖHMİTİK ALÜMİNA KAPLANMIŞ GÖZENEKLİ PASLANMAZ ÇELİKLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yasemin KENAR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Suat YILMAZ

Bu çalışmada, yüksek oranda gözenek içeren 17-4 PH martensitik paslanmaz çelik numuneler, toz metalurjisi esaslı boşluk yapıcı-sinterleme yöntemiyle üretilmiştir.

Deneysel çalışmada, 17-4 PH çelik tozları ve bor tozu, polivinilalkol çözeltisiyle karıştırılmış ve hedeflenen gözenekliliği sağlayacak üre metal tozuna ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 180 MPa basınçta preslenerek silindirik ham numuneler elde edilmiştir. Ham numunelerdeki üre oda sıcaklığındaki suda çözündürülerek uzaklaştırılmıştır. Bağlayıcının uzaklaştırılması termal bağlayıcı giderme işlemiyle, sinterleme çevrimi sırasında gerçekleştirilmiştir. Ham numuneler 1260 °C de 40 dakika hidrojen atmosferinde sinterlenmiştir.

Tez kapsamında sol-jel tekniğine uygun olarak α-alümina üretmek amacıyla manyetik ısıtıcı-karıştırıcı ile dört boyunlu reaktör içinde ısıtılmış saf su içine alüminyum izopropoksit (AIP) alkoksit hammaddesi ilave edilerek hidroliz, sonrasında HCl ilavesiyle de peptizasyon işlemleri gerçekleştirilerek, böhmit (AlOOH) jel elde edilmiştir. Yukarıda bahsi geçen gözenekli paslanmaz çelik numuneler elde edilen böhmitik jel içinde 7 gün, 14 gün ve 21 gün süreyle derin daldırılarak bekletilip kürlenmiştir. Ardından yaklaşık 1260° C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemle böhmit (AlOOH) α-alümina (α-Al_2O_3)'ya dönüştürülmüştür. Daha sonra elektrokimyasal korozyon davranışı, açık porozite, bulk yoğunluk gibi fiziksel ve kimyasal özellikler test edilmiştir. Testlerden elde edilen tüm sonuçlar, SEM-EDS gibi karakterizasyona yönelik analizlerle birlikte irdelenmiş ve değerlendirmeler yapılmıştır.

Elektrokimyasal korozyon testleri yapay vücut sıvısı ortamlarında, 3-elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi içerisinde, potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Alaşımların korozyon özellikleri elektrokimyasal korozyon ölçüm teknikleri (Tafel eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci (LPR), çevrimsel polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. Yapay vücut sıvısının pH değeri ve flor içeriğinin numunelerin korozyon davranışına etkisi incelenmiştir.

Numunelerden metal iyon salımları ve ağırlık kaybı yapay vücut sıvısı içerisinde farklı sürelerde statik daldırma testleri ile belirlenmiştir. Statik daldırma testleri sırasında gerçekleşen metal iyon salım miktarı endüksiyonla çiftlenmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) cihazı ile tespit edilmiştir.

Temmuz 2019, 82. sayfa.

Anahtar kelimeler: sol-jel, derin daldırma, gözenekli paslanmaz çelik, skafold

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF POROUS STAINLESS STEELS COATED WITH BOEHMITIC ALUMINA BY DIP COATING METHOD

Yasemin KENAR

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Suat YILMAZ

In the present study, highly porous 17-4 PH martensitic stainless steel foam was manufactured by space holder technique. In the experimental study, 17-4 PH steel powders and born powders were mixed with polyvinylalcohol solution and added to the urea metal powder to provide the targeted porosity. The obtained mixture was pressed at 180 MPa and the cylindrical raw samples were obtained. The urea in the raw samples was removed by dissolving in water at room temperature. Removal of the binder was performed during the sintering cycle by thermal deblocking. Raw samples were sintered in an atmosphere of Ar 1260 ° C for 40 minutes.

In the scope of the thesis, hydrolysis by adding aluminum isopropoxide (AIP) alkoxide raw material into heated pure water with magnetic heater-mixer in order to produce α-alumina in accordance with the sol-gel technique, and then boehmite gel were obtained by peptidization with addition of HCl. The aforementioned porous stainless steel samples were dip-coated and cured in a obtained boehmite gel for 7 days, 14 days and 21 days. Then, by heat treatment at

about 1230 ° C, the boehmite (AlOOH) was converted to α-alumina (α-Al2O3). Physical and mechanical properties such as electrochemical corrosion behavior, open porosity, bulk density were then tested. All the results obtained from the tests were analyzed and evaluations were carried out along with the analysis for characterization such as SEM-EDS.

Electrochemical corrosion tests were carried out in simulated body fluid with 3-electrode electrochemical cell system with potentiostat. Corrosion properties of the alloys were evaluated by electrochemical corrosion measurement techniques (Tafel curves, potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (LPR), cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The effect of simulated body fluid pH value and fluorine content on the corrosion behavior of the samples were investigated. Metal ion oscillations and weight loss from the samples were determined by static immersion tests at different times in simulated body fluid. The amount of metal ion released during static immersion tests was determined by induction coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS).

July 2019, 82 pages.

Keywords: sol-gel method, dip-coating, steel foams, scaffold

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin ilerlemesi ile birlikte malzeme biliminde önemli gelişmeler yaşanmaktadır. Özellikle yüksek dayanımlı aynı zamanda hafif malzemelere duyulan ihtiyacın artması ile metalik köpüklerin yapısal ve fonksiyonel malzeme olarak kullanımına ilgi artmıştır. Metalik köpüklerin yüksek dayanım, düşük yoğunluk, titreşim, ses ve enerji sönümleme ısıl izolasyon, elektrik iletkenliği, titreşim azaltma ve kimyasal süzme gibi özelliklerinden dolayı özellikle otomotiv, demir yolu taşımacılığı, gemi yapımı, hafif konstrüksiyonlar, uçak ve uzay sanayi gibi alanlarda kullanımına ilişkin yoğun çalışmalar devam etmektedir [1]. Metalik köpükler gözeneklerinin bağlantı yapısına göre; kapalı ve açık hücreli metalik köpükler olarak ayrılır. Kapalı gözenekli paslanmaz çelikler darbe ve ses absorbe etmede ve yapısal alanlarda kullanılırlar. Açık gözenekli paslanmaz çelikler ise ısı değiştirici, filtre ve biyomedikal implant alanlarda kullanılırlar [2-6]. Kemik dokusuna benzeyen gözenekli AISI 316 paslanmaz çeliği, Co-Cr içeren süperalaşımlar, titanyum alaşımları ve Ta alaşımları biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Bu malzemeler, biyouyumluluk özelliği sayesinde dokunun gözenekleriyle bütünleşmesini sağlar [7-11].

Gelişmiş teknik seramiklerden biri olan alümina, termal kararlılık, termal şok dayanımı, aşınma korozyon dayanımı özellikleri yüksek olan biyouyumlu bir malzemedir. Bu sebeple, katalizörler ve katalizör destekleri, adsorbanlar, elektrik izolasyonları, aşındırıcılar, kozmetik ve sağlık endüstrilerinde kullanılan önemli bir malzemedir [12].

Bu çalışmada biyouyumlu bir biyoseramik olan alümina ile çeliklerin daldırmayla kaplanması sonucu çeliğin vücut sıvılarına karşı korozyon direnci ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yüksek oranda gözenek içeren 17-4 PH martensitik paslanmaz çelik numuneler, toz metalurjisi esaslı boşluk yapıcı-sinterleme yöntemiyle üretilmiştir.

Gözenekli 17-4 PH paslanmaz çeliğin avantajı biyomedikal implant olarak en yaygın kullanılan malzemeler olan AISI 316L paslanmaz çeliği, Ti alaşımları ve Co-Cr alaşımlarına göre daha mukavemetli olmasıdır. Deneysel çalışmada, 17-4 PH çelik tozları ve bor tozu polivinilalkol çözeltisiyle karıştırılmış ve hedeflenen gözenekliliği sağlayacak üre metal tozuna ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 180 MPa basınçta preslenerek silindirik ham numuneler elde edilmiştir. Ham numunelerdeki üre oda sıcaklığındaki suda çözündürülerek uzaklaştırılmıştır.

Bağlayıcının uzaklaştırılması termal bağlayıcı giderme işlemiyle, sinterleme çevrimi sırasında gerçekleştirilmiştir. Ham numuneler 1260°C de 40 dakika hidrojen atmosferinde sinterlenmistir.

Tez kapsamında sol-jel tekniğine uygun olarak α-alümina üretmek amacıyla manyetik ısıtıcı-karıştırıcı ile dört boyunlu reaktör içinde ısıtılmış saf su içine alüminyum izopropoksit (AIP) alkoksit hammaddesi ilave edilerek hidroliz, sonrasında HCl ilavesiyle de peptizasyon işlemleri gerçekleştirilerek, böhmit (AlOOH) jel elde edilmiştir. Yukarıda bahsi geçen gözenekli paslanmaz çelik numuneler elde edilen böhmitik jel içinde 7 gün, 14 gün ve 21 gün süreyle derin daldırılarak bekletilip kürlenmiştir. Ardından düşük sıcaklıkta yapılacak ısıl işlemle böhmit (AlOOH) α-alümina (α-Al_2O_3)'ya dönüştürülmüştür. Daha sonra elektrokimyasal korozyon davranışı, açık porozite, bulk yoğunluk gibi fiziksel ve kimyasal özellikler test edilmiştir. Testlerden elde edilen tüm sonuçlarla birlikte SEM-EDS gibi karakterizasyona yönelik analizlerle birlikte irdeleme ve değerlendirmeler yapılmıştır.

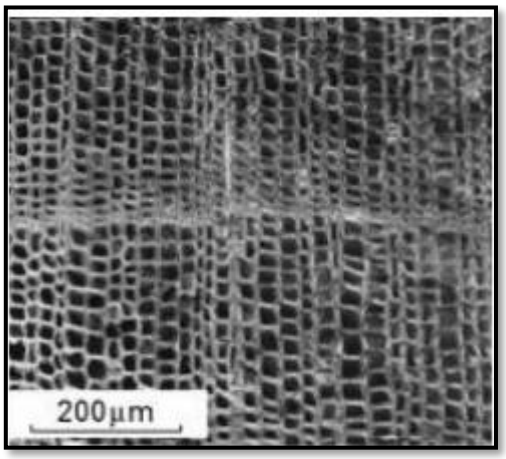
2. GENEL KISIMLAR

2.1. GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli malzemeler en az % 40 gözenek içeren malzemelerdir[13]. Gözenekli malzemelerin filtreleme, yalıtım ve paketleme gibi uygulamalar için uygunlukları teyit edilmiştir. Ancak yapısal ve biyomedikal alanlarda kullanımları üzerine yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır[8]. Gözenekli malzemelere doğada örnekleri mevcuttur (kemik ve ağaç gövdesi). İnsanoğlu uzun zaman doğal gözenekli malzemeleri yapısal alanda kullanmıştır.. Günlük hayatta karşılaşabileceğimiz gözenekli malzemeler polimerik köpüklerdir (bardak ve çarpma yastıkları). Ayrıca filtreler, katalitik reaktörler, güneş enerjisi jeneratörleri gözenekli seramik malzemelerin kullanım alanlarına örnektir. Ağırlık kaldırmada kullanılan gözenekli malzemeler için metallerin kullanılması daha uygundur[8].

Gözenekli malzemeler hücrelerinin yapılarına göre ikiye ayrılmaktadır [1-3].

• İki boyutlu altıgen hücresel yapılı gözenekli malzemeler: Bu malzemelerde birbirleriyle altıgen şeklinde hücrelerle bağlı yapılar bulunmaktadır. Şekil 2.1'de bu yapılara örnek verilebilecek sedir ağacı gövdesi görülmektedir.

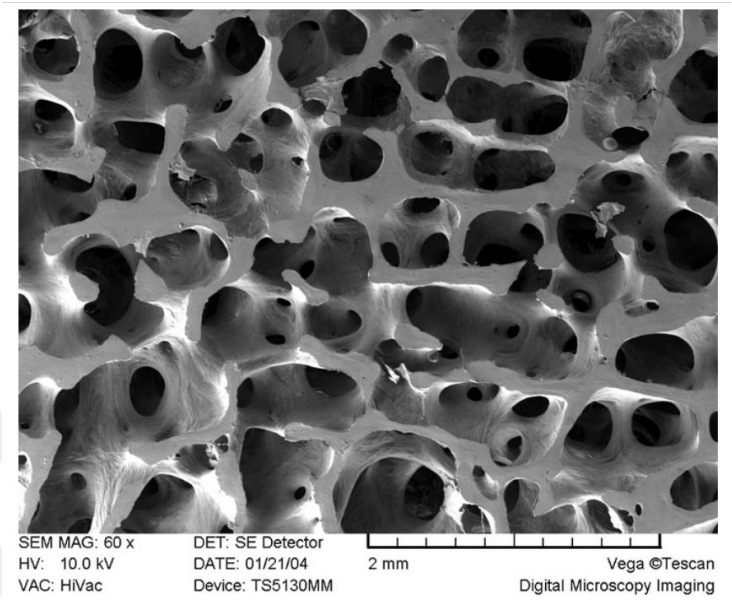


Ş

Şekil 2.1: Sedir ağacı gövdesi [13]

• Üç boyutta birbirine bağlı skafold yapısına sahip malzemeler (köpüksü malzemeler): Bu malzemeler hücrelerin birbirine bağlantı durumuna göre ikiye ayrılır.

Açık gözenekliler: Bu yapılarda hücreler birbiri ile bağlantılıdır ve gözenek kenarları ile ayrılmaktadır. Şekil 2.2'de üç boyutlu açık gözenek yapısına sahip kemik yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2: Gözenekli kemik yapısı [14]

Kapalı gözenekliler: Bu yapılarda gözenekler birbirinden gözenek duvarı ile ayrılmış durumdadır.

2.1.1. Gözenekli Metallerin Kullanım Alanları

Gözenekli metallerin kullanım alanları kendisinden istenen özelliğe ve uygulanan yere göre değişmektedir. Tablo 2.1' de gözenekli metallerin kullanım alanları görülmektedir.

Tablo 1.1: Gözenekli metallerin kullanım alanları [13]

Uygulama Sahası	**Özellik**	**Örnek**
Otomotiv	Ses ve darbe absorbsiyonu, hafiflik	Al alaşımı köpükler, Sandviç paneller, Alporas ses absorbsiyon malzemesi
Havacılık	Hafiflik	Ti6Al4V-sandviç panel
İnşaat (yapı) sektörü	Enerji absorbsiyonu, Hafiflik	Alüminyum köpük
Biyomedikal uygulamalar	Dokunun köpüğün içine büyüyebilmesi	Ti ve alaşımları, Co-Cr, 316L paslanmaz çeliği, Ta

2.1.2. Gözenekli 17-4 PH Paslanmaz Çelik Üretimi

17-4 PH paslanmaz çeliği en çok kullanılan çökelme sertleştirmeli malzemeler arasındadır. Bu malzemeler oda sıcaklığında martensitik yapıya sahiptir. 17-4 PH paslanmaz çeliğinin üretiminde çökelti oluşturmak için Cu kullanılır. Bu malzemede martenzit matris içinde δ-ferrit fazı bulunmaktadır [15].

17-4 PH çeliği 1200-1390 ºC sıcaklıklarda 1-4 saat sinterlenmektedir. 710-740 ºC sıcaklık larında α-Fe→γ-Fe faz dönüşümü olur. 960-1000 ºC sıcaklıklarında ise yoğunlaşma olur. 1100-1250 ºC sıcaklıklarında mikroyapı yoğunluğu artar. 1275 ºC sıcaklığa gelindiğinde hacim merkezli kübik δ-ferrit meydana gelir. 1380 ºC'de δ-ferrit % 8' e çıkmaktadır. Bu faz 17-4 PH tozlarında mukavemetin artışını sağlamaktadır [13].

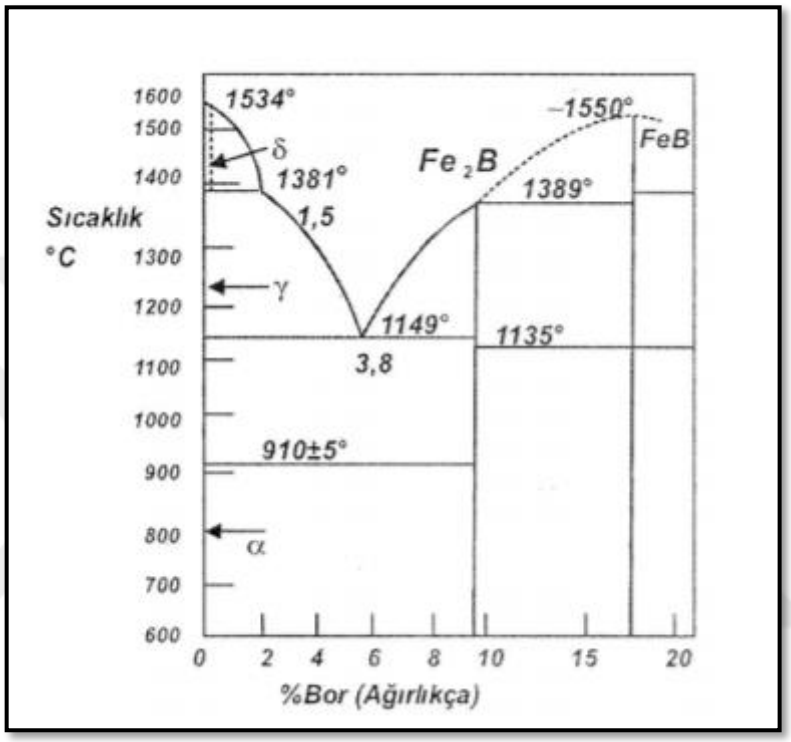
Boşluk yapıcı yöntemde kullanılan metal tozları gaz veya su atomizasyon yöntemleriyle üretilebilmektedir. Bu hammaddelerin boşluk yapıcı ile homojen birleşebilmesi için tane boyutunun boşluk yapıcıdan küçük olması gerekmektedir. Boşluk yapıcı amaçlı karbamit, NaCl, Na_2CO_3, naftalin, magnezyum gibi malzemeler kullanılmaktadır [4-9, 16, 17]. Uygulama esnasında sinterleme öncesi mukavemet kazandırmak için metal tozu-boşluk yapıcı karışımına bağlayıcı madde ilavesi yapılmaktadır. Bu bağlayıcılar polimer esaslıdır ve birden fazla sayıda karıştırılarak da kullanılabilir (parafin, PVA, PMMA gibi).

Boşluk yapıcı yöntemde metal hammadde tozu, boşluk yapıcı ve bağlayıcı belirli süre ve ekipmanlarla karıştırılmaktadır. Metal tozu ve bağlayıcının mekanik karıştırıcıda, metal tozu ve boşluk yapıcının Turbula tipi veya V-tipi karıştırıcılarda karıştırılması sağlanır. Karıştırma işlemi sonrası elde edilen homojen karışım, boşluk yapıcı maddenin kırılmasını engelleyecek şekilde çok yüksek olmayan basınçta preslenmektedir. Bu işlem için genellikle hidrolik tek eksenli pres kullanılmaktadır [4-9].

Presleme işleminden sonra boşluk yapıcı maddenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için organik çözücü, su veya termal yöntem kullanılabilmektedir. Boşluk yapıcı-sinterleme üretimde en önemli nokta boşluk yapıcının uzaklaştırılması esnasında numunelere zarar verilmemesidir. Bağlayıcı giderme işlemi için sinterleme veya organik çözücü kullanma işlemi yapılmaktadır. Sinterleme, oksit oluşumunu engellemek için vakum, hidrojen ve H_2-N_2 ortamında yapılmaktadır [4-9].

2.1.3. Fe-B Denge Diyagramı

Fe ve B birbiri içerisinde katı eriyik oluşturabilmektedir. Şekil 2.3'te Fe-B denge diyagramı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda demir elementinde çözünen bor elementinin % 98'i yeralan, % 2'si ise arayer olarak bulunmaktadır [37].



Şekil 2.3: Fe-B denge diyagramı [18]

Demir-bor denge diyagramı incelendiğinde demir ile bor arasında Fe_2B (ağ. % 8.83 bor) ve FeB (ağ. % 16.23 bor) bileşikleri ve 1149 °C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 3.8 bor bileşiminde bir ötektik bulunmaktadır. Ötektik reaksiyon γ-Fe tane sınırlarında başlamaktadır. Meydana gelen sıvı fazın Fe içerisinde çözünürlük kapasitesi oldukça düşüktür. Bu sıvı faz, katı taneleri kaplamaktadır. Sinterleme esnasında ilk olarak (2.1) ve (2.2) reaksiyonları meydana gelmektedir [15, 19, 20-22].

$$2Fe + B \rightarrow Fe_2B \quad (2.1)$$

$$2Mo + 2Fe_2B \rightarrow Mo_2FeB_2 + 3Fe \quad (2.2)$$

Yukarıdaki reaksiyonlar katı hal reaksiyonu olduğundan genleşme meydana getirmektedirler. Fe_2B bileşiği 600 °C sıcaklık civarında meydana gelmektedir. Demir esaslı bileşiklerinde bor, (2.3) ve (2.4) reaksiyonlarına göre sıvı faz oluşturarak sinterlemeyi başlatmaktadır

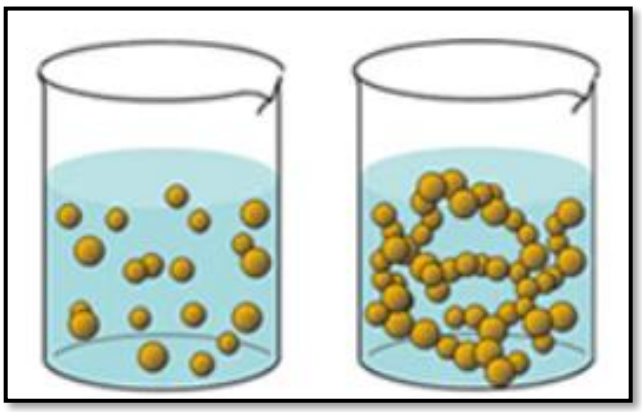
$$Fe_2B + \gamma\text{-}Fe \rightarrow Sıvı \quad (2.3)$$

$$(Fe, Cr, Mo)_2B + \gamma\text{-}Fe \rightarrow Sıvı \quad (2.4)$$

(2.3) reaksiyonu 1146 °C civarında gerçekleştiğinden sıvı faz sinterlemesi için bu sıcaklığın üzerine çıkılması gerekmektedir.

2.2. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol jel işlemi temel olarak seramik materyallerin üretiminde kullanılan, bir sol çözeltisinin hazırlanması, jelleştirilmesi ve çözücünün çıkarılması esaslarına dayanır. Sol, sıvı matris içerisinde katı partiküllerin dağıldığı kolloidal sistemdir. Jel ise katı ve sıvı arasında bir geçiş fazıdır [12,23]. Şekil 2.4' te sol ve jel yapılarının şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.4: Sol (solda) ve Jel (sağda) yapısı [24]

Sol jel prosesi 4 aşamadan oluşmaktadır: hidroliz, peptizasyon/kondenzasyon, jelleşme/kurutma, ısıl işlem.

2.2.1. Hidroliz

Sol jel prosesinin ilk aşaması hidroliz prosesidir. Bu proseste gerçekleşen reaksiyon 2.5 bağıntısındaki gibidir.

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH \quad (2.5)$$

Burada ROH alkol grubunu, M metali, $M(OR)_x$ metal alkoksitleri ifade etmektedir [25,26].

2.2.2. Peptizasyon/Kondenzasyon

Sol jel prosesinde hidroliz adımı kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. Ancak zamandan kazanabilmek için ortama asidik veya bazik katalizörler katılabilmektedir. Bu asidik veya bazik katalizörler soldeki katı partiküllerin çökmeden dağılmasını sağlamaktadır. Bu sayede peptizasyon adımı gerçekleşmektedir [25-27].

2.2.3. Jelleşme/Kurutma

Sol içerisindeki katı partiküller birbirine bağlanarak ağsı yapı oluşturmak suretiyle giderek genişleyerek jel yapısını oluşturmaktadır. Bu proses 2.6 bağıntısında görülebilmektedir.

$$(OR)_3M - OH + HO - M(OR)_3 \rightarrow (OR)_3 - O - M(OR)_3 + H_2O \quad (2.6)$$

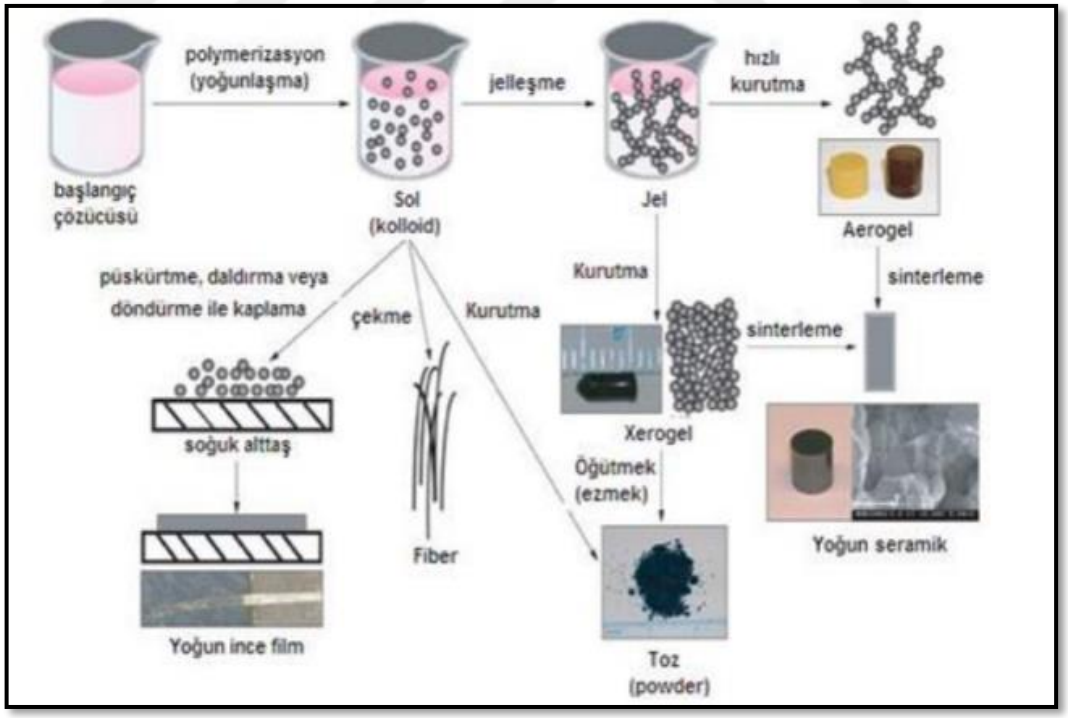
Sol jel prosesinin en dikkat edilmesi gereken aşaması kurutmadır. Dikkat edilmediği takdirde çatlak oluşabilmekte, bu da malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Eğer gözeneklerdeki sıvı buharlaşırsa jel kurur ve *kserojel* oluşur. Süper kritik kurutma yöntemiyle ise *aerojel* üretimi mümkün olmaktadır [25,28].



Şekil 2.5: Aerojel [29]

2.2.4. Isıl İşlem

Kuruyan jelin istenen mekanik özelliklerini kazandırabilmek için ısıl işlem yapılmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere toz, fiber gibi farklı yapılarda ürün elde edilebilmektedir.



Şekil 2.6: Sol jel prosesi [30]

Proses boyunca böhmit(AlOOH) jelin artan sıcaklık derecesiyle faz dönüşümleri gerçekleşmektedir. Burada amaç biyomalzeme olarak kullanımı yaygın olan, kararlı α-Al_2O_3 fazını elde edebilmektir. Alümina (Al_2O_3)nın faz dönüşümleri artan sıcaklıkla sırasıyla gama (γ), delta (δ), teta (θ) ve alfa (α) şeklinde meydana gelmektedir. Bu sıcaklıklar AlOOH'tan γ-Al_2O_3 için 450-500 °C, γ- Al_2O_3'dan δ- Al_2O_3 için 750-850 °C, δ- Al_2O_3'dan θ- Al_2O_3 için 1000-1100 °C ve θ- Al_2O_3'dan α- Al_2O_3 için 1100-1300 °C aralığındadır [23,31].

2.3. SOL-JEL KAPLAMA PROSESİ

Sol jel ile kaplama yöntemiyle, kaplanan malzemelerin kimyasal, mekanik, elektriksel ve optik özelliklerini artırmak veya yüzey özelliklerini düzenlemek amaçlanmaktadır. Bu yöntemle cam, seramik, metal ve plastik malzemeler kaplanabilmektedir [25].

Sol jel ile kaplamanın bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralabilir:

- ✓ Bu proseste gözenekli bir film tabakası oluştuğundan, malzemelerin biyouyumluluk özelliği devam edebilmektedir.
- ✓ Kaplamada geometrik şekil sınırlaması bulunmamaktadır.
- ✓ İstenen kalınlıkta kaplama yapılabilmektedir.
- ✓ Uygulaması diğer kaplama yöntemlerine nazaran daha basittir.

Dezavantajları ise şu şekildedir:

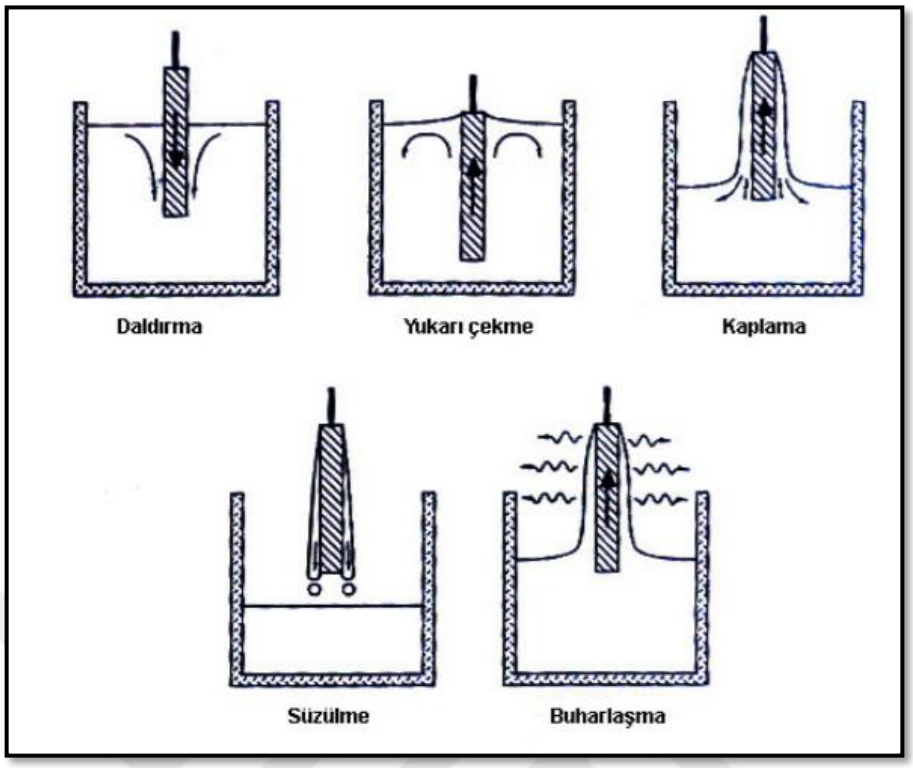
- ✓ Kullanılan malzemelerin maliyeti yüksek, temini zor olabilmektedir.
- ✓ Proseste bulunan kimyasallar sağlığa zararıdır.
- ✓ Büyük oranda malzeme kaybı yaşanmaktadır [32-35].

Sol jel kaplama çeşitleri aşağıdaki gibidir:

2.3.1. Daldırma ile Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Sol jel kaplama yöntemlerinden en önemlisi daldırma yöntemidir. Saydam ve iletken film kaplamaları bu yöntemle elde edilebilmektedir [25].

Daldırma ile kaplama yöntemi Şekil 2.7'de görüldüğü üzere 5 aşamadan oluşmaktadır: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma.



Şekil 2.7: Daldırma ile kaplamanın aşamaları [36]

Daldırılan numune aynı hızla cam kaptaki solden çekilerek çıkarılır. Kaplama aşamasında numunenin sol ile temas eden yüzeyi film kaplanmış olur. Bu aşamada yerçekimi kuvveti, sol ile numune arasındaki yüzey gerilimi ve sürtünme kuvveti etkili olmaktadır [25,30]. Aynı kuvvetler süzülme işleminde de etkili olmaktadır. Bu aşamada yüzeydeki fazla sol damlacıkları süzülerek yüzeyi terketmektedir. Süzülemeyen sol, buharlaşma aşamasında uzaklaştırılmaktadır. Son aşamada numune üzerindeki kuru jel, fırınlama işlemiyle film haline dönüştürülmektedir [26,34]. Bu yöntemle üretilen filmlerin dağılımı ve kalınlığı kontrollü olarak yapılabilmektedir. Landau-Levich tarafından türetilen 2.7 bağıntısında film kalınlığı hesabı gösterilmektedir[30].

$$h = 0{,}94\frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \qquad (2.7)$$

h: film kalınlığı γ_{LV}: sıvı-buhar yüzey gerilimi

η: sıvı viskozitesi ρ: solün yoğunluğu

U: daldırma hızı g: yerçekimi ivmesi

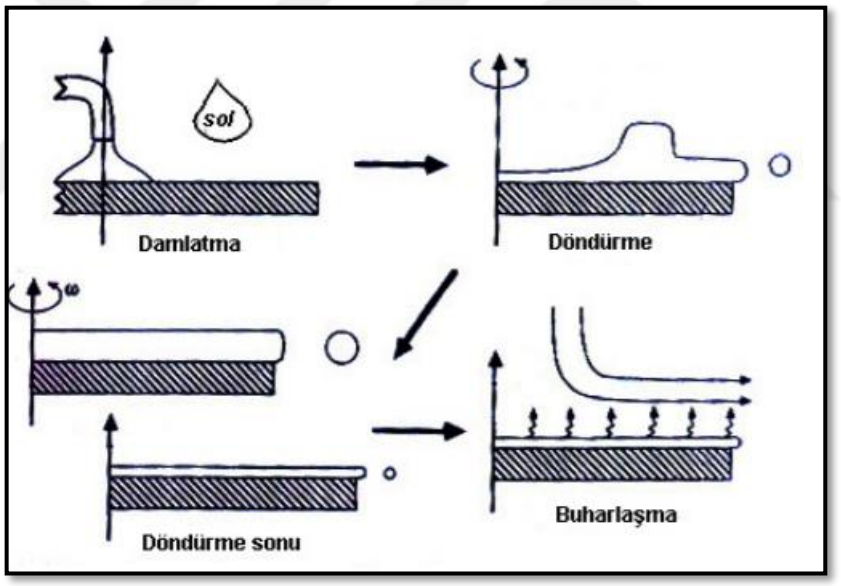
Bağıntı incelendiğinde film kalınlığı daldırılıp çıkarılma süresinden değil, hızından etkilendiği görülmektedir.

Daldırma ile kaplama yönteminin avantajları homojen kalınlık ayarlanabilmesi, çoklu kaplama yapılabilmesi, geometrik sınırlama olmaması olarak kabul edilebilir.

Dezavantajları ise çok katmanlı sistemler için uygulanamaması, tek taraflı kaplamanın zorluğudur [26].

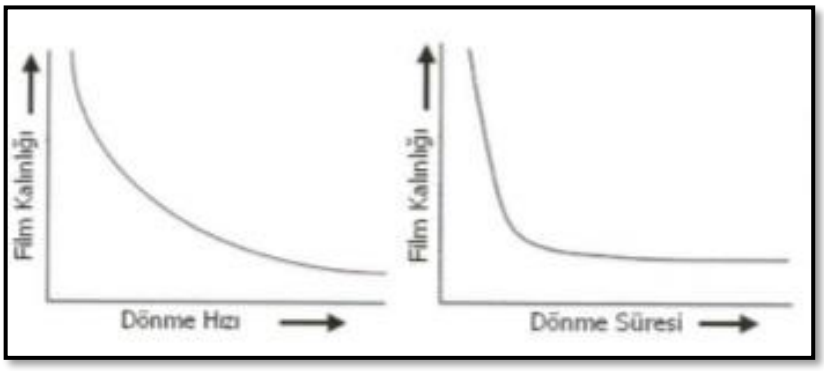
2.3.2. Döndürme ile Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Döndürme ile sol jel kaplama yöntemi film kaplamada uzun yıllardır başvurulan bir yöntemdir. Döndürme yöntemi Şekil 2.8'de görüleceği üzere 4 aşamadan oluşmaktadır: damlatma, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaşma [37].



Şekil 2.8: Döndürme ile kaplama yönteminin aşamaları [36]

Kaplama çözeltisi kaplanacak numunenin üzerine damlatılır. Ardından numune yüksek hızda döndürülür. Merkezkaç kuvveti sayesinde kaplama maddesi numunenin üzerini film şeklinde kaplamaktadır. Filmin sabitlenmesi için buharlaşma ve tavlama safhaları uygulanmaktadır. Dönme hızı ve süresi ne kadar yüksek olursa film kalınlığı o kadar azalmaktadır. Dönme hızı ve süresi ile film kalınlığı arasındaki ters orantı Şekil 2.9'da görülmektedir [25,33].



Şekil 2.9: Dönme hızı ve süresinin oluşan film kalınlığına etkisi [25]

Döndürme ile kaplamanın avantajı film kalınlığının sıvı viskozitesi değişmediği takdirde homojen olarak dağıtılabilmesidir [38].

2.3.3. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi (Spray Pyrolysis/Coating)

Kaplama yöntemlerinin içerisinde en ucuz olanı püskürtme ile kaplama yöntemidir. Proses temel olarak çözeltinin nozülden damlacıklar halinde kaplanacak malzemeye püskürtülmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin avantajları yüksek hızda üretime elverişli olması, geometrik şekil sınırlaması olmaması, ekipman ve uygulamanın ucuz olması, katmanlı kaplama yapılabilmesidir. Dezavantajı ise film kalınlığının homojen dağılımının her zaman elde edilememesidir [25,30].

2.4. SOL-JEL KAPLAMA PROSESİNE YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Sol jel kaplama yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Özler [26], daldırma yöntemiyle saf titanyum ve titanyum alaşımlarının üzerinde TiO_2 (titanyumdioksit) filmlerini oluşturmuştur. Bu çalışmada biyomedikal malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kaplanacak numunelerin sole daldırma ve çıkarma hızları aynı tutulmuştur (200mm/dk). Daldırma ve çıkarma işlemleri 6 kez tekrarlanmıştır. Film kalınlığının sabitlenmesi için numuneler ısıl işleme tabi tutulmuştur. Numunelere karakterizasyondan mekanik ve kimyasal olmak üzere birçok test uygulanmıştır. Biyouyumluluk testleri sonucunda sadece bir alaşımda Ca ve P birikmesi olmadığı görülmüştür. Ayrıca numunelerin tamamında kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ve aşınma direncini artırdığı görülmüştür.

Dedeoğlu [39], değişen bağlayıcı miktarı ve değişen sıcaklıklarda 316L paslanmaz çelik üzerine daldırma yöntemiyle HA (hidroksiapatit) kaplama çalışmasını yapmıştır. Homojen bir film elde etmek için HA, PVA (polivinilalkol) bağlayıcısı ile karıştırılarak kaplanmıştır. Sabit oranda HA ve değişen oranlarda PVA eklenmesiyle oluşturulan filmler, değişen sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Ardından numuneler ve kaplama tekrar vakum ortamında ısıl işlem görmüştür. Yüzey yapısının karışım oranı ve sıcaklıkla değişimi görülmüştür. Numune ve HA' in farklı ısıl genleşme katsayılarından dolayı yüzeyde filmlerin soyulduğu görülmüştür.

Jalalı [40], metal, ametal, metal-ametal ve kompozit katkılı TiO_2 filmlerini sol jel kaplama yöntemiyle elde etmiştir. Jalalı'ya göre sol jel ile kaplama yönteminde birçok parametre bulunmaktadır. Daldırma ile kaplamada daldırma-çekme esnasında numuneler olabildiğince az hareket etmelidir. Kaplamada çözücünün viskozitesi de önem arz etmektedir. Film kalınlığında çözücü ve numune arasındaki yüzey gerilimleri de belirleyici faktörlerden biridir.

Demirkıran [41], damlatma yöntemiyle biyosensör olarak kullanılacak enzim ve platin elektrotların kaplanmasını araştırmıştır. Bu çalışmada çözelti hazırlamak için GLYMO, MTEOS ve TEOS bileşiklerini değişik varyasyonlarda kullanılmıştır. Hidroliz ve kondenzasyon işlemleri sonrası elde edilen çözelti, numunelerin üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Optimum kuruma süresi, yapılan araştırmalar sonucunda 48 saat olarak belirlenmiştir. Daha kısa sürelerde film tabakasında büzülme olduğu görülmüştür. Ayrıca çözeltinin seyreltik olmasının film tabakasının daha homojen ve yüzeye bağlı olmasında etkin olduğu yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda silan bileşikleriyle kaplanan elektrotların biyosensörler alanında uygulanabilir olduğu ve bundan sonraki çalışmalara ışık tutacağı kanısına varılmıştır.

Yazal [42], çalışmasında sol jel döndürme yöntemiyle borosilikat cam üzerine Al ve Dy katkılı ZnO filmlerinin kaplanmasını incelemiştir. Oluşan filmlerin yapısal, optik ve elektrik özellikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Kristalleşme için optimum döndürme hızının 1000 rpm olduğu sonucuna varılmıştır. Filmlerin elektriksel iletim miktarının gözenek miktarı ile ters orantılı bir ilişki kurduğu gözlemlenmiştir. Poroz yapının azalması için sıvının viskozitesinin kontrol edilmesi gerektiğine değinilmiştir. Optik özellikler incelendiğinde numune yüzeyi temizleme işleminin daha özenli yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. METAL KÖPÜK ÜRETİMİ

Gözenekli malzeme üretiminde kullanılan temel malzemelerden olan paslanmaz çelik tozu 17-4 PH (Precipitation Hardening) olarak adlandırılmıştır (17 Cr yüzdesini, 4 nikel yüzdesini, PH çökelme sertleşmeli olduğunu ifade eder). Kullanılan toz Carpenter, İsveç firması tarafından gaz atomizasyonu ile üretilmiştir. 17-4 PH martensitik paslanmaz çelik tozunun kimyasal bileşimi aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.1: 17-4 PH martensitik paslanmaz çelik tozunun kimyasal bileşimi [43]

Kimyasal Bileşim (ağırlıkça %)								
C	**Cr**	**Ni**	**Cu**	**P**	**Si**	**Mn**	**Nb**	**Fe**
<= 0,07	15 - 17.5	3-5	3-5	<= 0,04	<= 1	<= 1	<= 0,45	73

Yapılan çalışmada bağlayıcı olarak biyouyumlu bir polimer olan polivinilalkol kullanılmıştır. PVA, Merck, Almanya firmasından tedarik edilmiştir. PVA' nın bazı özellikleri aşağıda Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.2: PVA'nın özellikleri [44]

Kimyasal Formül	**Erime Noktası**	**Hidroliz Derecesi**	**Bulk Yoğunluk**	**Dinamik Viskozite**
$(C_2H_4O)n$	160 - 240 °C	≥ 98.0 %	400 - 670 kg/m^3	9.0 - 11.0 mPa·s

Gözenekli paslanmaz çelik üretiminde boşluk yapıcı olarak üre kullanılmıştır. Üre tercih edilmesinin sebebi suda yüksek oranda çözülebilir olmasıdır. Ürenin diğer bir deyişle karbamitin çözünürlüğü sıcaklık artışıyla doğrudan ilişkilidir. Bu çalışmada kullanılan karbamit Balmumcu Kimya firmasından tedarik edilmiştir. Ürenin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.3: Karbamitin özellikleri [45]

Kimyasal Formül	Erime Noktası	Molar Kütle	Yoğunluk
$CO(NH_2)_2$	133 °C	60.06 g/mol	1.34 g/cm^3 (20 °C)

(a)

Bu çalışmada sıvı faz sinterlemesi yapabilmek için bor tozu kullanılmıştır. Bor tozu, Merck, Almanya firması tarafından temin edilmiştir. Kullanılan amorf bor tozunun bazı özellikleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Bor tozunun özellikleri [46]

Tane Boyutu	Kaynama Noktası	Molar Kütle	Yoğunluk
~2 μm	4000 °C	10,81 g/mol	1.73 g/cm^3 (15 °C)

17-4 PH tozu ile bağlayıcı olarak PVA kullanılmıştır. PVA çözeltisi hazırlamak için 70°C saf suya ağırlıkça %2,5 olacak şekilde katı PVA eklenip manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda çözündürülerek hazırlanmıştır. Çözeltiden pipetle 5 ml alınıp 60 gr 17-4 PH tozuna eklenerek karışım hazırlanmıştır. Sıvı faz sinterlenmesi için karışıma ağırlıkça %0,5 bor tozu ilave edilmiştir.

Biyouyumlu malzeme üretiminde gözenekliliği sağlamak için 17-4 PH tozu, bor tozu ve PVA çözeltisinden elde edilen karışıma Balmumcu Kimya firmasından tedarik edilen küresel şekilli, 750-1000 μm partikül boyutlu üre eklenmiştir.

3.1 bağıntısında elde edilmek istenen gözenek miktarına göre ilave edilecek karbamit miktarı hesaplanmıştır.

$$m_k = \frac{m_0 . G . \rho_k}{(100 - G) . \rho_S} \qquad (3.1)$$

m_k: Karbamit miktarı (g)

m_0: Paslanmaz çelik tozu miktarı (g)

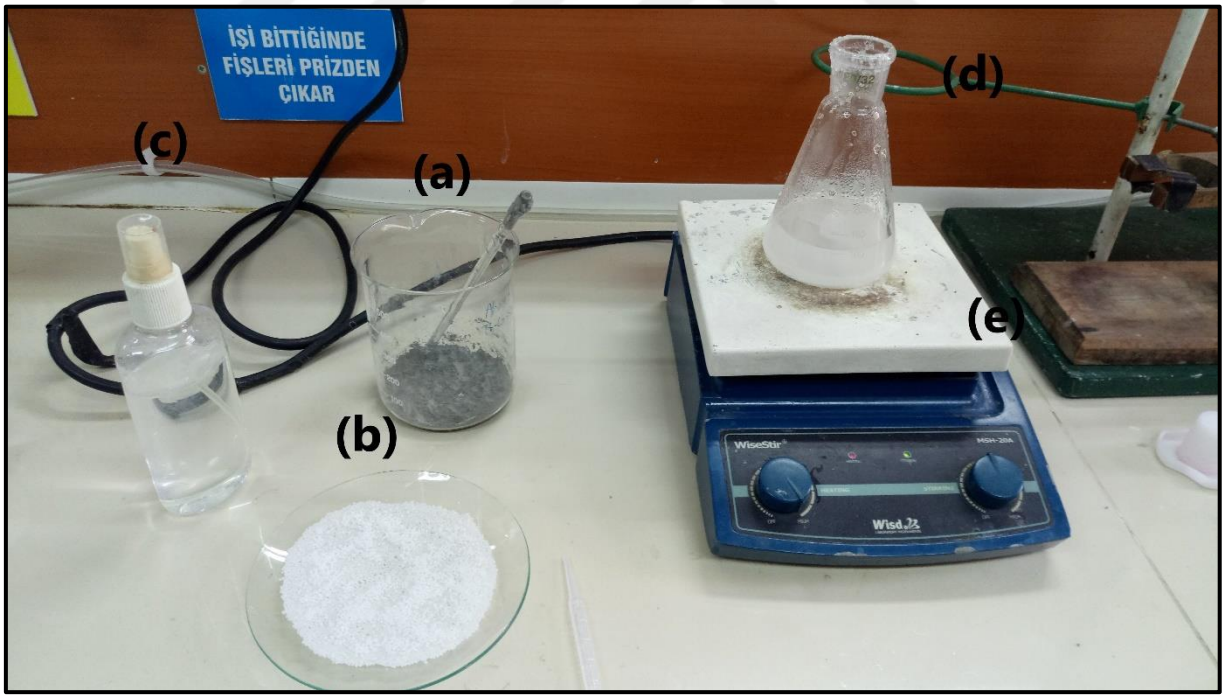
ρ_s: Paslanmaz çelik tozunun yoğunluğu (7.85 g/cm^{-3})

ρ_k: Karbamitin yoğunluğu (1.34 g/cm^{-3})

G: Gözeneklilik oranı

Bu bağıntıya göre yaklaşık %60 gözeneklilik elde etmek için 15 g karbamit ilavesi yapılmıştır.

Üre, toz karışımla daha iyi kaplanabilmesi için saf su ile ıslatılmıştır. Homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırma işine devam edilmiştir. Şekil 3.1' de presleme işlemine kadar olan süreçte kullanılan ekipman ve malzemeler görülmektedir.



Şekil 3.1: a) paslanmaz çelik tozu ve bor tozu karışımı b) üre c) üreyi nemlendirmek için kullanılan saf su d) PVA e)manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Karbamit ilave edilmiş metal tozu-bağlayıcı karışımından uygun miktarlarda alınarak presleme işlemine geçilmiştir.

Presleme işleminde kullanılan cihaz Şekil 3.2' de görülen 10 ton kapasiteli, tek eksenli ve hidroliktir.



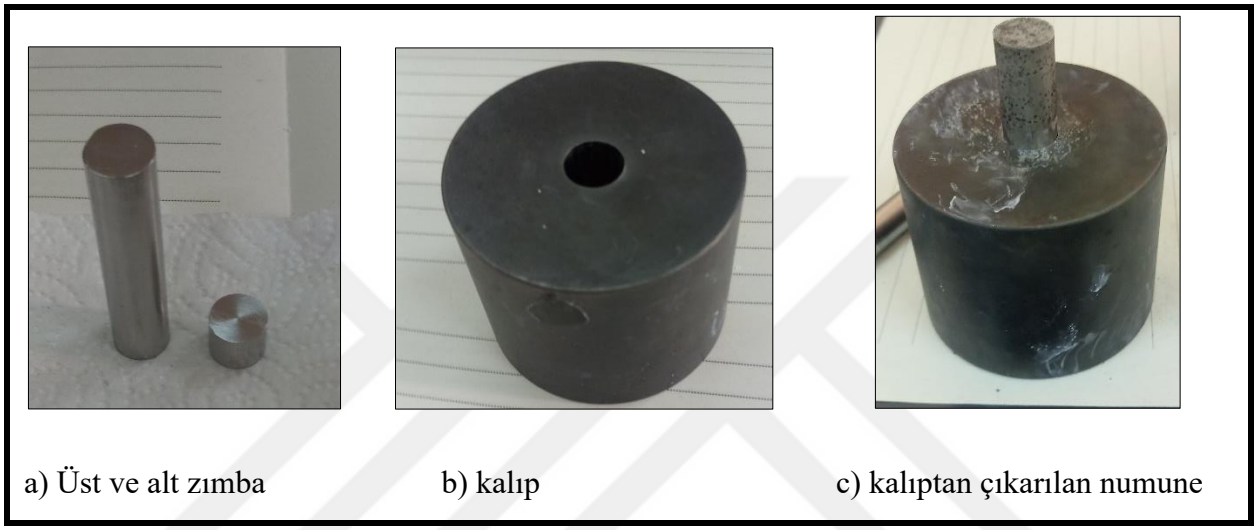
Şekil 3.2: Hidrolik pres

Presleme işlemi yapılırken metal tozu-bor tozu-bağlayıcı-üre karışımı kaşık yardımıyla 12 mm çapında kalıba konulmaktadır. Kullanılan kalıpların iç yüzeyi sürtünmeyi azaltmak ve numunenin kolay çıkarılmasını sağlamak amacıyla Zn-streat / etil alkol çözeltisiyle kaplanmaktadır. Kalıptan numuneyi çıkarabilmek ve karışımın dökülmesini engellemek amacıyla silindirik alt ve üst zımba kullanılmıştır. Kalıp pres makinasına yerleştirilip üst zımba sıkıştırılmak suretiyle numune preslenmiştir. Ardından numuneyi çıkarabilmek için kalıp ters çevrilip tekrar preslenmiştir. Uygulamada optimum pres kuvveti 180 MPa olarak

belirlenmiştir. Bu kuvvetin altında numunelerin karbamit uzaklaştırma işleminden sonra mukavemeti azalmaktadır. 180 MPa kuvvetin üzerinde ise üre, basınçtan dolayı parçalanmakta ve istenen gözenekliliği olumsuz yönde etkilemektedir.

Preslemeden elde edilen ham numunelerin çapı 12 mm, yüksekliği 15-20 mm arasındadır.

Şekil 3.3'te presleme işleminde kullanılan ekipmanlar ve oluşan numune görülmektedir.



a) Üst ve alt zımba b) kalıp c) kalıptan çıkarılan numune

Şekil 3.3: Presleme işleminde kullanılan ekipmanlar ve preslenmiş numune

Presleme işleminden sonra elde edilen numunelerin içerisindeki gözenekliliği sağlayan ürenin uzaklaştırılması için saf suda çözündürme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle ham numuneler 10-12 saat oda sıcaklığındaki saf suda bekletilmiştir. Gözenekli paslanmaz çelik üretiminde boşluk yapıcının uzaklaştırılması aşaması en kritik aşamadır. Bu aşamada bağlayıcı miktarı az gelen numunelerde yığılma olabilmektedir. Ayrıca numuneler sudan çıkarılırken malzeme kaybına uğrayabilmekte veya yüzeyleri bozulabilmektedir. Bunun engellenmesi için numuneler bir tabla üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler tablaya yapışmaması için tabla teflon ile sarılmıştır. Şekil 3.4'te boşluk yapıcı uzaklaştırma işlemi görülmektedir.



a) Boşluk yapıcı uzaklaştırma işlemi öncesi numuneler



b) Boşluk yapıcı uzaklaştırma işlemi sonrası numuneler

Şekil 3.4: Boşluk yapıcı (karbamit) nın uzaklaştırılması

Uzaklaştırma sonrası numuneler 40°C'de etüvde kurutulmuştur.

Kurutulan numunelere içerisindeki bağlayıcıyı gidermek ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için sinterleme işlemi yapılmıştır. Numuneler şekilde görülen alümina kayıkçığa konup sıcaklığın optimum olduğu orta bölgeye kadar itilmiştir. Ardından sızdırmazlık tertibatı kapatılmıştır ve azot gazı ile süpürme işlemine başlanmıştır. Bağlayıcının uzaklaştırılması yaklaşık 390 °C de olmaktadır. Bağlayıcı uzaklaştırıldıktan sonra hidrojen gazı ile 1200-1360 °C' de sinterleme işlemi yapılmıştır. Sisteme verilen gaz miktarı MBLD marka akış ölçerle kontrol edilmiştir. Gaz geçişinin olup olmadığı fırının çıkışındaki yıkama şişeleriyle kontrol edilmiştir. Şekil 3.5'te sinter fırını ve sinterlenmiş numune görülmektedir.



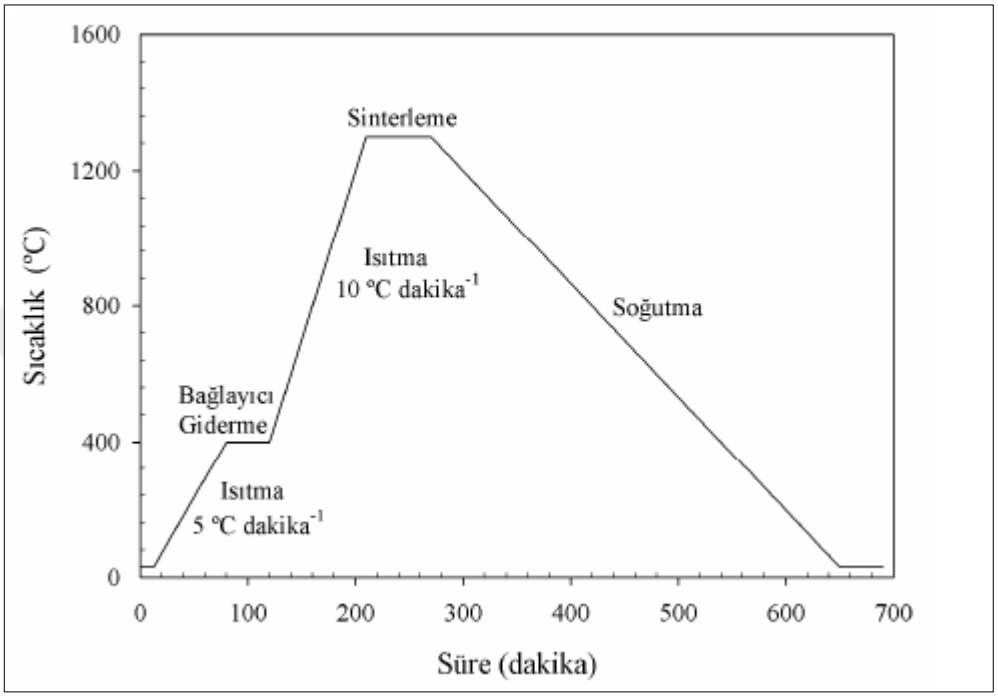
a) Sinterleme işlemi sonrası gözenekli paslanmaz çelik



b) Sinterleme işleminin gerçekleştiği fırın

Şekil 3.5: Sinterlenmiş numune ve sinter fırını

Isıtma hızı, bağlayıcı giderme işlemine kadar sıcaklık dakikada 5 °C artacak şekilde uygulanmıştır. Bağlayıcı giderme sıcaklığında 40 dk bekletilip sonrasında sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde sinterleme yapılmıştır. Sinterleme bittikten sonra numuneler fırın içerisinde soğutulmaya bırakılmıştır. Uygulanan işlemler aşağıdaki grafikte görülmektedir.



Şekil 3.6: Sinterleme işlemindeki sıcaklık çevrimi grafiği [13]

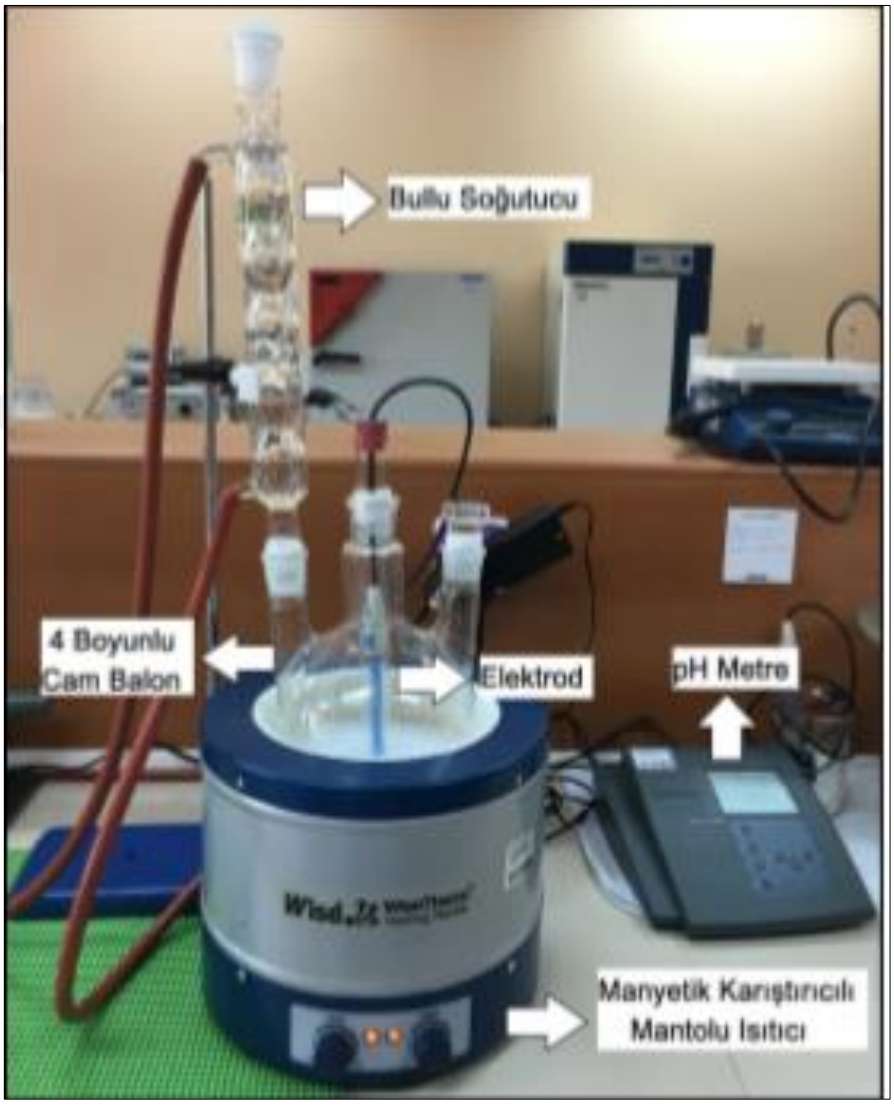
3.2. BÖHMİTİK SOL (ALOOH) ÜRETİMİ

Gözenekli paslanmaz çelik numunelerin derin daldırma yapılacağı ortam olan böhmitik solün hazırlanması için sol-jel yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde saflığı %98 den yüksek olan Aldrich marka alüminyum izopropoksit (AIP, $Al(OC_3H_7)_3$ kullanılmıştır. Yapılan literatür taramalarına göre böhmit solü eldesinde molar oran (saf su/AIP) 100 olarak alınmıştır [47]. Yani 40 mol saf su (720 ml) ve 0,4 mol AIP (81,6 gr) kullanılmıştır.

Böhmit solü elde edilmesinde ilk olarak saf su dört boyunlu cam redüktörde 90°C' ye kadar ısıtılmıştır. Hidroliz işleminin başlaması için saf suya AIP eklenmiştir. Reaksiyonların tamamlanması için 1 saat boyunca karıştırma işlemi yapılmıştır.

Peptizasyonun başlaması için %10'luğa seyreltilmiş HCl (Merck, %37) kullanılmıştır. Yarım saat aralıklarla 30 ml HCl, 10 ml partilerle eklenmiştir. Üçüncü ekleme işlemi bittiğinde 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir.

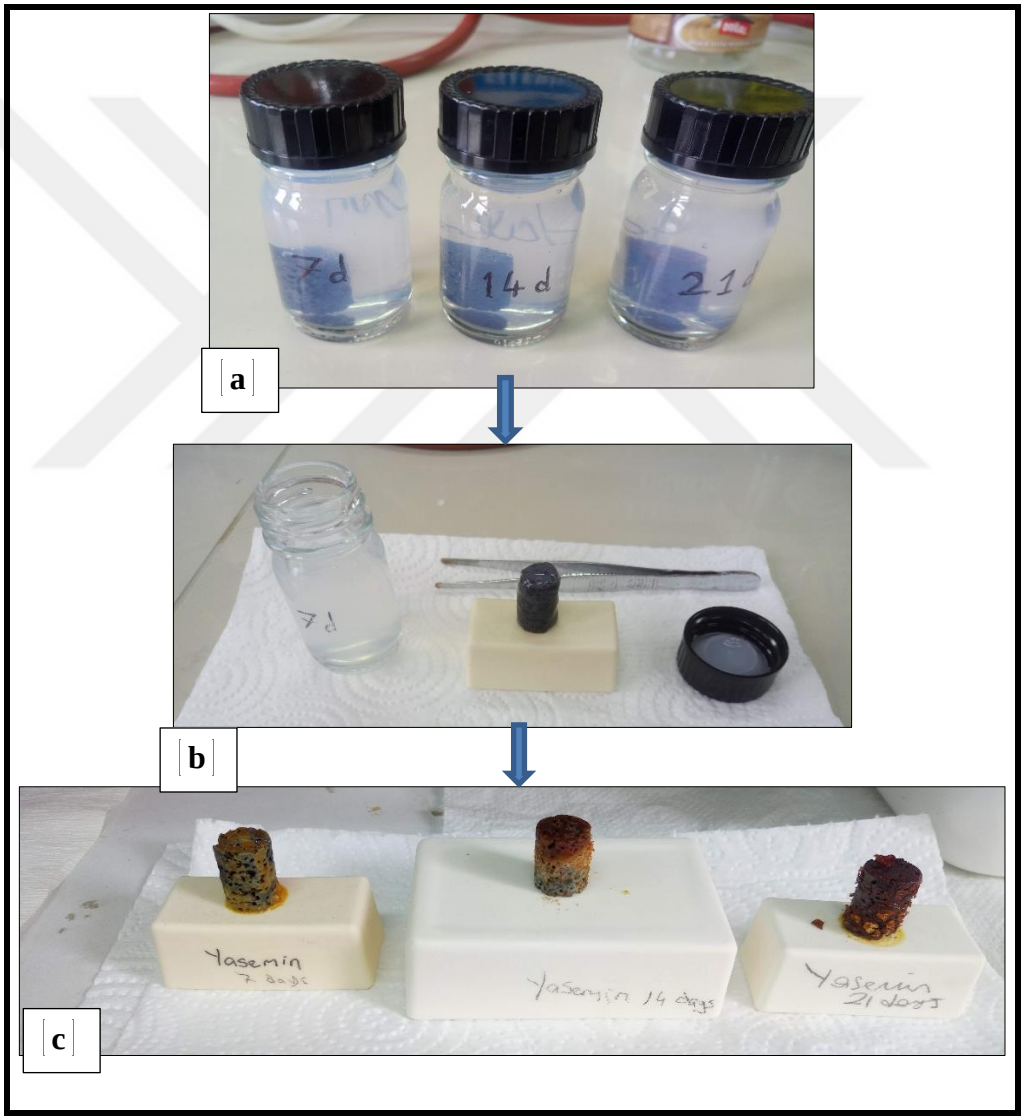
Tepkimelerin sıcaklık ve pH kontrolleri WTW marka cihaz ile izlenmiştir. Bullu soğutucu sayesinde tepkime boyunca kaybedilen su devir daim edilmiştir. Sonuç olarak yarı saydam böhmitik sol elde edilmiştir. Elde edilen sollerin ortalama pH değeri ~2,3 olarak ölçülmüştür. Şekil 3.6' da sol jel prosesinde kullanılan ekipmanlar görülmektedir.



Şekil 3.7: Böhmitik sol eldesinde kurulan deney düzeneği [27]

3.3. DERİN DALDIRMA İŞLEMİ

Gözenekli paslanmaz çelik numuneleri, böhmitik sol doldurulmuş cam kaplara, numunelerin tamamı jelle örtülecek şekilde daldırılmıştır. Daldırma işleminde herhangi bir daldırma cihazı kullanılmamış, elle daldırma işlemi yapılmıştır. Kapların kapağı hava ile temas etmeyecek şekilde sıkıca kapatılmıştır. Numuneler böhmitik jel içerisinde 7,14 ve 21 gün olmak üzere beklemeye bırakılmıştır. Burada bekleme süresine bağlı olarak numunelerin üzerindeki film kaplama kalınlığının artışı hedeflenmiştir.



Şekil 3.8: a) Böhmitik sol içerisinde beklemeye bırakılan gözenekli paslanmaz çelik numuneleri b) Bekleme süresi sonunda solden çıkarılan gözenekli paslanmaz çelik numuneleri c) 7,14 ve 21 gün bekleme süresi sonunda gözenekli paslanmaz çelik numuneleri

Bekleme süresi tamamlanan numunelere, böhmit solün (ALOOH) kararlı alümina fazına dönüşümünü gerçekleştirmek amacıyla yaklaşık 1260°C' de sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme prosesi ham numunelere yapılan prosesle benzer yapılmıştır. 1260 °C'nin üzerinde bor tozu numunelerde şişme yapacağından daha yüksek sıcaklığa çıkılamamıştır.

4. BULGULAR

4.1. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON TESTİ

4.1.1. Elektrokimyasal Korozyon Testi İçin Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması

Yapay (SBF) çözeltisi, literatürde açıklanan prosedüre göre hesaplanan miktardaki kimyasallardan (Merck, Almanya) hazırlanmıştır. 1 L simüle edilmiş vücut sıvısı çözeltisinin hazırlanması için kimyasal reaktiflerin miktarı;

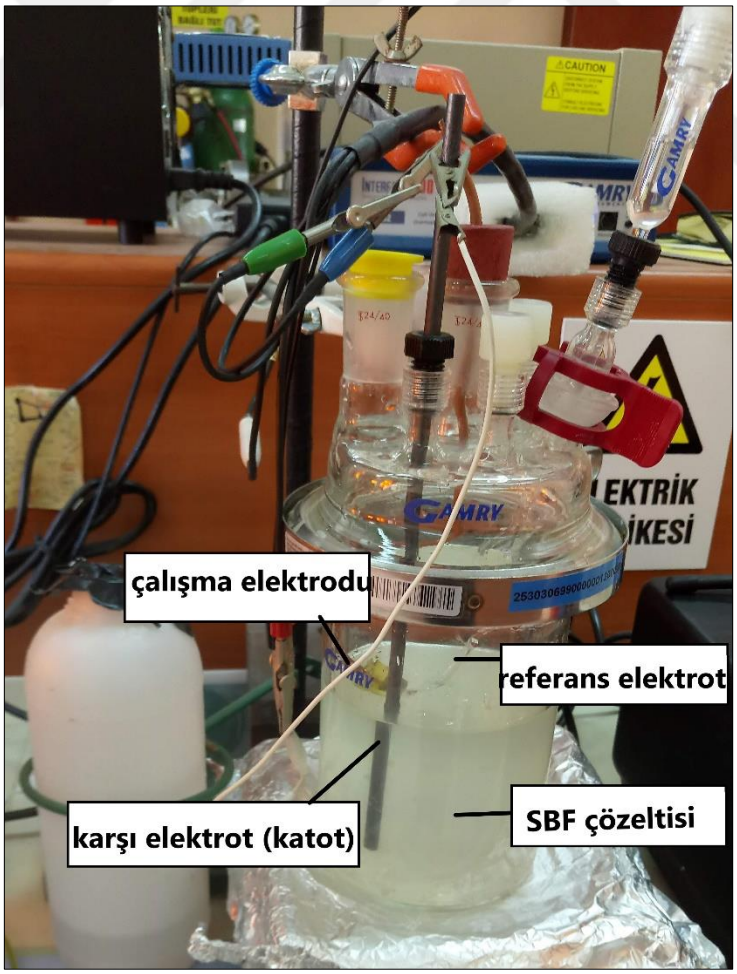
- 8.00 g / L NaCl,
- 0.15 g / L $CaCl_2$,
- 0.40 g / L KCl,
- 0,1 g / L $MgCl_2$,
- 0.06 g / L Na_2HP0_4,
- 0.35 g / L $NaHC0_3$,
- 1.0 g / L glikoz.

İlk önce 600 ml damıtılmış su, 1000 ml'lik bir beher içine konmuştur.. Sıcaklık yaklaşık 40 ° C' de tutulmuştur. Suya kimyasal reaktifler eklenmesinin ardından, çözelti beherden daha hacimsel bir şişeye aktarılmıştır. Toplam hacmi 1000 ml'ye ayarlamak için çözeltiye damıtılmış su eklenmiştir. Son olarak, simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) çözeltisinin pH seviyesi laktik asit ilavesi kullanılarak ayarlanmıştır.

4.1.2. Korozyon Testinin Yapılması

Elektrokimyasal korozyon çalışmaları, yapay vücut sıvısı (SBF) çözeltisinde, bir potansiyostat (Interface 1000, Gamry) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot (katot) olarak yüksek yoğunluklu grafit, referans elektrotu olarak doymuş kalomel elektrotu (SCE) ve 7, 14 ve 21 gün böhmitik solde bekletilip sinterlenmiş ve böhmitik solde bekletilmeyen gözenekli paslanmaz

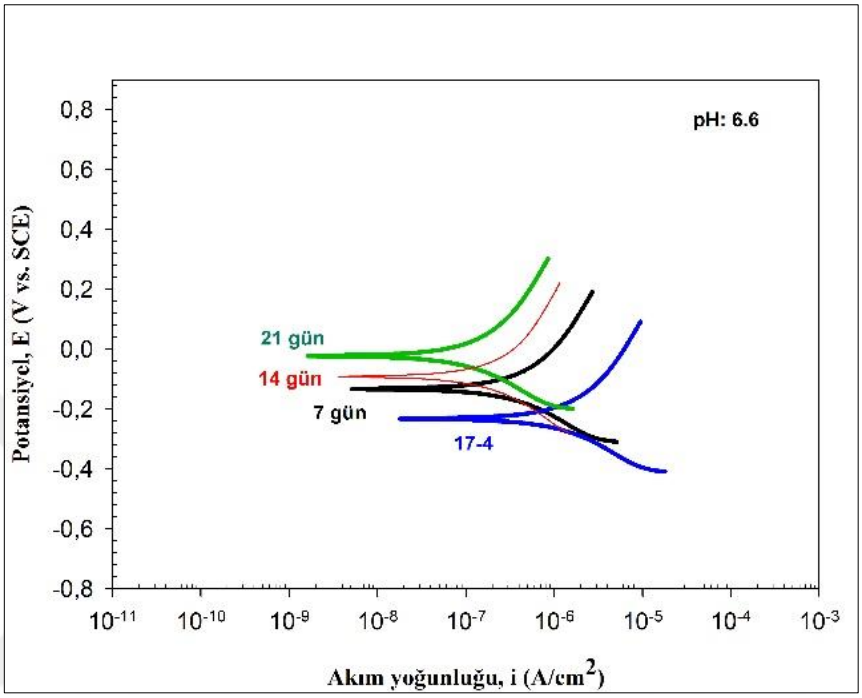
çelik numuneleri çalışma elektrotu (anot) olarak kullanılmıştır. Cam korozyon test hücresinin hacmi 1000 mL dir. Numunelerin bir yüzü çözeltiye maruz kalacak şekilde diğer alanları epoksi reçinesine yerleştirilmiştir. Ardından örnekler bakır bir kabloyla bağlanmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektrokimyasal korozyon test sonuçlarının değerlendirilmesi, yazılım (Framework ve Echem Analyst, Gamry) kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmadan önce numunelerin açık devre potansiyeli (OCP) ölçülmüştür. OCP seviyesi, OCP stabilize olana kadar 2 ila 3 saat süre ile ölçülmüştür. Tafel eğrileri, OCP'ye göre, 1.0 mV / s tarama hızında, −250'den 250 mV'ye (SCE'ye karşı) polarize edilerek elde edilmiştir. Tafel ekstrapolasyon analizlerinden akım yoğunluğu, Tafel eğimleri, korozyon hızı ve korozyon potansiyelleri elde edilmiştir. Doğrusal polarizasyon direnci (LPR) testinde, numunelerin polarizasyon direncini ve korozyon oranını ölçmek için, numuneler 2520 ile 20 mV arasında (SCE) 0.125 mV / s tarama hızında polarize edilmiştir. Şekil 4.1’ de korozyon testinin düzeneği görülmektedir.



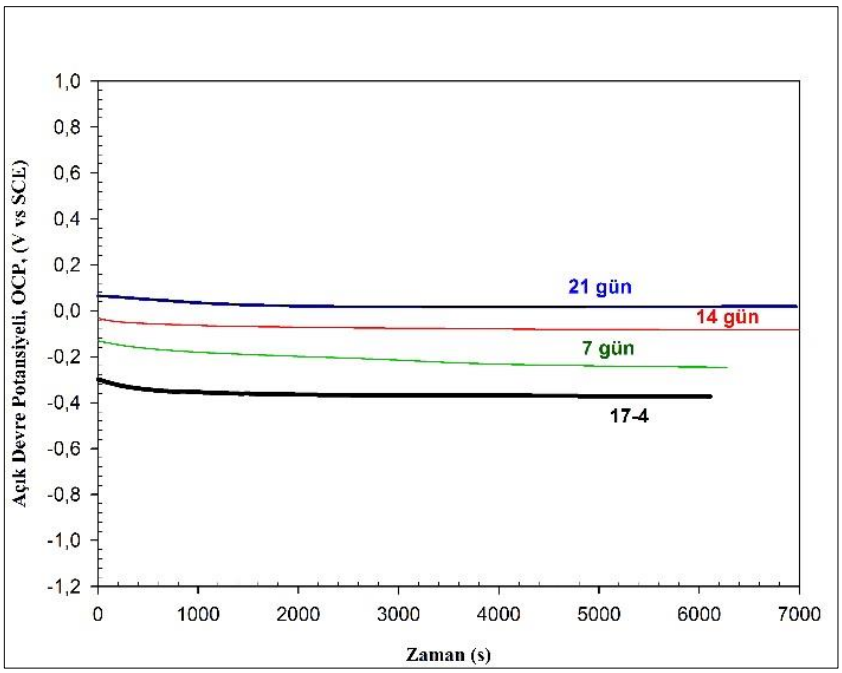
Şekil 4.1: Elektrokimyasal korozyon testi deney düzeneği

4.1.3. Korozyon Testi Sonuçları

7,14 ve 21 gün solde bekletilen ve bekletilmeyen gözenekli paslanmaz çelik numunelerinin korozyon performansları Tafel eğrileri ve OCP eğrileri ile test edilmiştir.



Şekil 4.2: Numune çeşitlerinin Tafel eğrilerine etkisi

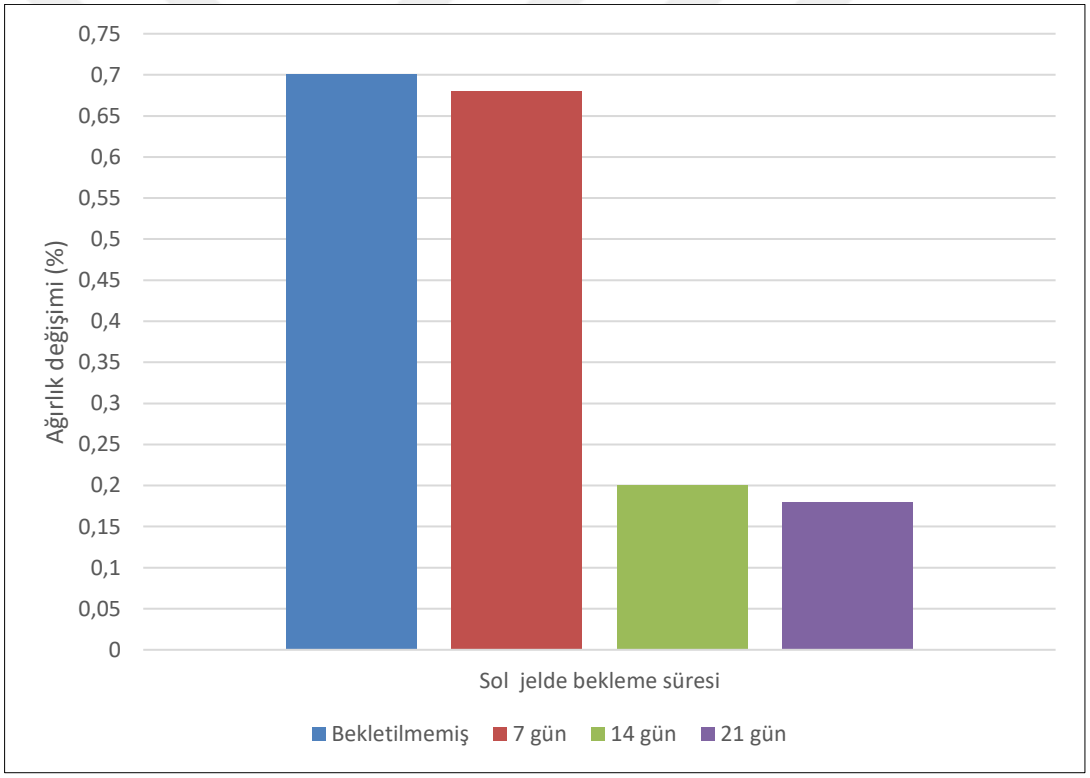


Şekil 4.3: Numune çeşitlerinin OCP eğrilerine etkisi

Grafiklerden de anlaşılacağı gibi numunelerin böhmitik solde bekletilme süresi arttıkça numuneler daha yoğun kaplanacağından korozyon direnci artmıştır.

4.2. STATİK DALDIRMA TESTİ

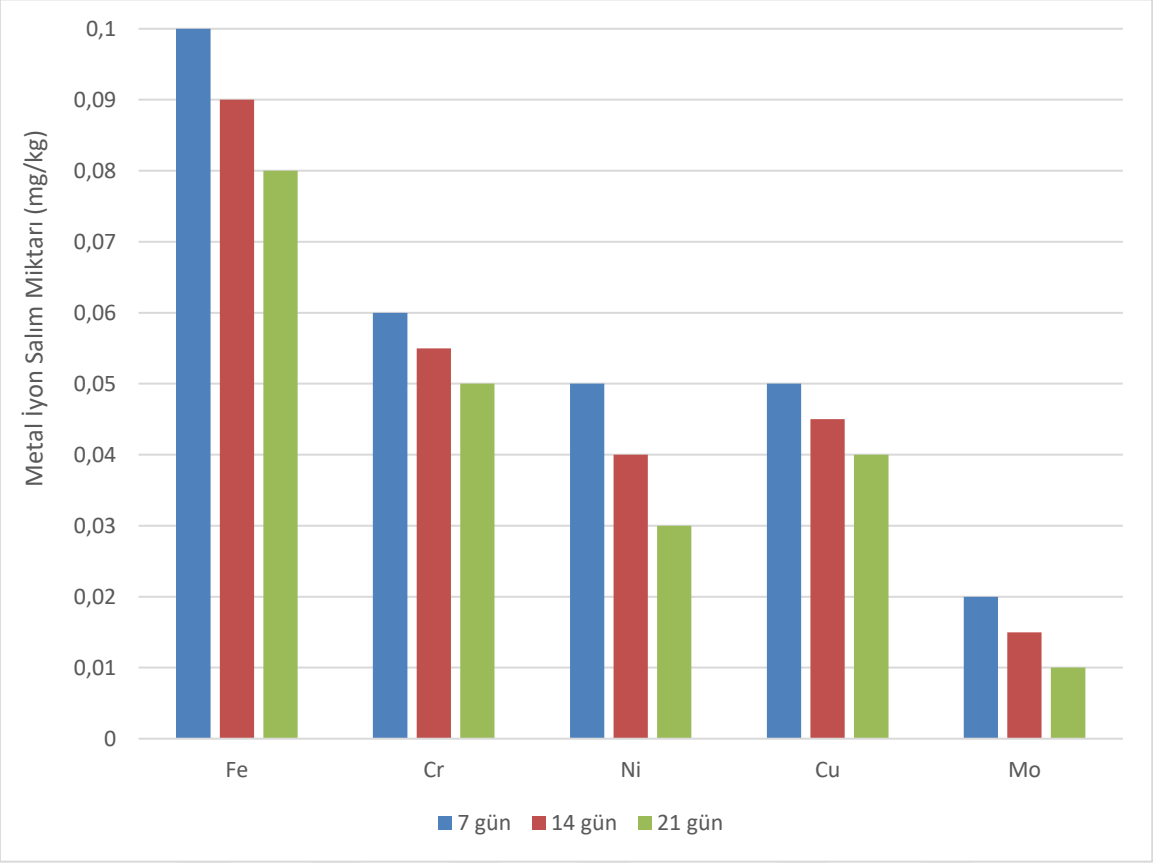
Sol jel daldırma yöntemiyle 7 gün, 14 gün ve 21 gün boyunca bekletilmiş ve kaplama yapılmamış gözenekli paslanmaz çelik numuneleri, 14 gün boyunca yapay vücut sıvısında bırakılmıştır. Endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi, ICP-MS (Thermo Scientific), metal iyonlarının salımını ölçmek için kullanılmıştır. Tüm testlerde çözelti hacmi - numune yüzey alanı oranı sabittir. Kilo kaybı değerleri gravimetrik (kuru ağırlık ölçümleri) yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 4.4: Numunelerin statik daldırma testinde ağırlık değişimleri

Şekil 4.5: Numunelerin statik daldırma testinde iyon salım miktarları

Şekil 4.4 incelendiğinde numunelerin sol jelde bekleme süresi arttıkça statik daldırma testinde ağırlık kaybının azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.5' e göre numunelerin bekletilme süreleri arttıkça iyon salım miktarları azalmaktadır.

Tablo 4.1: Metal iyon salım değerleri miktarı ile insan vücudundaki sınır değerlerin karşılaştırılması [13]

	7 gün AlOOH' da bekletilen numunenin salım miktarı (mg/kg)	**14 gün AlOOH' da bekletilen numunenin salım miktarı (mg/kg)**	**21 gün AlOOH' da bekletilen numunenin salım miktarı (mg/kg)**	**İnsan vücudundaki sınır değer (mg/kg)**
Fe	0,1	0,09	0,08	20-34
Cr	0,06	0,055	0,05	10-100
Ni	0,05	0,04	0,03	2,5
Cu	0,05	0,045	0,04	1,3

Görüldüğü üzere salınan iyon miktarları insan vücudundaki sınır değerlerden düşüktür.

4.3. ARŞİMED METODU İLE BULK YOĞUNLUK, % GÖRÜNÜR POROZİTE VE %SU EMME TESTLERİNİN YAPILMASI

ASTM C373, diğer adıyla Arşimet Metodu seramik malzemelerin bulk yoğunluk, porozite oranı ve su emme oranını hesaplamada kullanılan bir yöntemdir. Temel olarak bir malzemenin por hacminin, o hacmi dolduran suyun kütlesi ile hesaplama esasına dayanmaktadır [45].

Sinterlenmiş, farklı kaplama bekleme sürelerindeki numuneler hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları (M_K) kaydedilmiştir. Daha sonra numuneler içi su dolu kapta birbiriyle temas etmeyecek şekilde tül ve ip yardımıyla yerleştirilerek ısıtılmaya başlanmıştır. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi numuneler özelliklerine göre kodlanmak suretiyle etiketlenmiştir.



Şekil 4.6: Arşimet prensibi gereği suda kaynamaya bırakılmış numuneler

Su kaynadıktan sonra numuneler 2 saat kaynayan suda bekletilmiştir. Ardından sudan çıkarılan numuneler, üzerindeki ince su film tabakasının alınması için nemli bir bez üstüne konulmuştur. Su film tabakası alınmış numunelerin yoğunluk ölçüm kitinin hassas terazisinde doymuş ağırlıkları (M_D) ölçülmüştür. Kitin tabanında bulunan sepete konulan numunelerin, su dolu bir beher içerisine daldırılarak sudaki ağırlıkları tartılmıştır. Bu şekilde numunelerin askı ağırlığı (M_A) elde edilmiştir. Numunelerin % görünür porozite, su emme ve bulk yoğunluk değerlerini hesaplamak için aşağıdaki 4.1, 4.2 ve 4.3 bağıntıları kullanılmıştır.

% Görünür (Açık) Porozite = [(MD – MK) / (MD – MA)] x 100 (4.1)

% Su Emme = [(MD – MK) / MK] x 100 (4.2)

Bulk Yoğunluk (ρb) = [MK / (MD – MA)] x ρsu (4.3)

MD : Doymuş ağırlık (g) MK : Kuru ağırlık (g) MA : Askı ağırlığı (g)

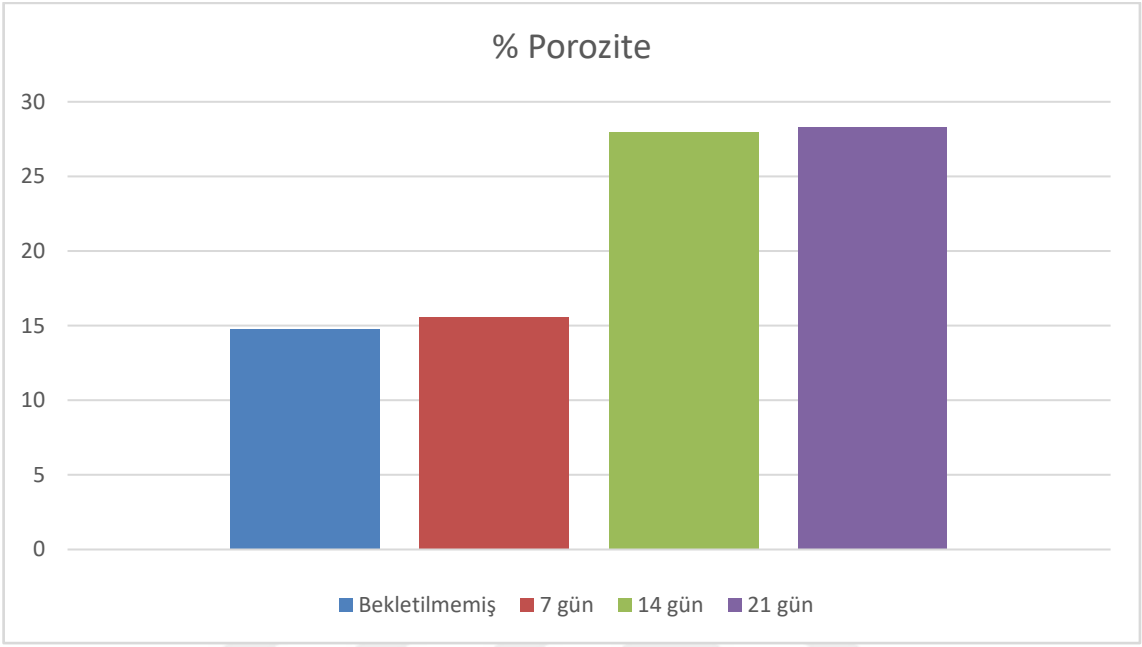
ρb : Bulk yoğunluk (g/cm3) ρsu : Suyun yoğunluğu (1 g/cm3)

Deney sonuçlarının verileri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Açık gözeneklilik, su emme ve bulk yoğunluk testlerinin verileri

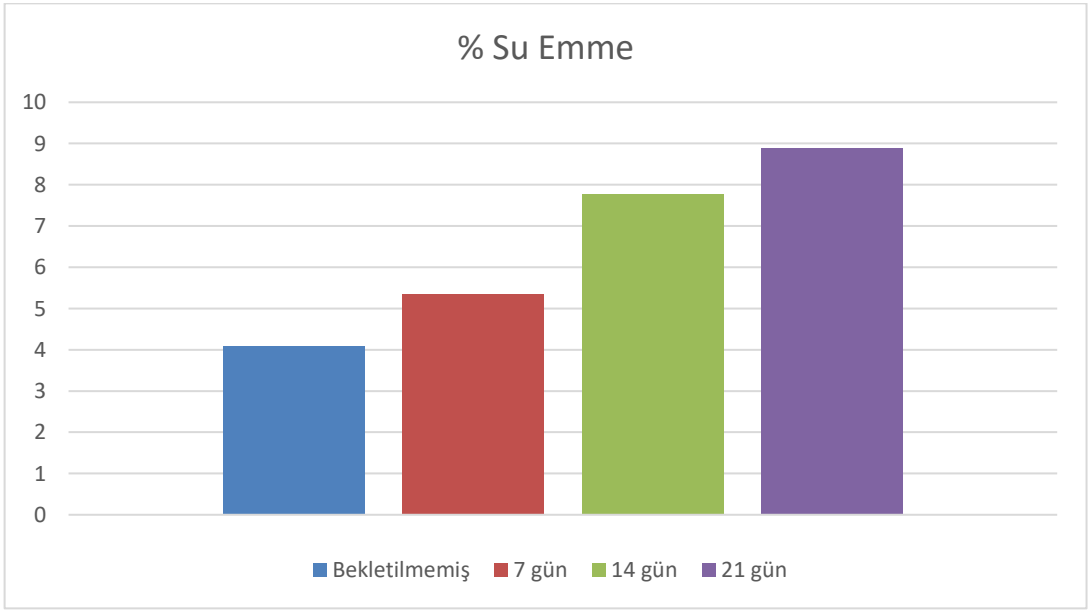
No	**Numune özelliği**	**Kuru Ağırlık (g)**	**Doymuş Ağırlık (g)**	**Askı Ağırlığı (g)**	**%Görünür (Açık) Porozite**	**%Su Emme**	**Bulk Yoğunluk (g/cm^3)**	**Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm^3)**
1	21 gün AlOOH' da bekletilmiş	8,02	8,81	6,31	31,78	9,91	3,21	3,19
2	21 gün AlOOH' da bekletilmiş	7,00	7,58	5,35	26,00	8,29	3,14	
3	21 gün AlOOH' da bekletilmiş	7,26	7,87	5,62	26,82	8,31	3,23	
4	14 gün AlOOH' da bekletilmiş	7,06	7,60	5,51	26,23	7,77	3,37	3,24
5	14 gün AlOOH' da bekletilmiş	7,38	7,97	5,60	24,92	7,99	3,12	
6	7 gün AlOOH' da bekletilmiş	6,03	6,25	4,57	13,20	3,68	3,59	3,39
7	7 gün AlOOH' da bekletilmiş	5,96	6,24	4,37	15,08	4,72	3,19	
8	AlOOH' da bekletilmemiş	6,76	7,05	5,06	14,52	4,29	3,39	3,46
9	AlOOH' da bekletilmemiş	4,10	4,27	3,12	14,96	4,20	3,57	

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, numunelerin böhmit jelde bekletme sürelerine göre %görünür porozite değişimleri aşağıdadır.



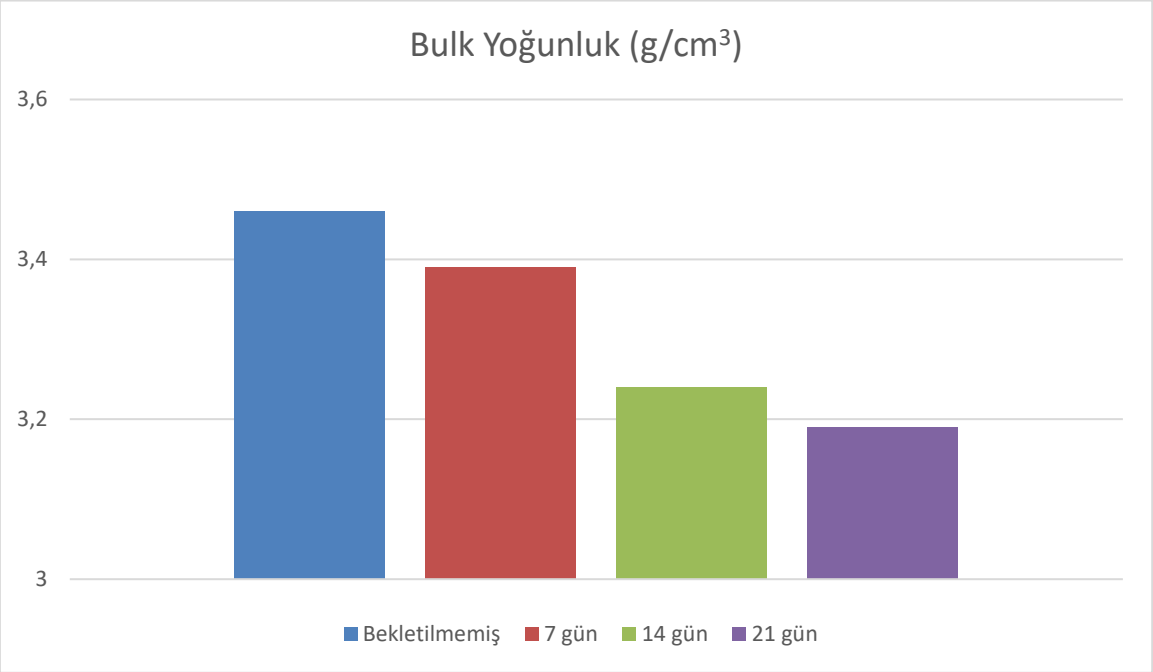
Şekil 4.7: Numunelerin böhmit solde bekleme süresine bağlı %porozite değişim grafiği

Numunelerin böhmit solde bekletme süresine bağlı %su emme değişimleri aşağıdadır.



Şekil 4.8: Numunelerin böhmit solde bekletilme süresine bağlı olarak %su emme değişimleri grafiği

Numunelerin böhmit solde bekletilme sürelerine göre değişen bulk yoğunlukları aşağıdaki gibidir.



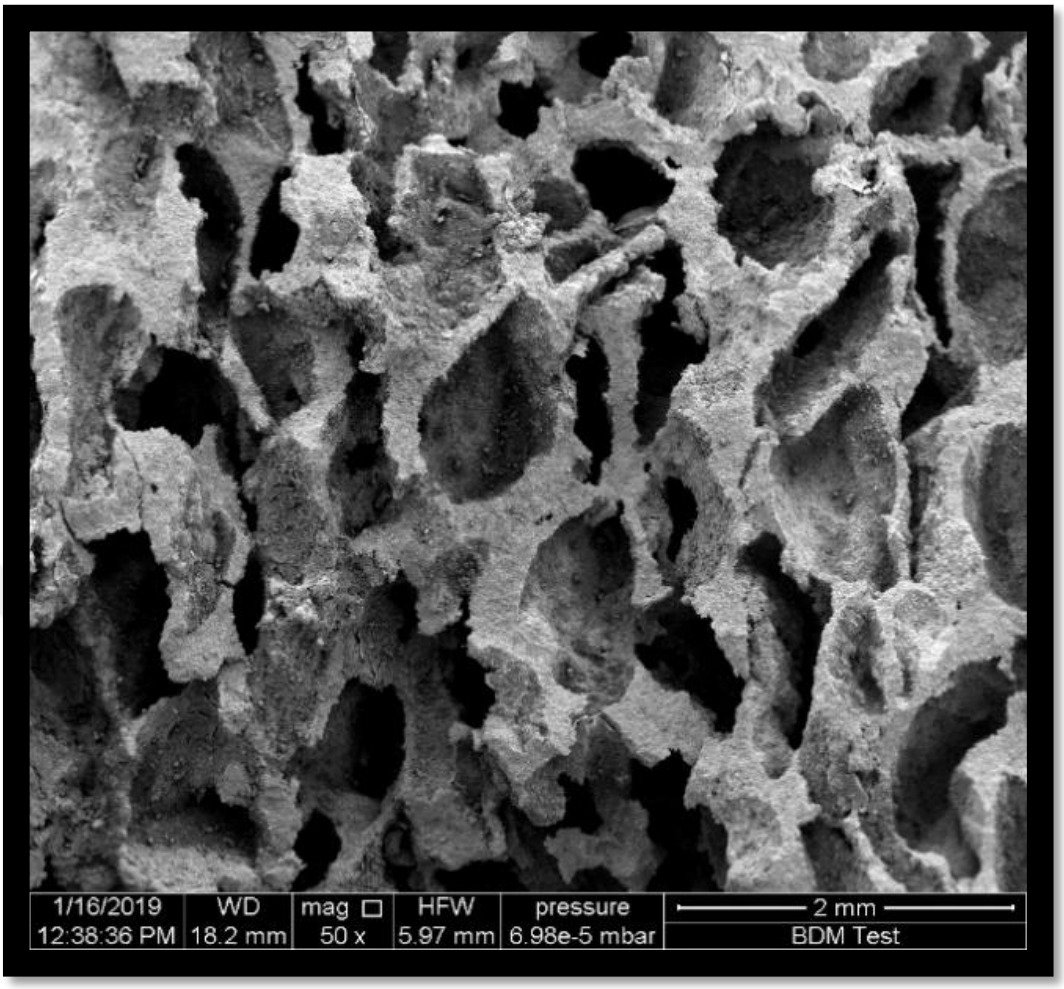
Şekil 4.9: Numunelerin böhmit solde bekleme sürelerine göre bulk yoğunluk değişimi (g/cm^3)

4.4 MİKROYAPI İNCELEMESİ

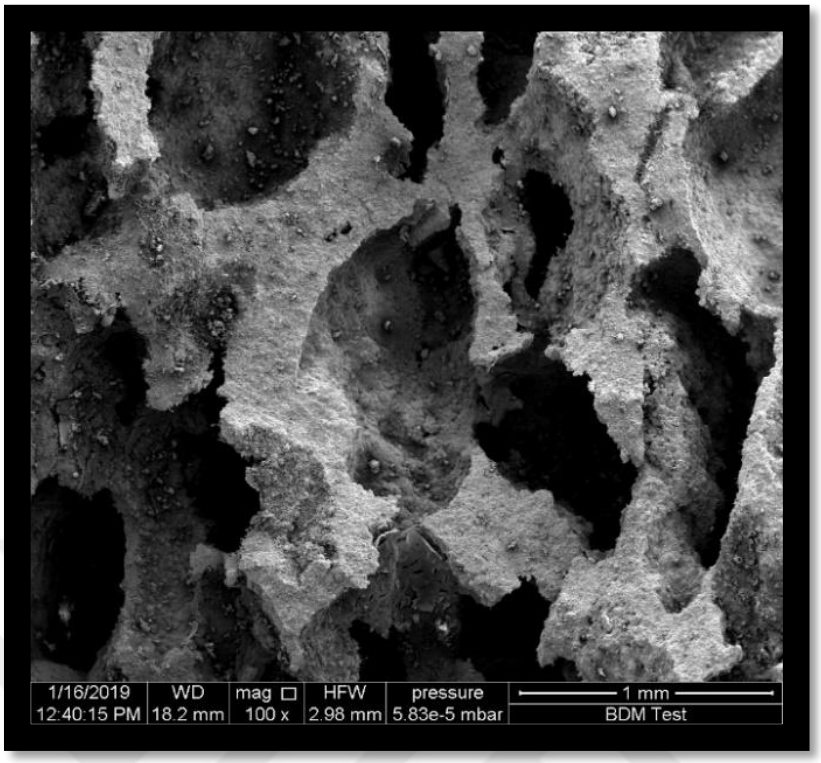
Tüm numunelerin incelenmesi FEI Quanta 450 FEG-EDS marka SEM cihazında yapılmıştır.

4.4.1. Derin Daldırma ile Alümina Kaplanmış Numunelerin Mikroyapıları

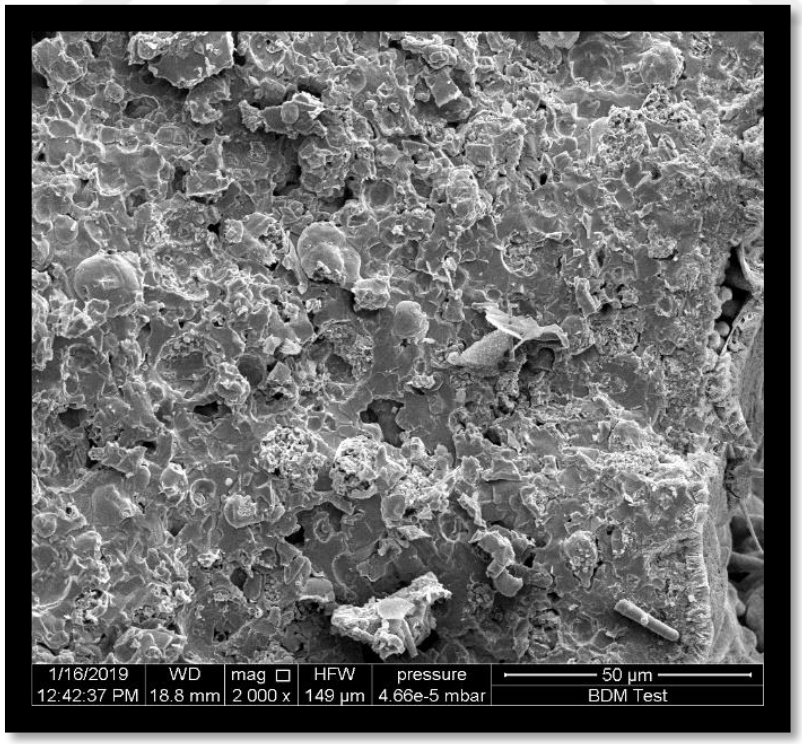
Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te numunelerin manuel olarak kırılmış yüzeylerinden bakılarak gözeneklerin dağılımı, formu ve büyüklükleri incelenmiştir.



Şekil 4.10: Numunenin kırık yüzeyinin enine kesit SEM görüntüsü (x50).



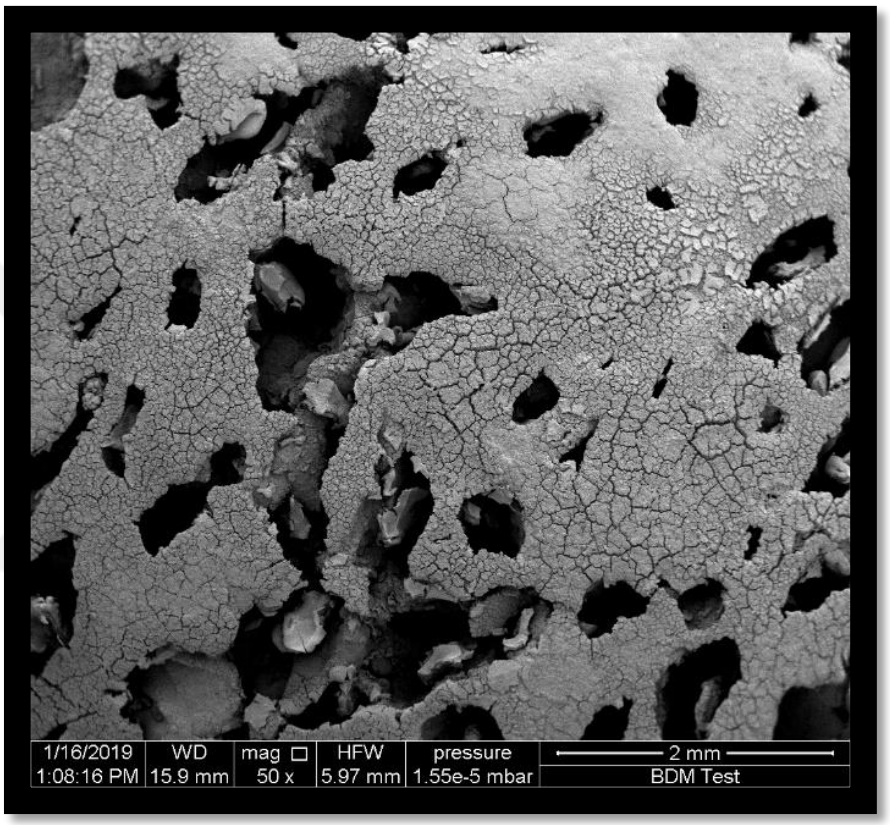
Şekil 4.11: Numunenin kırık yüzeyinin enine kesit SEM görüntüsü (x100).



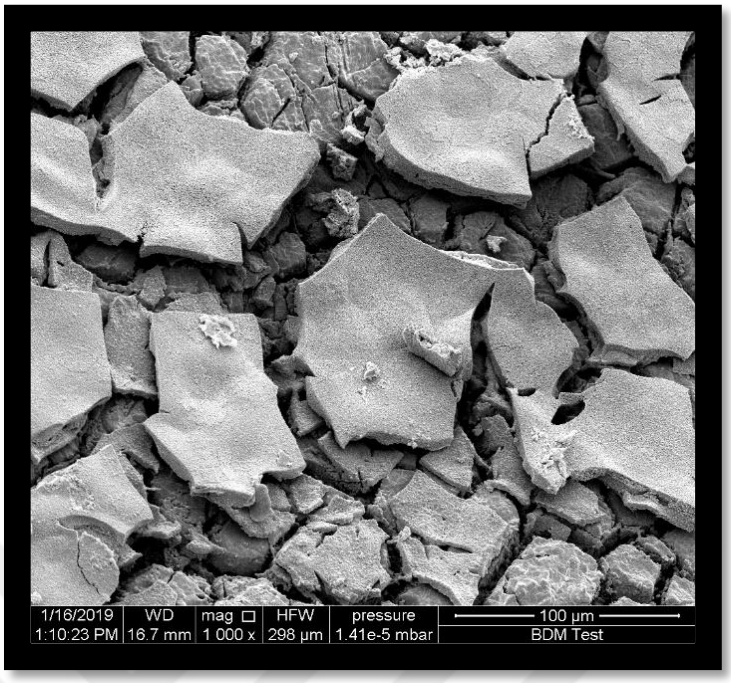
Şekil 4.12: Numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü (x2000).

Küçük büyütmelerde net olarak tespit edilebildiği gibi numuneler, iri (yaklaşık 600µm) ve homojen dağılıma sahip gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. 2000x büyütmede ise paslanmaz çelik yüzeyinde kaplanmış alümina tabakası (beyaz renkli faz) görülmektedir.

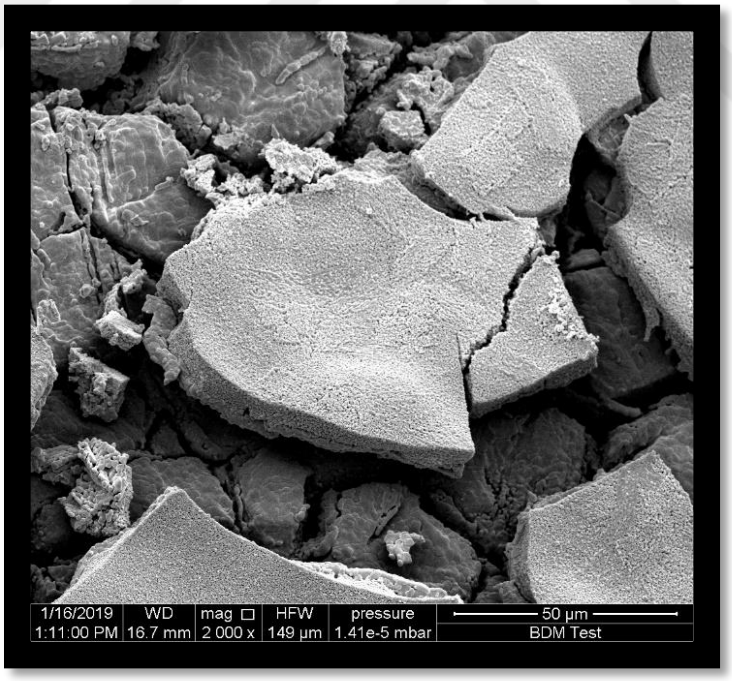
Şekil 4.13-22'de sol jel daldırma yöntemiyle 7 gün boyunca kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır.



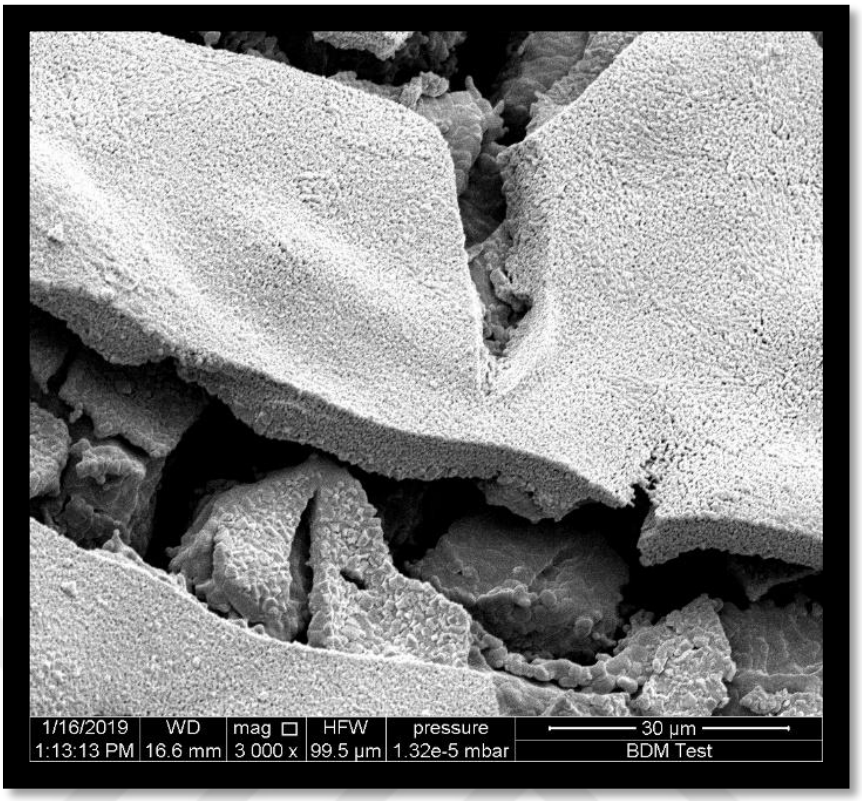
Şekil 4.13: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50).



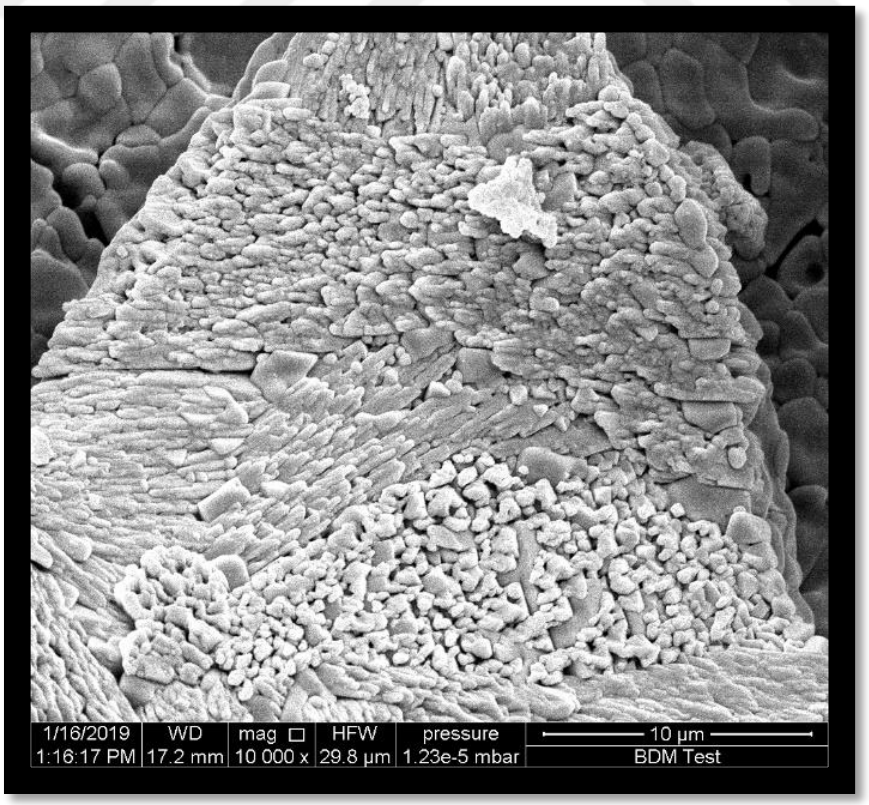
Şekil 4.14: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x100).



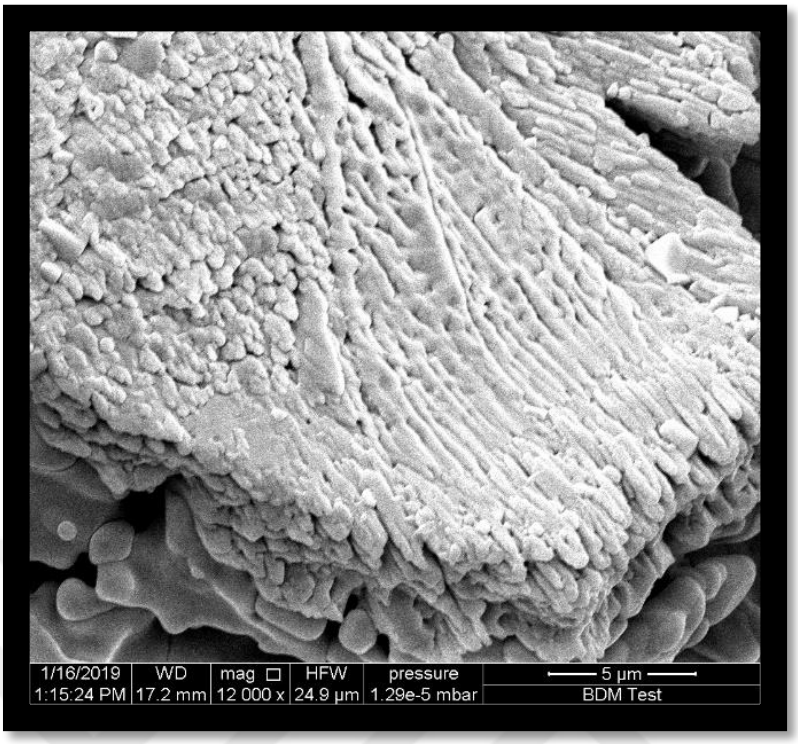
Şekil 4.15: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x2000).



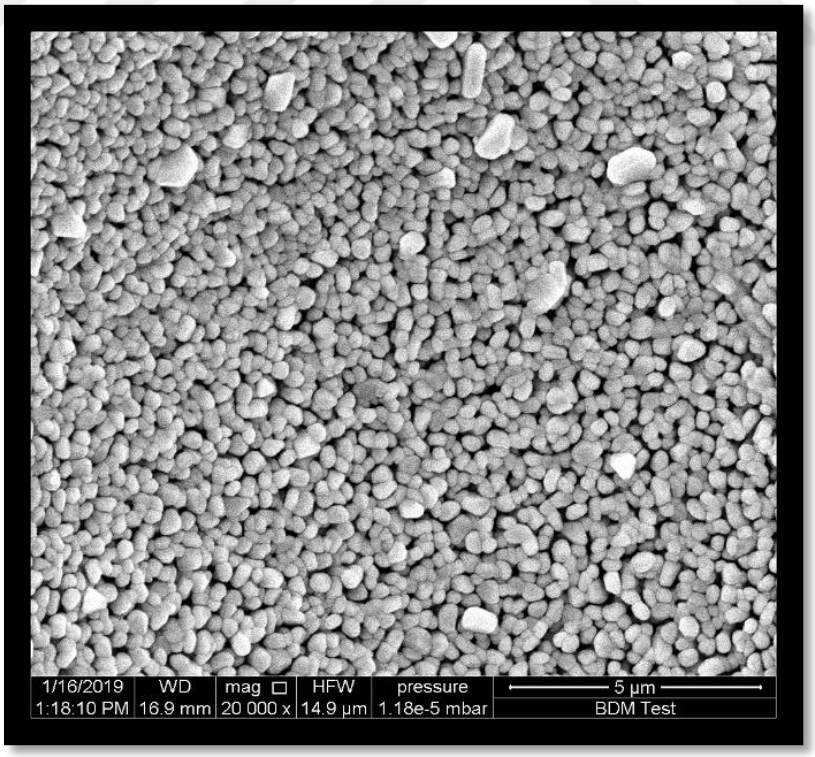
Şekil 4.16: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x3000).



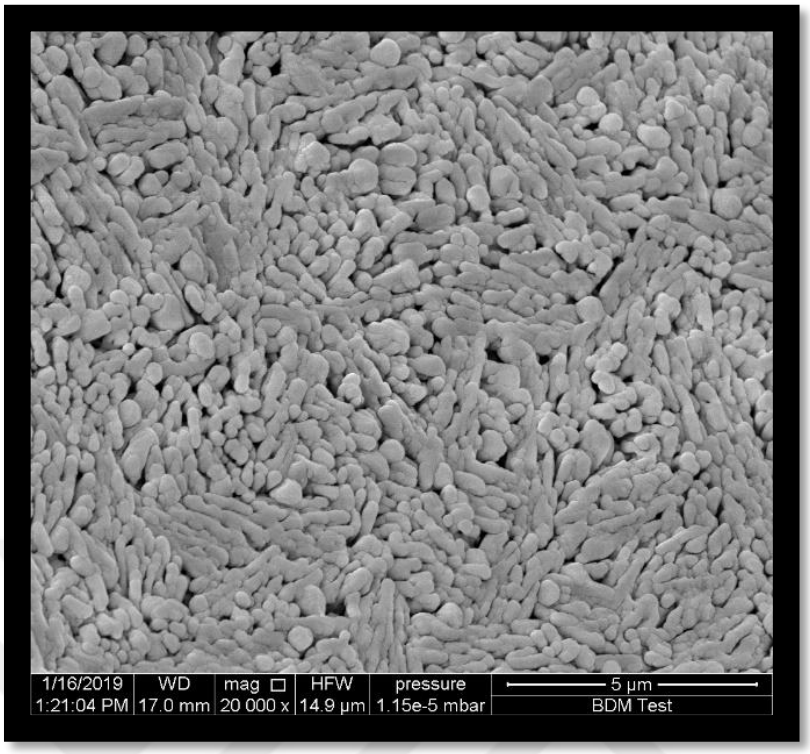
Şekil 4.17: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x10000).



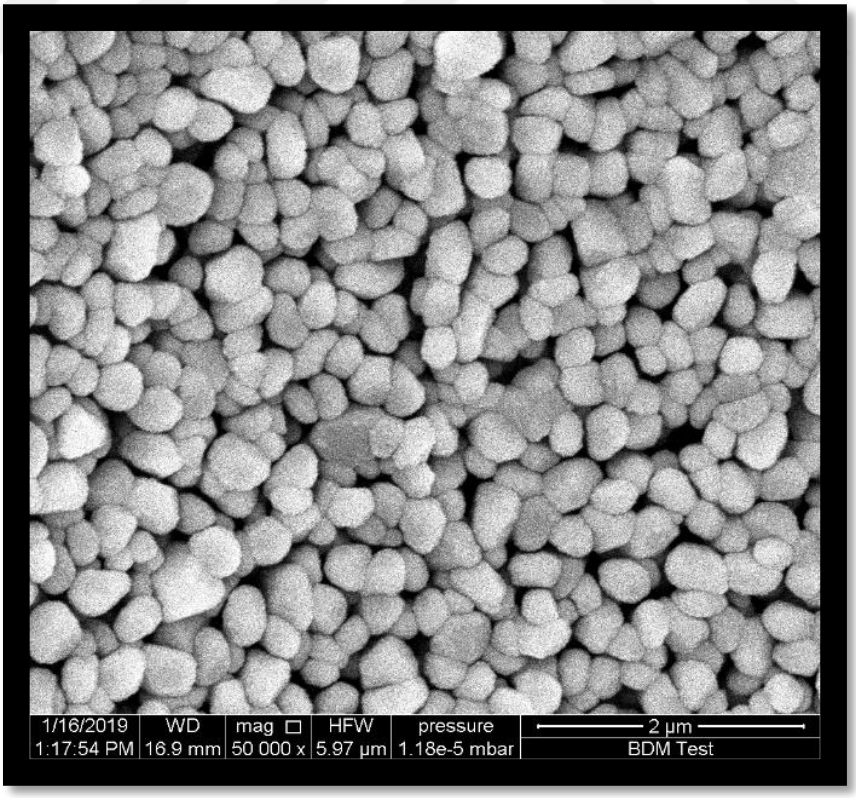
Şekil 4.18: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x12000).



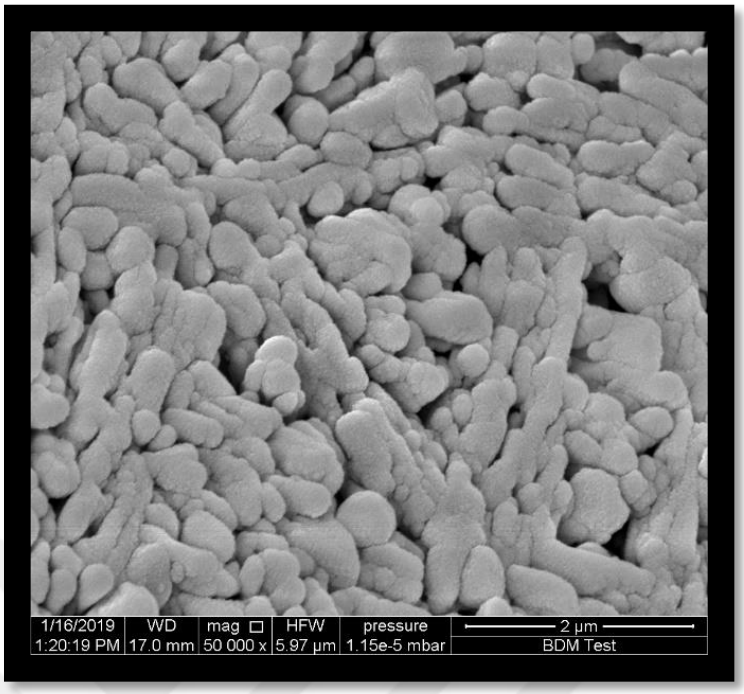
Şekil 4.19: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000).



Şekil 4.20: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000).

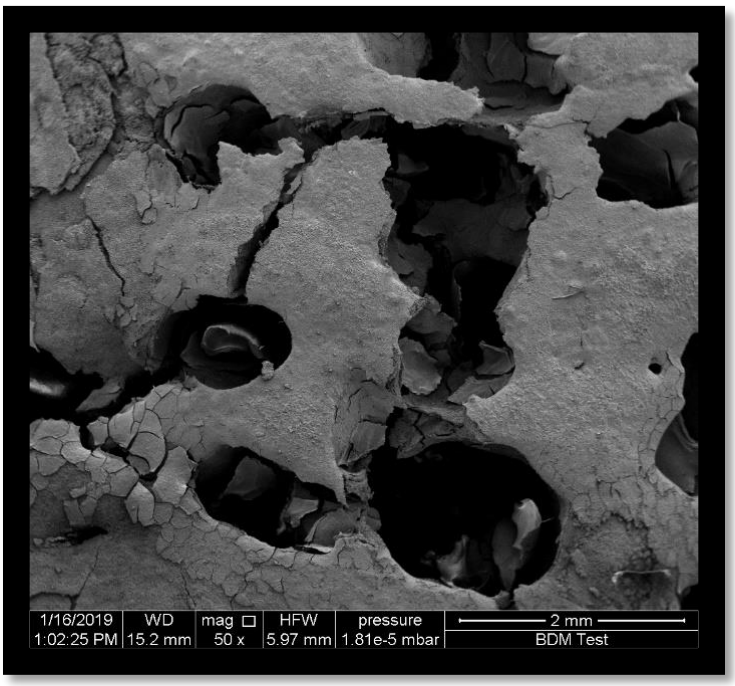


Şekil 4.21: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000).

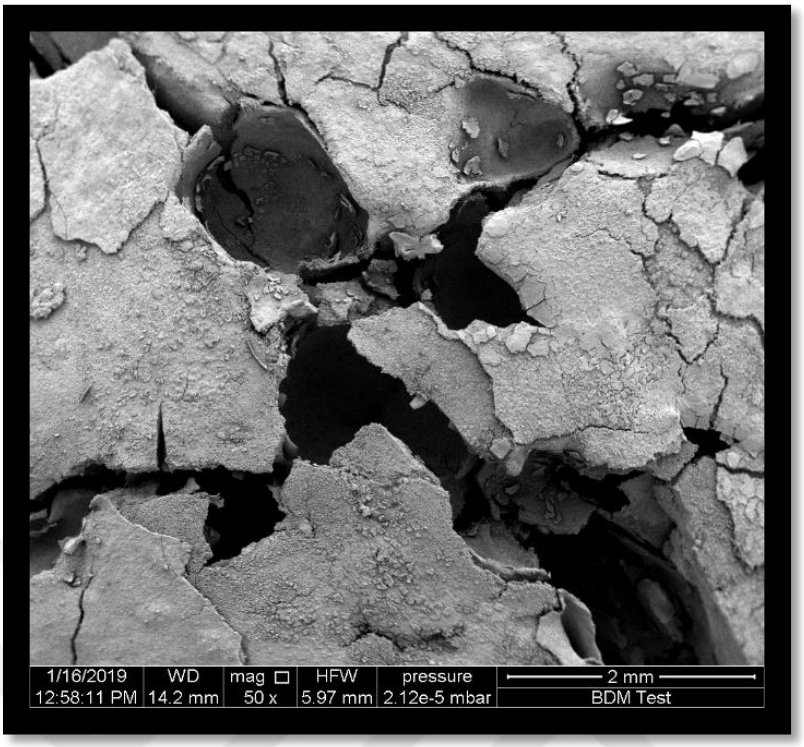


Şekil 4.22: 7 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50000).

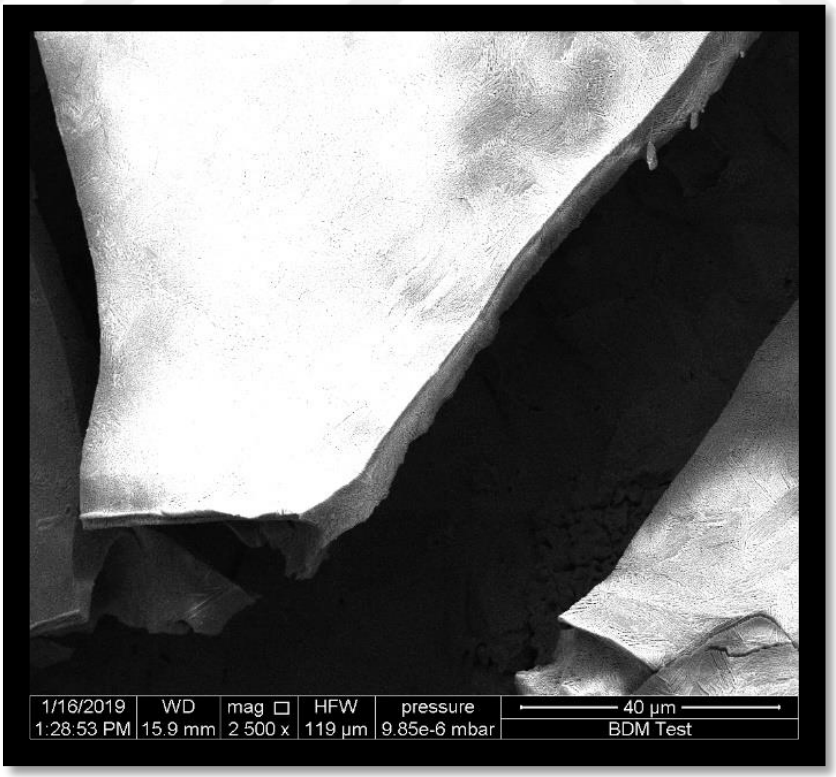
Şekil 4.23-29' da sol jel daldırma yöntemiyle 14 gün boyunca kaplanmış numunelere ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.



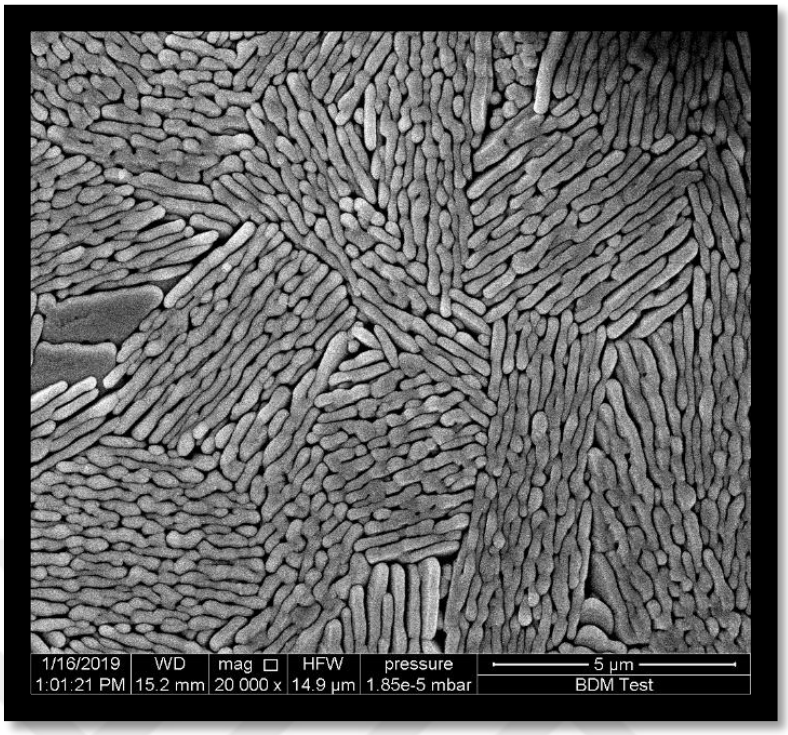
Şekil 4.23: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50).



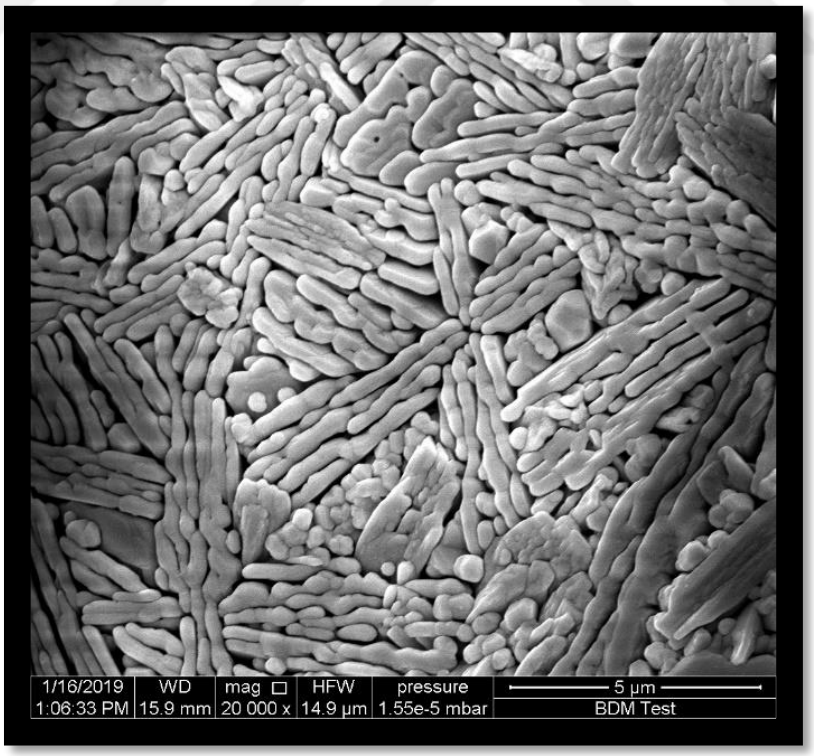
Şekil 4.24: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50).



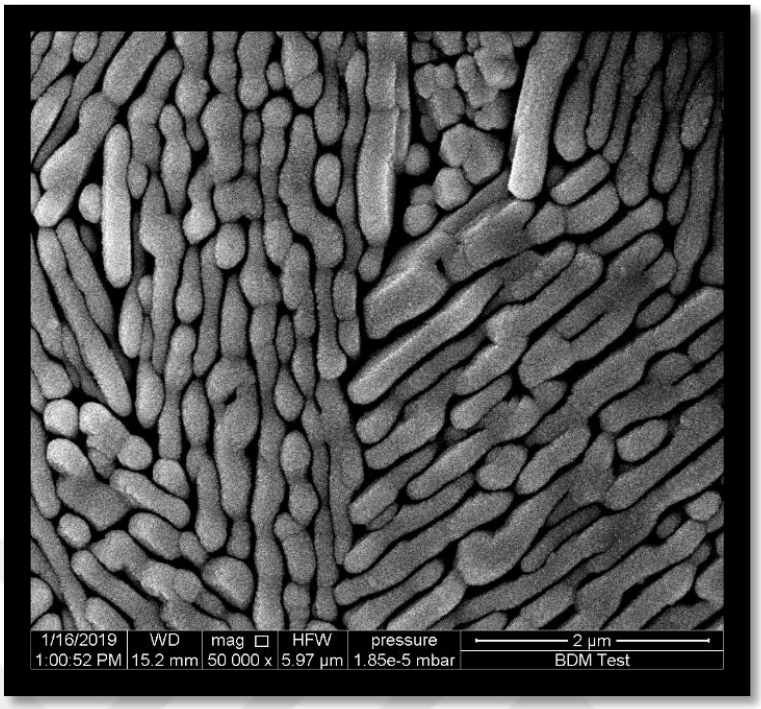
Şekil 4.25: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x2500).



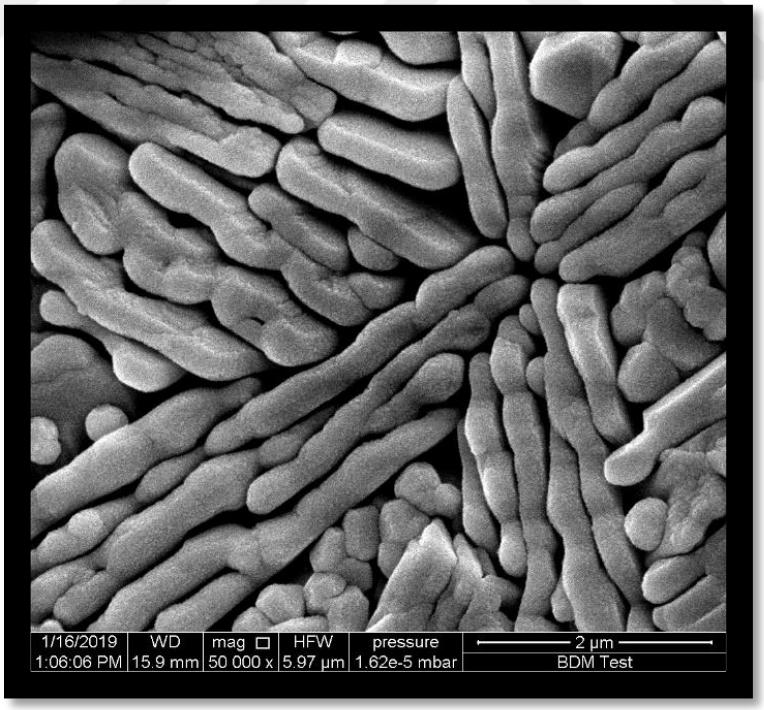
Şekil 4.26: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000).



Şekil 4.27: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000).

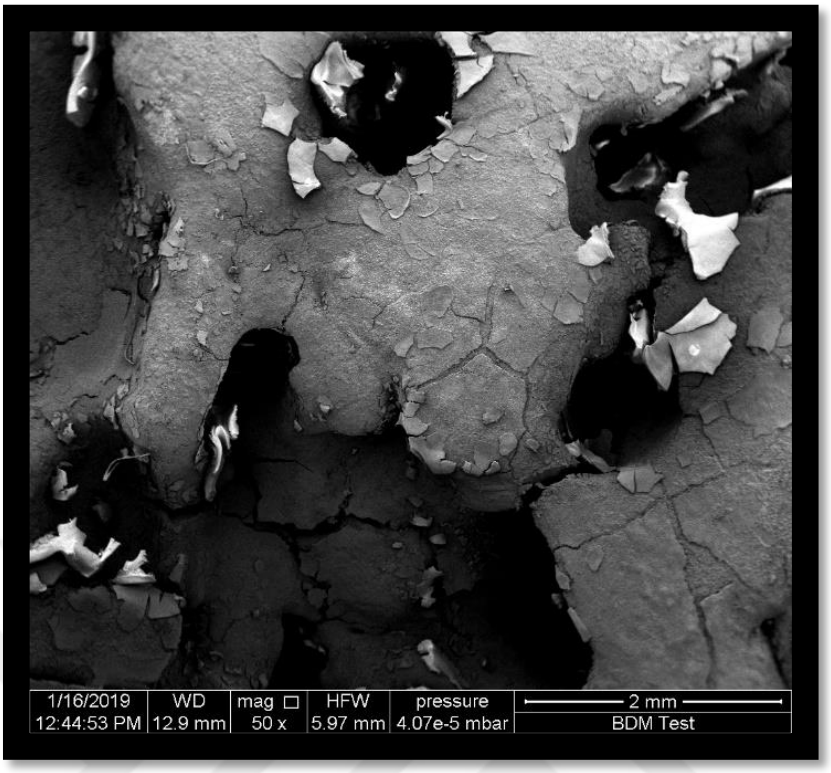


Şekil 4.28: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000).

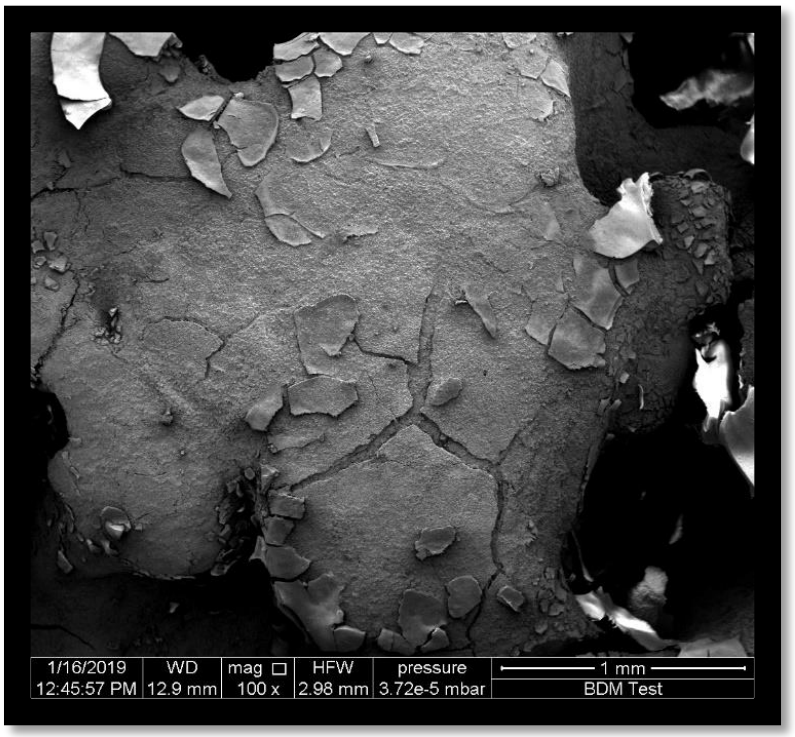


Şekil 4.29: 14 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x50000).

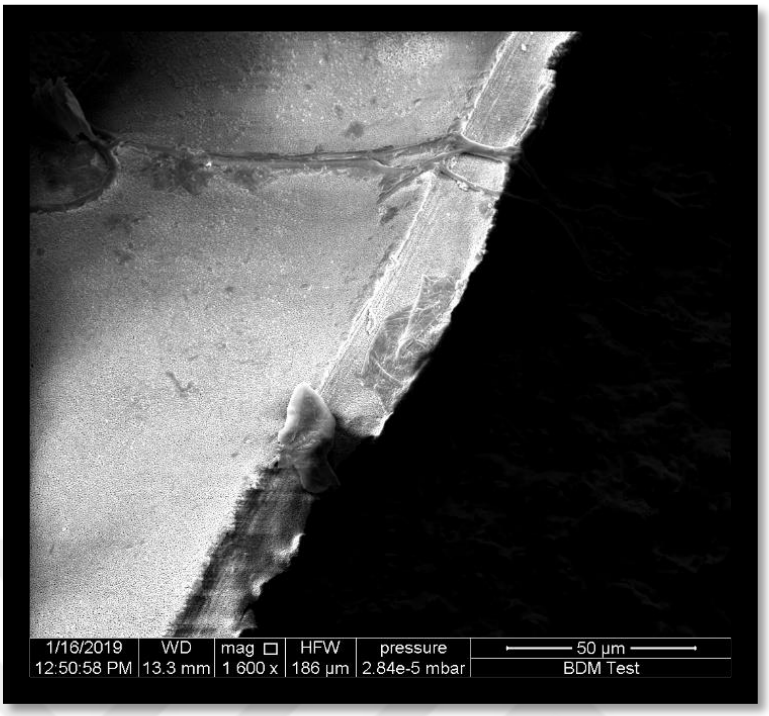
Şekil 4.30-37’ de sol jel daldırma yöntemiyle 21 gün boyunca kaplanmış numunelere ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.



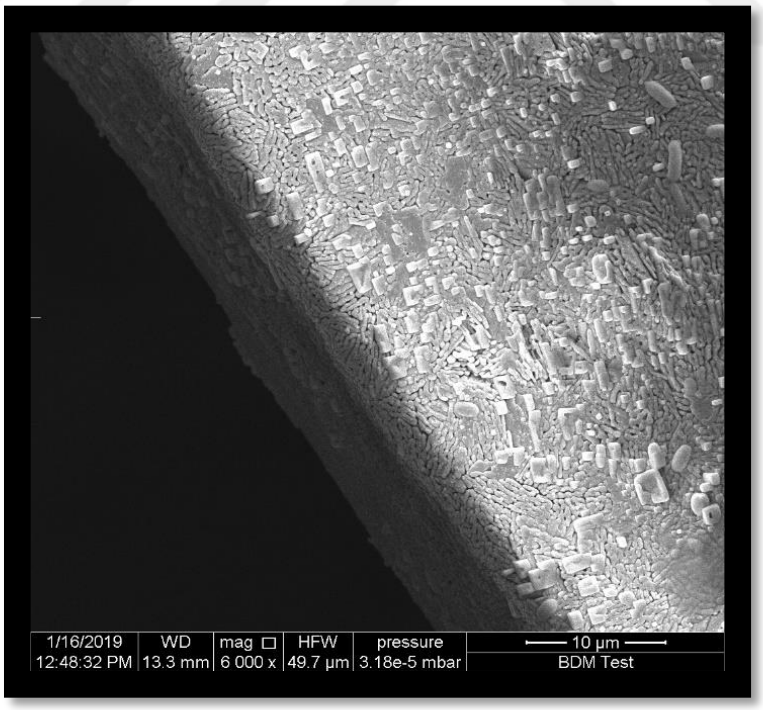
Şekil 4.30: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50).



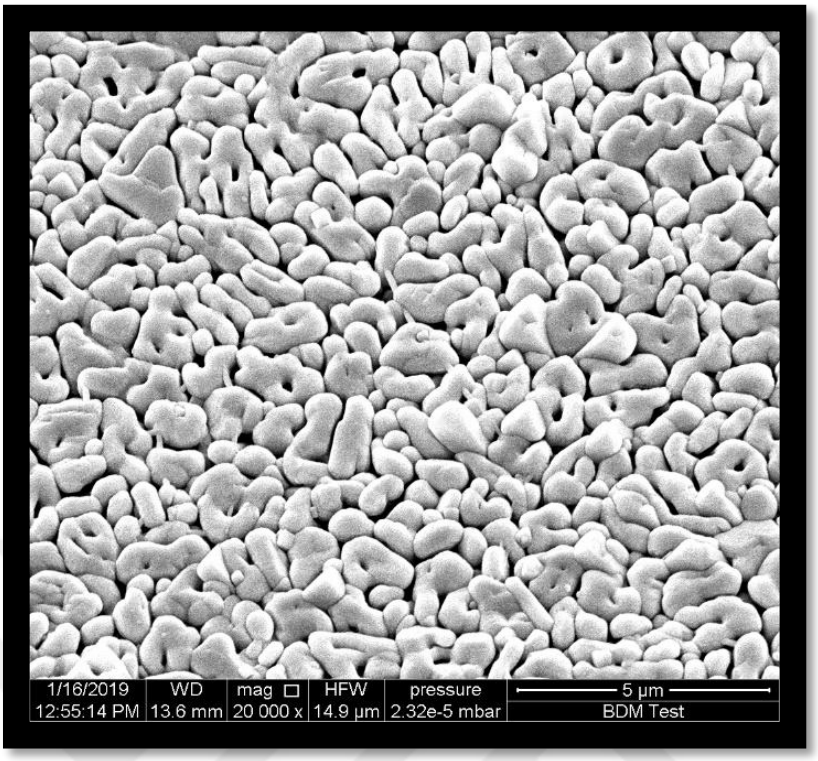
Şekil 4.31: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x100).



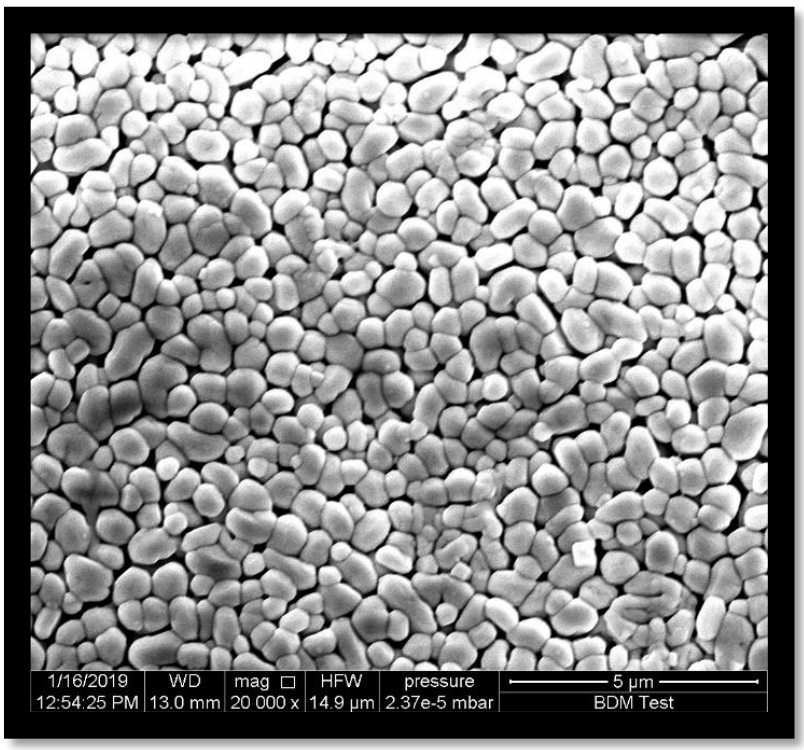
Şekil 4.32: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x1600).



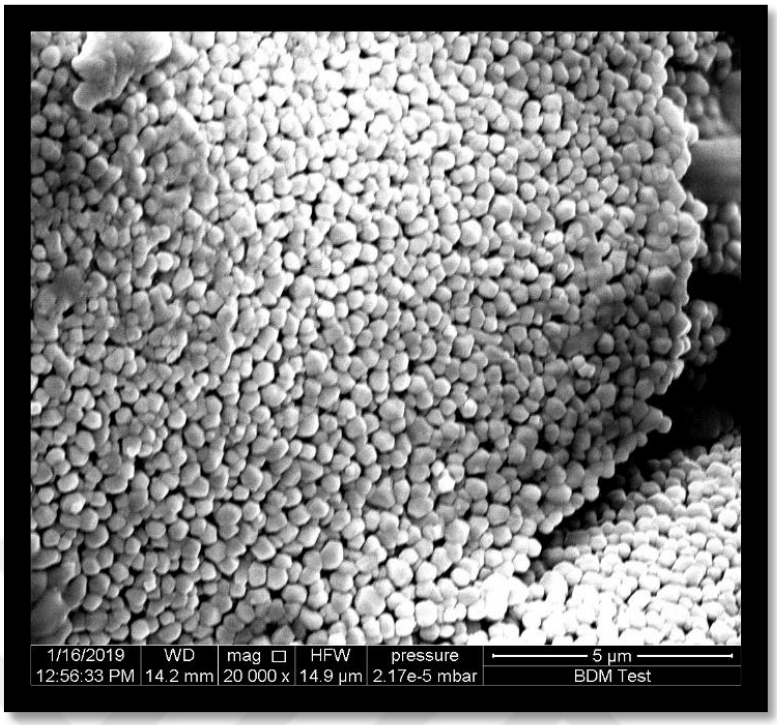
Şekil 4.33: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x6000).



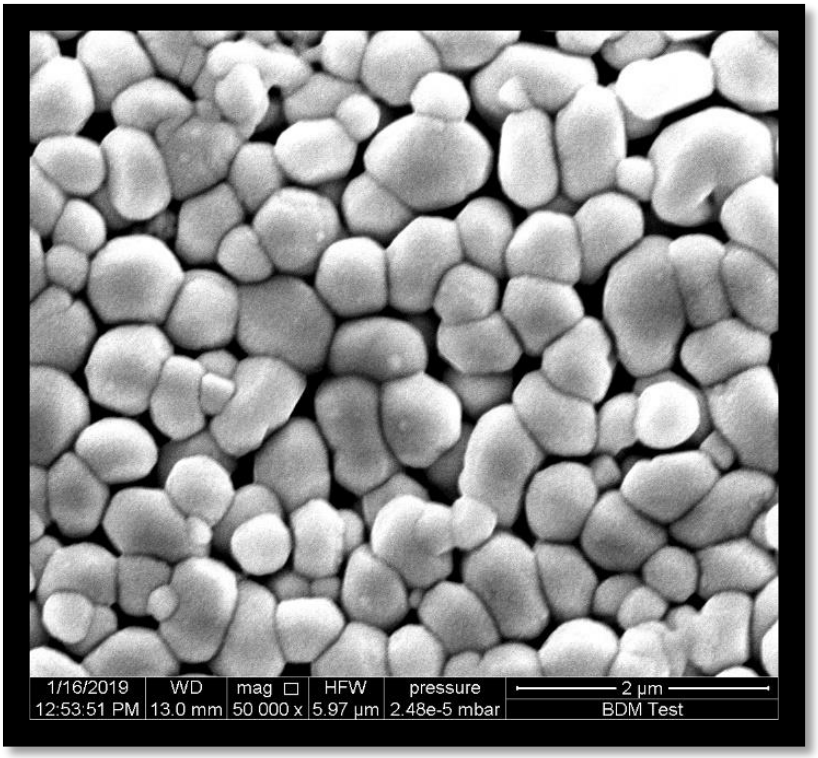
Şekil 4.34: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x20000).



Şekil 4.35: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x20000).

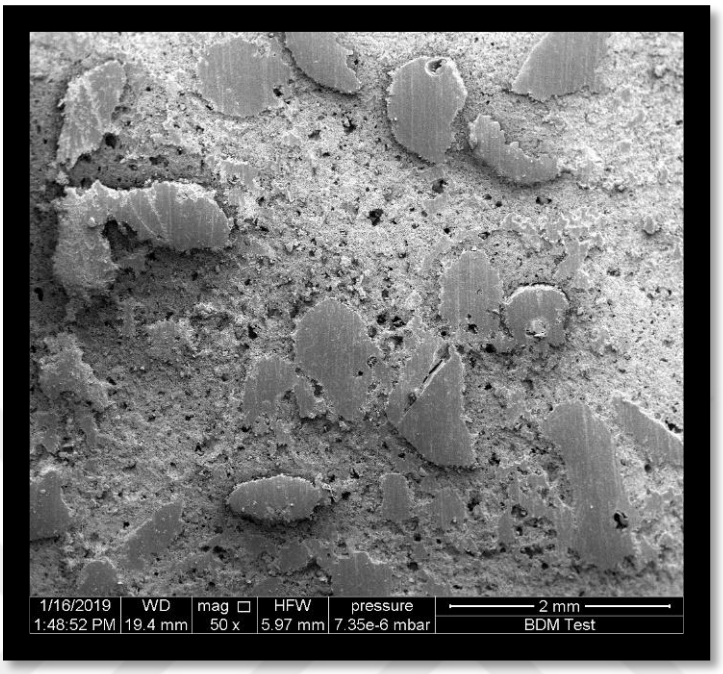


Şekil 4.36: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin farklı yönlenmedeki SEM görüntüsü (x20000).

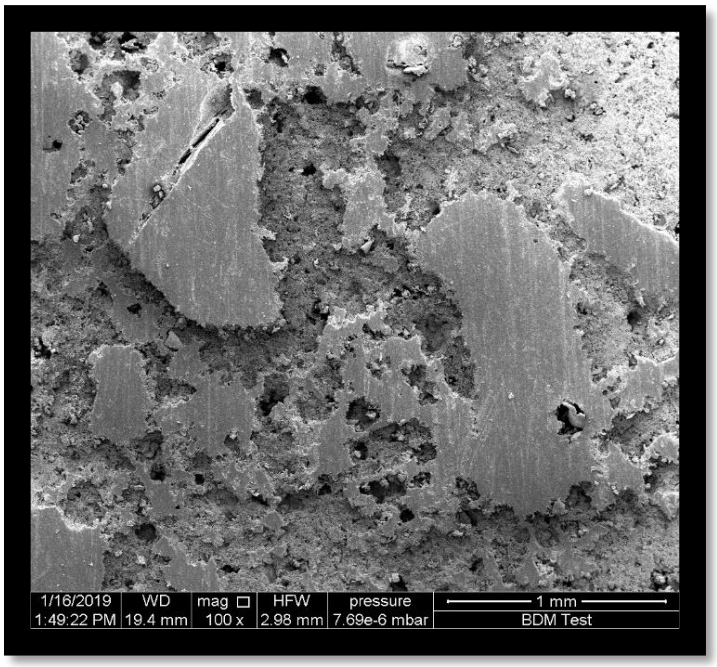


Şekil 4.37: 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüsü (x50000).

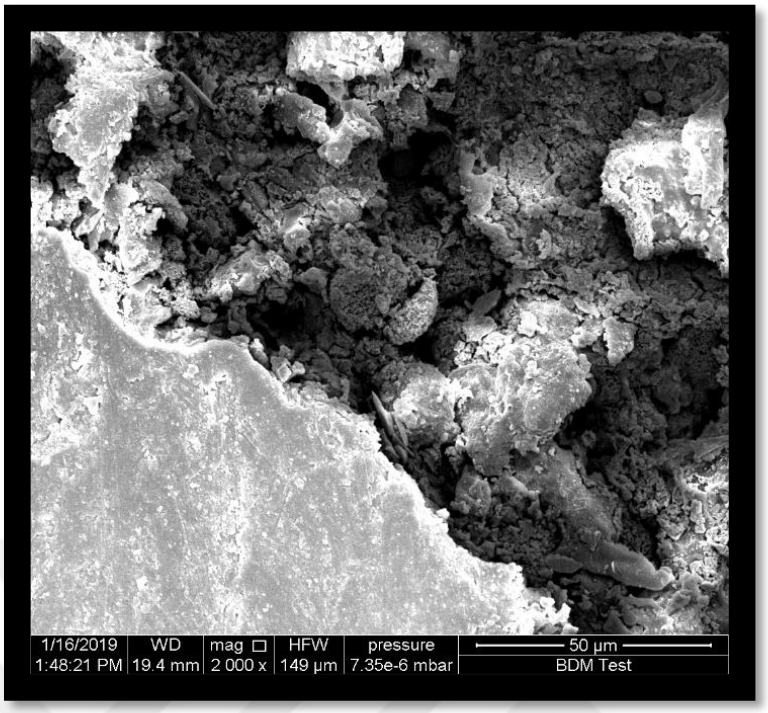
Şekil 4.38-43’ te sol jel daldırma yöntemiyle kaplanmış, korozyon testine tabi tutulmuş numuneye ait SEM görüntüleri bulunmaktadır.



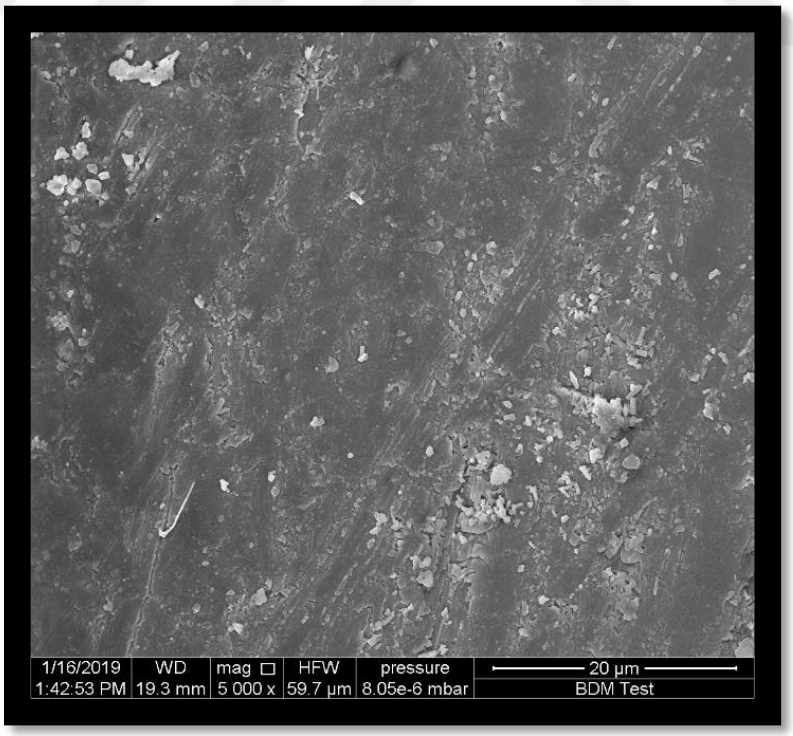
Şekil 4.38: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x50).



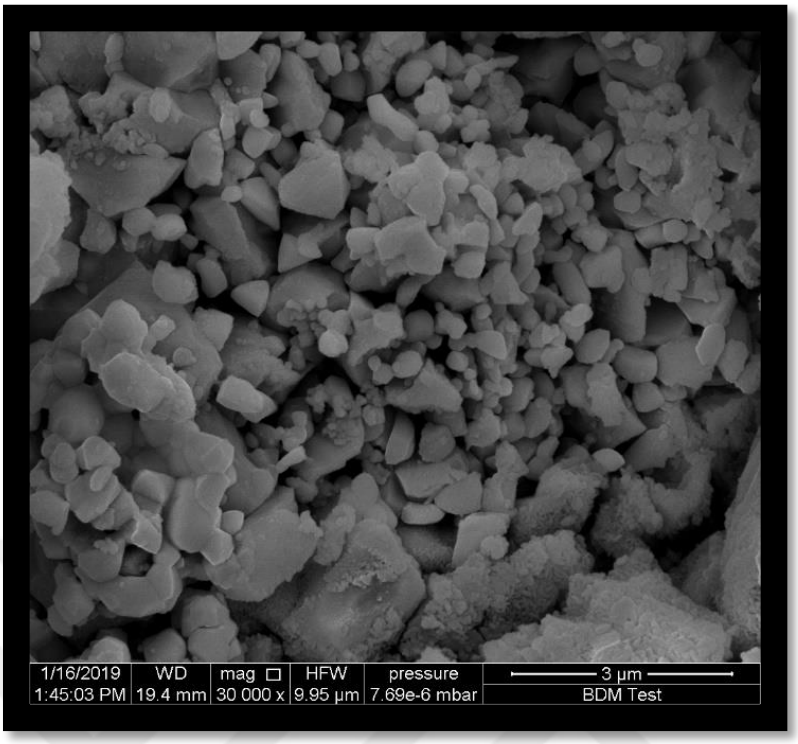
Şekil 4.39: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x100).



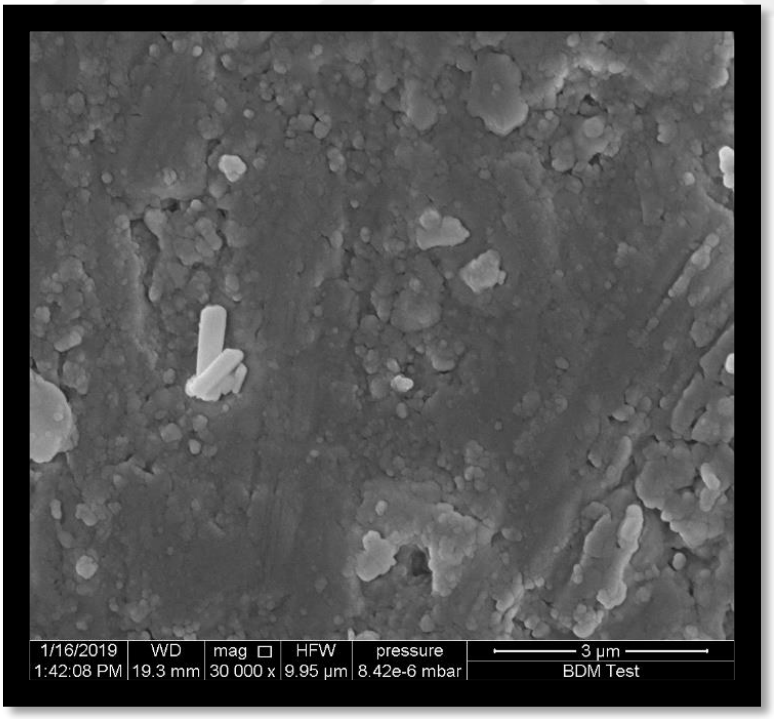
Şekil 4.40: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x2000).



Şekil 4.41: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x5000).

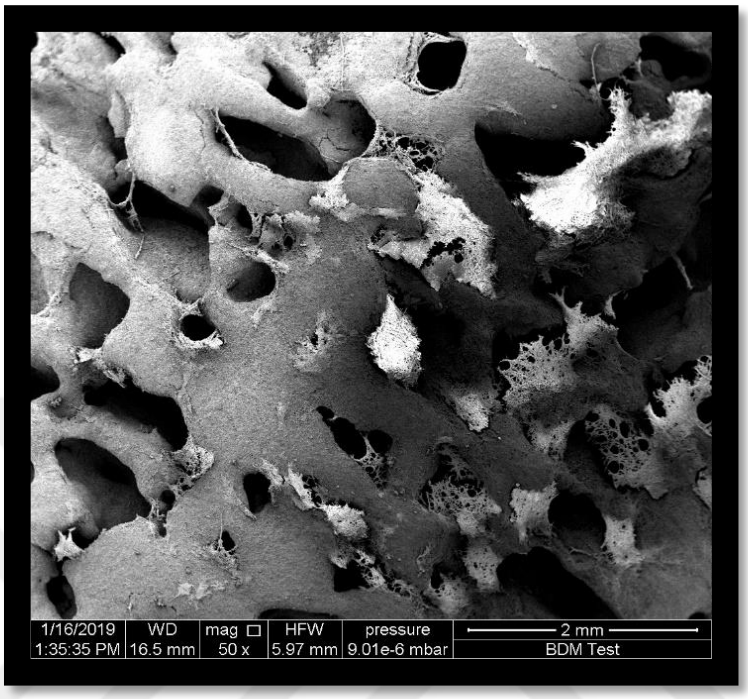


Şekil 4.42: Korozyona tabi tutulmuş numunenin SEM görüntüsü (x30000).

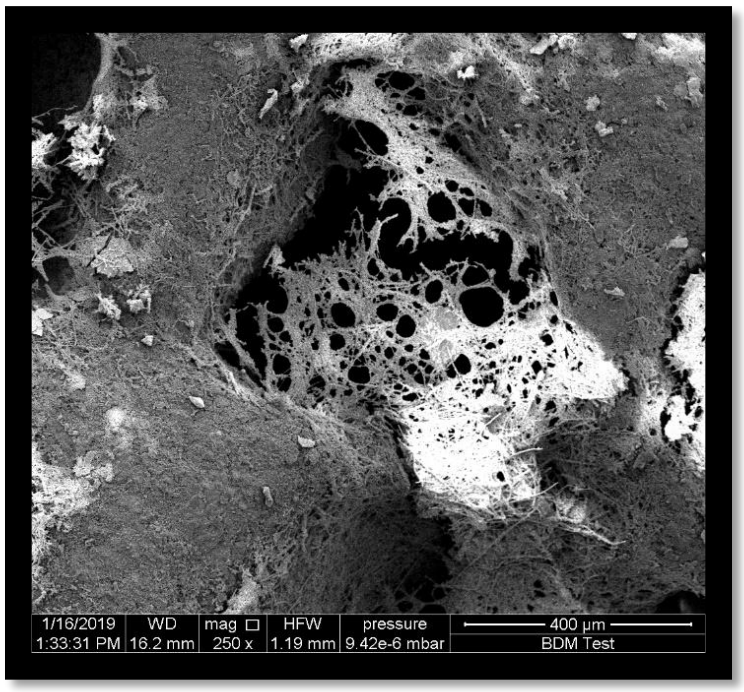


Şekil 4.43: Korozyona tabi tutulmuş numunenin farklı açıdan SEM görüntüsü (x30000).

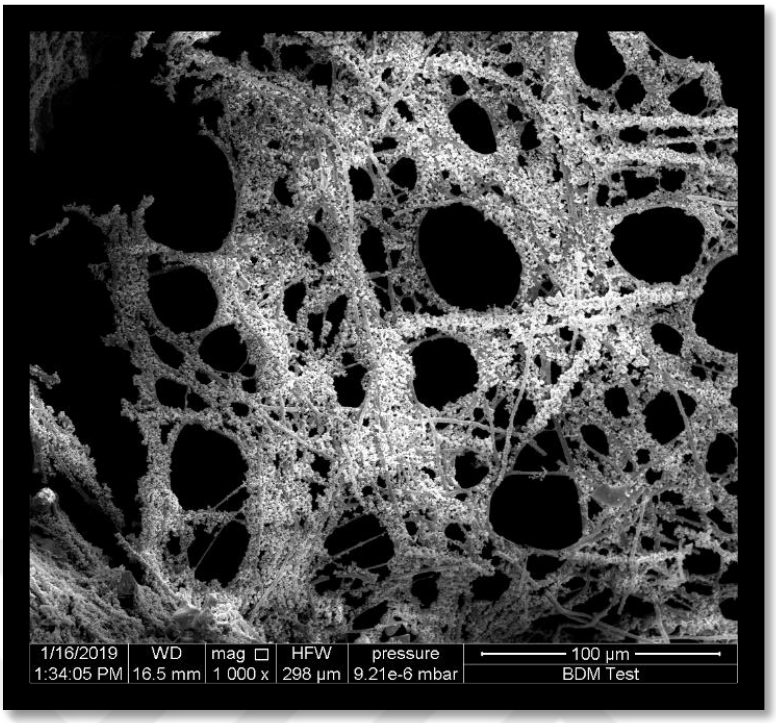
Şekil 4.44-46’ da yapay vücut sıvısında 14 gün boyunca bekletilmiş, sol jel daldırma yöntemiyle 21 gün boyunca kaplanmış numunenin SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 4.44: SBF’ de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x50).



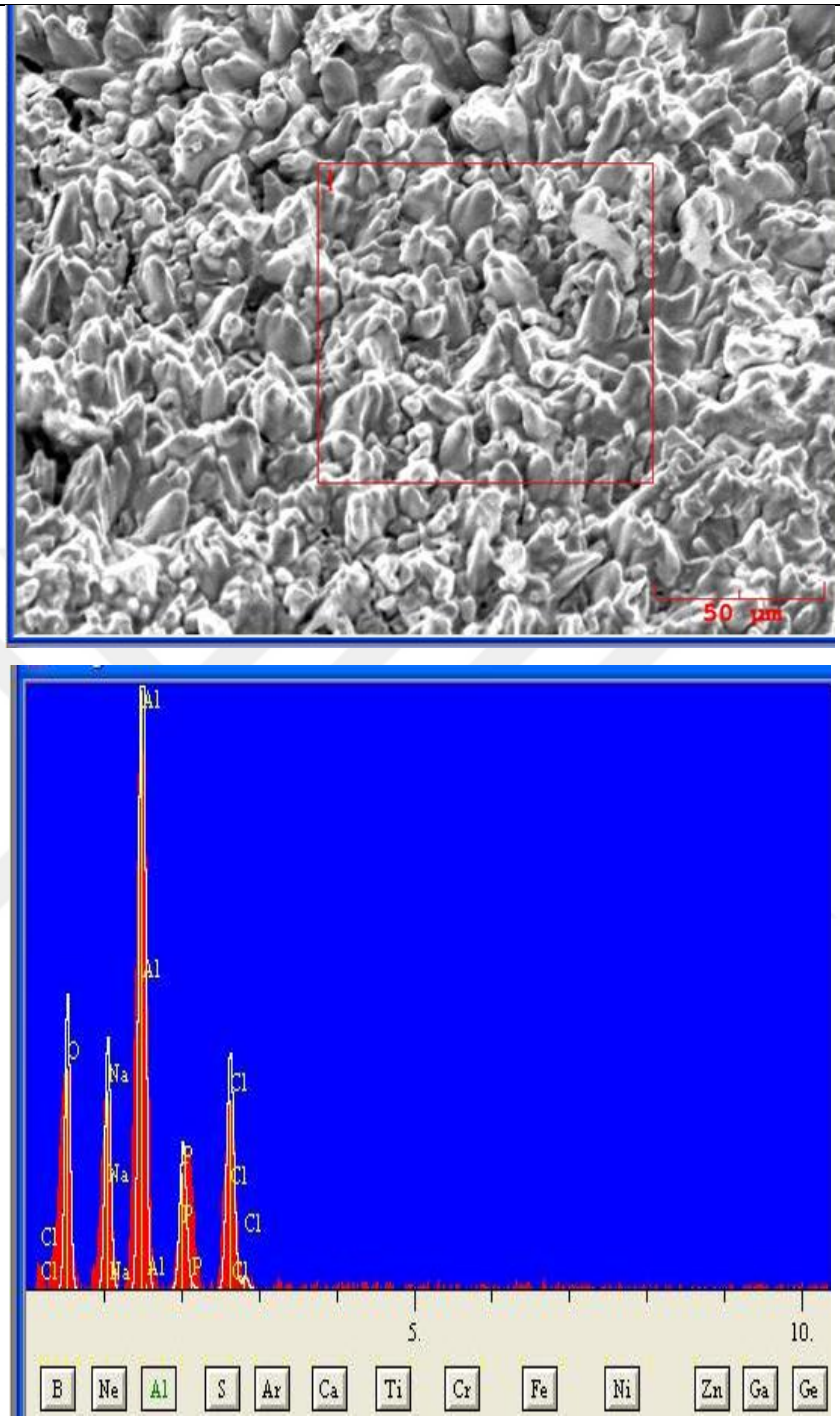
Şekil 4.45: SBF’ de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x250).



Şekil 4.46: SBF' de bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü (x1000).

4.4.2. Numunelerin EDS Analizi

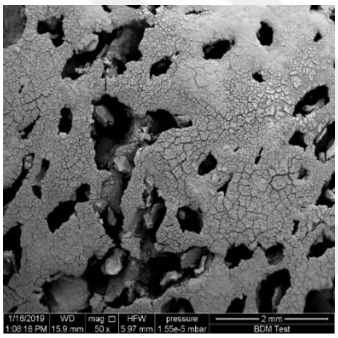
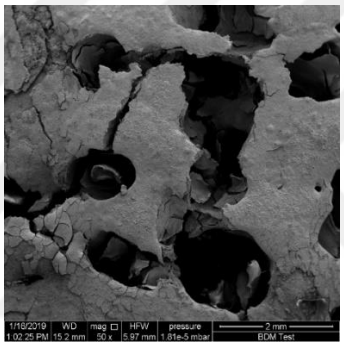
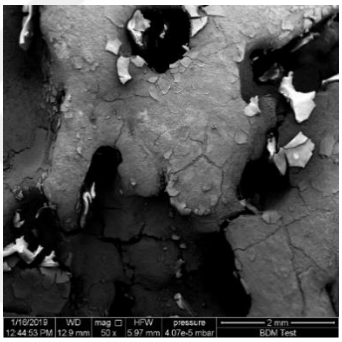
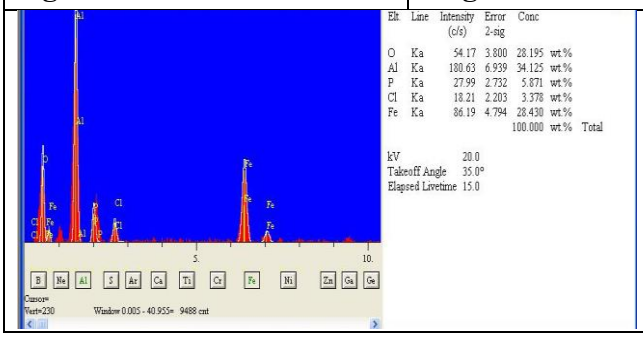
Numunelerin kimyasal bileşim analizi, çizgisel ve bölgesel elementel analizler SEM cihazına bağlı bulunan IXRF marka, 550i model, EDS cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.47: Korozyona uğramış numune yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

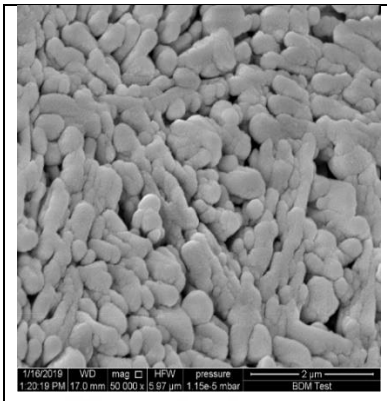
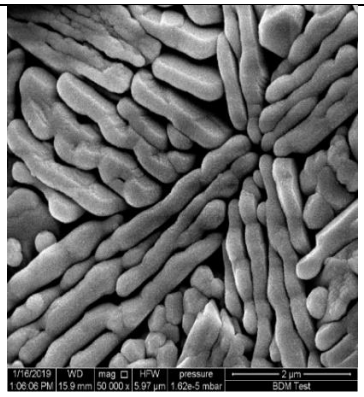
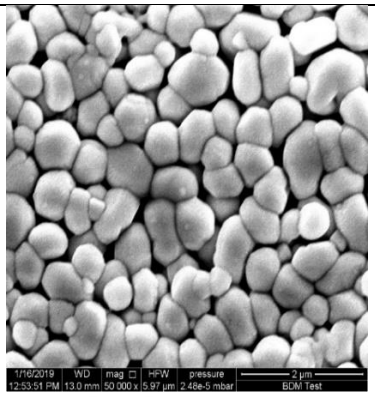
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şekil 5.1' de 7, 14 ve 21 gün boyunca böhmit jelde bekletilmiş paslanmaz çelik numunelerin mikroyapı görüntülerine ve alınan EDS sonuçlarına göre numunelerin hepsinde paslanmaz çelik yüzeyinde "gözenekli" yapılı alümina taneciklerinin birikerek bir kaplama tabakası oluşturduğu görülmüştür. Biriken alümina kristal tane boyları; ~0,1-0,3µm, bu tanelerin paslanmaz çelik yüzeyinde birikerek oluşturdukları tabaka kalınlıkları, ortalama 5-20 µm aralığında oluştuğu belirlenmiştir. Aşağıda verilen örnek EDS değerlerine göre ağ.%34 Al ve %28 O sonucu, orantılandığında Al_2O_3'ün stokiometrik oranıyla aynı değerlerde olduğunu göstermektedir.

<table>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>7 gün 50x</td>
<td>14 gün 50x</td>
<td>21 gün 50x</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="2">
</td>
<td>Şekil 5.1: Alümina kaplanmış paslanmaz çelik yüzeylerine ait detay SEM görüntüleri ve örnek bir EDS sonucu</td>
</tr>
</table>

Burada dikkat çeken en önemli konu; paslanmaz çelik altlık üzerinde böhmit sol içinde 7, 14, 21 günlük daldırma işlemi sonrasında α-Al_2O_3'e dönüştürülerek çökelen kristallerin formunun daldırmada bekletilme günü arttıkça fibril ve daha düzensiz yapıdan tane büyümesi yoluyla levhasal sonra da granüler yapıya doğru morfolojik değişim sergilmesi olmuştur. 7 günlük düzensiz yönlenmeye sahipken, 14 günlük düzenli yönlenmiş ve istiflenmiş "tabakalı" yapıya

ve 21 günlük ise daha çok homojen büyüklükte ve dağılımda istiflenmiş “granüler” yapıya uygun görüntüler vermektedir (Şekil 5.2).

		
7 gün 50000x	**14 gün 50000x**	**21 gün 50000x**

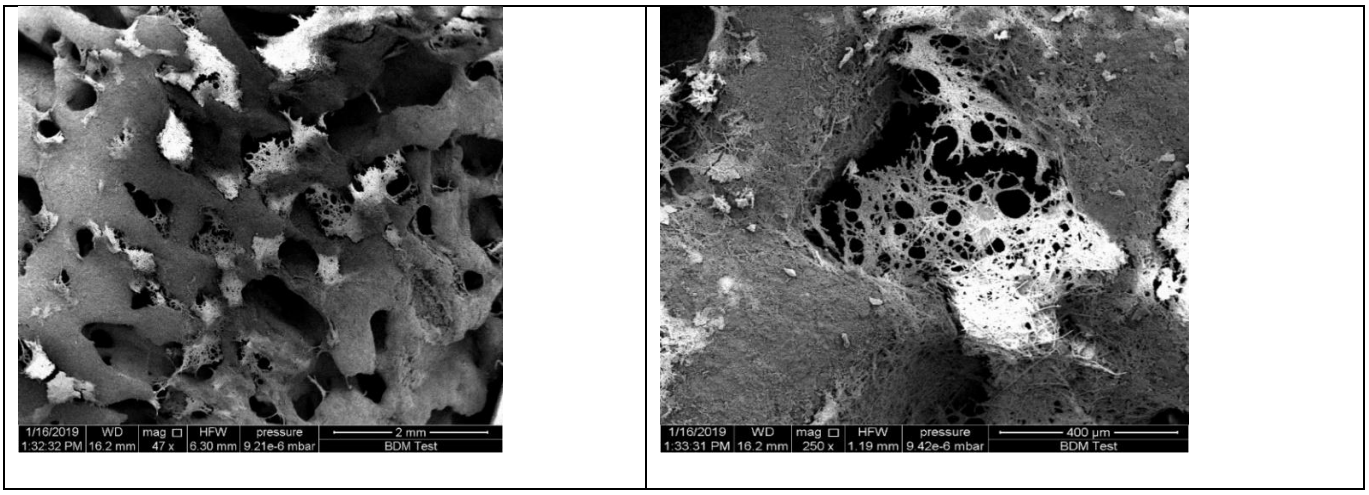
Şekil 5.2 Paslanmaz çelik üzerinde biriken alümina kristallerinin morfolojik değişimi

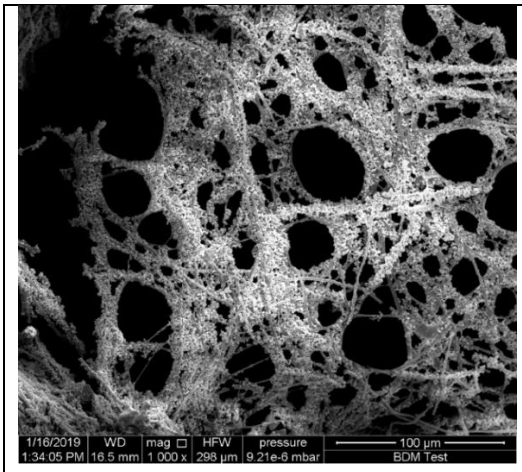
Sol-jel metoduyla üretilen alüminanın fibril ve gözenekli olduğu bilinmektedir [23]. Bu nedenle fiziksel ve mekanik özellikleri, alüminanın olması gereken yüksek değerlere ulaşamamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar, paslanmaz çelik altlık kullanımının ve uzun kürleme sürelerinin alüminanın kristal tane yapısına olumlu katkı yapabileceğini göstermektedir. Yapılan bu çalışmanın ilerideki devam araştırmalarımızda konunun derinleştirilmesi ve özellikle irdelenmesi için ufuk açıcı sonuçları bulunmaktadır.

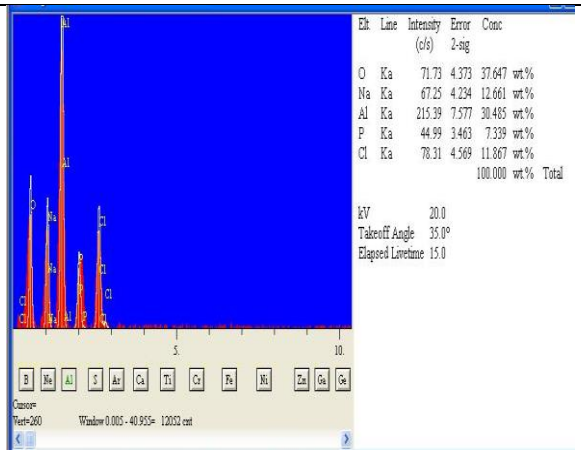
Alümina kaplanmış paslanmaz çelik numunelerine yapılan fiziksel ve mekanik testler sonucu, bekleme süresi arttıkça görünür porozitenin az miktarda da olsa arttığı ve buna bağlı olarak bulk yoğunluğun azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedenleri Şekil 5.1 de görüldüğü gibi alümina kristallerinin gözenekli yapıya sahip olması, alüminanın ısıl genleşme katsayısının paslanmaz çeliğe göre çok düşük olması sayılabilir. Özellikle ısıl genleşme farkının daha düzgün yönlenmiş ve homojen kristal sergileyen ve tane büyümesine uğramış uzun daldırma süreli numunelerde çatlamalar/yarılmalar sonucu daha büyük porların açığa çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Tüm bunlar, alümina kaplanmış numunelerin ekstra mikro porlarının da eklenmesiyle kaplanmamış numuneye göre daha poröz bir yapının ortaya çıkması sonucunu doğurmuştur. Poröz biyomalzemelerin amacına uygun olarak bu artan özellikle mikro poröz yapının doku büyümesine ve vücuttaki canlı dokunun daha girift yapı oluşturmasına katkı sağlaması açısından olumlu sonuçları olması beklenmektedir.

Numunelerin elektrokimyasal korozyon özellikleri elektrokimyasal korozyon ölçüm teknikleri ile yapay vücut sıvısı ortamlarında incelenmiştir. Üretilen numunelerin elektrokimyasal korozyon hızlarında çok büyük farklılıklar olmamakla beraber elektrokimyasal korozyon hızları düşükten yükseğe doğru, 21 gün kaplama, 14 gün kaplama, 7 gün kaplama ve 0 gün (17-4 PH paslanmaz çeliği) şeklinde bulunmuş olup, üretilen numunelerden korozyon hızı nispeten en düşük 21 gün kaplama gerçekleştirilmiş numunede elde edilmiştir. Açık devre potansiyeli, devreden (hücreden) akım geçmediği durumda, numunenin yüzeyinin belirli bir ortamdaki potansiyelidir. Açık devre potansiyelinin yüksek bir değerde olması, o malzemenin korozyon direncinin deney yapılan ortam şartlarında yüksek olması anlamına gelmektedir. Görüldüğü gibi kaplama yapılması elektrokimyasal korozyon potansiyelinde olumlu (pozitif) yönde değişikliklere neden olmuştur. Ayrıca, kaplama işlemi sonucu numunelerin elektrokimyasal korozyon direnci değişiklikler göstermiştir. Tafel eğrilerine bakıldığında, kaplama yapılması sonucu numunelerin elektrokimyasal korozyon hızının (akım yoğunluğu) bir miktar azaldığı söylenebilir.

Şekil 5.3'te 21 günlük daldırma sonucu alümina kaplanmış paslanmaz çelik skafold numunesine yapay vücut sıvısı içinde gerçekleştirlmiş in-vitro SBF biyouyumluluk testi sonrası doku ağı oluşumlarına ait SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi yapıda doku ağı oluşumu net bir şekilde tespit edilmiş ve dokuyu oluşturan bu ağların homojen ve porlar içine sarmal şekilde sarıldığı izlenmektedir. EDS analizlerine bakıldığında SBF sıvısının içeriğinde bulunan NaCl ve fosfatik yapı varlığı tespit edilmiştir. Böylelikle alümina kaplanmış paslanmaz çeliklerin bu aşamadaki biyouyumluluğu olumlu sonuçlar vermiştir.







Şekil 5.3 SBF testi sonucuna göre 21 günlük numunede doku ağı aluşumuna ait SEM/EDS analizi.

KAYNAKLAR

1. Dahil, L., Başpınar, S., Karabulut, A., 2011, *Gözenekli Malzemelerin Sönümlemeye Etkisi*, https://fenbildergi.aku.edu.tr/1101/015701(1-7).pdf, [Ziyaret Tarihi: 05.09.2018]

2. BANHART, J., 2001, *Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams, Progress in Materials Science*, 46(6), 559-632.

3. GIBSON, L.J., ASHBY, M.F., 1997, *Cellular Solids–Structures and Properties*, Second Edition, Cambridge University Press. England, 0 521 49560 1.

4. BAKAN, H.I., 2006, *A Novel Water Leaching and Sintering Process for Manufacturing Highly Porous Stainless Steel*, Scripta Materialia, 55, 203-206.

5. BRAM, M., STILLER, C., BUCKRAMED, H.P., STOVER, D., BAUER, H., 2000, *High-Porosity Titanium, Stainless Steel and Superalloy Parts, Advanced Engineering Materials*, 2(4), 196-99.

6. WEN, C.E., MABUCHI, M., YAMADA, Y., SHIMOJIMA, K., CHINO, Y., ASAHINA, T., 2001, *Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg, Scripta Materialia*, 5, 1147-1153.

7. KOTAN, G., 2006, *Production and Characterization of Porous Titanıum and Ti-6Al-4V*, Master Thesis, Middle East Technical University, Department of Engineering Science.

8. TUNÇER, N., 2006, *Metalik Köpük Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

9. WENJUAN, N., CHENGUANG, B., GUIBAO, Q., QIANG, W., 2006, *Processing and Properties of Porous Titanium Using Space Holder Technique*, Materials Science and Engineering A, 506, 148-151.

10. ESEN, Z., BOR, S., 2007, *Processing of Titanium Foams Using Magnesium Spacer Particles*, Scripta Materialia, 56, 341-344

11. DUNAND, D.C., 2004, *Processing of Ti Foams,* Advanced.Engineering Materials,

6(6), 369-376.

12. CANTÜRK ÖZ, D., 2018, *Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alüminanın Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

13. MUTLU, İ., 2011, *Toz Metalurjisi Yöntemiyle Elde Edilen Gözenekli Martensitik Paslanmaz Çeliğin Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri,* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

14. Paul Hansma Research Group, *AFM and SEM Imaging of Bone,* https://hansmalab.physics.ucsb.edu/afmbone.html, [Ziyaret Tarihi: 05.01.2019]

15. GÜLSOY, H.Ö., 2003, *Toz Enjeksiyon Kalıplama Metodu ile Üretilmiş 17-4 PH Paslanmaz Çelik Parçalara Yapılan İki Tip Bor İlavesinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

16. ZHAO, Y.Y., FUNG, T., ZHANG, L.P., ZHANG, F.L., 2005, *Lost Carbonate Sintering Process for Manufacturing Metal Foams, Scripta Materialia*, 52, 295-298.

17. AYDOGMUS¸ T., BOR, S., 2009, *Processing of Porous TiNi Alloys Using Magnesium as Space Holder,* Journal of Alloys and Compounds, 478, 705–710.

18. DELİKANLI, K., ÇALIK, A., UZUN, H.A., 2013, *Sade Karbonlu Bir Çeliğin Borlama Özelliklerinin İncelenmesi,* BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5.1.

19. KAYIŞ, V., 2005*, Kısmi ve Önalaşımlı Demir Tozları İçerisine Katılan B ve FeB İlavelerinin Sinterleme Davranışları ve Mekanik Özelliklere Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

20. OKAMOTO, H., 2004, Supplemental Literature Review: Section III, *B-Fe (BoronIron), Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(3), 297-298.

21. LIAO, P.K., SPEAR, K.E., 1993, *"B-Fe (Boron-Iron)" in Phase Diagrams of Binary Iron Alloys.*, OKAMOTO, H., ASM International. Materials Park, OH, 41- 47.

22. VAN ROMPAEY, T., KUMAR, K.C.H., WOLLANTS, P., 2002, *Thermodynamics Optimization of the B-Fe System,* Journal of Alloys and Compounds, 334, 173-181.

23. YELTEN, A., 2010, *Sol-Jel Yöntemi İle Üretilmiş Alümina-Bovıne Hidroksiapatit (Bha) Kompozitlerinin Özellikleri Ve Karakterizasyonu*, İstanbul Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

24. Aspen Aerogels, *Aerojelin Yapısı,* http://www.aspenaerogels.com.tr/features/morphology.html, [Ziyaret Tarihi: 12.04.2019].

25. EVCİN, A., 2016, *İnce Film Teknolojisi,* http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2019/03/sol-gel.pdf, [Ziyaret Tarihi: 17.05.2019].

26. ÖZLER, F.B., 2007, *Titanyum Ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

27. ORBAY, B., 2017, *Sol-Jel Yöntemiyle Üretilmiş Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

28. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013, *General Principles of Sol-Gel, Journal of Engineering and Natural Science,* Sigma 31, 456-476.

29. *Enerji Verimliliği ve Yeni Nesil Yüksek Performanslı Isı Yalıtım Malzemesi Silika Aerojel*, https://malzemebilimi.net/enerji-verimliligi-ve-yeni-nesil-yuksek-performansli-isi-yalitim-malzemesi-silika-aerojel.html, [Ziyaret Tarihi 01.06.2019]

30. SÖNMEZOĞLU, S., KOÇ, M., AKIN, S., 2012, *İnce Film Üretim Teknikleri*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28.5.

31. Leblebicier, Y., Yüzer, H., Emrullahoğlu, Ö. F., 2000, *Sol-Jel Metodu ile Mikronaltı İncelikte Alümina Üretimi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2 (1), 1-12.

32. Hasançebi, Ö., 2006, *Electrical, Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü.

33. Brinker, C.J. and Sherer, G.W., 1990. *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego.

34. Türhan, İ., 2000, *TiO2 ve Katkılı TiO2 İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

35. Jones, R.W., 1989. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, Institute of Metals, London. [12] Klein, L.C., 1988. *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Park Ridge : Noyes Publications

36. Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. and Thomsen, P., 2001. *Titanium in medicine*, Springer Verlag, Heidelberg.

37. Klein L.C., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, s.407, William Andrew, 1988

38. Jeffrey B.C., George, W., *Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, s. 908, Gulf Professional Publishing, 1990.

39. DEDEOĞLU, S., 2013, *Hydroxyapatite coating on 316L stainless steel by dip coating method,* Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü.

40. JALALI, H. B., 2015, *Structural and optical properties of modified titanium dioxide based films prepared by sol-gel dip-coating*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

41. DEMİRKIRAN, N., 2009, *Sensör Amaçlı Sol-Jel Kaplamaların Hazırlanması*

Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

42. YAZAL, A., 2014, *Sol-Jel Metodu İle Hazırlanan Dy/Al-Katkılı Zno Filmlerin Spın Coatıng (Döndürmeli Kaplama) İle Kaplanması,* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

43.http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=27c6b415d021463dbdd3abaef938eb79, [Ziyaret Tarihi: 06.06.2019].

44. http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Polyvinyl-alcohol-fully-hydrolized,MDA_CHEM-843866, [Ziyaret Tarihi: 08.06.2019].

45. https://www.balmumcukimya.com/ure, [Ziyaret Tarihi: 10.06.2019].

46. http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Boron,MDA_CHEM-112070#overview, [Ziyaret Tarihi: 12.06.2019].

47. Yoldas, B. E., 1975, *Alumina sol preparation from alkoxides, American Ceramic Society Bulletin*, 54 (3), 289-290.

48. http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_749ea.docx, [Ziyaret Tarihi: 12.06.2019].

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yasemin Kenar
Doğum Yeri	Çorlu
Doğum Tarihi	27.02.1993
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	05438680553
E-Posta Adresi	yasemink555@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	14.07.2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	24.07.2019

Makale ve Bildiriler
Kenar Y., Yelten Yilmaz A., Yilmaz S., "Investigation of the Properties of Porous Stainless Steels Coated with Boehmitic Alumina via Dip Coating", IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18), ESKİŞEHİR, TÜRKIYE, 10-12 Ekim 2018, pp.319-321