

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM YÜZEYLERİNDE NANOTÜBÜLER YAPI  
GELİŞTİRİLMESİ VE PLAZMA YÜZEY  
MODİFİKASYONU**

**DOKTORA TEZİ**  
**Hale ARSLAN**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **METALURJİ ve MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı** : **Prof. Dr. Fatih ÜSTEL**

**Temmuz 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM YÜZEYLERİNDE NANOTÜBÜLER YAPI  
GELİŞTİRİLMESİ VE PLAZMA YÜZEY  
MODİFİKASYONU

DOKTORA TEZİ

Hale ARSLAN

Enstitü Anabilim Dalı

METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ


Bu tez 12/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Fatih ÜSTEL  
Jüri Başkanı



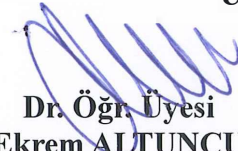
Prof. Dr.  
Ali Osman KURT  
Üye



Prof. Dr.  
Uğursoy OLGUN  
Üye



Doç. Dr.  
Rıdvan YAMANOĞLU  
Üye



Dr. Öğr. Üyesi  
Ekrem ALTUNCU  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Hale ARSLAN

12.07.2019

## TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Kaplama Laboratuvarı çalışanlarına; SEM çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen Dr. Öğr. Gör. Fatih Erdem Baştan'a ve teknisyen Semih Yücel'e, ıslatma açısı ve plazma yüzey modifikasyonu çalışmalarımnda yardımını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ekrem Altuncu'ya ve Kimya Bölümü Laboratuvarı'ndaki UV-Vis Spektrometrisi çalışmalarımnda yardımcı olan Prof. Dr. Uğursoy Olgun'a teşekkür ederim.

Aileme; sevgili babam, altın kalpli değerli insan, tanıdığı herkese ışık olmaya çalışan emekli öğretmen Mehmet Arslan'a, canım kardeşim Şulem'e ve aramızda olmasalar da biricik annem Şükran Arslan'a ve kıymetli anneannem Halime Civan'a çok teşekkür ederim, beni her zaman destekledikleri, her zaman yanımda oldukları için... Bu çalışmayı onlara armağan ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	xx
ÖZET .....	xxiii
SUMMARY .....	xxiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
TİTANYUM ESASLI BİYOMALZEMELER .....	3
2.1. Giriş .....	3
2.2. Biyomalzeme ve Biyoyum .....	3
2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması .....	5
2.3.1. Biyoaktif malzemeler .....	5
2.3.2. Biyo inert malzemeler .....	5
2.3.3. Biyotolerant (biyotoleranslı) malzemeler .....	6
2.3.4. Biyobozunur (biyoçözünür, biyoemilir) malzemeler .....	6
2.4. Biyomalzeme Türleri .....	7
2.4.1. Metalik biyomalzemeler .....	7
2.4.1.1. Paslanmaz çelik .....	8
2.4.1.2. Kobalt-krom alaşımları .....	8
2.4.1.3. Ti ve Ti alaşımları .....	8
2.4.1.4. Diğer metaller .....	11

2.5. Nanoyapılı Biyomalzemeler .....	12
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>ANODİK OKSİDASYON (ANODİZASYON) .....</b>	<b>13</b>
3.1. Giriş .....	13
3.2. Anodik Oksidasyon Prosesi .....	14
3.3. Titanyumun Anodizasyonu ve TiO <sub>2</sub> Nanotüp Oluşumu .....	16
3.4. TiO <sub>2</sub> Kristal Yapıları ve Özellikleri .....	32
3.5. Anodizasyon Parametrelerinin TNT Büyümesi Üzerine Etkileri..	34
3.5.1. Elektrolit türü ve içeriği .....	34
3.5.2. Elektrolitin pH değeri .....	39
3.5.3. Elektrolitteki florür iyonlarının konsantrasyonu .....	40
3.5.4. Elektrolitteki su miktarı .....	43
3.5.5. Anodizasyon voltajı .....	48
3.5.5.1. Voltaj ve su içeriğinin etkileri üzerine literatür çalışması .....	50
3.5.6. Altlık malzeme yüzeyi (yüzey durumu) .....	53
3.5.7. Anodizasyon süresi .....	56
3.5.8. Akım yoğunluğu .....	59
3.5.9. Viskozite .....	59
3.5.10. Elektrolit sıcaklığı .....	61
3.5.11. Elektrolitin yaşı (kullanılma süresi) .....	64
3.5.12. Katot malzemesi .....	67
3.5.13. Anot-katot arası mesafe .....	68
3.5.14. Anot yüzey alanı (anot-katot yüzey alanı oranı) .....	71
3.5.15. Karıştırma .....	74
3.5.16. Karıştırma hızı .....	76
3.5.17. Alaşım ve faz türü .....	78
3.5.18. Isıl işlem .....	83
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>TNT YAPILARA İLAÇ YÜKLEME VE İLAÇ SALIMI .....</b>	<b>90</b>

4.1. Giriş .....	90
4.2. Lokal İlaç Verme Sistemleri Olarak İlaç Salımlı TNT İmplantlar	91
4.3. TNT Yapısına İlaç Yükleme .....	93
4.3.1. TiO <sub>2</sub> nanotüplere ilaç yükleme mekanizması .....	96
4.3.2. İlaç yükleme analizi .....	99
4.4. TNT Yapısından İlaç Salımı .....	101
4.4.1. İlaç salım analizi ve karakterizasyonu .....	106
4.4.2. TNT implantların ilaç salım kinetikleri .....	107
4.5. TNT Yapıdan Kontrollü İlaç Salım Yöntemleri .....	109
4.5.1. İlaç salımının TNT boyut modifikasyonu ile kontrolü ...	110
4.5.2. İlaç salımının TNT iç yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu ile kontrolü .....	113
4.5.3. İlaç salımının TNT ağız açıklığının daraltılması yoluyla kontrolü .....	114
4.6. İlaç Yükleme ve Salımı Üzerine Örnek Literatür Çalışmaları ...	116
BÖLÜM 5.	
TNT YAPILARIN PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONU .....	123
5.1. Yüzeyin Islanma Davranışı .....	123
5.2. Islanma Modelleri .....	125
5.3. TNT ve Islanabilirlik .....	126
5.4. Islanabilirliğin Geliştirilmesinde Kullanılan Yüzey Modifikasyon İşlemleri .....	145
5.4.1. Plazma yüzey modifikasyon işlemi .....	146
5.4.2. Korona yüzey modifikasyon işlemi .....	150
5.4.3. Yüksek voltaj deşarjı ile yüzey modifikasyon işleminin esasları .....	151
5.4.4. Atmosferik plazma ve korona yüzey işlemlerinin karşılaştırması .....	153
5.4.5. Örnek literatür çalışmaları .....	155

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	159
6.1. Giriş .....	159
6.2. Titanyumun Anodizasyonu-Ön Çalışmalar .....	159
6.2.1. Yüzey hazırlama işlemleri .....	160
6.2.2. Anodizasyon deney düzeneğinin hazırlanması .....	160
6.2.3. Altlık seçimine yönelik ön çalışmalar (ön anodizasyon çalışmaları) .....	161
6.3. Anodizasyon Parametrelerinin Tüp Morfolojisi Üzerine Etkileri .....	162
6.3.1. Elektrolit ve altlık malzemesinin TNT yapıları üzerine etkisi .....	163
6.3.2. Anodizasyon voltajının etkisi .....	165
6.3.3. Anodizasyon süresinin etkisi .....	167
6.3.4. Ön yüzey işlemlerinin etkisi .....	169
6.3.5. Numune boyutu / (anot-katot) yüzey alanı etkisi .....	170
6.4. Ön Deneysel Çalışma Sonuçlarının Değerlendirmesi .....	171
6.5. Isıl İşlem Çalışmaları .....	171
6.6. Isıl İşlem Sonrası Yüzey Karakterizasyonu .....	172
6.6.1. SEM ve EDX analizleri .....	172
6.6.2. XRD ölçümleri ve faz analizi .....	176
6.6.3. FTIR analizleri .....	178
6.7. Plazma Yüzey Modifikasyon İşlemi ve Temas Açısı Ölçümleri..	178
6.7.1. Plazma modifikasyonu .....	178
6.7.2. Yüzeylerin temas açısı ölçümleri .....	179
6.8. İlaç Yükleme Çalışmaları .....	180
6.8.1. İlaç yükleme sonrası SEM çalışmaları .....	182
6.8.2. İlaç yükleme sonrası FTIR analizleri .....	182
6.9. İlaç Salım Çalışmaları .....	185
6.10. İlaç Yüklü Numunelerin FTIR Analizleri .....	188

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER .....	190
------------------------------------	-----



7.1. Ti Yüzeylerinde Nanotüp Büyütülmesi ve Parametrik Yaklaşımlar .....	190
7.2. TNT Yapıların Islanma Davranışı, Temas Açısı Ölçümleri ve Plazma Etkileşimi .....	192
7.3. İlaç Yükleme ve Salım Çalışmaları .....	192
7.4. Öneriler .....	194
KAYNAKLAR .....	211
ÖZGEÇMİŞ .....	227



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Cp-Ti	: Ticari saflıkta titanyum (Commercially pure titanium)
DEG	: Dietilen glikol
DI	: Deiyonize su
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EDX	: X ışınları spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
EG	: Etilen glikol
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GAXRD	: Düşük açılı X Işını difraktometresi (Glancing Angle X-ray Diffraction)
M	: Molar
NAA	: Nanoporoz anodik alumina
PBR	: Pilling-Bedworth oranı (Pilling-Bedworth Ratio)
PBS	: Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (Phosphate Buffered Saline)
SBF	: Yapay vücut sıvısı (Simulated Body Fluid)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
Ti	: Titanyum
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
TGA	: Termogravimetrik analiz
TNT	: Titanyum dioksit nanotüp
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık spektroskopisi (UV-Vis spectroscopy)
V	: Volt / voltaj
XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	: X Işını Difraktometresi (X-Ray Diffraction)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Biyomedikal malzeme örnekleri .....	4
Şekil 2.2.	Ti alaşımlarında alaşım elementlerinin etkisi .....	9
Şekil 3.1.	Titanyum anodizasyonu için deney düzeneği, şematik .....	14
Şekil 3.2.	a) Anodizasyon düzeneği ve anot yüzeyinde oksit film oluşumu, şematik, b) olası anodik film büyüme morfolojileri ..	15
Şekil 3.3.	Anodizasyon prosesi ile farklı metallerin yüzeyinde oluşan iki tipik oksit tabaka morfolojisi (nanopor ve nanotüp), şematik ...	16
Şekil 3.4.	Tabakalı yapının şematik gösterimi; kimyasal oksidasyondan a) önce (doğal oksit) ve b) sonra .....	17
Şekil 3.5.	a) Florür iyonu içermeyen ve b) Florür iyonu içeren elektrolitlerde iyon taşınımı, şematik .....	17
Şekil 3.6.	Anodizasyon sürecinde farklı florür konsantrasyonları için tipik bir akım-voltaj eğrisi. EP: Elektropolisaj (elektrolitik parlatma), PO: Poroz oksit tabaka ve tüp oluşumu, KO: Kompakt oksit tabaka oluşumu .....	21
Şekil 3.7.	Tipik bir akım-zaman grafiği, --- florür iyonu içermeyen, $\frac{3}{4}$ florür iyonu içeren elektrolit .....	22
Şekil 3.8.	TiO <sub>2</sub> oluşum hızı (v1) ve çözünme hızı (v2) arasındaki denge ile karakterize edilen denge durumu (kararlı durum) nanotüp büyümesi, şematik .....	23
Şekil 3.9.	TNT oluşum aşamalarının şematik gösterimi .....	25
Şekil 3.10.	Üst yüzey SEM görüntüleri a) por, b) genişleyen porlar ve c) nanotüp .....	26
Şekil 3.11.	a) V şekilli iç duvar morfolojisine sahip tipik bir TNT yapısı. TNT tabakasının b) tepe, c) orta, d) alt kısımlarından alınan ve tüp boyunca duvar kalınlık profilini gösteren SEM resimleri ...	26

Şekil 3.12.	Oksidi ve florür tabakasını viskoz akış ile hücre duvarına doğru yukarı iten akış mekanizması .....	27
Şekil 3.13.	a) Anodizasyon sonrası genişleme (anodik nanotüp büyümesinden önce ve sonra Ti yüzeyden alınan kesit görüntüsü) b) TiO <sub>2</sub> tabakasının genişleme faktörü ile anodizasyon süresi arasındaki ilişki .....	29
Şekil 3.14.	Metalik altlıktan ayrılan nanotüp filmin ani şekilde toplanması/rulo haline gelmesi (ölçek 5nm) .....	29
Şekil 3.15.	Por yapısından tüp oluşumu: Soldan sağa, florürce zengin tabakanın çözünmesi ve elektrolitteki H <sub>2</sub> O etkisiyle üçlü noktalarda aşınma sonucu poroz yapıdan tübüler yapıya geçiş	30
Şekil 3.16.	TiO <sub>2</sub> nanotüp oluşumunda sürecin ilerleyişi, şematik .....	31
Şekil 3.17.	Raja ve ark. tarafından ileri sürülen por ayrılma mekanizmasının şematik gösterimi .....	32
Şekil 3.18.	a) Anataz TiO <sub>2</sub> ve b) rutil TiO <sub>2</sub> kristal yapılarının birim kafesleri .....	33
Şekil 3.19.	Anodize TiO <sub>2</sub> nanotüp düzeninin ve uzunluğunun değişimi; a) 1., b) 2., c) 3. ve d) 4. nesil .....	36
Şekil 3.20.	(a, b) 0.1 M NH <sub>4</sub> F ve 1 M H <sub>2</sub> O içeren EG çözeltisinde 50 V-20 dk, (c, d) ağ.%1 HF içeren DEG çözeltisinde 50 V-18 sa, (e, f) ağ.%2 HF içeren DMSO çözeltisinde 50 V-72 sa ve (g, h) ağ.%1 HF içeren DEG çözeltisinde 100 V-~23 sa'de üretilen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin taban ve kesit görüntüleri .....	38
Şekil 3.21.	Tüp boyunca arzu edilen; a) pH dağılımı ve b) elektrokimyasal koşullar (soldan sağa: tüp tabanında alan yardımcı reaksiyonlar, tüp içerisindeki pH profili, tüp duvarı boyunca çözünme hızı) .....	40
Şekil 3.22.	Oda sıcaklığında (~25 °C), ağ.%0,5 NH <sub>4</sub> F ve ağ.%1,5 NH <sub>4</sub> F içeren gliserol çözeltilerinde 15 V'da 2 saat süreli anodizasyon sırasında kaydedilen akım-zaman grafikleri .....	42
Şekil 3.23.	%2 deiyonize su ve a) 0.01 M, b) 0.1 M, c) 1 M, d) 2 M NH <sub>4</sub> F içeren EG esaslı elektrolitlerde anodize edilen Ti folyoların	

	FESEM görüntüleri, 40V-45 dk. ....	43
Şekil 3.24.	Kararlı durum nanotüp büyümesi sırasında iç çap, dış çap ve duvar kalınlıklarının florür konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi .....	43
Şekil 3.25.	Cp-Ti'un 10 V'da 2,5 sa süre ile 0,2M HF ve a) hiç su içermeyen, b) 2M, c) 4M, d) 6M ve e) 8M su içeren EG çözeltilerinde anodizasyonu sonucu elde edilen nanoyapılar (Ölçek 500 nm) .....	45
Şekil 3.26.	0,1 M NH <sub>4</sub> F ve a) hac. %0, b) hac. %3, c) hac. %5, d) hac. %10 DI içeren etilen glikol çözeltilerinde, 40 V'da 45 dk anodize edilen Cp-Ti folyoların FESEM görüntüleri .....	46
Şekil 3.27.	a) < hac.%1, b) hac.%5, c) hac.%25 su ve 0,2M NH <sub>4</sub> F içeren gliserol elektrolitinde üretilen TNT yapıların SEM görüntüleri .....	47
Şekil 3.28.	a) < hac.%1, b) hac.%5, c) hac.%25 su ve 0,2M NH <sub>4</sub> F içeren gliserol elektrolitinde üretilen TNT yapıların (bkz. Şekil 3.27) TEM görüntüleri. Oklar, tüplerin dış duvarlarında oluşan ve Şekil 3.27'de görülen yivlere işaret etmektedir .....	47
Şekil 3.29.	Elektrolitin su içeriğindeki değişimle pürüzsüz duvar yapısından bambu duvar yapısına geçiş .....	48
Şekil 3.30.	a) Farklı voltajlarda üretilen TNT tabakalarının SEM görüntüleri, b) (a)'daki TNT tabakalarının uzunluk ve çapları, c) voltaj-tüp dibindeki tabaka kalınlığı ilişkisi (SEM resimleri tüp tabanını göstermektedir) .....	50
Şekil 3.31.	Anodizasyon voltajının a) çap, b) uzunluk, c) boy/en oranı ve d) hacim üzerine etkisi .....	51
Şekil 3.32.	Aralıklı TNT morfolojisi: a) ve b) aralıklı yapının farklı büyütmelelerde üst yüzey SEM görüntüleri, c) tabana yakın bir yerden kırılan tüplerin üst yüzey SEM görüntüsü ve d) aralıklı morfolojinin başlıca karakteristikleri, şematik .....	52
Şekil 3.33.	Aralıklı TNT yapısına genel bakış: a) 10 V, b) 20 V, c) 30 V'da üretilen TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri, e) uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak nanotüp yoğunluğu ..	53

Şekil 3.34.	Su içeriğinin morfoloji üzerine etkisi: a) ağı. %20 H <sub>2</sub> O ve b) ağı. %1 H <sub>2</sub> O içeriğinde 30V'da üretilen TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri, c) Süngerimsi oksit tabaka, d) voltaj ve su içeriğinin por yapısından aralıklı tüp yapısına ve süngerimsi oksit yapısına geçiş üzerine etkisi. Tüpler arası mesafe: e) 83nm, f) 150nm ve g) 180nm .....	54
Şekil 3.35.	(a) Ön işlem yapılmamış titanyum yüzeyi, (c) pirana solüsyonu ile dağlanmış yüzey, (e) zımparalanmış yüzey, (g) ayna parlaklığında parlatılmış yüzey ve (b, d, f ve h) bu yüzeylerin anodizasyon sonrası görüntüleri .....	56
Şekil 3.36.	Farklı ön işlem görmüş yüzeylerin akım-zaman eğrileri.....	57
Şekil 3.37.	a) Kısa , b) uzun anodizasyon sürelerinde elde edilen TiO <sub>2</sub> nanotüp yapısının şematik gösterimi .....	58
Şekil 3.38.	0,2M HF ve 6M su içeren EG çözeltisinde 10 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (1-1,5-2,5-5 sa) üretilen TiO <sub>2</sub> nanoyapıların üst yüzey SEM görüntüleri (Ölçek 500 nm) .....	59
Şekil 3.39.	Sulu ve viskoz (organik) elektrolitlerde tüp dibindeki pH sınırlamasının farkı .....	62
Şekil 3.40.	Organik elektrolit (ağı. %5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve ağı. %5 NH <sub>4</sub> F içeren EG çözeltisi) içerisinde a) 10 °C, b) 20 °C, c) oda sıcaklığı (27 °C), d) 40 °C, e) 60 °C ve f) 80 °C'de 60V-1 saat anodizasyon ile elde edilen TNT yapılarının FESEM görüntüleri .....	63
Şekil 3.41.	a) Anodizasyon sıcaklığının, (A) tüp uzunluğu, (B) tüp çapı ve (C) duvar kalınlığı üzerine etkisi, (60V-1 sa); b) anodizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak akım yoğunluğu .....	64
Şekil 3.42.	a) Sabit bir elektrolit sıcaklığında V şekilli nanotüp duvar morfolojisi, b) Elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırıldığında oluşan U şekilli duvar morfolojisi .....	65
Şekil 3.43.	a) akım-zaman eğrisi (içteki eğri son iki saatteki akım-zaman davranışını göstermektedir). b) yeni, c) 6 sa, d) 25 sa ve e) 50 sa kullanılan elektrolitlerde üretilen TNT tabakalarının kesit SEM görüntüleri .....	67

Şekil 3.44.	Elektrolit yaşı ile Ti iyon konsantrasyonu ilişkisi .....	67
Şekil 3.45.	a) Anodik TNT büyümesi, şematik. 60 V'da 5, 1, 0.2 ve 0.05 cm mesafeleri ile üretilen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin b) üst yüzey ve c) kesit görüntüleri .....	70
Şekil 3.46.	20, 40 veya 60 V'da, elektrot mesafesi ile a) uzunluk, b) iç çap ve c) dış çap ölçülerinin ilişkisi .....	71
Şekil 3.47.	a) 60 V'da elektrot mesafesi ile akım yoğunluğunun tipik değişimi, b) farklı anodizasyon voltajlarında elektrot mesafesi (d) ile kararlı durum akım yoğunluklarının ilişkisi .....	71
Şekil 3.48.	Yüklü iki levha arasındaki elektrik alan, şematik .....	72
Şekil 3.49.	Farklı yüzey alanına sahip numuneler için, a) porlararası mesafe, por çapı ve duvar kalınlığı değerleri, b) porozite ve por yoğunluğu .....	73
Şekil 3.50.	a) Ultrasonik karıştırma ve b) magnetik karıştırma etkisi. c) (b) numunesinin deiyonize suda 30 sn ultrasonik temizlenmesi sonrasında alınan yüzey FESEM görüntüleri .....	76
Şekil 3.51.	a) Hava kabarcıkları ile karıştırma ve b) magnetik karıştırma etkisini gösteren FESEM görüntüleri, c) akım profili .....	76
Şekil 3.52.	0-500 rpm aralığında farklı karıştırma hızları kullanılarak üretilen TNT tabakalarının alt (a-d), üst (e-h) ve kesit (ı-l) SEM görüntüleri .....	78
Şekil 3.53.	a) Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V alaşımının faz yapıları ve Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V nanoyapılarını gösteren SEM görüntüleri, b) α fazı bölgesinde oluşan Ti-Al-V-O nanotüpler ve c) β fazı bölgesinde oluşan düzensiz Ti-Al-V-O nanoporlar .....	80
Şekil 3.54.	Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V malzemesinin faz bölgelerine bağlı olarak nanotüp oluşumu .....	82
Şekil 3.55.	a) Anodizasyon öncesi mikroyapılar ve b) anodize edilen numunelerdeki α ve β bölgeleri, c) α ve β fazında oluşan nanoyapıların farklı kesit morfolojileri (Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V) .....	83
Şekil 3.56.	Cp-Ti ve alaşım Ti (Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V) yüzey SEM görüntüleri. a-b) anodizasyon öncesi yüzey yapıları, c-d) anodizasyonun ilk	

	safhalarındaki oluşum ve e-f) düzenli poroz/nanotübüler yapılar .....	83
Şekil 3.57.	a) 230-880°C aralığında saf oksijen tavlanan TiO <sub>2</sub> nanotüplerin GAXRD spektrumları. b) 580°C, c) 680°C ve d) 880°C'de tavlanan numunelerin SEM görüntüleri .....	85
Şekil 4.1.	a) Geleneksel sistemik ve b) kontrollü lokal ilaç salımı için ilaç salım profilleri .....	87
Şekil 4.2.	Lokal ilaç tedavisi için ilaç salımlı implantlar .....	88
Şekil 4.3.	a) İlaç verme uygulamaları için kullanılan nanoboyutlu ilaç taşıyıcıları ve b) ilaç taşıyıcı polimer misellerin nanoporoz/nanotübüler yapılar ile kullanımı, şematik .....	89
Şekil 4.4.	Vakumda ilaç emdirme yöntemi, şematik. a) Sisteme ilaç çözeltisi verilmeden önce vakuma alınmış ortam, b) sisteme ilaç çözeltisi verilmesi ve ortamın atmosferik basınca getirilmesiyle ilaç yüklemesi .....	92
Şekil 4.5.	TiO <sub>2</sub> nanotüplere açık atmosferde ilaç (Gentamicin) yükleme, şematik: a) yükleme prosedürü, b) yükleme mekanizması .....	94
Şekil 4.6.	TiO <sub>2</sub> nanotüplere ilaç yükleme ve salım mekanizması (DXM/Dexamethasone: model ilaç) .....	95
Şekil 4.7.	Model ilacın (Dopamine) TiO <sub>2</sub> nanotüplerden salım profili: a) tüm salım ve b) fişkırtma salımı .....	98
Şekil 4. 8.	İlaç salımlı TNT implant. Nanotüplerden ortama difüzyon mekanizması ile ilaç salımı, şematik .....	104
Şekil 4. 9.	TNT yapılardan ilaç salımını kontrol etme yöntemleri .....	105
Şekil 4.10.	a) İlaç yüklü yapı, şematik. İlacın, b) farklı por çaplarındaki (65-160nm) nanoporoz alumina yapısından ve c) farklı uzunluklardaki (25-100µm) TNT yapısından zamana bağlı salımı .....	107
Şekil 4.11.	a) NAA yapısının organosilanlar (APTES ve PEPTES) ile, b) TNT yapısının fosfonik asitler (2-phos ve 16-phos) ile kimyasal modifikasyon konsepti, şematik. c) yalın, APTES ve PEPTES modifiyeli NAA yapısından ve d) yalın, 2-phos ve	



	16-phos modifiyeli TNT yapısından ilaç salım profilleri .....	109
Şekil 4.12.	Nanoyapıdan kontrollü ilaç salımı için plazma modifikasyon yöntemi, şematik. a) Anodize tübüler tabaka, b) ilaç yükleme, c) TNT yüzeylerine plazma polimer tabaka biriktirilmesi, d) tüplerden ortama ilaç salımı .....	110
Şekil 4.13.	Farklı sürelerde plazma polimer (allilamin) biriktirilerek modifiye edilmiş anodik poroz $Al_2O_3$ tabakasının üst yüzey SEM görüntüleri; a) 0 sn (modifiye edilmemiş), b) 50 sn, c) 120 sn, d) 200 sn .....	111
Şekil 4.14.	a) K-telleri ve b) uygulama örneği .....	112
Şekil 4.15.	Ti tel kemik implantı, şematik. a) Anodize Ti tel yüzeyindeki TNT tabakası, b) içerisine ilaç yüklenmiş TNT yapısı ve c) ilaç moleküllerinin TNT yapısından ortama salımı .....	113
Şekil 4.16.	TNT'lerin içerisine yüklenmiş ilaç (Gentamicin) miktarını gösteren TGA grafiği .....	114
Şekil 4.17.	TNT-Ti telin Gentamicin salım grafiği: a) tüm salım, b) fişkırtma salımı (ilk 6 saatlik hızlı salım) .....	114
Şekil 4.18.	Farklı çaptaki (80, 120, 160 ve 200 nm) nanotübüler yüzeylerin SEM görüntüleri. Alt sırada ilaç yüklü yüzeyler görülmektedir (NT: nanotüp, NT-G: İlaç/Gentamicin yüklü nanotüp) .....	116
Şekil 5.1.	Yüzey enerjisi ve temas açısı arasındaki ilişki .....	118
Şekil 5.2.	Süper hidrofobik, hidrofobik, hidrofilik ve süper hidrofilik yüzeylerle temas halinde olan bir damlacığın .....	119
Şekil 5.3.	Lotus etkisi: a) Lotus yaprağı yüzeyinin ve b) lotus yaprağındaki su damlasının SEM görüntüsü .....	119
Şekil 5.4.	Düz ve pürüzlü yüzeylerde ıslanma modelleri .....	120
Şekil 5.5.	Young ıslanma modelinde temas açısı ve yüzeyler arası gerilimler .....	121
Şekil 5.6.	a) Kompozit arayüzey, b) mantar durumu ve c) penetrasyon ile damlanın dışına yayılma .....	125
Şekil 5.7.	Ti nanoyapıların SEM görüntüleri: 15 nm çaplı nanoporlar, 50	

	nm ve 100 nm çaplı nanotüpler .....	126
Şekil 5.8.	Ti nanoyapıların AFM görüntüleri: a) anodize edilmemiş Ti folyo, b) 50 nm ve c) 100 nm çaplı TNT yüzeyleri .....	127
Şekil 5.9.	Farklı Ti nanoyapılar üzerindeki su temas açısı ölçümlerinin zamana bağlı değişimi: a) Anodize edilmemiş Ti folyo, b) 50 nm çaplı ve c) 100 nm çaplı TNT yüzeyleri (kırmızı oklar damlanın tam uçlarını, sarı oklar ise damlanın şeklini belirtmektedir), d) damlanın temas çapının (D) düz ve nanoporoz yüzeylerde zamana bağlı değişimi .....	127
Şekil 5.10.	Ti nanoyapıların şematik ıslanma diyagramı .....	129
Şekil 5.11.	a) Kontrol (düz Ti) yüzeyi ve b) 140 nm, c) 80 nm, d) 35 nm, e) 20 nm olmak üzere farklı tüp çaplarına sahip TNT yüzeylerinde temas açısı ölçümlerinin optik görüntüleri .....	130
Şekil 5.12.	a) Parlatılmış Ti, b) 140nm, c) 80nm, d) 35nm ve e) 20nm çaplı TNT yüzeylerin AFM görüntüleri .....	130
Şekil 5.13.	Farklı parametrelerde üretilen TNT yapılarının temas açısı ölçümleri .....	131
Şekil 5.14.	Farklı çaptaki nanotüp yüzeylerinin fiziksel karakterizasyonları .....	133
Şekil 5.15.	Artan voltaj sonucu artan çapa bağlı olarak TNT yüzeyinde su damlalarının penetrasyon modeli: a) 20V-30nm, b) 40V-70nm, c) 60V-140nm, d) 80V-190nm ve e) temas açısının değişimi .....	134
Şekil 5.16.	a) Yalın/anodize edilmemiş Ti folyo, b) anodize TNT, c) anodizasyon sonrası ısıl işlem görmüş TNT yüzeyleri ve d, e, f sırasıyla bu yüzeylere ait temas açısı görüntüleri ve değerleri .....	135
Şekil 5.17.	Farklı voltajlarda üretilen TNT yapılarının yüzey morfolojileri. a) 20V (tüp yapısı gözlenmemektedir), b) 30V, c) 40V, d) 50V, e ve f) mekanik olarak kırılmış numunenin kesit görüntüsü .....	136
Şekil 5.18.	Voltajın, TiO <sub>2</sub> nanotüplerin ıslanabilirliği üzerine etkisi. a) 20 V, b) 30 V, c) 40 V ve d) 50 V'da üretilen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin .....	137

	temas açıları, e) temas açılarının her grup için çizgisel gösterimi .....	
Şekil 5.19.	Farklı işlem görmüş Ti yüzeylerin su temas açıları. a) Parlatılmış Ti6Al4V; ve Ti35Nb10Ta yüzeyinde TNT yapıları: b) 15V-45dk, c) 15V-45dk+ısıtıl işlem, d) 35V-45dk, e) 35V-45dk+ısıtıl işlem .....	139
Şekil 5.20.	Farklı organik elektrolitlerde üretilen ve buna bağlı olarak farklı morfolojilere sahip anodize TiO <sub>2</sub> nanotüp filmleri için ileri sürülen yüzey ıslanabilirlik biçimi .....	140
Şekil 5.21.	a) Isıl işlem görmemiş, b) 200, c) 400, d) 600 ve e) 800°C'de 2 sa tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri f) ısıtıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış filmlerin XRD analizi .....	142
Şekil 5.22.	Anodize edilmemiş, anodize edilmiş ve anodizasyon sonrası ısıtıl işlem uygulanmış yüzeylerin temas açıları: a) optik ve b) grafiksel .....	144
Şekil 5.23.	a) TNT yüzeylerin ve anodize edilmemiş alaşım folyonun ıslanabilirliğinde zamana bağlı değişim, b) ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş alaşım ve saf TNT yüzeylerinde temas açılarının zaman a bağlı değişimi .....	145
Şekil 5.24.	Anodizasyon sonrası yaşlandırılmış, anodizasyon sonrası ısıtıl işlem uygulanıp yaşlandırılmış ve anodizasyon sonrası yaşlandırılmamış TNT yüzeylerinin FTIR spektroskopisi (dikey çizgi ~3300 cm <sup>-1</sup> 'e tekabül etmektedir) .....	146
Şekil 5.25.	Maddenin halleri, şematik .....	147
Şekil 5.26.	a) Plazmanın bileşenleri, b-d) plazma yüzey aktivasyonu prosesi, şematik .....	147
Şekil 5.27.	Plazma-yüzey etkileşimi sonucu organik bileşiklerin parçalanması ve buharlaşması .....	148
Şekil 5.28.	HA seramik yüzeyine 5 dk süreyle uygulanan plazma işleminden sonra yüzey ıslanabilirliğindeki değişim .....	149
Şekil 5.29.	a) Atmosferik plazma işlem prensibinin şematik gösterimi ve b) plazma alevi .....	150

Şekil 5.30.	a) Düşük basınç (vakum) plazma reaktörü, şematik ve b) örnek ünite .....	150
Şekil 5.31.	Korona elektrodu (kafa) ve korona alevi .....	151
Şekil 5.32.	a) Korona yüzey işlemi, şematik ve b) örnek uygulama .....	152
Şekil 5.33.	Yüksek enerjili elektrik deşarjı ile yüzey aktivasyonu prensibinin şematik gösterimi .....	153
Şekil 5.34.	Plazma ve korona ekipmanlarının karşılaştırması .....	153
Şekil 5.35.	a) Korona görünür elektrik filamentleri (lif) sergiler, b) plazma işlemi düz, lifsiz bir bulut oluşturur .....	153
Şekil 5.36.	TNT yapıların yüzey SEM görüntüleri. Voltaj-çap: a) 10V-15nm, b) 20V-50 nm, c) 58V-100 nm .....	155
Şekil 5.37.	Plazma işlem gücüne bağlı olarak; a) yüzey pürüzlülüğündeki ve b) temas açısındaki değişim .....	156
Şekil 5.38.	a) TN ve b) TN-280 numunelerine ait kesit SEM görüntüleri, c) oksit tabaka kalınlıkları .....	157
Şekil 6.1.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan Ti esaslı altlık numuneleri .	168
Şekil 6.2.	Anodizasyon deney düzeneği ve anot-katot bağlantısı .....	169
Şekil 6.3.	Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımının EDX analizi .....	170
Şekil 6.4.	Farklı elektrolit çözeltilerinde, altlık türüne bağlı olarak büyüyen nanotüp yapıları .....	172
Şekil 6.5.	Farklı voltajlarda anodize edilmiş numunelerin üst yüzey SEM görüntüleri (Ti6Al4V, EG çözeltisi) .....	175
Şekil 6.6.	EG elektrolitinde farklı sürelerde anodize edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 40V) .....	177
Şekil 6.7.	HF elektrolitinde farklı sürelerde anodize edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 30V) .....	178
Şekil 6.8.	Farklı yüzey kalitelerine sahip numunelerin anodizasyon sonrası üst yüzey SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 40V, 1sa, EG) ..	179
Şekil 6.9.	Numunenin yüzey alanına bağlı olarak TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri .....	181
Şekil 6.10.	Optimum parametrelerde üretilen TNT yapısının üst yüzey SEM görüntüsü .....	182

Şekil 6.11.	Optimum parametrelerde üretilen TNT yapısının 3D üst yüzey topografyası .....	183
Şekil 6.12.	TNT yapılarının kırık yüzey SEM görüntüleri .....	184
Şekil 6.13.	350°C'de açık atmosferde 1 saat ısıtılmış ve uygulanmamış numuneler .....	185
Şekil 6.14.	Orijinal ve (350°C-1 saat) ısıtılmış numunelerin üst yüzey SEM görüntüleri .....	186
Şekil 6.15.	(450°C-1 saat) ısıtılmış numunenin üst yüzey SEM görüntüsü .....	187
Şekil 6.16.	Ti6Al4V malzemesinin XRD paterni .....	188
Şekil 6.17.	Anodizasyon sonrası TNT yapısının GAXRD grafiği .....	188
Şekil 6.18.	Isıtılmış sonrası TNT yapısının GAXRD grafiği .....	189
Şekil 6.19.	Isıtılmış uygulanmamış ve ısıtılmaya maruz bırakılmış TNT yapılarının FTIR analizleri .....	190
Şekil 6.20.	Plazma modifikasyon cihazı, numuneler ve plazma uygulama anı .....	191
Şekil 6.21.	Anodizasyon sonrası yüzeyin temas açısı ölçümü ve değerleri	192
Şekil 6.22.	TNT numunelere uygulanan plazma işlemi sonrası ısıtılma açısı ölçümleri .....	192
Şekil 6.23.	Model ilaç olarak kullanılan Gentamicin solüsyonu ve TNT büyütülmüş numune .....	193
Şekil 6.24.	Magnetik karıştırma eşliğinde, ilaç çözeltisinde bekletme-kurutma ile ilaç yükleme .....	194
Şekil 6.25.	Vakumda ilaç emdirme deney düzeneği .....	195
Şekil 6.26.	Plazma modifikasyonu uygulanmamış TNT numunelerinin çözeltide bekletme ve vakum emdirme ile ilaç yükleme sonrası üst yüzey SEM görüntüleri .....	196
Şekil 6.27.	Plazma yüzey modifikasyonu uygulanmış TNT numunelerinin çözeltide bekletme ve vakum emdirme ile ilaç yükleme sonrası üst yüzey SEM görüntüleri .....	197
Şekil 6.28.	Farklı yöntemlerle ilaç yüklenmiş numunelerin ilaç yükleme sonrası FTIR analizleri .....	198

Şekil 6.29. Gentamicin kalibrasyon grafiği .....	199
Şekil 6.30. Kümülatif ilaç salım grafikleri .....	200
Şekil 6.31. İlaç yüklenen ve yüklenmeyen numunelerin FTIR analizleri ...	203
Şekil 7.1. İlacın; a) Çözeltide bekletme, b) vakum, c) plazma + çözeltide bekletme, d) plazma + vakum yöntemiyle yükleme sonrası nanotüplerin içerisindeki konumu .....	211



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Saf titanyumun sınıflandırılması .....	10
Tablo 2.2.	Cp-Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri (ASTM) .....	11
Tablo 3.1.	Anataz ve rutil fazlarındaki TiO <sub>2</sub> 'nin özellikleri .....	33
Tablo 3.2.	Günümüze kadar 1. nesilden 4. nesile TiO <sub>2</sub> nanotüp gelişimi	35
Tablo 3.3.	Farklı pH seviyelerinde elde edilen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin tüp çapı, duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu .....	40
Tablo 3.4.	Farklı NH <sub>4</sub> F konsantrasyonlarında üretilen TNT boyutları (gliserol elektroliti, 15 V, 2 sa) .....	41
Tablo 3.5.	2M-8M su içeriğinde 2,5 sa ve 5 sa anodizasyon süresi ile elde edilen tüp uzunlukları .....	44
Tablo 3.6.	40 V, 45 dk. parametreleri ile EG elektrolitinde farklı deiyonize su konsantrasyonları için tüplerin iç çapı ve tüp uzunluğu .....	45
Tablo 3.7.	ağ.%0,5 NH <sub>4</sub> F ve ağ.%3 H <sub>2</sub> O içeren EG çözeltisinde üretilen tüplerin voltaja bağlı boyutları .....	48
Tablo 3.8.	Anodizasyon süresine bağlı TiO <sub>2</sub> nanotüp boyutları (0,2M HF ve 6M H <sub>2</sub> O içeren EG, 10V, 20°C) .....	58
Tablo 3.9.	Elektrolit sıcaklığına bağlı TiO <sub>2</sub> nanotüplerin duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu (10V, %0,5 HF-H <sub>2</sub> O ve asetik asitin 1:7 oranında karışımı) .....	62
Tablo 3.10.	Elektrolit yaşının tüp çapı ve uzunluğuna etkisi .....	66
Tablo 3.11.	Elektrolit yaşı ile iletkenliğin değişimi .....	67
Tablo 3.12.	Test edilen katot malzemeleri periyodik tablodaki pozisyonlarına göre gruplanmış olup, 10 sa sulu ve EG elektrolitlerinde yapılan anodizasyonlar sonrası oluşan nanotüplerin boyut ölçüleri .....	68

Tablo 3.13.	Kullanılan numunelerin ölçüleri .....	72
Tablo 3.14.	0-500 rpm aralığında karıştırma hızları kullanılarak üretilen TNT por çapı ve porozite oranı .....	77
Tablo 3.15.	$\alpha$ - ve $\beta$ -faz bölgelerinin anodizasyon öncesi Al ve V içeriği ..	80
Tablo 3.16.	$\alpha$ - ve $\beta$ -faz bölgelerinin anodizasyon sonrası bileşimi .....	80
Tablo 4.1.	İlaç depolama yüzdesi ve spesifik ilaç yüklemesi verilerini .	106
Tablo 4.2.	İlacın (Gentamicin) TNT-Ti telden salım karakteristikleri ....	115
Tablo 4.3.	İlacın (Gentamicin) fişkırtma ve toplam salımı (57 saat) .....	116
Tablo 5.1.	Ti nanoyapıları üretmek için kullanılan anodizasyon parametreleri .....	126
Tablo 5.2.	Anodizasyon parametreleri, TNT yapılarının boyutları, temas açıları ve yüzey pürüzlülüğü .....	129
Tablo 5.3.	Anodize Ti-7,5Mo alaşımının yüzey özellikleri .....	131
Tablo 5.4.	Anodizasyon voltajı ile iç çap, yüzey pürüzlülüğü ve su temas açısının değişimi .....	132
Tablo 5.5.	Voltaja (5-20 V) bağlı olarak tüp çapı, pürüzlülük ve temas açısı değerleri .....	133
Tablo 5.6.	Uygulanan anodizasyon parametreleri, çap ve temas açısı ölçümleri .....	133
Tablo 5.7.	Sabit voltaj ve farklı sürelerde üretilen TNT yapılarının temas açıları .....	136
Tablo 5.8.	Uygulanan voltaja göre elde edilen nanotüp ölçüleri ve temas açıları .....	137
Tablo 5.9.	Yüzeyin EDX analizi ile elde edilmiş kimyasal bileşimi .....	138
Tablo 5.10.	İki farklı voltaj parametresi ile üretilip ısıtılarak uygulanan ve uygulanmayan nanotübüler yapıların su, gliserol, di-iyodometan ve formamid için temas açısı ölçümleri .....	138
Tablo 5.11.	Anodizasyon sonrası tavlansız ve farklı sıcaklıklarda tavlansız numunelerin 1 ay açık havada bekletildikten sonra alınan su temas açısı ölçümleri .....	143
Tablo 5.12.	Temas açılarının zamana bağlı değişimi .....	145
Tablo 5.13.	Anodize edilmemiş Ti folyo ile 15, 50 ve 100 nm çapındaki	157



	nanotübüler yapıların plazma işlemi öncesi ve sonrası (P+)	
	yüzey bileşimi (XPS analizi) ve ıslanabilirliği .....	
Tablo 5.14.	Plazma işleminin ve işlem gücünün yüzey karakteristiklerine etkileri .....	158



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Anodizasyon, TiO<sub>2</sub> nanotüp, plazma yüzey modifikasyonu, ilaç yükleme, ilaç salımı

Artan trafik kazaları, dünya nüfusu, yaşlanma ve doğuştan gelen sakatlıklar bireylerin yaşam konforunu azaltmaktadır. Bu olumsuzluklara alternatif rekonstrüktif ortopedik uygulamalar yükselen bir ivme ile titanyum gibi biyouyumlu malzemeleri hayatın içerisine çekmiştir. İmplantasyon sonrası iyileşme periyodunun kısaltılmasına yönelik, titanyum biyomalzemelerin özelliklerinin (osseointegrasyon vb.) geliştirilmesine dair yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Sunulan tez çalışmasında, Ti esaslı implantların yüzey işlevselliğini artırmak ve lokal ilaç dağıtıcısı olarak kullanımını geliştirmek amacıyla, Ti esaslı altlık malzemesi anodizasyon işlemine tabi tutularak yüzeyinde TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakası (TNT) büyütülmüştür. Bunun için öncelikle ön anodizasyon çalışmaları yapılmış ve “Ti6Al4V altlık, ağırlık %0,5 NH<sub>4</sub>F ve hac. %10 H<sub>2</sub>O içeren etilen glikol (EG) elektroliti, 40 V potansiyel ve 1 saat süre” optimum anodizasyon parametreleri olarak belirlenmiştir.

Hastalığın bulunduğu noktaya hedeflenmiş ilaç dağıtımı, son yıllarda tedavi süreçlerinde yaşanan yeniliklerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bağlamda, TNT tabakası ilaç rezervuarı olarak kullanıma uygundur. Yüzeyin ıslanma davranışının iyileştirilerek ilaç yükleme ve salım özelliklerinin geliştirilmesi için, büyütülen TNT yapılarına vakum plazma yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Plazma modifikasyon işlemi ile yüzeyin ıslanma karakteri hidrofobik yapıdan hidrofilik yapıya dönüştürülmüştür.

Yüzey modifikasyon işlemi uygulanmış ve uygulanmamış TNT numunelerine iki farklı yöntemle model ilaç (Gentamicin) emdirilmiş ve plazma yüzey modifikasyonunun ilaç yükleme ve salım davranışı üzerine etkileri ortaya konmaya çalışılmıştır. Buna göre, modifiye edilmiş numunelerin ilaç salımı daha yavaş gerçekleştiğinden; plazma modifikasyon işleminin yüzey ıslanabilirliğini iyileştirmesine bağlı olarak, modifiye edilmiş numunelere yüklenen ilacın nanotüplerin iç kısımlarına ulaştığı sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın sonuçları, Ti esaslı implantlara verimli (tüplerin derinlerine) ilaç yükleme ve uzun süreli salım sağlamak açısından gelecek vaad etmektedir.

# GROWTH OF NANOTUBULAR STRUCTURES ON Ti SURFACES AND PLASMA SURFACE MODIFICATION

## SUMMARY

Keywords: Anodization, TiO<sub>2</sub> nanotube, plasma surface modification, drug loading, drug release

Increasing traffic accidents, world population, aging and congenital disability reduce the comfort of individuals. Alternative reconstructive orthopedic applications to these disadvantages have attracted biocompatible materials such as titanium into the life with a rising acceleration. Intensive researches are conducted on the development of properties of titanium biomaterials (osseointegration, etc.) for shortening the recovery period after implantation.

In this study, TiO<sub>2</sub> nanotube layer (TNT) was grown on the Ti-based substrate material surface by anodization in order to increase the surface functionality of Ti-based implants and to improve their use as a local drug dispenser. For this purpose, preliminary anodization studies were performed. According to the results, “Ti6Al4V substrate, ethylene glycol (EG) electrolyte containing 0.5% NH<sub>4</sub>F and 10% H<sub>2</sub>O, 40 V potential and 1 hour period” were determined as optimum anodization parameters.

The targeted distribution of drugs to the disease site is one of the innovations experienced in the treatment processes in recent years. In this regard, the TNT layer is suitable for use as a drug reservoir. In order to improve the drug loading and releasing properties of TNT structures by improving the wetting behavior of the surface, vacuum plasma surface modification was applied to the TNT surface. By the plasma modification technique, wetting character of the surface was changed from hydrophobic to hydrophilic.

TNT samples treated and untreated by plasma surface modification were loaded with a model drug (Gentamicin) by two different methods and the effects of plasma surface modification on drug loading and release behavior were investigated. Accordingly, because the drug release of modified samples is slower as the plasma modification process improved the surface wettability, it was concluded that the drug loaded to the modified samples reached the deeper of the nanotubes.

The results of the study are promising for efficient drug loading (deeper into the tubes) and long-term drug release of Ti-based implants.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

İmplant malzemesi olarak kullanılan biyomalzemeler arasında, titanyum ve alaşımları çeşitli avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir. Diğer biyomalzemelerle karşılaştırıldığında titanyum ve alaşımları düşük iyon salımı, düşük elastik modül, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci ve sertlik gibi mükemmel özelliklere sahip malzemelerdir. Titanyumun biyouyumluluğu, yüzeylerinde doğal olarak oluşan oksit tabakasının ( $TiO_2$ ; titanya; pasif film) varlığının bir sonucudur. Bu doğal oksit tabakası, malzemeyi korozyondan korur ve biyoinert özellik kazandırır [1].

Nanoteknoloji, yüzey modifikasyonu yoluyla implant ömrünü artırmak ve kullanılabilirliğini iyileştirmek için belli avantajlar sunar [1]. Anodizasyon, titanyum yüzeyini nanotübüler yapılar ile nano ölçekte modifiye etmek üzere kullanılan en basit ve ucuz yöntemdir [2]. Anodize nanotübüler yüzeyler osteoblast hücre gelişimini, implant yüzeyinde hidroksiapatit oluşumunu ve doku entegrasyonunu (osseointegrasyon) artırması nedeniyle biyomedikal uygulamalar için faydalıdır. Düz bir yüzeyle karşılaştırıldığında nanoyapılı bir yüzey daha fazla yüzey alanı sağlar ve implantın osseointegrasyonunu artırır [1]. Osseointegrasyon, implant ve canlı kemik arasındaki direkt temas olarak tanımlanır. Ayrıca doku bilimine göre osseointegrasyon, kemik-implant arayüzeyinde lif dokusu gelişmeksizin, implantın çevresinde sabit kemik dokusu oluşumu olarak tanımlanmaktadır [3].

Bunun yanısıra, basit bir elektrokimyasal anodizasyon işlemi ile üretilen  $TiO_2$  nanotüp (TNT) yapıları, sistemik ilaç uygulamasında (vücudun sadece hasta kısmına değil tamamına etki eden, ağızdan veya damar yolu ile yapılan tedavi) yaşanan problemleri ele almak için yeni bir mühendislik yaklaşımı olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Üstün biyouyumlulukları ve ilaç rezervuarı olarak

kullanılabilirlikleri nedeniyle TNT yapıları, lokal ilaç tedavisine yönelik ilaç salımlı implantlar geliştirmek üzere kullanılmaktadır [4-6].

Plazma yüzey modifikasyon işlemi; yüzeyi aktive ederek malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek suretiyle, kendisinden sonraki aşamada yüzeye tatbik edilecek uygulamanın (boya, baskı vb) yüzeyde tutunmasını, yapışmasını ve dağılmasını kolaylaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. İşlem, yüzey enerjisini değiştirerek yüzeyin ıslanma karakterini değiştirir ve gelişmiş yüzey yapışma özellikleri sağlar [7-10].

Literatürde, nanotüp yapılarının plazma yüzey işlemi ile modifikasyonuna yönelik çalışmaların sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Plazma modifikasyonunun yüzeyin ıslanma karakteristiğini (hidrofobik, hidrofilik) değiştirebilme özelliğinin nanotüp yapılarına ilaç emdirme sürecinde kullanılmadığı görülmüştür.

Sunulan tez çalışmasında, plazma yüzey modifikasyonunun nanotüp yapılarına ilaç emdirme prosesine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, bir Ti alaşımı olan Ti6Al4V malzeme yüzeyinde anodizasyon yöntemiyle TiO<sub>2</sub> nanotüp yapıları üretilmiş ve vakum plazma modifikasyon yöntemiyle modifiye edilen nanotüp yüzeylerinin ıslanabilirlikleri incelenerek, plazma yüzey işleminin ilaç emdirme ve salım sürecine olan etkisi ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

## **BÖLÜM 2. TİTANYUM ESASLI BİYOMALZEMELER**

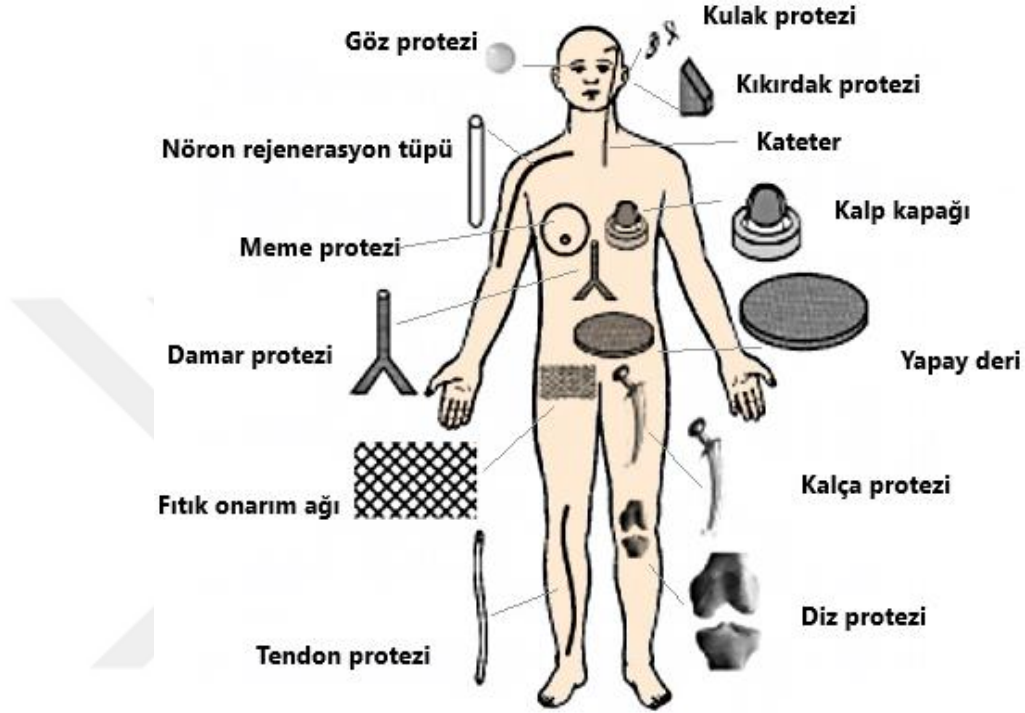
### **2.1. Giriş**

Biyomalzemelerin kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. İlk biyomalzemeler, Antik Mısır'da ve Romalılar döneminde kafatası protezi için kullanılan altın ve fildişidir. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı milattan önceye dayanır. 1850'lere kadar tahta, fildişi gibi metal olmayan malzemeler ile altın, gümüş ve bakır gibi yaygın olarak bulunan metaller kullanılmıştır. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine rağmen 1850'lere kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. Özellikle anestezinin keşfi ile insanların biyomalzemelere talebi artmıştır. 1850'lerden itibaren biyomalzeme alanında önemli ilerlemeler yaşanmıştır. Bununla birlikte, X ışınlarının keşfi ile vücuttaki hasarlı bölgelerin ve hasarın daha iyi belirlenebilmesine bağlı olarak biyomalzeme kullanımı yaygınlaşmıştır. Özellikle II. Dünya Savaşı'yla beraber hızlı ilerlemeler yaşanmış ve günümüzde de kullanılan yeni biyomalzeme türleri ortaya çıkmıştır. Dünya nüfusundaki muazzam artışla birlikte, hastalıklı veya kayıp dokuların restore edilmesi için çeşitli biyomedikal nakillere her yıl büyük gereksinim duyulmaktadır. Dolayısıyla, nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve üretim süreçlerindeki ilerlemelerle (3D yazıcı, lazer sinterleme vb.), daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir [11-14].

### **2.2. Biyomalzeme ve Biyouyum**

Biyomalzeme, yaşayan sisteme implante edilmek ve canlı organ ve dokuların işlevlerini desteklemek ya da kısmen veya tümünden üstlenmek üzere tasarlanmış canlı olmayan (in vivo/vücut içi ve in vitro/vücut dışı) malzemelerdir. Canlı dokuyla ve

akışkanlarıyla temas içerisinde çalışabilen ve canlı bir sistemin yerine kullanılabilen bu malzemeler biyolojik sistemler ile ara yüzey oluşturarak ya da dokuların, organların ve vücut fonksiyonlarının yerine geçerek iyileşme, büyüme ve onarım sağlarlar. Şekil 2.1.'de, biyomalzeme örnekleri verilmektedir [11, 12, 15, 16,].



Şekil 2.1. Biyomedikal malzeme örnekleri [11]

Canlı dokuya yerleştirilen/implante edilen bir malzeme, bu dokudan tepki alır. Bu tepki, doku-implant arayüzeyinde oluşur ve; implantın yüzey morfolojisine, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, doku-implant arayüzey hareketliliğine, vücut sıvısının sirkülasyonuna, dokunun türüne ve yaşına bağlı olarak değişir. Bir malzemenin, implante edildiği canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi biyolojik uyum veya biyoyum, bu tür malzemeler ise biyoyumlu malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyoyumlu, yani “vücutla uyuşabilir” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal gelişimlerine engel olmaz ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmaz. Vücut dokularıyla fiziksel ve kimyasal olarak uyumlu olduğu gibi, mekanik özellikler ve/veya davranışlar bakımından da uyumludur [12, 17, 18,].

### 2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, biyo-elektrokimyasal tahribat bakımından çeşitli seviyelerde biyolojik uyum gösterirler ve çevrelendikleri dokuyla uyumlarına veya başka bir deyişle dokunun biyomalzemeye reaksiyonuna bağlı olarak sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma literatürde çoğu kaynakta biyoaktif, biyoinert, biyotolerant olarak ya da bazı kaynaklarda biyoaktif, biyoinert, biyobozunur olarak 3 grup altında yapılmıştır. Bazı kaynaklarda ise tüm bu özellikler ayrı ayrı göz önünde bulundurularak dört farklı gruba ayrılmıştır. Buna göre, biyomalzemeler biyoyuumluluklarına göre biyoaktif, biyoinert, biyotolerant ve biyobozunur olarak sınıflandırılabilirler [11, 17, 19-27].

#### 2.3.1. Biyoaktif malzemeler

Biyoaktif tanımı, implantın vücuda yerleştirilmesinden sonra kendisini çevreleyen kemik ve bazı durumlarda yumuşak doku ile etkileşime giren bir malzemeyi ifade eder. Biyoaktif malzemeler, implant ile etrafındaki doku arasında kimyasal bağ oluşturan malzemelerdir. Örneğin, kemik doku ile “osseointegrasyon” olarak bilinen kimyasal bağları kurma özelliğine sahiptirler. Kimyasal bağlanma, implant ve doku arasındaki hareketliliği engeller. Bu malzemelerin başlıca örnekleri sentetik hidroksiapatit, cam seramikler ve biyocamlardır (veya biyoaktifcamlar) [11, 17, 24, 25].

#### 2.3.2. Biyoinert malzemeler

Biyoinert malzemeler kimyasal açıdan oldukça kararlıdırlar. İmplant ile doku arasında kimyasal reaksiyon meydana gelmez. İmplant, kemik doku ile doğrudan temas halindedir fakat buna rağmen doku ile implant arasında kimyasal bir reaksiyon ve bağlanma yoktur. Malzemelerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Kemik implantlarında, implant yüzeyinde/etrafında kemik oluşumu direkt temas ile meydana gelmektedir. Malzeme inert olduğundan, implanttan herhangi bir bileşen salınmaz (en azından hücreler tarafından tespit edilebilecek düzeyde salım meydana



gelmez). Malzeme yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası bulunur. Titanyum, tantal, niyobyum, alümina, zirkonya, metal oksitler ve karbon örnek olarak verilebilir [11, 20-23, 25].

### **2.3.3. Biyotolerant (biyotoleranslı) malzemeler**

Biyotolerant malzemelerle kendisini çevreleyen doku arasında, istenmeyen ancak vücut tarafından tolere edilebilecek bir etkileşim gerçekleşir. Örneğin kemik implantlarında, implantı içinde bulunduğu vücut dokusundan izole etmek üzere, implant ile kendisini çevreleyen kemiğin arayüzeyinde yumuşak doku gelişimi meydana gelir. Bu aslında, vücut tarafından oluşturulan bir korunma mekanizmasıdır. Böylece implant ile kemik, arayüzeyde meydana gelen bağ doku tabakasıyla ayrılır. Sonuç olarak, implantı sarmalayan lifli doku nedeniyle implant ile kemik arasında bir temas olmaz ve kemik hücreleri implant yüzeyine ulaşamaz. Bu lifli tabaka, implantın hareketi sırasında stabilitesinin bozulmasına, sallanmasına, yerinden oynamasına ve sonuç olarak bir enflamasyona (iltihaplanma) neden olabilir. Metallerin çoğu ve polimerlerin büyük bir kısmı (hemen hemen tüm sentetik polimerler) bu tür bir arayüzey reaksiyonuna yol açar. CoCr, paslanmaz çelik ve kemik çimentosu örnek olarak verilebilir [19, 20, 21, 23].

### **2.3.4. Biyobozunur (biyoçözünür, biyoemilir) malzemeler**

Biyobozunur malzemeler, vücut içerisinde biyolojik olarak parçalanabilirler ve zamanla bozundukça doğal dokular bu implantların yerine geçer. Dolayısıyla, biyobozunur implantların vücuttan alınmasına ihtiyaç duyulmaz. Bir malzemenin biyobozunur olabilmesi için, organizma tarafından yıkıma uğratıldıklarında (çözünme, hidroliz veya enzimoliz ile) açığa çıkan ürünlerin de vücut ve çevre için zararsız yapıda olması gerekmektedir. Biyobozunur malzemeler literatürde biyoçözünür, biyoabsorblanabilir, biyogeriemilebilir, biyoemilebilir ya da emilebilir malzemeler şeklinde de isimlendirilmiştir. Biyobozunur malzemelere örnek olarak doğal bir polimer olan kitosan ve sentetik polimer olan PLGA (poli laktik-ko-glikolik asit) verilebilir. Ayrıca bazı kaynaklarda hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat

seramikleri hem biyoaktif hem de biyobozunur malzeme/seramik olarak değerlendirilmiştir [17, 25-29].

## **2.4. Biyomalzeme Türleri**

Biyomalzemeler doğal ya da sentetik yapıda, katı ya da sıvı formda olabilirler. Metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler şeklinde gruplandırılırlar. Dokular genel olarak sert ve yumuşak dokular olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sert dokulara örnek olarak kemik ve diş, yumuşak dokulara örnek olarak kan damarları, deri ve bağlar verilebilir. Yapısal uyumluluk düşünüldüğünde, metaller ya da seramikler sert doku uygulamaları için, polimerlerse yumuşak doku uygulamaları için seçilebilir. Aşağıda, biyomalzeme türlerinden metalik biyomalzemeler ele alınmıştır [13, 18, 25].

### **2.4.1. Metalik biyomalzemeler**

Metaller uzun bir geçmişe sahip önemli bir biyomalzeme grubudur. Genellikle zarar görmüş veya hastalıklı “sert dokuların” yerini almak üzere kullanılırlar. Dental restorasyon (vida), kırık kemik fiksasyonu (kemik plakaları), diz, eklem ve kalça implantları gibi dental ve ortopedik implant uygulamaları örnek olarak verilebilir. Sert dokuların yanısıra kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar.

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, Sherman-Vanadyum çeliğidir. İlk metal protez, Vitalyum alaşımından 1938’de üretilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1960’larda kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler arasında altın, gümüş, tantal, paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, Ti ve Ti alaşımları bulunmaktadır. Buna göre, metalik biyomalzemeler, kendi içerisinde aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir [13, 14, 25, 30-32].

1. Paslanmaz çelik
2. Kobalt esaslı alaşımlar
3. Titanyum esaslı alaşımlar
4. Diğer metaller

#### **2.4.1.1. Paslanmaz çelik**

Paslanmaz çelik, ortopedide protez olarak kullanılan ilk güvenilir metaldir. Bileşimindeki başlıca elementler olan demir ve karbonun dışında genellikle krom, nikel ve molibden içerir. Ortopedide implant malzemesi olarak en sık rastlanan çelik türü 316L paslanmaz çeliktir. Diğer metalik implantlara kıyasla paslanmaz çelik daha düşük mukavemet ve çok daha yüksek korozyon direnci göstermektedir. Oldukça yüksek rijitlikleri nedeniyle kemik implantlarında titanyuma göre daha az tercih edilirler [33].

#### **2.4.1.2. Kobalt-krom alaşımları**

Mo ve Ni içeren Co-Cr-Mo ve Co-Ni-Cr-Mo, implant malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılan kobalt alaşımlarıdır. Ni içeren alaşımların zayıf sürtünme özellikleri ve alaşımdan serbest bırakılan Ni iyonlarının muhtemel toksik etkisinden dolayı bu alaşımların eklem bileşenleri olarak kullanılması sorun teşkil eder. Ayrıca aşınma etkisiyle Co-Cr alaşımlarından kopan parçacıklar implantın gevşemesine neden olduğu gibi yumuşak dokuyla da istenmeyen reaksiyonlara girebilirler [33].

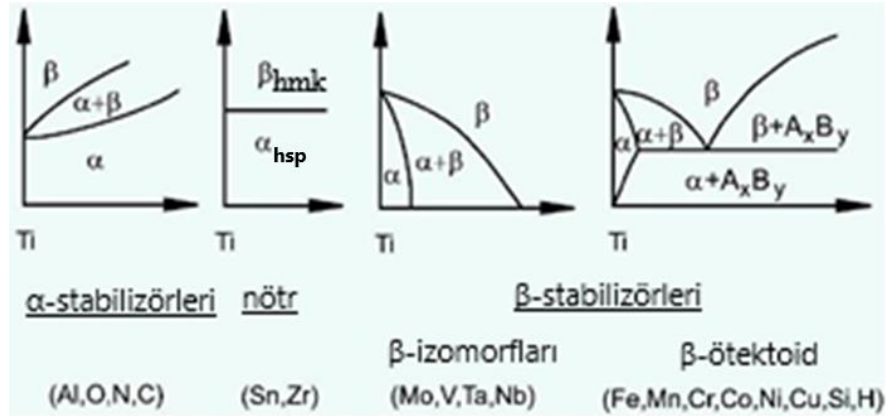
#### **2.4.1.3. Ti ve Ti alaşımları**

Titanyumun biomedikal uygulamalarda kullanılmasının başlıca avantajları şunlardır: Biouyumludur, implante edildiği doku ile istenmeyen yan etkiler göstermez, korozyon ve aşınma direnci yüksektir, kemiğinkine yakın elastik modüle sahiptir, hafiftir, mukavemeti yüksektir. Tüm bu özelliklerinden dolayı Ti ve alaşımları mükemmel klinik avantajlar sağlar. Fakat diğer yandan, malzemenin mekanik özellikleri ve kullanım esnasındaki yükleme koşulları, malzeme seçimini

etkilemektedir. Örneğin, kemiğin yerini alan parçalar için saf Ti'un mukavemeti yeterli olmadığından üstün mekanik özellikleri nedeniyle Ti alaşımları tercih edilmektedir. Ti6Al4V, ve NiTi şekil hafızalı alaşım, ortopedik uygulamalarda en çok kullanılan Ti alaşımlarıdır. Biyouyumluluk açısından Ti ve alaşımlarının klinik başarısının temelinde, yüzey üzerinde bulunan pasif oksit tabakası vardır [33, 34]. Bu doğal oksit tabakası, malzemeyi korozyona karşı korur. Titanyum, yüksek korozyon dayanımından dolayı implant malzemesi olarak Co-Cr-Mo ve paslanmaz çeliğe göre daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca, Titanyum ve titanyum alaşımları kemiğin elastik modülüne (10-30 GPa) en yakın metalik biyomalzemeler arasındadır. Bu da önemli bir tercih sebebidir [1, 3].

Titanyum alaşımları faz yapıları açısından  $\alpha$ ,  $\alpha'$ 'ya yakın,  $\alpha+\beta$ , yarı kararlı  $\beta$  veya oda sıcaklığındaki mikroyapıya bağlı olarak kararlı  $\beta$  şeklinde sınıflandırılabilirler. Bu bağlamda, titanyumun alaşım elementleri 3 kategoriye ayrılmaktadır: (i)  $\alpha$  stabilizörleri: Al, O, N, C; (ii)  $\beta$  stabilizörleri: Mo, V, Nb, Ta (izomorfik), Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H (ötektoid); (iii) Zr, Sn (nötr), Şekil 2.2. [35, 36].

Titanyum da birçok metalde olduğu gibi polimorfik dönüşümler göstermektedir. Saf titanyum ve Ti alaşımları düşük sıcaklıklarda hekzagonal faz yapısına sahiptir ve alfa titanyum olarak isimlendirilirler [37]. Elementel formda yani saf/alaşımsız titanyumun ergime noktası 1668°C olup 882,5°C'ye kadar hekzagonal sıkı paket (hsp) kristal yapısına sahiptir ( $\alpha$ ). Titanyum bu sıcaklıkların üzerinde hacim merkezli kübik (hmk) yapıya dönüşür ( $\beta$ ), [35, 36]. Bu sıcaklık, geçiş sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır.  $\alpha$  stabilizörleri  $\alpha$ - $\beta$  geçiş sıcaklığını yükseltirken,  $\beta$  stabilizörleri ise geçiş sıcaklığını düşürürler [38].



Şekil 2.2. Ti alaşımlarında alaşım elementlerinin etkisi [36]

$\alpha$  ve  $\alpha'$ 'ya yakın faz yapısına sahip Ti alaşımları üstün korozyon direnci gösterirler fakat düşük sıcaklıkta mukavemetleri sınırlıdır. Aksine,  $\alpha+\beta$  alaşımları hem  $\alpha$  hem  $\beta$  fazlarının varlığından dolayı daha yüksek mukavemet sergilerler.  $\alpha+\beta$  alaşımlarında malzeme özellikleri; kompozisyon,  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının oranı, ısıtılma işlemi ve ısıtılma-mekanik proses koşullarına bağlıdır.  $\beta$  alaşımları ise düşük elastik modül özelliği sunarlar ve üstün korozyon direncine sahiptirler [35].

$\alpha$  alaşımları, özellikle saf titanyumdan (commercially pure titanium: Cp-Ti) ve oda sıcaklığında sadece  $\alpha$  fazı bulunduran alaşımlardan elde edilir. Ti6Al4V, titanyumun sık kullanılan bir  $\alpha+\beta$  alaşımıdır. Yarı kararlı  $\beta$  alaşımlarına ise Ti15V3Al3Sn ve Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr örnek verilebilir [39, 40].

Saf titanyum (Cp-Ti) oksijen ve demir içeriğine göre dört farklı sınıfta (Grade 1-4) toplanmaktadır (Tablo 2.1.). Sınıf numarası büyüdükçe oksijen ve demir miktarı artar. Bu elementler, mekanik ve fiziksel özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [37, 39, 41].

Tablo 2.1. Saf titanyumun sınıflandırılması [39]

Element (%)	Saf Titanyum (Cp-Ti) Grade			
	1	2	3	4
Azot (max)	0,03	0,03	0,05	0,05
Karbon (max)	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrojen (max)	0,01	0,01	0,01	0,01
Demir (max)	0,20	0,30	0,30	0,50
Oksijen (max)	0,18	0,25	0,35	0,40
Titanyum	99,48	99,31	99,19	98,94

Grade 1-4 saf titanyumun (Cp-Ti) bir sınıflandırması olup, bunların yanında Grade 7 ve Grade 11 de saf titanyumun diğer sınıflarıdır. Grade 7, Grade 2'nin ve Grade 11 ise Grade 1'in türevidir. Alaşımlar da benzer şekilde sınıflandırılmaktadır. Örneğin Ti6Al4V Grade 5 olarak adlandırılmaktadır. Grade 5'in (Ti6Al4V) çok yüksek saflıkta olan versiyonu, Ti6Al4V ELI veya Grade 23 olarak tanımlanmaktadır. Grade 5 ve Grade 23 tıpta en yaygın kullanılan titanyum alaşımlarıdır [41-43].

Biyomedikal malzeme olarak alaşımsız Cp-Ti (Grade 1-4)'un başlıca kullanımı dental implantlardır. Düşük mekanik dayanımından dolayı ortopedik uygulamalarda kullanılmaz. Ortopedik uygulamalarda (kalça ve diz implantları gibi) ağırlıklı olarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb kullanılmaktadır [3, 34, 41, 44].

Ti ve alaşımlarından üretilen implantların uzun süreli kullanımı için mekanik dayanım ve rijitlik çok önemli faktörlerdir. İmplantın mukavemet, sürünme direnci ve şekillendirilebilirlik gibi mekanik özellikleri, Ti'un çeşitli elementlerle (örneğin Al, V, Ta, Zr) alaşımlanmasıyla iyileştirilebilir. Tablo 2.2.'de Cp-Ti (Grade 1-4) ve alaşımlarının mekanik özellikleri verilmektedir. Görüldüğü üzere, Ti alaşımlarının mekanik özellikleri Grade 1-4'ün özelliklerinden daha üstündür [41, 44].

Tablo 2.2. Cp-Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri (ASTM) [44, 45]

Malzeme	Elastik modül (Gpa)	Çekme mukavemeti (Mpa)	Akma mukavemeti (Mpa)	% uzama	Yoğunluk (g/cc)	Alaşım yapısı
Cp-Ti Grade I	102	240	170	24	4,5	$\alpha$
Cp-Ti Grade II	102	345	275	20	4,5	$\alpha$
Cp-Ti Grade III	102	450	380	18	4,5	$\alpha$
Cp-Ti Grade VI	104	550	483	15	4,5	$\alpha$
Ti6Al4V (Grade V)	113	930	860	10	4,4	$\alpha + \beta$
Ti6Al4V ELI (Grade 23)	113	860	795	10	4,4	$\alpha + \beta$
Ti6Al7Nb	114	900-1050	880-950	8-15	4,4	$\alpha + \beta$
Ti5Al2,5Fe	112	1020	895	15	4,4	$\alpha + \beta$
Kemik	4-30	90-130	90-120	1-4	-	-

#### 2.4.1.4. Diğer metaller

Tantal, mekanik dayanımının zayıflığından ve yüksek yoğunluğundan dolayı yaygın kullanılmayan bir metal olmasının yanında, en önemli uygulaması plastik

cerrahisinde ameliyat ipliği olarak kullanımıdır. Platin ve gruptaki soy metaller yüksek korozyon direncine sahiptirler fakat mekanik özellikleri zayıftır. Bununla birlikte son zamanlarda metaller, polimerler, kompozitler ve seramikler gibi geleneksel biyomalzemelere alternatif olarak Galyum (Ga) veya Ga alaşımları gibi vücut sıcaklığında sıvı formda bulunan metaller ön plana çıkmaktadır. Bu gibi sıvı metal biyomalzemeler yüksek akışkanlık, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik, biyouyumluluk, yeterli radyoopasite, kontrol edilebilir davranış, kolay üretim ve düşük maliyet gibi üstün özellikler sergileyen yeni nesil fonksiyonel malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır [13, 30].

## **2.5. Nanoyapılı Biyomalzemeler**

İmplant malzemesinin yüzeyi, hücrel ortamın tepkisinde çok önemli bir role sahiptir. Nano boyutta yüzey yapılandırması sonucunda değişen yüzey alanı ve enerjisi, fonksiyonel grupların dağılımı, hidrofiliklik, oksit kompozisyonu ve kalınlığı implant yüzeyine protein adsorpsiyonunu etkileyen kritik faktörler olarak öne çıkmaktadır. Büyük “yüzey alanı/hacim” oranına bağlı olarak nanoyapılı biyomalzemeler pek çok avantaj sunarlar. Metalik implantlara nanoboyutta yüzey modifikasyonları uygulanarak biyolojik etkileşimleri geliştirilebilir. Elektrokimyasal bir yöntem olan anodik oksidasyon işlemi, sıkça kullanılan bir implant malzemesi olan Ti ve alaşımları için nanoboyutta yüzey modifikasyonu sağlayan uygulamaların başında gelmektedir. Bu yöntemle düz bir yüzeye sahip Titanyum implantların yüzeyinde nanoboyutta tübüler yapılar oluşturulmaktadır. Bununla birlikte, nanoyapı kontrolü nanoyapılı biyomalzemelerin biyoyararlanımını uygun hale getirmede kilit faktördür. Nanoyapılı biyomalzemeler hızlı genişleyen bir araştırma alanı olup, rejeneratif tıp için yeni etkinleştirci teknolojiler sunmaktadır [14, 46-49].

## **BÖLÜM 3. ANODİK OKSİDASYON (ANODİZASYON)**

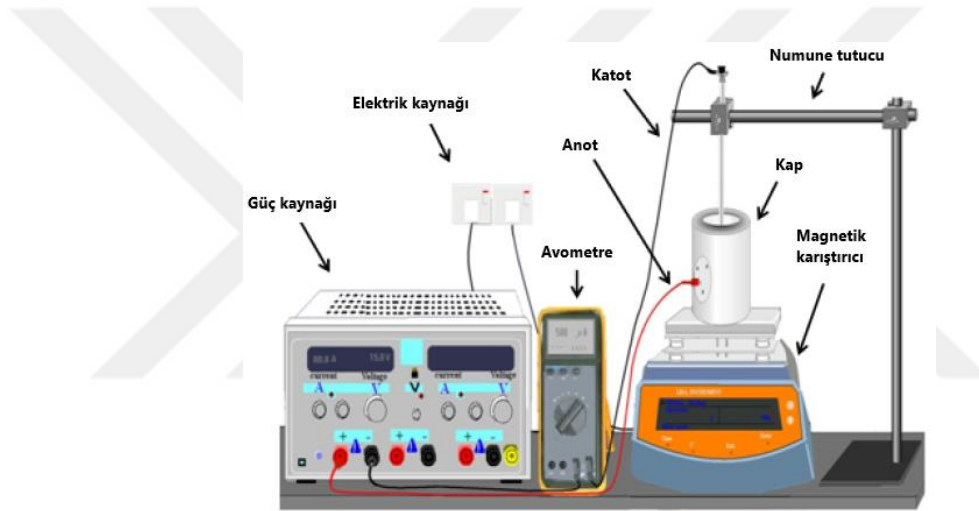
### **3.1. Giriş**

Şarj edilebilir piller için yeni malzemeler ve yöntemler araştırırken, Fransız araştırmacı ve sanayici Eugène Ducretet, bir elektrolitik hücrede anot olarak kullanıldığında alüminyum elektrodun yüzeyinde, kısa bir süre içinde neredeyse tüm akım akışını/geçişini engelleyen ve direncin hızla artmasına neden olan bir oksit tabakası oluştuğunu keşfetti (1875). Direnç, akım yönü tersine çevrildiğinde de hızla düştü. Ducretet, bu davranışa sahip metaller için "valf metal" sözcüğünü türetmiştir [50]. Bir valf metal, elektrolitik bir hücrede, katot olarak kullanıldığında akımın geçmesine izin verir; fakat bir anot olarak kullanıldığında yüzeyinde kompakt bir pasif oksit tabaka büyür ve bu tabaka akım akışına karşı koyar. Bu tür oksit filmler anodik elektrokimyasal koşullar altında oluşturulabildiği gibi, hava ve su gibi oksitleyici ortamlarda çoğunlukla kendiliğinden oluşurlar, çünkü valf metaller su veya oksijen ile kolayca reaksiyona girerler. Valf metaller, yüzeylerinde kendiliğinden koruyucu bir tabaka oluşturduktan sonra oksitlenmeyi durdururlar ve oksitlenme daha fazla ilerlemez [51-53]. Oksitleyici bir ortamda çoğunlukla kendiliğinden oluşan bu yoğun ve koruyucu pasif tabaka tipik olarak birkaç nanometre kalınlığındayken, anodik koşullar altında birkaç µm kalınlığında üretilebilir. Bu pasif tabaka, metal yüzeyini kimyasal açıdan bir dereceye kadar korur [2, 51, 52]. Bu nedenle valf metaller birçok agresif ortamda korozyona karşı olağanüstü bir direnç gösterirler. Valf metallere duyulan ilgi, yüzeylerindeki kompakt oksit tabakanın korozyona karşı koruyucu özelliklerinden ileri gelmektedir. Ti, Zr, Hf, V, Nb ve Ta (IVB ve VB valf metalleri) ile Al, ve W valf metal olarak kabul edilmektedir. Valf metal kategorisinde olmayan Fe, Cr, Ni, Co ve Cu'nun anodik oksit filmleri yarı iletkenlik özellikleri göstermektedir. Pasif film çoğu durumda amorf yapıdadır veya bazı durumlarda küçük kristalin alanlar içermektedir [50-52].



### 3.2. Anodik Oksidasyon Prosesi

Anodik oksidasyon, metal yüzeyi üzerinde koruyucu veya dekoratif amaçlı oksit film oluşturulmasını veya var olan oksit filmin geliştirilmesini sağlayan elektrolitik bir yüzey işlem prosesidir. Sistem en basit haliyle bir elektrolit, bu elektrolitin içerisine yerleştirilen anot (iş parçası) ve katot ile bunların bağlı olduğu bir güç kaynağından oluşmaktadır [54, 55]. Anodik oksitlerin büyümesi, sabit voltaj (potansiyostatik), sabit akım (galvanostatik) ve potansiyodinamik veya galvanodinamik (voltajın veya akımın bilinen bir oranda artırılıp azaltılması) koşullar altında gerçekleştirilebilir [51]. Şekil 3.1.'de tipik bir anodizasyon deney düzeneği gösterilmektedir [56].



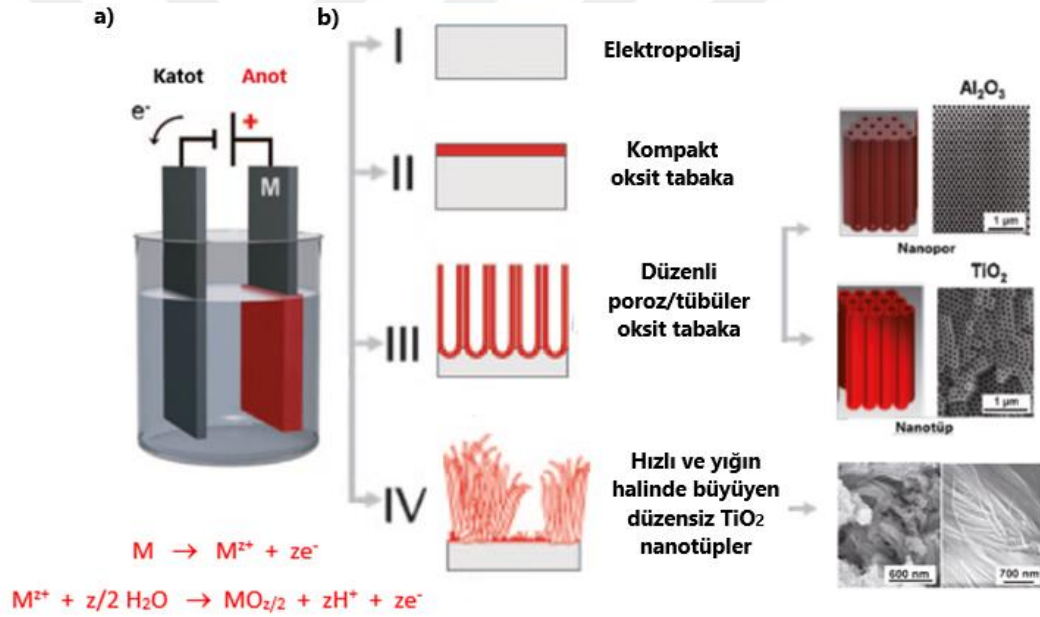
Şekil 3.1. Titanyum anodizasyonu için deney düzeneği, şematik [56]

Basit bir anot-katot düzeneğinde gerçekleştirilen anodizasyon prosesinde oksit büyümesi, anot olarak kullanılan metalin ( $M$ ) yükseltgenmesine ( $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$ ) ve uygun bir voltaj altında metal okside ( $MO_{Z/2}$ ) dönüştürülmesine dayanmaktadır, Şekil 3.2. [57]. Oksit film morfolojisi; uygulanan voltaj, akım, süre, sıcaklık ve elektrolit tipi gibi anodizasyon parametrelerine bağlı olarak çeşitlilik gösterir [2]. Buna göre, esas olarak üç farklı olasılık vardır:

1.  $M^{Z+}$  iyonları/katyonları elektrolit içerisinde çözünür, yani metal sürekli olarak çözünmektedir ve sonuçta metal korozyonu veya elektropolisaj meydana gelir, oksit oluşumu gerçekleşmez, Şekil 3.2.b (I);

2.  $M^{z+}$  iyonları elektrolitteki  $H_2O$ 'dan sağlanan  $O^{2-}$  ile reaksiyona girer (elektrolitteki  $H_2O$  tipik bir oksijen iyonu kaynağıdır) ve oluşan oksit elektrolit içerisinde çözünmezse, yüzeyde kompakt oksit tabaka oluşur, Şekil 3.2.b (II);
3. Oksit kısmen çözünebilir bir yapıdaysa yani  $M^{z+}$  iyonlarının bir kısmı bileşik oluşturarak çözünebilirse, belli elektrokimyasal koşullarda, oksit oluşumu ve çözünümü arasında kararlı bir durum meydana gelebilir. Bunun sonucunda poroz ya da tübüler bir metal oksit tabaka oluşur, Şekil 3.2.b (III) [57, 58].

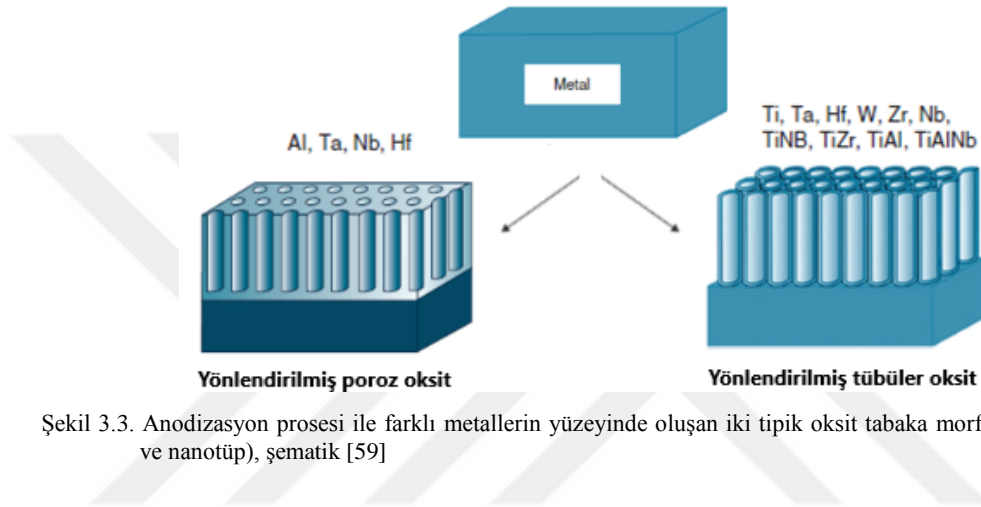
Bununla birlikte, bazı özel koşullar altında, düzensiz ve hızlı büyümeye istinaden  $TiO_2$  nanotüp demetlerinin oluşumu gözlenebilir, Şekil 3.2.b (IV) [58].



Şekil 3.2. a) Anodizasyon düzeni ve anot yüzeyinde oksit film oluşumu, şematik, b) olası anodik film büyüme morfolojileri [58]

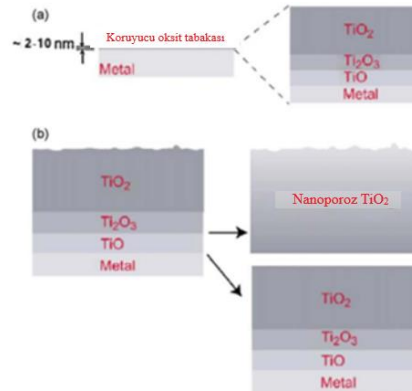
Metalin türüne, elektrolite ve voltaja bağlı olarak, anodizasyon işlemiyle kompakt oksit tabakanın yanısıra düzenli poroz ve düzenli tübüler yapı olmak üzere iki tipik oksit büyüme morfolojisi elde edilebilir, Şekil 3.3. Al, Nb, Ta ve Hf gibi metallerin gözenek/por yapıları oluşturduğu ve diğer bazı metallerin (Ti, Ta, Hf, W, Zr, Nb, TiNb, TiZr, TiAl, TiAlNb vb.) tübüler yapılar oluşturduğu bildirilmiştir [58, 59]. Örneğin Ti, Zr, Hf, Nb, Ta ve W gibi çeşitli valf metaller ile Ti-Al-Nb, Ti-Al-V, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb, Ti-Zr, Ti-Ta, Ti-W, Ti-Cr, Ti-Mo, Ti-Ru gibi çeşitli alaşımların

yüzeyinde anodizasyon ile düzenli nanotübüler oksit tabaka yapısı elde edilebilmektedir (Şekil 3.3.), [57, 60]. Benzer anodizasyon şartlarında, alumina için düzenli poroz yapı elde edilirken, titanya için tübüler morfoloji elde edilmesinin sebebi, Ti-F veya Ti-O-F bileşiklerinin sulu ortamda yüksek çözünürlüğüne bağlanabilir. Oysa Al-F türlerinin çözünürlüğü çok daha düşüktür [58]. Anodizasyon, düzenli nanotübüler oksit tabakası elde etmek için tercih edilebilecek en basit ve en ucuz yöntemdir [61].



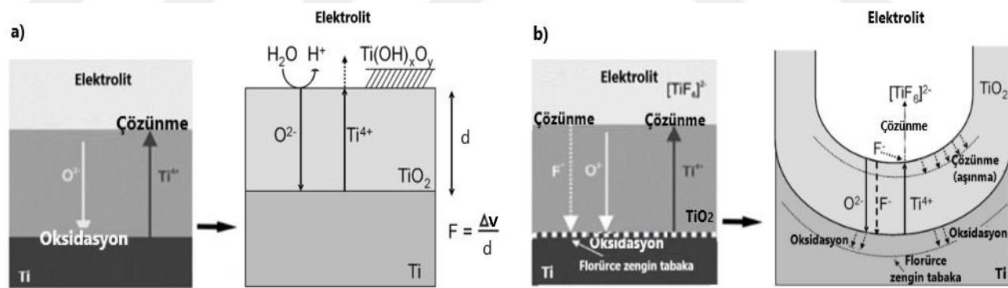
### 3.3. Titanyumun Anodizasyonu ve TiO<sub>2</sub> Nanotüp Oluşumu

Titanyum ve alaşımları genellikle Şekil 3.4.a'da gösterildiği gibi tipik olarak üç farklı katmandan (i) TiO (metal ile temas eden iç katman), (ii) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ara katman) ve (iii) TiO<sub>2</sub> (dış katman) oluşan doğal bir koruyucu oksit film ile kaplıdır. Ti yüzeyindeki bu doğal oksit tabakası, ortama bağlı olarak 2-10 nm kalınlığında ve amorfur (yoğunluk  $\sim 3.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ ). Titanyumun en kararlı oksit bileşiği TiO<sub>2</sub>'dir. Titanyum, anodizasyon sürecinde oksitleyici çözeltiye daldırıldığında yüzeyinde bir reaksiyonlar zinciri meydana gelir. Yüzeyde kararsız bir şekilde mevcut olan doğal alt oksitler (TiO ve Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oksitleyici ortamda TiO<sub>2</sub>'ye dönüşür. Bir süre sonra, pasivasyon katmanları doğal olarak tekrar oluşur ve TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub>'den oluşan doğal katmanlı yapı yeniden kurulur. Oksidasyon işlemi, altta yatan alt oksitlerin artık tespit edilemeyeceği ancak katman organizasyonunun değişmediği bir şekilde TiO<sub>2</sub> miktarını artırır (Şekil 3.4.b), [2, 35, 62].



Şekil 3.4. Tabakalı yapının şematik gösterimi; kimyasal oksidasyondan a) önce (doğal oksit) ve b) sonra [2, 62]

Titanyum yüzeyinde nanotüp oluşumu için yapılan anodizasyon işlemleri yaklaşık ağırlıkça %0,1-1 oranında florür iyonu içeren su esaslı elektrolitlerde 1-30V veya organik elektrolitlerde 5-150V aralığında sabit bir voltajda gerçekleştirilir [58, 63]. Anodizasyon işlemi başlatıldıktan sonra oksit tabaka oluşumu ve gelişimi, hareketli iyonların elektrik alan yardımıyla taşınması sonucu meydana gelir (Şekil 3.5.) ve elektrik alan yardımıyla oksit büyümesi şeklinde ifade edilebilir. Bu tabaka metal yüzeyinde homojen bir şekilde büyür [58, 64, 65].



Şekil 3.5. a) Florür iyonu içermeyen ve b) Florür iyonu içeren elektrolitlerde iyon taşınımı, şematik [54, 58]

Yüzeyde oksit gelişimi; (i) elektrolitteki O<sup>2-</sup> iyonlarının metal-oksit arayüzüne (iç) doğru taşınması; (ii) metal (Ti<sup>4+</sup>) iyonlarının oksit-elektrolit arayüzüne (dışa) doğru taşınması şeklinde iyonların elektrik alan yardımıyla taşınımı sonucu gerçekleşir (Şekil 3.5.).

İyonik türlerden biri (Ti<sup>4+</sup> veya O<sup>2-</sup>) elektrik alan altında daha hızlı taşınabilir. İyonların taşınma hızına bağlı olarak kompakt oksit tabakası iç veya dış arayüzeyde büyüyebilir, ancak bir çok deneysel araştırmada oksidin metal-oksit arayüzeyinde büyüdüğü bildirilmiştir [2, 58, 66].

Titanyumun anodizasyonunda kullanılan elektrolitin florür iyonu içerip içermemesine bağlı olarak, yüzeyde gelişen TiO<sub>2</sub> filmin morfolojisi etkilenmektedir. F<sup>-</sup> iyonu içeren elektrolitler TiO<sub>2</sub> tabakasını, [TiF<sub>6</sub>]<sup>-2</sup> gibi suda çözünebilir bileşiklerin oluşumuyla kimyasal olarak çözebilir. Florür iyonu içermeyen çözeltilerde altlık yüzeyinde kompakt oksit tabaka oluşurken (Şekil 3.5.a), florür iyonu içeren çözeltilerde ise nanotübüler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.5.b) [2, 58].

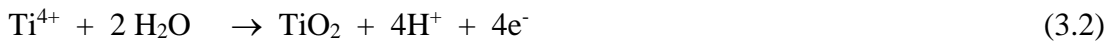
Genel olarak, metal-oksit arayüzeyindeki tabaka yoğun ve kararlı TiO<sub>2</sub>'den oluşurken, oksit-elektrolit arayüzeyinde büyüyen tabaka oksihidroksitler içeren daha az yoğun oksitten meydana gelmektedir. Şöyle ki, oksit-elektrolit arayüzeyine ulaşan Ti<sup>4+</sup> iyonları çözünür bir bileşik oluşturmazsa ([TiF<sub>6</sub>]<sup>-2</sup> gibi), çoğu elektrolitte bir hidroksit tabakası çökeler (Şekil 3.5.a). Bu tabaka tipik olarak gevşek ve gözeneklidir ve belirli ölçüde taşınımı yavaşlatıcı etkisi olur [54, 58, 65].

Metalin, elektrik alan etkisiyle O<sup>2-</sup> veya OH<sup>-</sup> iyonlarıyla etkileşiminden dolayı metal yüzeyinde meydana gelen kompakt oksit tabaka oluşumu ve büyümesi Denklem (3.1)-(3.4)'e göre gerçekleşmektedir [58, 67].

Metalin (Ti) yükseltgenmesi (veya Ti'nin elektrik alan yardımıyla çözünmesi) metal-oksit arayüzeyinde meydana gelir:



Oksit tabaka oluşumu / hidroliz:

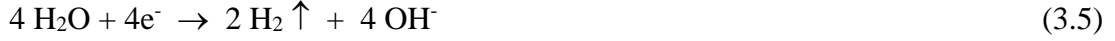


Metalden elektrolite Ti<sup>4+</sup> iyon taşınımı sonucu oksit-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen daha az yoğun ve hidroksit içeren tabaka oluşumu [2, 54, 58, 68, 69]:





Eşzamanlı olarak, katotta da aşağıdaki reaksiyona göre hidrojen gazı açığa çıkmaktadır [58].



Düzenli bir TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakasının oluşumu direkt olarak elektrolitteki florürün varlığıyla ilişkilidir [65]. Elektrolitteki F<sup>-</sup> iyonlarının [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bileşiğini oluşturabilmesi, metal yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> tabakasının kimyasal olarak çözünmesine/aşınmasına yol açar. F<sup>-</sup>, adeta, bir oksit çözündürme ajanı gibi davranmaktadır [54, 58, 68].

Oksit tabakanın kimyasal olarak aşınması [51].



Por oluşum merkezleri gibi davranan bu reaksiyon sonucunda, oksidin lokal çözünmesiyle yüzeyde küçük oyuklar meydana gelir. Bu küçük oyukların porlara dönüşümü ve artan por yoğunluğuyla yüzey boyunca uniform bir por yapısı oluşur [55, 64]. Por tabanında meydana gelen yüksek asidik ortam nedeniyle porlar metalin içine doğru büyür ve sonuçta tübüler yapı meydana gelir [68, 69]. Bazı kaynaklarda Denklem (3.6), TiO<sub>2</sub>'in (oksidin) F<sup>-</sup> iyonları ile elektrik alan yardımlı çözünmesi olarak ifade edilmiştir. Bunun yanında TiO<sub>2</sub>'nin elektrolit pH'ına bağlı çözünmesi ise kimyasal çözünme olarak tanımlanmıştır [2, 67].

Bununla birlikte, F<sup>-</sup> iyonları yüzeyde oluşan/çökelen hidroksit tabakasını da kimyasal olarak çözebilir [70].

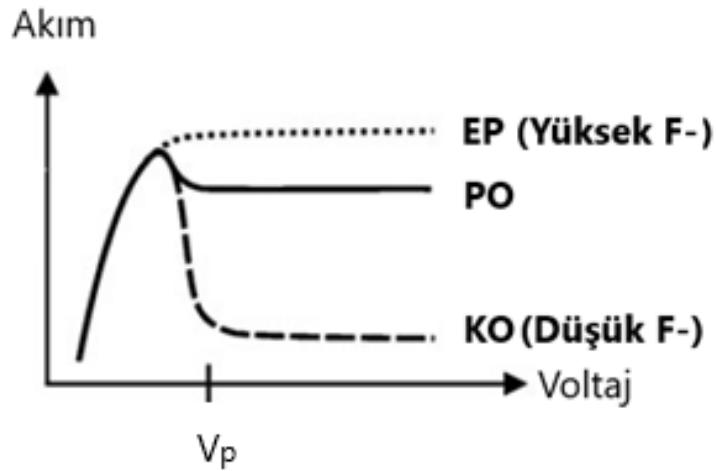


Ek olarak, elektrolitteki  $F^-$  iyonları, elektrik alan etkisiyle metal altlıktan ayrılıp elektrolite taşınan  $Ti^{4+}$  iyonları ile oksit-elektrolit arayüzeyinde direkt olarak bileşik oluştururlar [54, 58, 71, 72].



Böylece, oksit-çözelti arayüzeyine ulaşan  $Ti^{4+}$  iyonları bir çökelti hidroksit tabakası  $[Ti(OH)_xO_y]$  oluşturmadan önce, Denklem (3.8)'e göre  $[TiF_6]^{2-}$  bileşiğini oluşturabilir ve hidroksit tabakasının çökmesi önlenir [54].

Anodizasyon prosesi gibi elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle akım-voltaj eğrileriyle karakterize edilir (Şekil 3.6.) [58]. Akım-voltaj eğrileri, elektrokimyasal reaksiyonların termodinamikleri ve kinetiklerini tanımlayan çok yönlü araçlardır [57]. Bu eğrilerden, oksit oluşumu için gerekli eşik (alt sınır) voltajı ( $V_p$ ) veya iyon taşınım hızları gibi elektrokimyasal proses hızları belirlenebilir. Florür konsantrasyonuna bağlı olarak 3 farklı elektrokimyasal karakteristik gözlenmektedir. Florür içeriği çok düşük ise ( $ağ.\leq 0.05$ )  $V_p$  değerinin üzerindeki bir voltajda kararlı kompakt oksit tabaka yapısı oluşur. Florür konsantrasyonunun yüksek (yaklaşık  $ağ.\%1$ ) olması durumunda, çözünen tüm  $Ti^{4+}$  iyonları hızlı bir şekilde florürle reaksiyona girip suda çözünebilir yapıdaki  $[TiF_6]^{2-}$  oluşturacağından oksit tabakası oluşmayabilir, bunun yerine elektropolisaj meydana gelir. Orta düzeyde ( $ağ.\%0,1-1$ ) florür konsantrasyonu içeren elektrolitler kullanılması durumunda, oksit oluşum hızı ile  $Ti^{4+}$  iyon çözünürlüğü arasında bir denge meydana gelir ve bunun sonucunda yüzeyde ya poroz oksit oluşumu ya da nanotüp oluşumu gözlenir [58].



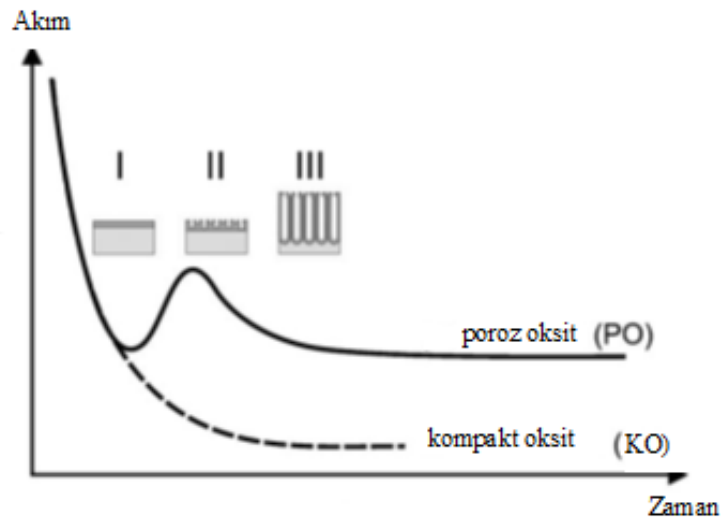
Şekil 3.6. Anodizasyon sürecinde farklı florür konsantrasyonları için tipik bir akım-voltaj eğrisi. EP: Elektropolisaj (elektrolitik parlatma), PO: Poroz oksit tabaka ve tüp oluşumu, KO: Kompakt oksit tabaka oluşumu [58].

Elektrolitin florür içeriğinin (ağ.%0,1-1) olması durumunda, uygun anodizasyon parametrelerinin kullanılmasıyla yüzeydeki kompakt oksit tabakası nanotüp yapısına dönüştürülebilmektedir. Bu durum florür iyonunun iki farklı etki göstermesinden kaynaklanmaktadır [54].

1. Denklem (3.6)'ya göre suda çözünebilir  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  bileşikleri oluşturması (oksit tabakanın  $\text{F}^-$  iyonları ile kimyasal olarak çözünmesi) ve
2. Küçük iyon yarıçapı: Florür iyonu ( $\text{F}^-$ ) küçük iyon yarıçapına sahip olduğundan büyüyen  $\text{TiO}_2$  latisine girer ve uygulanan elektrik alan yardımıyla metal-oksit arayüzeyine taşınır. Bu arada  $\text{O}^{2-}$  iyonları da oksit-metal arayüzeyine taşınır ancak  $\text{F}^-$  iyonlarının taşınım hızı,  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının taşınım hızının yaklaşık olarak iki katıdır.  $\text{F}^-$  iyonlarının hızlı taşınımı, metal-oksit arayüzeyinde florürce zengin bir tabaka oluşmasına neden olur (Şekil 3.5.b) [54, 58, 68].

Oksit büyümesi, akım-zaman karakteristikleri ile izlenebilir. Florür iyonu içeren ve içermeyen elektrolitlerde oksit büyümesinin akım ve zamana bağlı değişimi Şekil 3.7.'de görülmektedir. Buna göre, florür iyonu içermeyen elektrolitlerde yüzeyde kompakt oksit tabaka (I) oluşurken, florür iyonu içeren elektrolitlerde ise yüzeyde poroz/tübüler bir metal oksit oluşumu gözlenir (I-III) [58].





Şekil 3.7. Tipik bir akım-zaman grafiği, --- florür iyonu içermeyen, — florür iyonu içeren elektrolit [58]

Burada,

I. aşamada (anodizasyonun ilk aşaması), yüzeyde yoğun oksit tabaka oluşumuyla akım hızlı bir şekilde düşer. Çünkü kompakt oksit tabaka büyümesi, elektrik alan kuvvetinde azalmaya ve akımda hızlı bir düşüşe neden olmaktadır.

Denklem (3.9)'a göre, sabit bir voltajda (V) oksit içindeki elektrik alan (F), artan oksit film kalınlığı (d) ile giderek azalır:

$$F = V/d \quad (3.9)$$

Elektrik alan, oksit oluşumunda gerekli iyon ( $Ti^{4+}$  ve  $O^{2-}$ ) taşınımı için itici güçtür. Oksit oluşumuyla azalan elektrik alan kuvveti, akımın giderek düşmesine neden olur ve dolayısıyla iyon taşınımı gerçekleşemeyeceğinden oksit oluşumunun durmasına ve böylece sınırlı bir kalınlığa sahip kompakt oksit tabaka oluşumuna yol açar, yani proses kendi kendini sınırlayıcıdır. Fakat elektrik alan, oksit içinden geçerek iyonları hareket ettirmeye yetecek değerde olduğu sürece akım var olacak ve iyon taşınımı nedeniyle oksit tabakası büyümeyle devam edecektir.

Sonuç olarak, elektrik alan etkisi kaybolana kadar anodik akımda zamanla bir düşüş meydana gelir (bkz. Şekil 3.6., Şekil 3.7.) ve anodizasyon voltajına bağlı olan sınırlı

bir kalınlığa ulaşılır. Birçok valf metal için nihai oksit kalınlığı  $d$ , uygulanan voltaja ( $V$ ) hemen hemen doğru orantılı olarak bağlıdır ve kalınlık-voltaj ilişkisi,

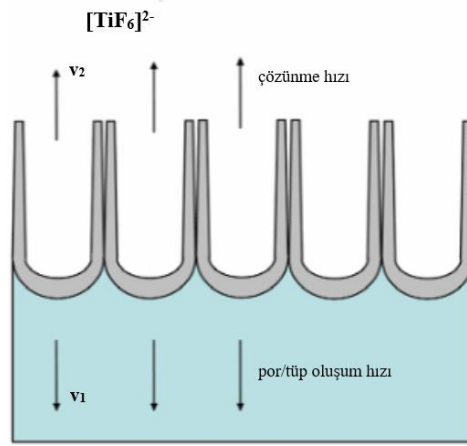
$$d=fV \quad (3.10)$$

bağıntısıyla verilir. Burada  $f$ , oksit büyüme faktörü olarak tanımlanan ve tipik olarak 2-4 nm/V aralığında (bazı kaynaklarda 1,5-3 nm/V) bir sabittir.  $TiO_2$ 'nin büyüme hızı yaklaşık olarak 2,5 nm/V'tur [35, 54, 58, 65, 73].

II. aşamada, oluşan bu kompakt  $TiO_2$  tabakası florür etkisiyle kimyasal olarak çözünmeye başlar ve yüzeyde düzensiz, nano boyutta porlar oluşur. Bu nedenle, oksit tabaka incelmeye başladığından akıma karşı direnç azalır ve akımda bir artış meydana gelir. Akım, florür etkisiyle çözünmeye bağlı olarak arttığından, elektrolitte artan  $F^-$  konsantrasyonu akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Yani, elektrolitteki florür konsantrasyonu ne kadar yüksekse akım o kadar kısa bir sürede artacaktır.

III. aşamada, düzenli bir nanopor veya nanotüp tabakası oluşmaya başladığı için (oksit oluşumu devam ettiği için) akım tekrar düşer ve oksit oluşumu ile çözünümü arasında denge durumu oluşana kadar düşmeye devam eder. Denge durumu oluştuğunda sabit büyüme koşullarına ulaşılır ve akım sabit değerlerde kalır, tüp büyümesi sabit akım yoğunluklarında devam eder [2, 54, 57, 58, 65, 74, 72].

Denge durumu (kararlı durum), tüp tabanında oksit oluşum (Denklem 3.2) hızı ile tüplerin tepelerinde oksit çözünme (Denklem 3.6) hızının eşit olduğu durumdur, Şekil 3.8.



Şekil 3.8.  $\text{TiO}_2$  oluşum hızı ( $v_1$ ) ve çözünme hızı ( $v_2$ ) arasındaki denge ile karakterize edilen denge durumu (kararlı durum) nanotüp büyümesi, şematik [2]

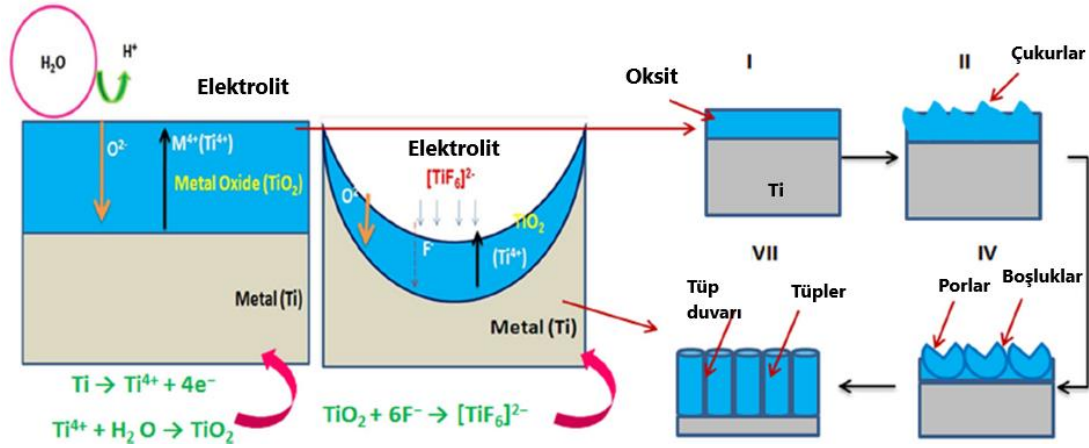
Nanotüp uzunluğu, denge durumu şartları sağlanıncaya kadar artar ve max. nanotüp uzunluğuna denge durumu sağlandığında ulaşılır. Bu noktadan sonra ulaşılan tüp uzunluğu anodizasyon süresinden bağımsızdır ve anodizasyon süresinin daha da artması nanotüp uzunluğunu arttırmamaktadır. Denge durumu halinde, tabaka kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır [2, 54, 55, 57, 58, 65, 70, 75, 76].

Özetle, anodizasyonun başlangıç aşamasında ilk olarak bir kompakt oksit tabaka (bariyer tabaka) oluşumu gerçekleşir. Fakat florür içeren elektrolitlerde sonraki aşamada oksit,  $\text{F}^-$  iyonları tarafından alan yardımlı çözünmenin yanısıra, elektrolitin pH'ına bağlı olarak -az ya da çok- kimyasal olarak da çözünmektedir. Yani florür içeren elektrolitlerde hem alan yardımlı oksit çözünmesi ( $\text{F}^-$  iyonları ile), hem de elektrolit pH'ına bağlı olarak kimyasal çözünme ( $\text{H}^+$  iyonları ile) meydana gelir; biri diğerinden daha belirgin ya da daha az belirgin olabilir. Buna göre, tüp oluşumu ve büyümesi şu şekilde gerçekleşmektedir: Titanyumun yükseltgenmesi (Denklem 3.1) ve hidrolizi (Denklem 3.2) ile açığa çıkan  $\text{H}^+$ ,  $\text{TiO}_2$  filmin etrafında lokal asit zenginleşmesine yol açar.  $\text{TiO}_2$ 'nin kimyasal çözünme hızı,  $\text{H}^+$  konsantrasyonuna yani pH değerine büyük ölçüde bağlıdır. Oksidin, oksit-elektrolit arayüzeyinde  $\text{H}^+$  iyonlarıyla birlikte  $\text{F}^-$  iyonları tarafından çözünmesi (Denklem 3.6) sonucu lokal kimyasal çözünme meydana gelir ve kompakt oksit tabaka bazı noktalarda aşınmaya (incelmeye) başlar. Aşınma/çözünme hızı oksit tabakanın farklı alanlarında çeşitlilik gösterir. Şöyle ki, oksit film yüzeyinde gerilimin (stres) varlığı veya gerilim farklılıkları, uniform olmayan oksit kalınlığı, oksitte veya oksidin altındaki metal yüzeyinde morfolojik yani biçim ve yapıyla ilgili kararsızlıklar gibi kusur noktalarında aşınma

hızı farklıdır (elektrik alan dağılımı nedeniyle) ve buna bağlı olarak seçici bir aşınma meydana gelir. Bu seçici aşınma yüzeyde rastgele dağılmış “incelen bölgeler (oyuklar veya çukurlar)” oluşturur. Elektrik alan dağılımı daha düşük dirençli bölgeleri tercih eder, yani kusur bölgelerinde daha yoğundur. Bu durum, kusur bölgelerinde reaksiyonların daha hızlı ilerlemesine ve dolayısıyla bariyer tabakanın bozulmasına neden olduğundan, por oluşumunun ilk aşamasında anodik oksidin düzensiz yapısı lokal elektrik alana bağlanabilir.

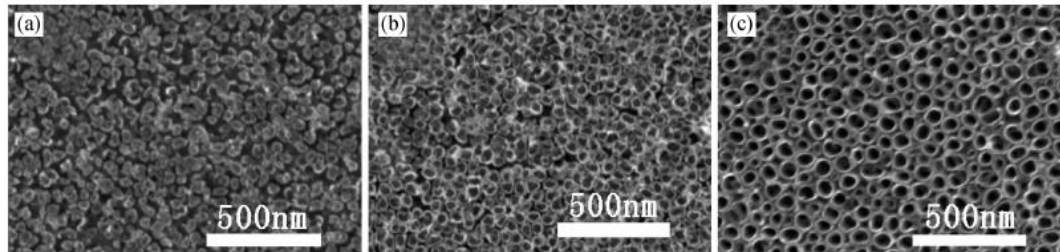
Oksidin incilmesi (oyuk/çukur oluşumu) nedeniyle artan elektrik alana bağlı olarak elektrokimyasal oksidasyon (Denklem 3.2) prosesi hızlanır ve dolayısıyla  $H^+$  yoğunluğu da artar. Sonuçta, artan  $H^+$  yoğunluğu ve  $F^-$  iyonlarının etkisiyle, artan lokal çözünmeye bağlı olarak, oyuklu yapı por yapısına dönüşür ve porlar aynı prosesle derinleşir. Bununla birlikte, başlangıçta oluşan küçük porların içerisinde artan lokal asidite, por duvarlarını kaybolana kadar eritir ve bitişik gözenekle birleşmeler meydana gelir. Bu şekilde, küçük porların birleşmesi daha büyük porların ortaya çıkmasına neden olur. Eş zamanlı olarak, por derinleşmeye devam eder. Zamanla nanotüp yapısı oluşmaya başlar, önce düzensiz tüp yapısı şekillenir ve yeterli süre verildiğinde düzenli nanotüp yapısı meydana gelir. Kısaca, tüp oluşumu ve büyümesi aşamasında, Denklem (3.2) ve eşzamanlı olarak meydana gelen Denklem (3.6), başlangıçtaki kompakt oksit tabakanın kademeli olarak, erken safhalarda poroz okside ve sonunda nanotübüler yapıya şekillenmesine yol açar.

Buna göre, TNT oluşum mekanizması şematik olarak aşağıdaki aşamalardan meydana gelmektedir, Şekil 3.9. (I) oksit tabaka oluşumu, (II)  $F^-$  iyonları tarafından alan yardımcı aşınmaya bağlı olarak oksit yüzeyinde oyukların meydana gelmesi (III) por oluşumu ve por derinleşmesi, (IV) porlar arasındaki bölgelerde, aynı şekilde Denklem (3.1) ve (3.2) sonucu lokal asiditenin artması ve eş zamanlı olarak meydana gelen Denklem (3.6) nedeniyle aşınma sonucu boşluk oluşumu, (V) bitişik küçük porların birleşerek büyük porlara dönüşmesi, (VI) ilk nanotüp dizilerinin ortaya çıkışı ve (VII) düzenli nanotüp dizilerinin oluşumu.



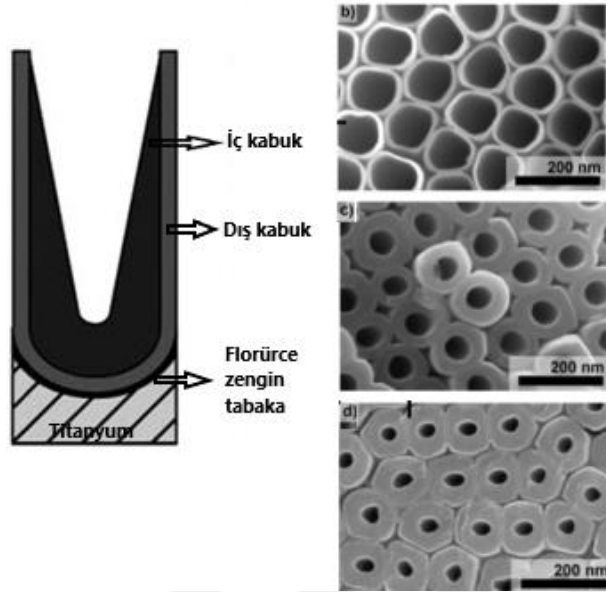
Şekil 3.9. TNT oluşum aşamalarının şematik gösterimi [68]

Şekil 3.10.  $TiO_2$  nanotüplerin büyüme sürecini göstermektedir. Başlangıçta yüzeyde sadece porlar vardır, Şekil 3.10.a'da oksit oluşumu ve çözünmesinin tekrarlanması, porların derinleşerek ve genişleyerek büyümesine yol açar, Şekil 3.10.b'de son olarak  $TiO_2$  porlarının gelişimi  $TiO_2$  nanotüpleri ile sonuçlanır, Şekil 3.10.c [2, 55, 57, 67-69, 74, 77, 78].



Şekil 3.10. Üst yüzey SEM görüntüleri a) por, b) genişleyen porlar ve c) nanotüp [69]

$TiO_2$ 'nin kimyasal çözünmesinin sadece tüp tepelerinde ya da tüp tabanında değil, tüm tüp uzunluğu boyunca meydana geldiği bilinmektedir. Tüplerin tabanı ile tepesi arasındaki asidite farkı nedeniyle tüp içlerinde kimyasal aşınma etkisi de farklıdır. Bu fark nedeniyle, artan anodizasyon süresine bağlı olarak tüplerin iç duvar morfolojisi gittikçe V şeklini alır, Şekil 3.11.a Tüplerin tepelerindeki duvar kalınlığı, tüp tabanına göre belirgin şekilde daha incedir, Şekil 3.11. b-d [51, 54, 58, 79].

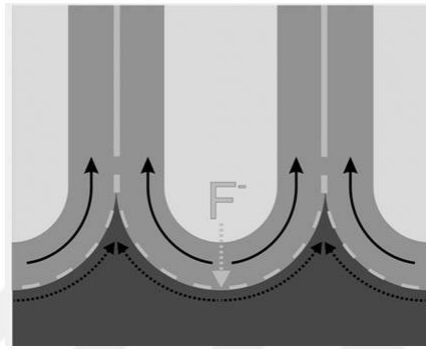


Şekil 3.11. a) V şekilli iç duvar morfolojisine sahip tipik bir TNT yapısı. TNT tabakasının b) tepe, c) orta, d) alt kısımlarından alınan ve tüp boyunca duvar kalınlık profilini gösteren SEM resimleri [51, 58]

Şekil 3.11.a’da görülen tüp yapısında, dış kısım yoğun ve oldukça saf  $\text{TiO}_2$  olup, iç kısım ise daha az yoğundur ve elektrolitin bünyesinde bulunan bileşenleri içerir. Bu iç kısım,  $\text{Ti}^{4+}$  iyonlarının Ti altlıktan elektrolite doğru taşınması ve titanyum iyon bileşiklerinin çökmesi nedeniyle oluşmaktadır. Bununla birlikte, organik elektrolitlerde üretilen tüplerin iç kısmı karbon katkılıdır. İç kısımdaki bu gevşek  $\text{TiO}_2$  tabakasının kimyasal çözünmesi daha hızlıdır. Nötr veya alkalın/bazik elektrolitler, düşük florür içeriği, hızlı tüp büyümesi gibi belli koşullar altında üretilen yaklaşık  $5 \mu\text{m}$ 'den kısa nanotüpler üst ve alt kısımlarında aynı duvar kalınlığına sahip olabilirler. Fakat, daha uzun anodizasyon süreleri ve/veya daha agresif elektrolitlerde (yani yavaş tüp büyümesi, düşük pH, yüksek florür içeriği gibi durumlarda) tüp içlerinde konik şekil kaçınılmazdır [51, 58].

Kararlı tüp büyümesi, oksit oluşumu ile çözünmesi arasında denge durumu sağlandığında gerçekleşir. Literatürde, bu kararlı durum “oluşum-çözünme” dengesi dışında, tüp büyümesi için önerilen bir model daha vardır; akış modeli.  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının elektrolitten metale taşınması sonucu oksit film içerisinde meydana gelen oksijen iyonu artışına bağlı olarak, nispeten büyük bir basma iç gerilmesi oluşur (bu değer, anodik  $\text{TiO}_2$  için 2-4 GPa aralığındadır). Akış modelinde, oksit içerisindeki gerilimlerin (stres) oksidin viskoz akışını tetiklediği ve nanotüp büyümesinin, basma

gerilmeleri nedeniyle oksit filmin hücre duvarına doğru yukarı viskoz akışı sonucu meydana geldiği varsayılmaktadır. Bununla birlikte, oksit boyunca metale doğru taşınan florür türleri de akış mekanizması tarafından hücre sınırlarına doğru itilir ve sürekli olarak orada birikir (florürce zengin tabaka). Oksit tabakayı ve aynı zamanda florür tabakasını viskoz akışla tüp duvarlarına doğru yukarıya iten akış mekanizması Şekil 3.12.'de şematik olarak gösterilmektedir [57, 58].

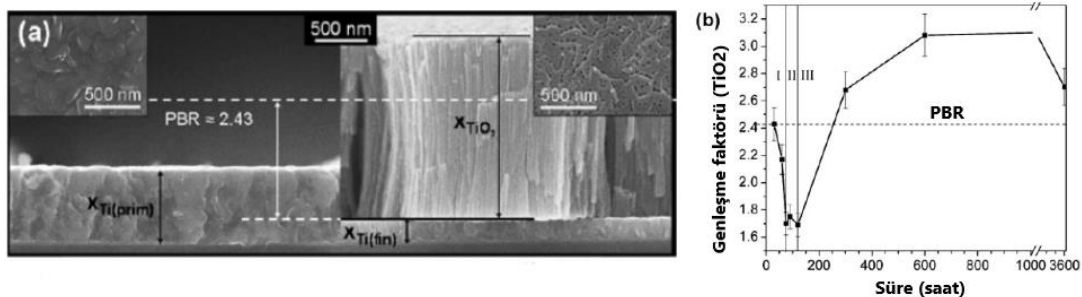


Şekil 3.12. Oksidi ve florür tabakasını viskoz akış ile hücre duvarına doğru yukarı iten akış mekanizması [58]

Anodik film kalınlığı belli bir değere (kritik kalınlık) ulaştığında, oksijen taşınımı kinetik sınırlamalardan dolayı son bulur. Bu aşamada, basma gerilmesi de kaybolur. Yani, bir basma geriliminin varlığını devam ettirmek için oksit, kritik kalınlıktan daha kalın olmamalıdır. Eğer bir kararlı durum “oluşum-çözünme” dengesi kurulursa, basma gerilimi devamlı olarak, oluşan oksit üzerine etki eder ve sonuç olarak, bir plastik (viskoz) akış mekanizmasıyla tüp duvarlarını oluşturacak/biçimlendirecek şekilde oksidi yukarı kaydırır/iter. Sonuç olarak, oksit akışının, basma gerilmelerinin bariyer tabakada plastik şekil değişimine neden olmasından kaynaklandığı varsayılmaktadır. Bununla beraber, büyüyen oksit kafese giren  $O^{2-}$  ile  $F^-$ 'in rekabetinin de oksit tabakada gerilime ve dolayısıyla oksidin viskoz akışına neden olduğu bildirilmektedir. Her durumda, oluşan kuvvet viskoz oksidi hücre duvarlarına doğru yukarı iter ve böylece tüp uzunluklarını artırır, Şekil 3.13. [57, 58].

Metalin okside dönüşmesiyle beklenen genişleme faktörü, oluşan oksit hacminin harcanan metal hacmine oranıyla verilir ve bu bağıntı Pilling-Bedworth oranı olarak adlandırılır (PBR) [58]. Valf metaller için PBR tipik olarak 1,4-2,4 aralığındadır.

Pilling-Bedworth oranı, metal oksidin koruyuculuğunu ortaya atan ilk yaklaşımdır. Bu oranın 1'den az olması durumunda, metal yüzeyinin oksit ile tam olarak kaplanmayacağı ve dolayısıyla koruyucu olmayacağı beklenmektedir. Eğer oran 1'den büyük ise, metal yüzeyde “koruyucu” oksitler gelişebilir. Bu oran 2'yi aştığında genellikle çatlaklara ve oksidin kalkmasına neden olabilecek büyük basma gerilmeleri oluşur. Bunun sonucunda metal korunmasız kalır. Birçok çalışmada, bu parametre basma ve çekme gerilmelerini tanımlamak için kullanılmaktadır [51]. Anodik  $TiO_2$  için, kompakt filmin kalınlığı tüketilen titanyumun 2,43 katıdır (Pilling-Bedworth oranına karşılık gelir). Yani, basma gerilmelerinin ve viskoz akışın olmadığı ve oksit büyümesinin sadece elektrik alan yardımlı oksidasyon (Denklem 3.2) işlemi ile yürütüldüğü varsayılırsa, tüp veya por uzunluğu tüketilen/harcanan metal miktarının 2.43 katı olacaktır. Fakat, Ti için tüp uzunluğunun bundan daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bu fazlalık (uzunluk artışı), akış modellerinde oksidin gerilimle tetiklenen viskoz akışına bağlanmaktadır. Diğer bir deyişle,  $TiO_2$  nanotüp büyümesi en azından kısmen, oksidin tüp tabanından tüp duvarına doğru yukarı doğru plastik akışıyla meydana gelmektedir [57]. Örneğin, Şekil 3.13.a'da amorf anodik  $TiO_2$  için beklenen Pilling-Bedworth oranı 2,43 iken (resimde kesikli çizgi ile belirtilmiştir), görüldüğü gibi tüpler beklenenden çok daha fazla büyümüşür/uzamıştır ve büyüme faktörü yaklaşık 3 civarındadır (Şekil 3.13.b). Bu beklenmedik hacim artışı, iyon taşınımının sebep olduğu plastik deformasyonla tüplerin fazladan uzatılmasına bağlanmıştır [58].

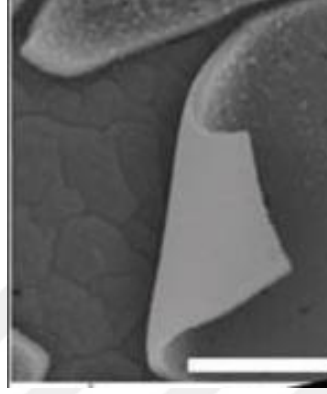


Şekil 3.13. a) Anodizasyon sonrası genişleme (anodik nanotüp büyümesinden önce ve sonra Ti yüzeyden alınan kesit görüntüsü) b)  $TiO_2$  tabakasının genişleme faktörü ile anodizasyon süresi arasındaki ilişki [58]

Literatürde, oksit tabakada iç gerilim oluşumunun ölçümleri yapılmış ve iki farklı gerilim oluştuğu gözlenmiştir; bunlar: (i) Pilling-Bedworth etkisi haricinde, yukarıda bahsedildiği üzere tüp oluşumu sırasında elektrolitten metale taşınan  $O^{2-}$  iyonlarının

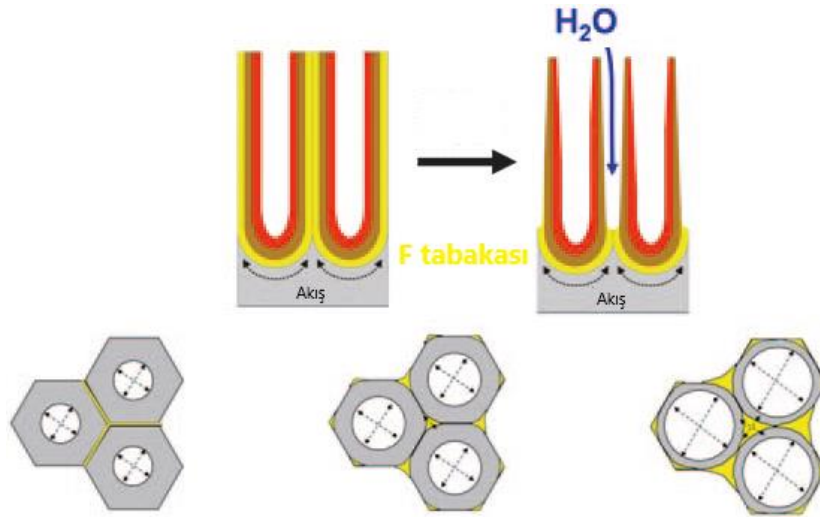


neden olduğu basma gerilmesi ve (ii) boyut değişimine neden olan elektriksel gerilimdir (electrostrictive stress). Elektriksel gerilim/stres, voltaja ve aynı zamanda malzemeye bağlıdır. Şekil 3.14.'de TNT tabakası altlıktan kaldırıldığında ince nanotüp tabakalarının hemen toplandığı görülmektedir, bu durum tüp tabakalarında bir kalıntı gerilimin (basma gerilimi) varlığının en belirgin kanıtıdır [57].



Şekil 3.14. Metalik altlıktan ayrılan nanotüp filmin ani şekilde toplanması/rulo haline gelmesi (ölçek 5nm) [57]

Metal-okсит arayüzeyinde florürce zengin tabaka oluşumu, florür iyonlarının elektrik alan etkisiyle bariyer oksit içinde yani tüp tabanında oksijene göre iki kat fazla taşınım hızına bağlanabilir. Oksidin -plastik/viskoz akışla desteklenerek- büyümesi sırasında, hücre sınırlarında bir florür birikimi gerçekleşir, Şekil 3.15. [58].



Şekil 3.15. Por yapısından tüp oluşumu: Soldan sağa, florürce zengin tabakanın çözünmesi ve elektrolitteki H<sub>2</sub>O etkisiyle üçlü noktalarda aşınma sonucu poroz yapıdan tübüler yapıya geçiş [58]

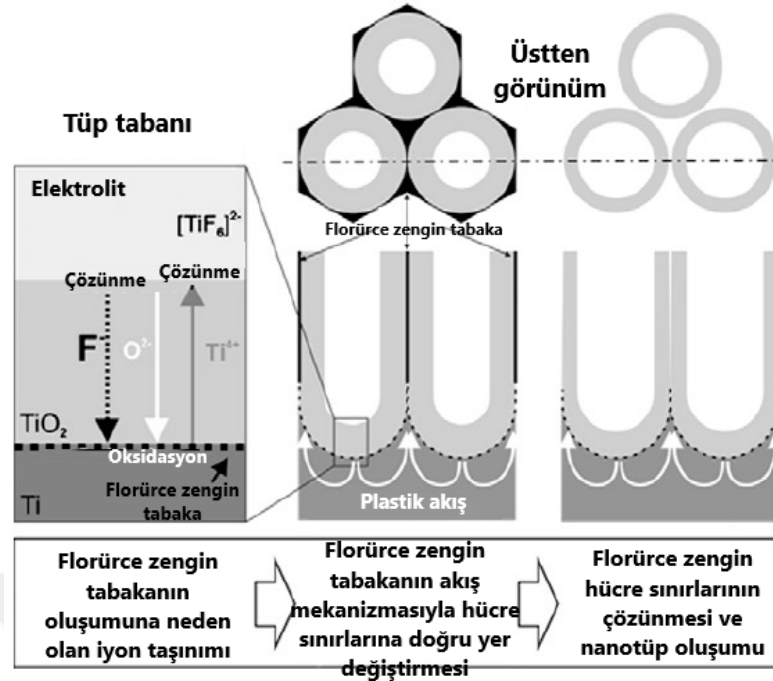
Florürce zengin tabakanın Şekil 3.12., 3.15. ve 3.16.'da gösterildiği üzere, tüp tabanından porlar arası bölgelere (hücre sınırları) yer değiştirmesinin, oksidin tüp

duvarlarına doğru plastik akışından kaynaklandığına inanılmaktadır [58, 80]. Hücre sınırlarında ve hatta komşu tüp tepelerinin arasında kalan üçlü noktalarda florür birikimi (florürce zengin tabaka), bu bölgelerin kimyasal olarak hassaslaşmasına yol açar. Titanyum florürlerin sudaki çözünürlüğü nedeniyle, bu bölgeler nanotüp oluşumunda anahtardır. Çünkü tüp sınırlarının dış tarafındaki bu florürce zengin tabakanın kimyasal olarak çözünmesiyle (uygun miktarda su içeren organik çözeltilerde veya sulu çözeltilerde) tüp sınırları aşınır ve bireysel (ayrık) tüpler şekillenir [58]. Dolayısıyla, Al gibi, florür bileşiklerinin (Al-F) sudaki çözünürlüğü çok az olan elementler için poroz tabaka oluşurken; florür bileşiklerinin (Ti-F veya Ti-O-F gibi) sudaki çözünürlüğü yüksek olan Ti gibi elementler için, tüpler arasındaki florürce zengin bölgelerin kimyasal olarak çözülmeye eğilimli olması nedeniyle başlangıçtaki poroz morfoloji tübüler morfolojiye dönüşmektedir. Şekil 3.15.'de, başlangıçta oluşan hegzagonal poroz yapının tübüler yapıya dönüşümü şematik olarak gösterilmektedir [58, 65]. Kısaca, nanoporoz bir yapının aksine, nanotübüler yapılarda porların tüplere dönüşme sebebi, hücre sınırlarında çözünebilir florür birikimi meydana gelmesine ve böylece başlangıçtaki komşu porlar arasında daha zayıf ve daha çözünür bir  $TiO_2$  yapısına bağlanabilir [54, 58].

Buna göre nanotübüler morfolojiyi belirleyen üç temel prosesin,

1. Metal-oksit arayüzeyinde (tüp tabanında) florürce zengin tabaka oluşumu ( $F^-$  iyonlarının küçük yarıçapı ve taşınım hızına bağlı olarak)
2. Bu tabakanın, plastik akış mekanizması ile hücre çeperlerine doğru yer değiştirmesi
3. florürce zengin hücre çeperlerinin çözünmesi ve nanotübüler morfoloji oluşumu

şeklinde olduğu bildirilmektedir ve Şekil 3.16.'da şematik olarak tasvir edilmiştir [58, 80].



Şekil 3.16. TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumunda sürecin ilerleyişi, şematik [80]

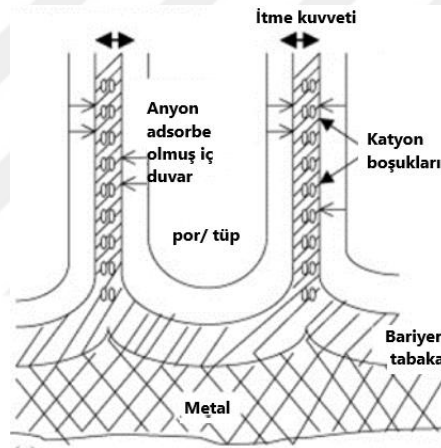
Por yapısından tüp yapısına geçişi etkileyen başlıca faktörler, elektrolitteki florür konsantrasyonu ve su içeriğidir (florür çözünebilirliği). TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumu için su konsantrasyonunun etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, çok düşük H<sub>2</sub>O içeren organik elektrolitlerde tübüler yapıdan ziyade poroz bir morfoloji elde edilmiştir [58].

Bununla birlikte, anodizasyon voltajı da por yapısından tüp yapısına geçişi etkilemektedir. Bu durum; voltajın/elektrik alanın (i) florür iyon taşınımı (daha hızlı veya daha yavaş birikme) ve (ii) gerilim/stres (elektroformasyon) üzerine etkisine bağlanabilir. Bunlar, florür tabakasını ve viskoz oksit akışını etkilemektedir [58].

Genel olarak, farklı metal veya alaşımların florür içeren elektrolitlerde anodizasyonu ile büyütülen tüm "organize" oksit yapıları için aynı büyüme prensiplerinin ve ana faktörlerin geçerli olduğu söylenebilir: (i) Tüp çapı anodizasyon voltajı tarafından belirlenir; (ii) tüplerin aşınması (ve böylece elde edilebilir tüp uzunluğu), oksidin florür aşınmasına karşı kimyasal direncine bağlıdır (belirli elektrolitlerde) ve (iii) su, tüp büyümesi için oksijen kaynağı olarak kilit rol oynar, bireysel tüplerin şekillenmesini (por yapısından tüp yapısına geçişi) sağlar ve pulse voltaj

uygulamasının dışında, tüplerin yan/dış duvarlarında dalga (kuşak/yiv) oluşumundan sorumludur (bambu tipi duvar yapısı) [58].

Bunlara ek olarak, Raja ve ark.  $\text{TiO}_2$  nanotüp oluşüm mekanizmasını, anodizasyon sırasında nanoporların bireysel nanotüpleri oluşturmak üzere ayrılmaları şeklinde tasvir etmişlerdir. Şöyle ki,  $\text{Ti}^{4+}$  iyonlarının/katyonlarının altlık malzemesinden çözünmesi (Denklem 3.1), oksit tabakada negatif yüklü katyon boşlukları oluşturabilir. Bu katyon boşlukları, komşu porların ortak duvarının iki tarafından radyal olarak taşınır. Elektriksel nötrlük korunmadığında, benzer kutup yüklerinin birbirini itmesi gözeneklerin bireysel nanotüplere ayrılmasına neden olmaktadır. Bu yaklaşım, Şekil 3.17.'de şematik olarak gösterilmektedir [6, 68].



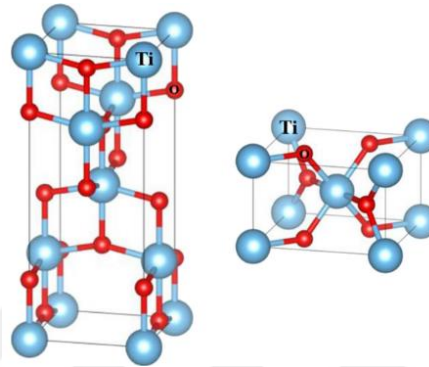
Şekil 3.17. Raja ve ark. tarafından ileri sürülen por ayrılma mekanizmasının şematik gösterimi [6]

### 3.4. $\text{TiO}_2$ Kristal Yapıları ve Özellikleri

Tipik olarak, anodik  $\text{TiO}_2$  film yapısının düşük voltajlar için amorf olduğu bildirilmekle beraber, anataz veya rutil kristalin yapısında olduğu da bildirilmiştir. Literatürde, anodizasyon aşamasında  $\text{TiO}_2$  kristalleşmesine yol açan deneysel koşullar hakkında tutarsızlıklar vardır ve sonuçlar, anodizasyonun nasıl yapıldığına bağlı olarak ciddi farklılıklar göstermektedir [2].

Titanyum oksidin, farklı stokiyometrilere sahip alt bileşikleri bulunmaktadır. Bunlar;  $\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ve  $\text{TiO}_2$ 'dir. En kararlı titanyum oksit  $\text{TiO}_2$ 'dir.  $\text{TiO}_2$ 'nin başlıca üç kristal yapısı bulunmaktadır. Bunlar, tetragonal yapılu anataz ve

rutil ile ortorombik yapıli brokittir. Rutil, kararlı bir faz yapısında olup, anataz ve brokit yarı kararlı polimorf fazlardır. Titanyum dioksidin üç farklı fazı olmasına rağmen, sadece anataz ve rutil kristal yapıları  $TiO_2$ 'nin farklı uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır [1]. Şekil 3.18.'de,  $TiO_2$  anataz ve rutil kristal yapılarının birim kafesleri, Tablo 3.1.'de anataz ve rutil fazlarının özellikleri verilmiştir [81].



Şekil 3.18. a) Anataz  $TiO_2$  ve b) rutil  $TiO_2$  kristal yapılarının birim kafesleri [81]

Tablo 3.1. Anataz ve rutil fazlarındaki  $TiO_2$ 'nin özellikleri [82]

Özellik	Anataz	Rutil
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal
Birim hücrede atom sayısı	4	2
Latis parametreleri (nm)	a=b=0,3785; c=0,9514	a=b=0,4594; c=0,2959
Birim hücre hacmi ( $nm^3$ )	0,1363	0,0624
Yoğunluk ( $gr/cm^3$ )	3,83	4,24
Bant aralığı (eV)	3,26	3,05
Sertlik (Mohs)	5,5-6	6-6,5

$TiO_2$ 'nin yarı kararlı fazları olan anataz ve brokit,  $700^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında kararlı rutil kristal fazına dönüşmektedir. Kristalleşme veya faz dönüşümü, ısı işlem veya elektron ışınlanması ile sağlanabilir [2, 79].

### 3.5. Anodizasyon Parametrelerinin TNT Büyümesi Üzerine Etkileri

Anodizasyon parametreleri kontrol edilerek, morfolojik ve yapısal özellikler (çap, uzunluk, boy/en oranı, duvar kalınlığı, tüplerarası mesafe, duvar dalgalanmaları vb.) açısından farklı karakterde TNT yapıları elde edilebilmektedir. Örneğin düz bir

kompakt oksit, düzensiz veya düzenli poroz tabakaya ya da düzenli bir nanotübüler tabakaya dönüştürülebilir. Bu süreçte, nanotüp oluşumunu etkileyen anodizasyon parametreleri şöyledir: elektrolitin türü (sulu, organik), pH'ı, su ve florür konsantrasyonu, sıcaklığı, yaşı, viskozitesi, elektrolitin karıştırılması, karıştırma hızı, uygulanan potansiyel (voltaj), potansiyel artış hızı, süre, katot cinsi, anot-katot arası mesafe, anot-katot yüzey alanı oranı, ısıl işlem, anodizasyon öncesinde altlık malzemeye uygulanan yüzey ön işlemleri, kullanılan altlık alaşımı ve faz türleri. Aşağıda, bu parametrelerin TNT oluşumu üzerine etkilerine değinilmektedir.

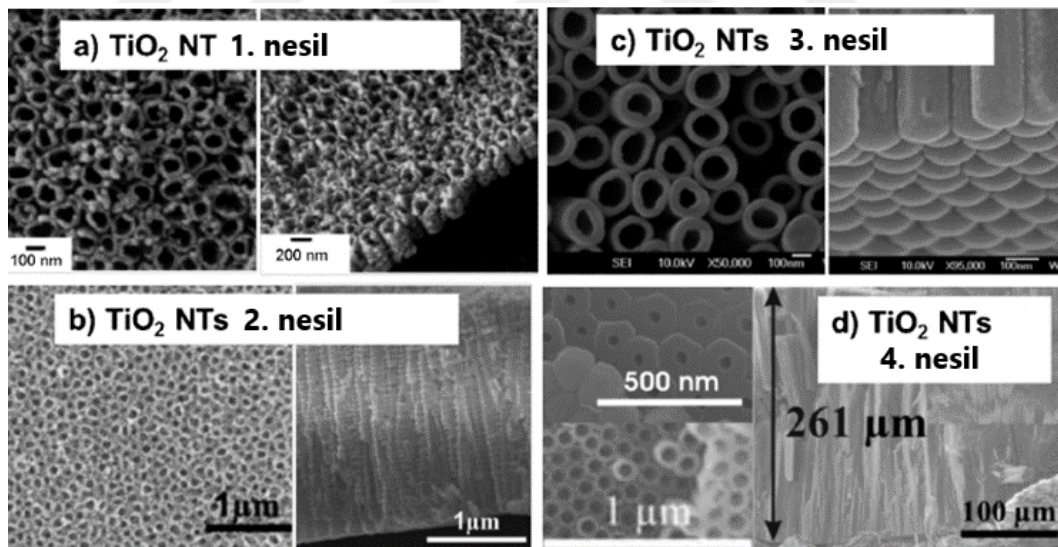
### 3.5.1. Elektrolit türü ve içeriği

Kullanılan elektrolitin türü, TNT oluşumunu belirgin şekilde etkilemektedir. Nanotüp sentezinde genel olarak iki tip elektrolit kullanılmaktadır. Bunlar, sulu (su esaslı) ve organik elektrolitlerdir. Yüksek oranda su içeren yani su esaslı elektrolitler sulu elektrolit olarak adlandırılmaktadır. Organik elektrolitler ise, sulu elektrolitlere kıyasla az miktarda su ve dolayısıyla az miktarda oksijen içeriğine sahiptir [68].

Bunun yanında, anodizasyon işleminde kullanılan elektrolitler genel olarak dört sınıf altında toplanmaktadır. Tablo 3.2.'de bu sınıflandırmayla birlikte, oluşan  $TiO_2$  nanotüp yapılarının genel karakteristikleri verilmektedir. Ayrıca Şekil 3.19.'da, kullanılan bu dört sınıf elektrolitte elde edilen örnek  $TiO_2$  yapılarının SEM görüntüleri mevcuttur. Burada  $TiO_2$  yapıları; HF içeren sulu çözeltilerde üretilen 1. nesil, HF'den ziyade florür tuzları içeren sulu çözeltilerde üretilen 2. nesil, florür içeren organik çözeltilerde üretilen 3. nesil ve florür içeren elektrolitlerde özellikle süre, voltaj ve florür iyon konsantrasyonu gibi anodizasyon parametrelerinin dikkatli bir şekilde kontrolü ile üretilen 4. nesil TNT yapıları şeklinde sınıflandırılmıştır [70].

Tablo 3.2. Günümüze kadar 1. nesilden 4. nesile TiO<sub>2</sub> nanotüp gelişimi [70]

Sınıflandırma	Elektrolit	Karakteristik
1. nesil	HF sulu çözeltileri	(i) 0,5 µm uzunluk (ii) Zayıf organize yapı (iii) Çıkıntılı
2. nesil	Florür tuzları (ağ. % 0,1-0,5) içeren sulu çözeltiler	(i) 0,5 µm'ye kadar uzunluk (ii) Organize yapı (iii) Çıkıntılı
3. nesil	Florür tuzları (ağ. % 0,1-0,5) ve az miktarda su (genellikle ağ. % 0,1-5) içeren organik çözeltiler	(i) 100-1000 µm'ye kadar uzunluk (ii) Organize yapı (iii) Düz yüzey (su içeriği eşik sınırını geçerse çıkıntılı yüzey)
4. nesil	Florür tuzları (ağ. % 0,1-0,5) ve az miktarda su (genellikle ağ. % 0,1-5) içeren organik çözeltiler	(i) 100-1000 µm'ye kadar uzunluk (ii) Son derece organize yapı (iii) Düz yüzey (su içeriği eşik sınırını geçerse çıkıntılı yüzey) (iv) Parametrelerin hassas ayarı ve çok aşamalı yöntem

Şekil 3.19. Anodize TiO<sub>2</sub> nanotüp düzeninin ve uzunluğunun değişimi; a) 1., b) 2., c) 3. ve d) 4. nesil [70]

Anodizasyon elektrolitinin ana bileşeni olan solventin/çözücünün kendisi (örn. su, etilen glikol veya gliserol) tüp oluşumu üzerinde kritik bir etkiye sahiptir ve çoğu durumda düzenli bir nanoyapının oluşup oluşmayacağını belirler. Çözücü; polaritesi, viskozitesi, yoğunluğu ve kaynama noktası ile karakterize edilebilir. Genellikle, çözücü polar olmalıdır, yani su ile karışabilir olmalı ve bir florür kaynağının (örn.

$\text{NH}_4\text{F}$ ) çözünmesi için yeterli çözme gücüne sahip olmalıdır. Bu tanımla, polar olmayan çözücüler anodizasyon için kullanılamaz ve nanotüp oluşumu için kullanılan çoğu çözücü polar protiktir [51]. Protik çözücü, ortama  $\text{H}^+$  iyonu verebilen, içerisinde elektronegativitesi yüksek bir atoma bağlı hidrojen bulunduran çözücülere verilen isimdir [83]. Yani protik çözücüler hidrojen bağı vericileridir ve bunların çoğu hidroksil (-OH) grubu içerirler. Polar protik çözücülerde anyonlar bileşik oluşturma yoluyla yüksek oranda çözünür. Bu özellik, reaksiyon ürünlerinin ( $[\text{TiF}_6]^{2-}$  gibi) giderilmesi ve böylece çökelmelerini önlemek için faydalıdır. Titanyumun anodizasyonunda en yaygın kullanılan çözücüler su, etilen glikol (EG), gliserol veya diğer adıyla gliserin, dimetil sülfoksit (DMSO), formamid (FA) ve dietilen glikoldür (DEG) [51].

Aynı koşullar altında farklı elektrolitler farklı elektrik alan şiddeti oluşturabilirler. Anodizasyonun başlangıç safhasında elektrik alan şiddeti ne kadar yüksek olursa o kadar büyük bir oyulma noktası meydana gelebilir ki bu da sonunda daha geniş çaplı bir TNT yapısı ile sonuçlanır. Dolayısıyla, kullanılan elektrolit nanotüp çapını önemli derecede etkilemektedir. Sulu elektrolitlerde organik elektrolitlerden çok daha yüksek akım yoğunlukları gözlenmektedir. Bu durum, sulu çözeltilerde daha yüksek bir iyon konsantrasyonuna ve iyonların sulu çözeltilerde daha fazla taşınabilirliğine (difüzyon gücüne) dayandırılmaktadır [68]. Bununla birlikte, DMSO ve bazı sulu elektrolitlerde voltajın artması tüp büyümesini fazla etkilemez [51].

Oksit tabakanın kimyasal çözünme hızı da farklı elektrolitlerde farklıdır. Asit konsantrasyonu arttıkça, oluşan tüp uzunluğu azalmaktadır (çözünmeye bağlı olarak). Asidik elektrolitlerde oluşan tabakanın nötr elektrolitlere kıyasla daha ince yani daha kısa olduğu bildirilmiştir. Organik elektrolitlerde ise daha uzun ve daha düzgün şekilde organize olmuş TNT tabakaları gözlenmektedir. Bu fark, pH ile oksit çözünme hızının ilişkisinden kaynaklanmaktadır [68]. Örneğin, HF içeren elektrolitlerde  $\text{TiO}_2$ 'nin hızlı çözünmesinden dolayı nanotüp dizilerinin uzunluğu yaklaşık 500-600 nm ile sınırlıdır [84]. Oysa etilen glikol gibi organik elektrolitlerde üretilen tüpler birkaç yüz  $\mu\text{m}$  kalınlığa ulaşabilmektedir [58].

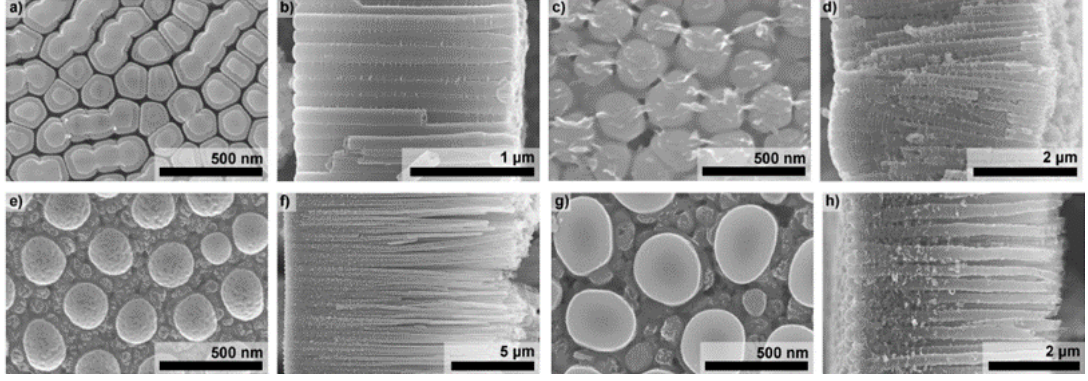


Su esaslı elektrolitlerde tüp duvarları tipik olarak pürüzlüdür [51]. Organik elektrolitlerde pürüzsüz tüp duvarları gözlenebilir. Bunun nedeni, tüp duvarlarının birbirinden ayrılmasını kontrol eden su içeriğinin organik elektrolitlerde daha az olmasıdır. Organik elektrolitlerde yapılan anodizasyon işlemlerinde elektrolite eklenen su genellikle oksijen kaynağıdır [55, 58].

Anodizasyonda oluşan nanoyapıların kimyasal bileşimi (örn. EG elektrolitlerinde karbonca zengin bir iç kabuk gibi) ve duvarların çift katmanlı bir yapı gösterip göstermemesi kullanılan elektrolite bağlıdır. Literatürde, sulu ve organik elektrolitler dahil olmak üzere farklı elektrolitlerle yapılan çalışmalarda alınan EDX ölçümleri, tüp bileşiminde çok önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. Örneğin, EG ve DEG elektrolitlerinde büyüyen tüplerde yüksek miktarlarda (atomik konsantrasyon: at.%9-12) karbon bulunurken, DMSO ve sulu elektrolitler için karbon sadece ortam kirliliği seviyesinde bulunmuştur (en fazla at.%3-4). Karbonca zengin tabaka, organik elektrolitlerin içeriğindeki karbondan kaynaklanmaktadır [51].

Şekil 3.20. düzenli tüp oluşumunu sağlayan uygun koşullar altında, üç tür organik elektrolitte (EG, DEG ve DMSO) elde edilen tipik nanotüpleri göstermektedir. Tüp uzunluğu ve çapında beklenen farklılıkların dışında, yapının geometrisinde de bazı farklılıklar gözlenmektedir. EG’de üretilen tüpler, genellikle tüpler arası mesafenin <5 nm olduğu belirgin hekzagonal paket yapısına sahipken (Şekil 3.20.a ve b), diğer elektrolitlerde üretilen tüplerin arasında belirgin bir boşluk vardır (Şekil 3.20.c-h). DEG’de üretilen TNT yapısındaki florürce zengin tabaka tamamen tüp dibinde kalmış ve yarı saydam bir tabaka olarak görülmektedir (Şekil 3.20.c). DMSO’da florürce zengin tabaka kalın bir tabakadır ve dolayısıyla bu tabakanın çözünmesiyle tüpler arasında geniş boşluklar meydana gelmiştir. Bu boşluklar çözeltinin altlığa ulaşmasına izin verir ve böylece bu bölgelerde/noktalarda yeni tüpler oluşur (Şekil 3.20.e). DMSO ve 100 V’da DEG’de üretilen tüpler için iki farklı çap ölçüsüne sahip organize bir yapı mevcuttur (Şekil 3.20.e-h). DEG çözücüsü, uygulanan voltaj aracılığıyla tüpler arası mesafenin kontrol edilmesine izin verir. DEG’de, düşük voltajlarda, nanotüpler iyi bir şekilde paketlenir ve bunlar EG’de üretilmiş olanlara benzerdir; bununla birlikte, daha yüksek voltajlarda, yapı DMSO’da üretilen

nanotüplerinkine benzer hale gelir, yani tüpler arası geniş mesafeler söz konusudur [51].



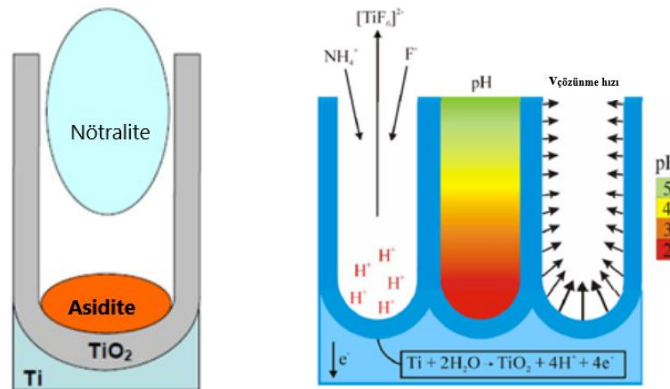
Şekil 3.20. (a, b) 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  ve 1 M  $\text{H}_2\text{O}$  içeren EG çözeltisinde 50 V-20 dk, (c, d) ağırlık %1 HF içeren DEG çözeltisinde 50 V-18 sa, (e, f) ağırlık %2 HF içeren DMSO çözeltisinde 50 V-72 sa ve (g, h) ağırlık %1 HF içeren DEG çözeltisinde 100 V--23 sa'de üretilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin taban ve kesit görüntüleri [51]

Florür içermeyen elektrolitlerde de TNT yapısı büyütülmüştür. Hahn ve ark., florür içermeyen elektrolitler kullanarak (perklorat ve klorürlü elektrolitlerde) anodizasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde boy/en oranı yüksek TNT'ler elde etmişlerdir. Yine, okzalik, formik veya sülfürik asit ve klor iyonları içeren elektrolitlerde anodizasyon ile boy/en oranı çok yüksek TNT'ler elde edilmiştir. Klor esaslı (florür içermeyen) elektrolitlerin florür içerenlere göre avantajlı olduğu bildirilmiştir. Florür içermeyen elektrolitlerde uzun TNT yapısı çok kısa bir sürede geliştirilebilmiştir. Büyüme hızı florür ortamına göre 1000 kattan daha fazladır. Örneğin, klor esaslı elektrolitlerde 10 dk'da elde edilebilen TNT yapısı, florür esaslı elektrolitlerde yaklaşık 17 saatte elde edilebilmiştir. Nguyen ve ark., florür içermeyen EG (etilen glikol), gliserol, su-EG ve su-gliserol karışımı gibi elektrolitlerde bromür anyonları ( $\text{Br}^-$ ) ile TNT yapısı elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonucunda, Br esaslı elektrolitlerde büyüyen TNT yapısının, florür esaslı elektrolitlerde görülen kendiliğinden organize yapıya sahip olmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca, büyüme çok daha hızlı olmuştur. Öyle ki, uzunluk 60 sn içinde onlarca mikron seviyesine çıkmıştır. So ve ark., laktik asidin anodik oksit tabakanın lokal yalıtkanlığının bozulmasını etkin bir şekilde önleyebildiğini göstermiştir. Böyle bir durumda, oksit tabaka boyunca daha fazla iyon taşınımı meydana geleceğinden, tüpün fonksiyonel özellikleri değişmeksizin son derece hızlı tüp büyümesi gerçekleşmektedir [68].

### 3.5.2. Elektrolitin pH değeri

Elektrolitin pH'ı kontrol edilerek nanotüplerin yüzey morfolojisi, tüp uzunluğu, duvar kalınlığı ve tüpler arası mesafe kontrol edilebilmektedir [85]. Elektrolitin pH değeri çeşitli nedenlerden dolayı anodizasyon sırasında değişir [68]. Örneğin, oksit oluşumu (Denklem 3.2) ile  $H^+$  konsantrasyonundaki artış, elektrolit içindeki asitliğin artması anlamına gelmektedir [2, 85]. Ayrıca, katotta meydana gelen karşı reaksiyon (Denklem 3.5) nedeniyle de sistemde pH değerleri değişmektedir. Elektrolitteki asitliğin artması pH değerinin azalmasını ifade eder. Azalan pH ile kimyasal çözünme artar, artan pH ile kimyasal çözünme azalır [2, 68].

$TiO_2$  tabakasının kimyasal olarak çözünmesi, tüp oluşumunda kritik rol oynamaktadır. Kimyasal çözünme hızı, elektrolitin asitliği yani pH'ı ( $H^+$  konsantrasyonu) ve  $F^-$  konsantrasyonu ile belirlenir. Artan  $H^+$  ve  $F^-$  iyon konsantrasyonları ile kimyasal çözünme hızı artar [85]. Tüp boyunca arzu edilen pH profili, yani tüp boyunca tüp duvarlarında  $TiO_2$ 'nin kimyasal çözünmesini azaltabilecek pH dağılımı Şekil 3.21.a'daki gibidir [2].



Şekil 3.21. Tüp boyunca arzu edilen; a) pH dağılımı ve b) elektrokimyasal koşullar (soldan sağa: tüp tabanında alan yardımcı reaksiyonlar, tüp içerisindeki pH profili, tüp duvarı boyunca çözünme hızı) [2]

Tüp dibinde, oksit oluşumu ile meydana gelen lokal asit zenginleşmesi sonucu  $TiO_2$  çözünmesi artarken, tüp ağzı bölgesinde daha nötr bir pH ortamı sağlanarak (Şekil 3.21.a) daha uzun boylu nanotüp yapıları elde edilebilmektedir. Kısaca, (i) tüp tabanında asidite, nanotüp büyümesi için gereklidir, (ii) nötr koşullar tüp duvarlarının aşınmasını azaltacaktır. Şekil 3.21.b'de yüksek boy/en oranına sahip nanotüp

tabakaları elde etmek için uygun elektrokimyasal koşullar şematik olarak gösterilmektedir. Tüp içerisinde istenen pH profilini oluşturmak için, kararlı durum (denge durumu) akımı sağlanmalıdır [2].

Literatürde, nötr ve farklı pH değerlerine sahip farklı elektrolit bileşimlerinde TiO<sub>2</sub> nanotüp yapıları üretilmiş ve pH'ın tüp oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, farklı pH konsantrasyonlarında üretilen tübüler yapıların tüp uzunluğu, tüp çapı ve duvar kalınlığında net ve belirgin farklılıklar olduğunu göstermektedir, Tablo 3.3. [85].

Tablo 3.3. Farklı pH seviyelerinde elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin tüp çapı, duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu [85]

<b>pH (asit/baz konsantrasyonu)</b>	<b>Tüp çapı (nm)</b>	<b>Duvar kalınlığı (nm)</b>	<b>Tüp uzunluğu (µm)</b>
1-2 (1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	81,5 nm	9,3 nm	3,8 µm
3-4 (0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	81,9 nm	8,15 nm	4,7 µm
5-6 (0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	89,2 nm	7,0 nm	5,2 µm
7-8 (Nötr)	80,34 nm	6,3 nm	6,5 µm
8-9 (0.1M NH <sub>3</sub> OH)	83,4 nm	14,7 nm	5,6 µm
11-12 (0.3M NH <sub>3</sub> OH)	35,4 nm	11,6 nm	1,8 µm

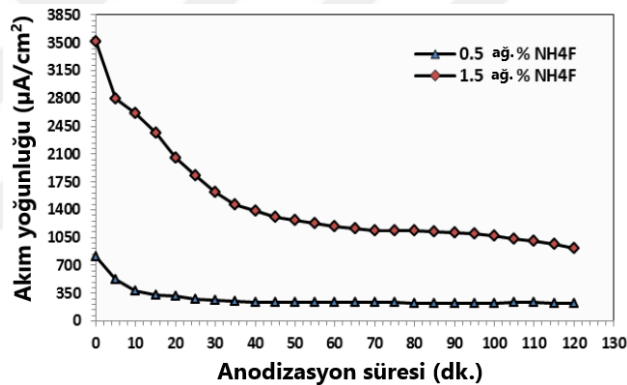
Macak ve ark., pH'ın tüp tabakasının uzunluğunu önemli şekilde etkilediğini göstermiştir. Buna göre, nötr pH değerlerinde daha uzun tüplerin üretilbileceği bildirilmektedir [58]. Joseph ve ark. da nötr elektrolitlerde üretilen nanotüplerin daha uzun olduğunu bildirmiştir (Tablo 3.3.), [85]. Ayrıca, nötr elektrolit ortamında üretilen nanotüplerin, farklı pH değerlerindeki elektrolitlerde üretilen nanotüplere göre daha sıkı bir şekilde paketlenmiş, daha muntazam ve kararlı bir morfolojiye sahip olduğu bildirilmiştir [85]. Elektrolitin pH değeri aynı zamanda tüp çapını da belirgin şekilde etkilemektedir ve yüksek boy/en oranına sahip nanotüplerin oluşumunda önemli bir role sahiptir [68].

### 3.5.3. Elektrolitteki florür iyonlarının konsantrasyonu

Florür iyonu (F<sup>-</sup>), çözünebilir hekzaflorür titanyum bileşimini ([TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>) oluşturmasından dolayı porozite ve tübüler yapı oluşumu için ana faktördür [68].

Anodizasyonun ilk aşamalarında kompakt oksit tabakada porozite oluşumu florür iyon konsantrasyonu tarafından belirgin şekilde etkilenir [60]. Florür iyonlarının işlevi, oksidi aşındırarak por oluşumunu ve ardından, oluşan porları daha da aşındırarak düzenli nanotüp yapısına geçişi sağlamaktır [56].

Florür içeren elektrolitlerde, çözünme nedeniyle akım yoğunluğu florür içermeyenlere göre daha yüksektir ve %0-2 aralığında artan florür miktarıyla akım yoğunlunun da arttığı bildirilmektedir [68]. Şekil 3.22.'de, farklı konsantrasyonlarda  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren gliserol elektrolitlerinde yapılan anodizasyon çalışmalarına ait akım-zaman grafikleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, akımın büyüklüğü elektrolitteki florür konsantrasyonundan etkilenmektedir. Artan  $\text{F}^-$  konsantrasyonu ile  $\text{TiO}_2$ 'nin kimyasal çözünme hızı arttığından, anodizasyon akımı daha büyüktür [56].



Şekil 3.22. Oda sıcaklığında (~25 °C), ağırlık %0,5  $\text{NH}_4\text{F}$  ve ağırlık %1,5  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren gliserol çözeltilerinde 15 V'da 2 saat süreli anodizasyon sırasında kaydedilen akım-zaman grafikleri [56]

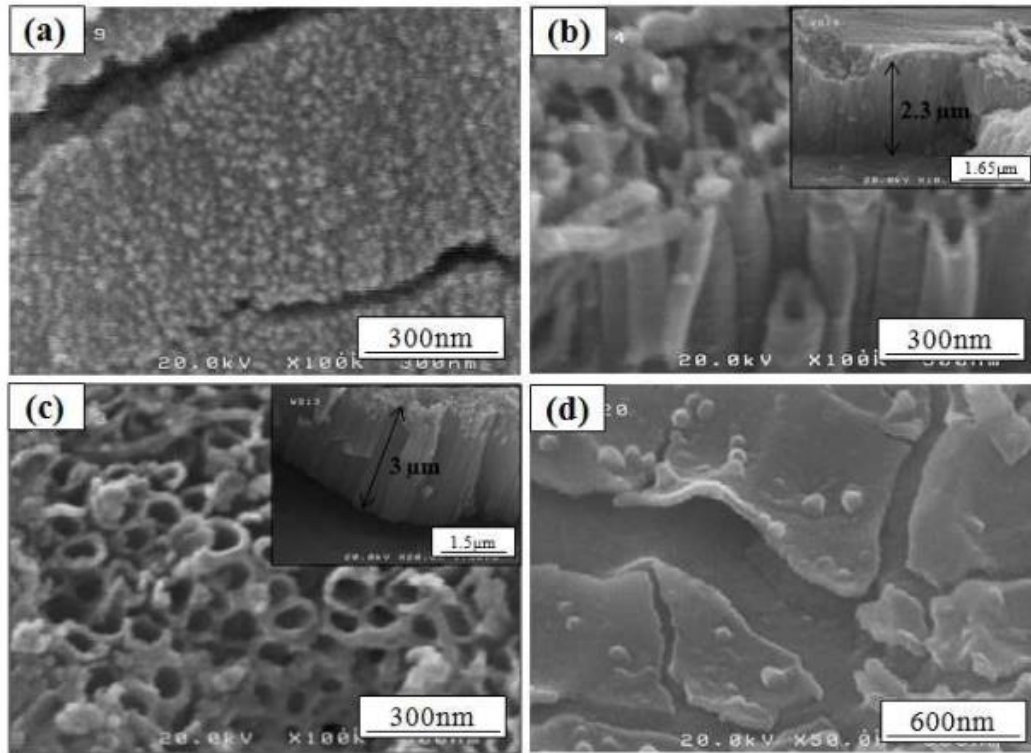
Gliserol elektrolitinde 15 V-2 sa parametrelerinde farklı  $\text{NH}_4\text{F}$  konsantrasyonlarında üretilen TNT yapılarının boyutları Tablo 3.4.'de verilmiştir. Buna göre, artan  $\text{F}^-$ 'ün neden olduğu daha güçlü aşındırma etkisinden dolayı iç çapta artış meydana geldiği bildirilmektedir [56, 71]. Aynı zamanda, akımdaki artışa bağlı olarak tüp dibinde artan aşınma etkisinden dolayı tüpler daha uzundur (Tablo 3.4.), [56].

Tablo 3.4. Farklı NH<sub>4</sub>F konsantrasyonlarında üretilen TNT boyutları (gliserol elektroliti, 15 V, 2 sa) [56]

ağ. % NH <sub>4</sub> F konsantrasyonu	Tüp çapı (nm)	Tüp uzunluğu (µm)
0,5	54 ± 10 nm	1,76 µm
1,5	69 ± 10 nm	2,71 µm

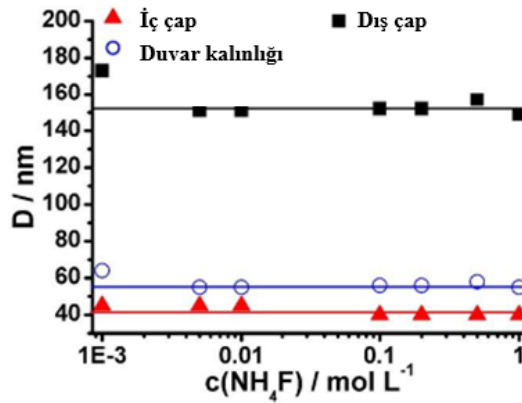
Bununla birlikte, anodizasyonun ilk aşamalarında kompakt oksit tabakanın porozitesi (por yoğunluğu) florür iyon konsantrasyonu tarafından önemli derecede etkilendiğinden [60], F<sup>-</sup> iyonu kaynağı olarak kullanılan NH<sub>4</sub>F içeriğindeki artışın, oluşan oksidin başlangıçtaki kimyasal çözünmesinde ve dolayısıyla por yoğunluğunda artışa yol açması nedeniyle, nanotüp çapında azalmaya ve tüp uzunluğunda ise beklendiği gibi artışa neden olduğu bildirilmiştir [86].

0,01M-2M aralığında farklı miktarlarda NH<sub>4</sub>F içeren etilen gliserol esaslı çözeltilerde yapılan çalışmalarda, çok düşük (0,01M) ya da çok yüksek (2M) florür konsantrasyonlarında nanotüp yapısı elde edilemediği bildirilmiştir, Şekil 3.23.a-d. Çok düşük NH<sub>4</sub>F konsantrasyonunda (0,01M), florür iyonlarının suda çözünür bileşikler oluşturması azalmış, yani az miktarda suda çözünür florür bileşiği oluşmuştur. Çok yüksek NH<sub>4</sub>F konsantrasyonunda ise (2M), florür iyonlarının çok fazla miktarda suda çözünebilir [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> bileşikleriyle beraber, aynı zamanda TiO<sub>2</sub> kafesine girişi ve oksit tabaka boyunca taşınımı da hızlandığından, neredeyse hiç oksit tabakası oluşmamış ve nanotüp yapısı elde edilememiştir. Şekil 3.23.b ve c, florür konsantrasyonundaki artışın daha uzun nanotüpler ile sonuçlandığını göstermektedir. Buna göre, tüp uzunluğu 2,3 µm'den 3 µm'ye çıkmıştır. Ayrıca, NH<sub>4</sub>F konsantrasyonunun 0.1M'dan 1M'a artmasıyla daha geniş çaplı nanotüpler elde edildiği bildirilmiştir; tüplerin iç çapları 54 nm'den 65 nm'ye artmıştır [71].



Şekil 3.23. %2 deiyonize su ve a) 0.01 M, b) 0.1 M, c) 1 M, d) 2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren EG esaslı elektrolitlerde anodize edilen Ti folyoların FESEM görüntüleri, 40V-45 dk. [71]

Florür türlerinin (veya başka herhangi bir aşındırıcının) hücre sınırlarındaki çözünürlüğü, por veya tüp morfolojisini ve tüplerin yan duvarlarında gözlenen dalgalanmaların (kuşak, yiv) oluşumunu etkilemektedir [58]. Elektrolitteki florür türlerinin konsantrasyonu aynı zamanda nanotüplerin duvar kalınlığını belirleyen başlıca etkidir [60]. Fakat, Şekil 3.24.'te gösterildiği üzere kararlı durum (denge durumu) aşamasında duvar kalınlığı ile iç ve dış çap ölçülerinin, florür içeriği ya da anodizasyon süresiyle değişmediği bildirilmiştir (ölçümler 50V, 25°C, 1M su ve 0,001M-1M aralığında farklı konsantrasyonlarda  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren EG çözeltisinde üretilen TNT yapılarının kesit SEM görüntüsünde tüp tabanına yakın bir bölgeden alınmıştır) [51].



Şekil 3.24. Kararlı durum nanotüp büyümesi sırasında iç çap, dış çap ve duvar kalınlıklarının florür konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi [51]

### 3.5.4. Elektrolitteki su miktarı

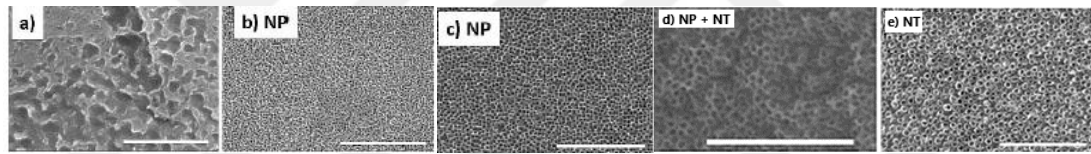
Genel olarak, elektrolitin su içeriği nanotüplerin geometrileri ve büyüme parametreleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [51]. Elektrolitin H<sub>2</sub>O içeriğindeki artış, NH<sub>4</sub>F artışında olduğu gibi, oluşan oksidin kimyasal çözünmesinde bir artışa yol açar ve tüp çapında artışa, tüp uzunluğu ve bariyer tabaka kalınlığında azalmaya neden olur. Diğer taraftan, H<sub>2</sub>O ve NH<sub>4</sub>F konsantrasyonunun tüplerin iç çapı ve uzunluğu üzerindeki etkisi tam tersi olarak bildirilmiştir. Acevedo-Peña ve ark. çalışmasında, H<sub>2</sub>O miktarındaki artış tüp uzunluğunda bir azalmayla birlikte daha büyük nanotüp iç çapına neden olurken, NH<sub>4</sub>F konsantrasyonundaki artış tüp çapının azalmasına ve tüp uzunluğunun artmasına yol açmıştır. Bu durum, H<sub>2</sub>O miktarındaki artışın oluşan oksit filmde kimyasal olarak daha büyük bir aşınmaya neden olduğunu, NH<sub>4</sub>F konsantrasyonundaki artışın ise muhtemelen daha büyük bir hacim artışına yol açtığını göstermektedir (artan NH<sub>4</sub>F konsantrasyonu por yoğunluğunun artmasına neden olduğundan, daha fazla sayıda tüp oluşumuna bağlı olarak daha büyük hacimde bir TNT yapısı meydana gelmektedir) [86].

Elektrolitteki su içeriği, nanotüplerin büyüme hızını ve aşınma hızını (kimyasal çözünme hızı) etkilemektedir. Başka bir deyişle, su içeriğinin etkisi iki türdür: tüp tabanında oksit oluşumu için (Denklem 3.2) gereklidir; fakat aynı zamanda, eğer oluşan metal florürler suda çözünebilir türde ise ([TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> gibi) nanotüp tabakasının çözünme (Denklem 3.6) hızını da artırır [58]. Dolayısıyla, Ti anodizasyonunda



elektrolitin su içeriğinde “belli bir noktaya kadar artış”, porun derinleşmesine yani uzunluğunun artmasına yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte, suda çözünebilen  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  türlerinin oluşumu nedeniyle elektrolitteki su, nanoporoz yapıdan nanotübüler yapıya geçişi mümkün kılar [58, 87]. Elektrolitin su içeriğindeki artış, nanoporoz yapıdan nanotübüler yapıya geçişi hızlandırmaktadır [86]. Ek olarak, suda çözünebilen  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  iyonlarının oluşumu, su esaslı elektrolitlerde daha hızlıdır [72].

0,2M HF ve farklı su konsantrasyonları içeren (0, 2, 4, 6 ve 8M) EG esaslı elektrolitlerde yapılan anodizasyon çalışmalarına ait SEM görüntüleri Şekil 3.25.’de verilmiştir. Buna göre, elektrolit hiç su içermediğinde nanoyapı oluşmadığı (Şekil 3.25.a), su içeriğinin artırılmasıyla nanoporoz veya nanotübüler yapı elde edildiği bildirilmiştir. 2M ve 4M için nanoporoz, 6M için nanoporoz ve nanotübüler yapı birlikte, 8M içinse nanotübüler yapı elde edilmiştir (Şekil 3.25.b-e) [87].



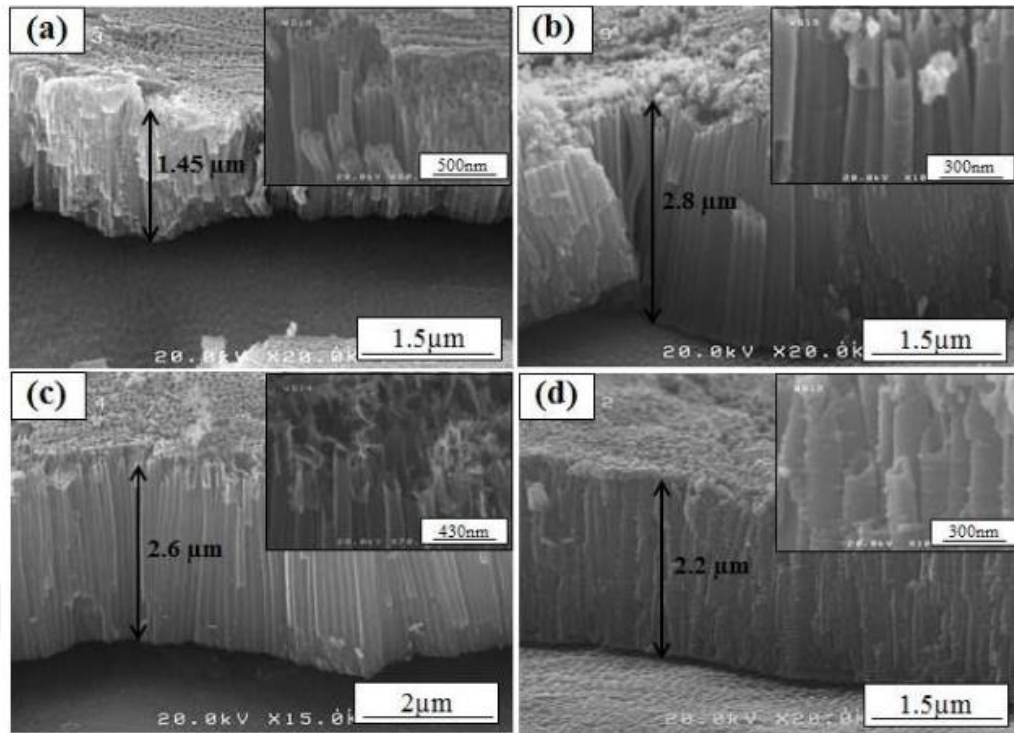
Şekil 3.25. Cp-Ti’un 10 V’da 2,5 sa süre ile 0,2M HF ve a) hiç su içermeyen, b) 2M, c) 4M, d) 6M ve e) 8M su içeren EG çözeltilerinde anodizasyonu sonucu elde edilen nanoyapılar (Ölçek 500 nm) [87]

Anodizasyon süresinin 2,5 saatten 5 saate artırılması durumunda, 2M için yine nanoporoz yapı gözlemlendiği, 4M ve 6M’da bu kez nanotübüler yapı meydana geldiği bildirilmiştir. Elde edilen nanoyapıların uzunlukları Tablo 3.5.’de verilmektedir [87].

Tablo 3.5. 2M-8M su içeriğinde 2,5 sa ve 5 sa anodizasyon süresi ile elde edilen tüp uzunlukları [87]

Su içeriği	Tüp uzunluğu (2,5 sa)	Tüp uzunluğu (5 sa)
2 M	142 nm	324 nm
4 M	379 nm	350 nm
6 M	-	495 nm
8 M	370 nm	590 nm

Farklı oranlarda su (hac.%0, 3, 5, 10) ve 0.1M  $\text{NH}_4\text{F}$  ve içeren etilen glikol çözeltisinde anodizasyon çalışmaları yapılmış ve su içeriğinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 3.26.’da verilmektedir [71].



Şekil 3.26. 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  ve a) hac. %0, b) hac. %3, c) hac. %5, d) hac. %10 DI içeren etilen glikol çözeltilerinde, 40 V'da 45 dk anodize edilen Cp-Ti folyoların FESEM görüntüleri [71]

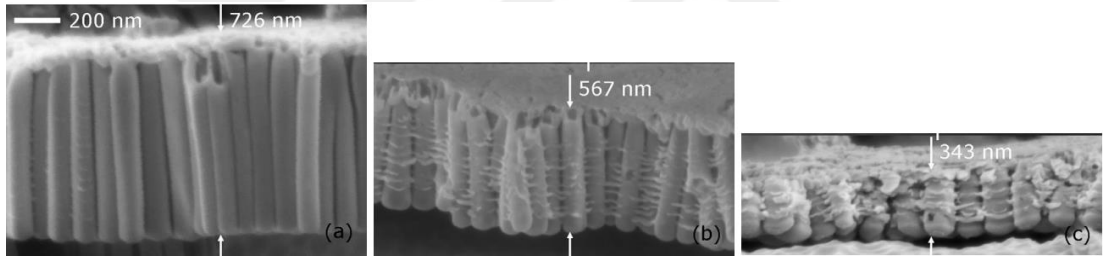
Şekil 3.26.'dan açıkça anlaşılacağı gibi, farklı su konsantrasyonlarıyla  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin morfolojisi etkilenmektedir. hac.%0'dan %5'e artan su içeriğiyle nanotüplerin homojenliği artarken, hac.%5'ten daha fazla su içeriğinde homojenliğin azaldığı bildirilmiştir. Artan su içeriği ile hem elektrokimyasal oksidasyon (Denklem 3.2) hızı hem de kimyasal çözünme (Denklem 3.6) hızı artmaktadır. Böylece, çözeltiliye daha fazla su eklemek elektrolit içindeki  $\text{H}^+$  iyonlarını arttıracığından oksidin kimyasal çözünmesi hızlanır. Sonuçta, su konsantrasyonu belli bir değeri aştıktan sonra çözünme nedeniyle daha kısa nanotüp yapısına ve daha büyük iç çaplara neden olmaktadır, Tablo 3.6. [71].

Tablo 3.6. 40 V, 45 dk. parametreleri ile EG elektrolitinde farklı deiyonize su konsantrasyonları için tüplerin iç çapı ve tüp uzunluğu [71]

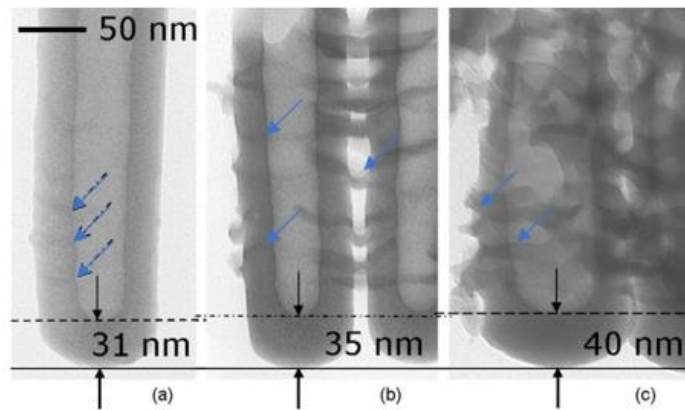
hac. % DI su konsantrasyonu	Tüp çapı (iç çap)	Tüp uzunluğu
% 0	33 nm	1,45 $\mu\text{m}$
% 3	65 nm	2,80 $\mu\text{m}$
% 5	78 nm	2,60 $\mu\text{m}$
% 10	85 nm	2,20 $\mu\text{m}$

TiO<sub>2</sub> nanotüplerin büyümesi için gereken minimum su miktarı uygulanan voltaja da bağlıdır. Düşük voltajlarda por oluşumunu elektrolit içindeki yüksek miktarlardaki su belirlemektedir. Örn., ağırlık %0,2 H<sub>2</sub>O içeren bir organik elektrolitte, porlar 20V gibi voltaj değerlerinde elde edilebilirken, ağırlık %10 H<sub>2</sub>O içeriğinde 1,5-2V'dan düşük voltajlar por oluşumu için yeterlidir [51, 58].

Valota ve ark., hacim %1-50 arasında değişen su içeriğine sahip elektrolitlerde ürettikleri TNT yapılarını incelemişler, artan su içeriğiyle akımın arttığını (artan aşınmadan dolayı) ve tüp uzunluklarının belirgin şekilde azaldığını bildirmişlerdir, Şekil 3.27. Ayrıca, bariyer tabakanın düşük su içeriğinde nispeten daha ince olduğu bildirilmiştir, Şekil 3.28. Ayrıca, nanotüplerin iç ve dış çapları artan su içeriğiyle artmıştır. Bununla birlikte, düşük su içeriğinde oluşan yapı amorf karakter gösterirken, artan su içeriğinin anataz ve rutil oluşumuna yol açtığı belirtilmiştir [88].



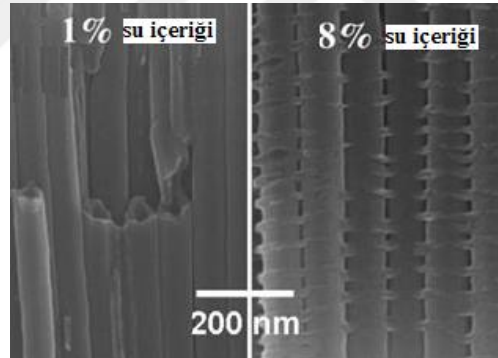
Şekil 3.27. a) < hacim %1, b) hacim %5, c) hacim %25 su ve 0,2M NH<sub>4</sub>F içeren gliserol elektrolitinde üretilen TNT yapılarının SEM görüntüleri [88]



Şekil 3.28. a) < hacim %1, b) hacim %5, c) hacim %25 su ve 0,2M NH<sub>4</sub>F içeren gliserol elektrolitinde üretilen TNT yapılarının (bkz. Şekil 3.27) TEM görüntüleri. Oklar, tüplerin dış duvarlarında oluşan ve Şekil 3.27'de görülen yivlere işaret etmektedir [88]

Tüpler yan/dış duvar dalgalanmaları gösterebilir ya da pürüzsüz olabilirler. Dış duvar dalgalanmalarının (yiv, boğum) meydana gelmesi, elektrolit içerisindeki su içeriğine bağlıdır ve/veya voltaj darbeleriyle (pulse) tetiklenebilir.

Buna göre, farklı yan duvar morfolojisine sahip tüp yapıları, farklı su içeriğine sahip elektrolitlerde büyütülebilmektedir. Düşük su içeriğine sahip elektrolitlerde pürüzsüz tüp duvarları gözlenirken, daha yüksek su içeriğinde duvar yivleri görülür (bambu tipi tüp yapısı), Şekil 3.28. ve Şekil 3.29. Daha yüksek su içeriğinde, tüpler arasındaki florürce zengin tabakanın çözünme hızı, tüplerin altlığa doğru büyüme hızından daha fazladır. Dolayısıyla elektrolitin, florürce zengin tabakanın çözündüğü noktalara ulaşması ve bu noktalarda tüp yan duvarlarını aşındırmasına bağlı olarak, sınır bölgelerinde (tüplerin dış duvarlarında) meydana gelen tekrarlı “aşınma ve pasivasyon (oksit/tüp büyümesi)” tüp duvarlarında yivli görünüme neden olmaktadır [51, 57, 58, 88, 89].



Şekil 3.29. Elektrolitin su içeriğindeki değişimle pürüzsüz duvar yapısından bambu duvar yapısına geçiş [58]

Özetle, artan su içeriğine bağlı olarak tüp duvarları boyunca duvar yivleri meydana gelmektedir. Bu durum, tüpler arasındaki florürce zengin tabakanın çözünme hızıyla ilişkilidir. Hatta, tüpler arasındaki florür tabakasının çözünme hızı (veya tüp ayrılma hızı) ile tüp büyüme hızı arasındaki rekabetin bir sonucudur. Tüpler arasındaki florürce zengin tabaka, tüplerin oluşum/büyüme hızından daha hızlı çözündüğünde, tüplerin dış duvarlarında yiv oluşumu gerçekleşmektedir [57]. Başka bir ifadeyle, tüpler arasındaki florürce zengin tabakanın çözünmesi ile gerçekleşen tüp ayrılma mekanizması (ayrık/bireysel tüplerin oluşumu, bkz. Şekil 3.15.) aynı zamanda yan duvar yivlerinin oluşumunda ana faktördür [57, 58].

### 3.5.5. Anodizasyon voltajı

Uygulanan voltaj tüp çapını, tüp uzunluğunu ve tüpler arası mesafeyi fazlasıyla etkilemektedir [68]. Nanotüplerin dış çapı anodizasyon voltajı tarafından kontrol edilir ve dış çap anodizasyon voltajı ile doğrusal olarak artar [60]. Uygulanan voltaj ne kadar yüksekse, tüp çapı da o kadar büyük olmaktadır [2]. Yüksek voltaj, por oluşumu aşamasında oksidin  $F^-$  iyonları ile çözünmesinde daha fazla itici güç uygulayacağından TNT çapı daha büyük olacaktır [68]. Bununla birlikte, uygulanan voltajın artırılması tüp uzunluğunun artmasına yol açmaktadır [73].

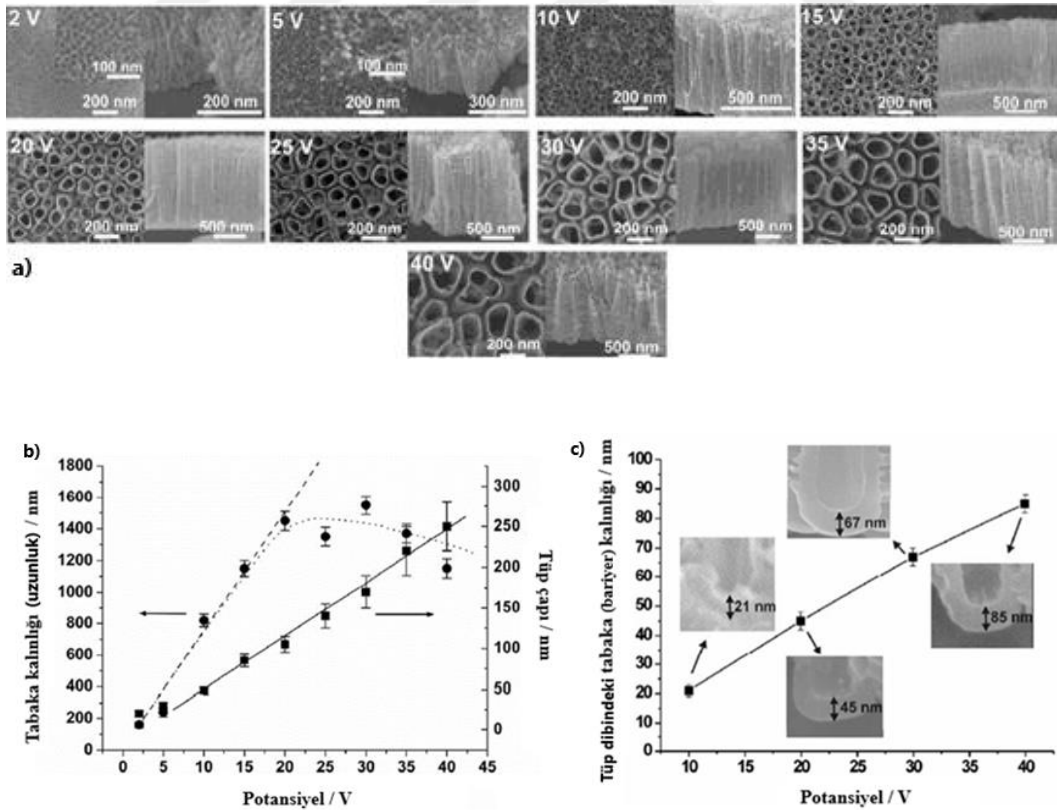
Düşük voltajlarda, nanotüplerin çok yavaş büyüdüğü bildirilmiştir [51]. Diğer taraftan, potansiyel miktarı arttıkça çözünme hızı da artar. Dolayısıyla, sisteme çok yüksek voltajlar uygulanırsa oksit tabaka kalıcı olarak çözünecek ve tüp oluşumu gözlenmeyecektir. Genel olarak, asidik elektrolitlerde tüp dibinde daha yüksek lokal asidite sebebiyle çözünme hızı yüksektir. Bu nedenle, asidik elektrolitler için daha düşük voltajlar, organik elektrolitler içinse yüksek vizkoziteleri nedeniyle kimyasal çözünmenin yavaş olmasından dolayı daha yüksek voltajlar tercih edilmektedir [68, 90].

Serikov ve ark. yaptığı çalışmada, farklı voltaj değerlerinin nanotüp özelliklerine etkileri incelenmiş ve çalışmanın verileri Tablo 3.7.'de verilmiştir. Burada, anodizasyon voltajı artarken tüp uzunluğunun, iç çapın ve tüpler arası ortalama mesafenin de arttığı görülmektedir [91].

Tablo 3.7. ağırlık %0,5  $NH_4F$  ve ağırlık %3  $H_2O$  içeren EG çözeltisinde üretilen tüplerin voltaja bağlı boyutları [91]

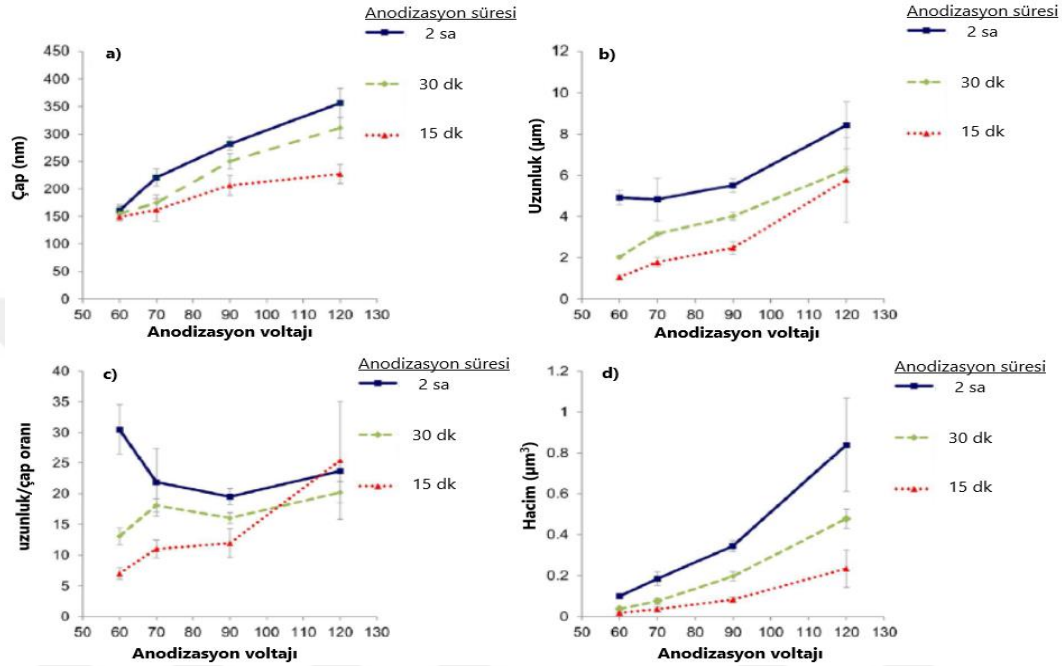
Anodizasyon voltajı (V)	Ortalama iç çap (nm)	Tüp uzunluğu ( $\mu m$ )	Tüplerarası ort. mesafe (nm)
20 V	55 nm	17,1 $\mu m$	60 nm
30 V	70 nm	22 $\mu m$	75 nm
40 V	90 nm	27 $\mu m$	86 nm
50 V	110 nm	36 $\mu m$	139 nm
60 V	140 nm	37 $\mu m$	150 nm
70 V	150 nm	40 $\mu m$	170 nm

Macak, 0.27 M  $\text{NH}_4\text{F}$  ve hac.% 50:50 DI içeren gliserol elektrolitinde farklı voltaj değerlerinde 3 saat süre ile anodizasyon çalışmaları yapmış ve voltajın nanotüp oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Üretilen TNT tabakalarının SEM görüntüleri Şekil 3.30.a'da verilmektedir. Çalışmada elde edilen en küçük çap yaklaşık 20 nm olup 2V'da, en büyük çap ise yaklaşık 280 nm olup 40V'da elde edilmiştir. Buna göre, farklı voltajlarda üretilen ve Şekil 3.30.a'da görülen nanotüplerin, tüp çapı ve tabaka kalınlığı (nanotüp uzunluğu) ile tüp tabanındaki tabaka kalınlıkları uygulanan potansiyele bağlı olarak sırasıyla Şekil 3.30.b ve c'de karşılaştırılmıştır. Kompakt oksit tabaka kalınlığı voltaj ile doğrusal ilişkili olup, artan voltaj ile artmaktadır. Ancak, Şekil 3.30.b'de görüldüğü gibi, tüp çapı artan voltajla lineer olarak artarken, bu durum tabaka kalınlığı (uzunluk) için tam olarak doğrusal değildir. Kalınlık, 20V'dan sonra saptmaya başlamıştır. Bununla birlikte, sadece tüp çapı değil, tüp tabanındaki bariyer oksit tabaka (tüpün Ti altlık ile bağlantılı kısmı) kalınlığı da artan voltajla artış göstermiştir, Şekil 3.30.c [2].



Şekil 3.30. a) Farklı voltajlarda üretilen TNT tabakalarının SEM görüntüleri, b) (a)'daki TNT tabakalarının uzunluk ve çapları, c) voltaj-tüp dibindeki tabaka kalınlığı ilişkisi (SEM resimleri tüp tabanını göstermektedir) [2]

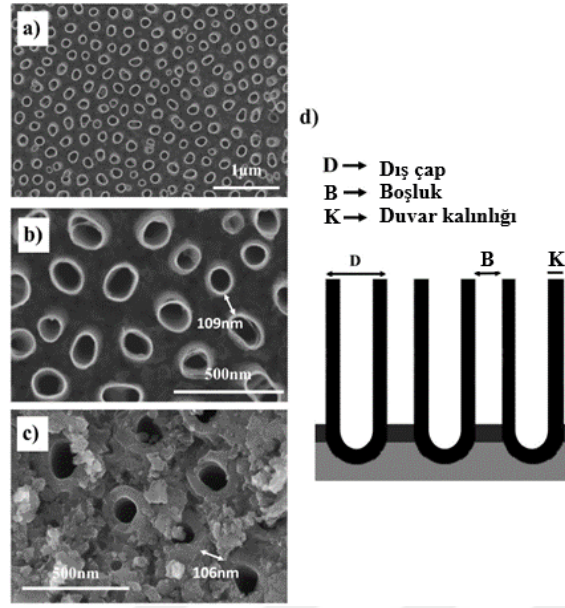
Hamlekhan ve ark., Ti90Al6V4 altlık yüzeyinde, ağırlık %0,2 NH<sub>4</sub>F ve ağırlık %4 DI içeren EG çözeltisinde, farklı voltajlarda (60-70-90-120V) ve her voltaj değeri için 15 dk, 30 dk ve 2 saat sürelerde TNT yapısı üretmişlerdir. Çalışmanın verileri Şekil 3.31.'de sunulmaktadır [92].



Şekil 3.31. Anodizasyon voltajının a) çap, b) uzunluk, c) boy/en oranı ve d) hacim üzerine etkisi [92]

### 3.5.5.1. Voltaj ve su içeriğinin etkileri üzerine literatür çalışması

Bazı elektrolit bileşimlerinde, nanotüplerin oluşumu sırasında tüpler arasında bir uzaklık/mesafe sağlanabilir. Bu, özellikle elektrolitin DEG veya dimetil sülfoksit (DMSO) olması durumunda gerçekleştirilebilmektedir. Schumuki ve ark., farklı voltaj (5-50V) ve su içeriği kullanarak, florür içeren dietilen glikol (DEG) elektrolitlerinde Cp-Ti'ü anodize etmişlerdir. Buna göre, Ti'un ağırlık %4 HF, ağırlık %0,3 NH<sub>4</sub>F ve ağırlık %1 H<sub>2</sub>O içeren DEG elektrolitinde 30V'da 4 saat süre ile anodizasyonu sonucunda uzunluğu 1,2 µm ve dış çapı 150 nm olan aralıklı tüp yapısı elde edilmiştir, Şekil 3.32. [93].



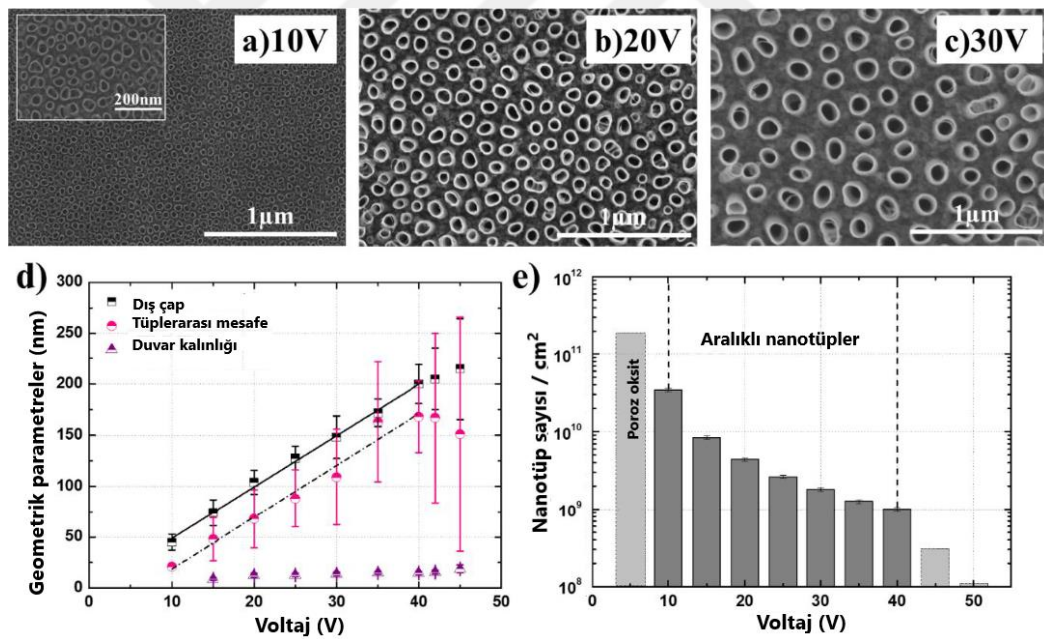
Şekil 3.32. Aralıklı TNT morfolojisi: a) ve b) aralıklı yapının farklı büyütme ölçeklerinde üst yüzey SEM görüntüleri, c) tabana yakın bir yerden kırılan tüplerin üst yüzey SEM görüntüsü ve d) aralıklı morfolojinin başlıca karakteristikleri, şematik [93]

Oluşan yapıda, klasik elektrolitlerde (örn. sulu veya organik) üretilen nanotüpler için genellikle gözlenen yapıya kıyasla, tüpler arasında düzenli bir boşluk/mesafe olduğu açıkça görülmektedir, Şekil 3.32.a. Üst yüzeyde tüpler arası mesafe ortalama  $109 \pm 46.7$  nm'dir, Şekil 3.32.b. Tüpler arasında tepeden aşağıya kadar bir mesafe olduğunu doğrulamak için, nanotüp tabakaları tabana yakın bir yerden kırılmıştır ve SEM görüntüleri alınmıştır. Buna göre, tüplerin alt kısmında da tüplerarası boşluğun var olduğu açıktır ve ortalama  $106 \pm 25$  nm'lik bir mesafe söz konusudur. Şekil 3.32.c. Başka bir deyişle, tüplerin taban kısmı ile üst kısmındaki tüpler arası boşluk çok benzerdir, Şekil 3.32.d [93].

Kullanılan elektrolit için (ağ.%4 HF, ağ.%0,3  $\text{NH}_4\text{F}$  ve ağ.%1  $\text{H}_2\text{O}$  içeren DEG elektroliti), uygulanan voltaj aracılığıyla tüplerarası boşluk kontrollü bir şekilde ayarlanabilmiştir. 10 V'da  $\sim 21$  nm'lik bir mesafe elde edilirken 40V'da  $\sim 168$  nm'lik mesafe elde edilmiştir. Aynı zamanda tüp çapı 45 nm'den 200 nm'ye artmıştır, Şekil 3.33.a-d. Bu verilere göre, 10-40V aralığında düzenli bir  $\text{TiO}_2$  nanotüp yapısı elde edildiği sonucuna varılmıştır. Düşük voltajlarda (örneğin 5V) sadece ince ve gözenekli bir oksit elde edilmiş ve bu voltaj aralığının üstündeki daha yüksek gerilimlerde ( $>40\text{V}$ ) ise nanotüpler homojen bir şekilde büyümemiştir, ancak demet



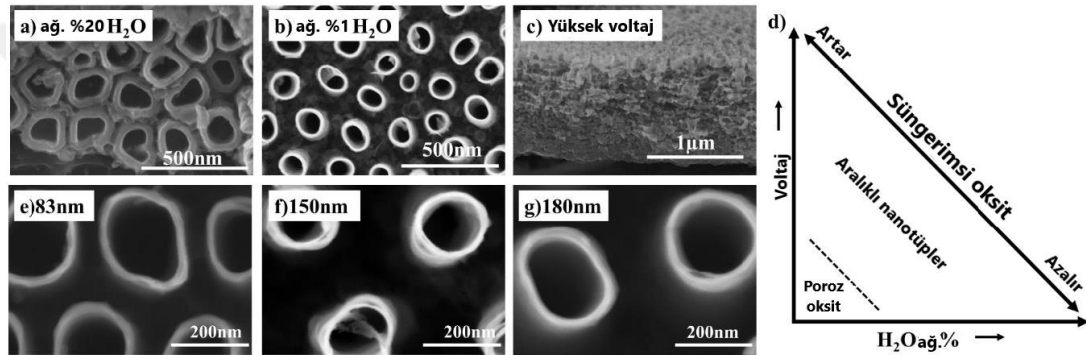
halinde tüpler veya sünger benzeri bir oksit tabaka oluşmuştur. Dış çap ve tüpler arası mesafe için morfolojik veriler değerlendirilirse, 10-40V aralığında lineer değerler elde edilirken, bu aralığın altında ve üstünde morfolojik açıdan belirgin şekilde artan bir homojensizlik ve dolayısıyla çap ve tüplerarası mesafede oldukça büyük sapmalar meydana gelmiştir, Şekil 3.33. Şekil 3.33.a-d'de, uygulanan anodizasyon voltajının (10, 20, 30V) çap ve tüplerarası mesafe üzerine etkisi ve uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak değişen geometrik parametrelerin (dış çap, tüplerarası boşluk, duvar kalınlığı) değişimi görülebilir. Şekil 3.33.e'de voltajın bir fonksiyonu olarak birim alandaki nanotüp sayısına göre hazırlanan bir istatistiksel değerlendirme mevcuttur. Buna göre, artan tüplerarası mesafe ve tüp çapı ile uyumlu olarak, toplam nanotüp yoğunluğunda azalma (adet bakımından) görülmektedir. Çalışmada kaydedilen akım zaman grafiği, tüpler arası mesafenin başlangıç aşamalarında oluştuğunu göstermektedir [93].



Şekil 3.33. Aralıklı TNT yapısına genel bakış: a) 10 V, b) 20 V, c) 30 V'da üretilen TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri, e) uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak nanotüp yoğunluğu [93].

Şekil 3.34., uygulanan voltajın yanısıra, elektrolit içerisindeki su içeriğinin de aralıklı TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumunu önemli ölçüde etkileyen bir diğer kilit faktör olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışmanın koşullarına göre, aralıklı oluşum için optimum su içeriği %1 H<sub>2</sub>O olarak belirlenmiştir. Yüksek oranda su içeriği (örn. ağırlık %20 H<sub>2</sub>O) ile nanotüpler arasındaki mesafenin kaybolduğu ve sıkı paketlenmiş bir nanotüp

yapısı elde edildiği bildirilmiştir. Buna göre, ağı.%20 H<sub>2</sub>O içeren DEG esaslı elektrolitte 30 V'da üretilen sıkı paket TiO<sub>2</sub> nanotüplerin üst yüzey SEM görüntüsü Şekil 3.34.a'da verilmektedir. Oysa, Şekil 3.34.b'de optimum su içeriği ile (%1 H<sub>2</sub>O) aralıklı nanotüp yapısı elde edildiği açıkça görülmektedir. Voltaj, "optimum su" içeriği koşullarında artırıldığında, düzenli bir oluşum belirtisi göstermeyen sünger benzeri oksit tabaka yapısı meydana gelmiştir, Şekil 3.34.c. Yüksek voltajlar uygulandığında aralıklı nanotüp yapısından sünger benzeri tabaka yapısına bir dönüşüm gözlenmiş, ayrıca elektrolitteki su içeriği de aralıklı nanotüplere geçişi etkilemiştir, Şekil 3.34.d [93].



Şekil 3.34. Su içeriğinin morfoloji üzerine etkisi: a) ağı.%20 H<sub>2</sub>O ve b) ağı.%1 H<sub>2</sub>O içeriğinde 30V'da üretilen TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri, c) Süngerimsi oksit tabaka, d) voltaj ve su içeriğinin por yapısından aralıklı tüp yapısına ve süngerimsi oksit yapısına geçiş üzerine etkisi. Tüpler arası mesafe: e) 83nm, f) 150nm ve g) 180nm [93]

Bu bulgular, çap ve tüplerarası mesafeyi bağımsız olarak kontrol etmek için kullanılabilir. Şekil 3.34.e-g, her iki anahtar parametrenin yani voltaj ve su içeriğinin ayarlanmasıyla, elde edilen benzer çap (~200nm) muhafaza edilirken tüplerarası mesafenin 83 ila 180 nm arasında değiştiğini göstermektedir. Buna göre, arzu edilen türde bir TiO<sub>2</sub> nanotüp morfolojisi ve tüp aralığı elde etmek için su ve voltaj parametrelerinin kontrol edilebileceği bildirilmiştir [93].

### 3.5.6. Altlık malzeme yüzeyi (yüzey durumu)

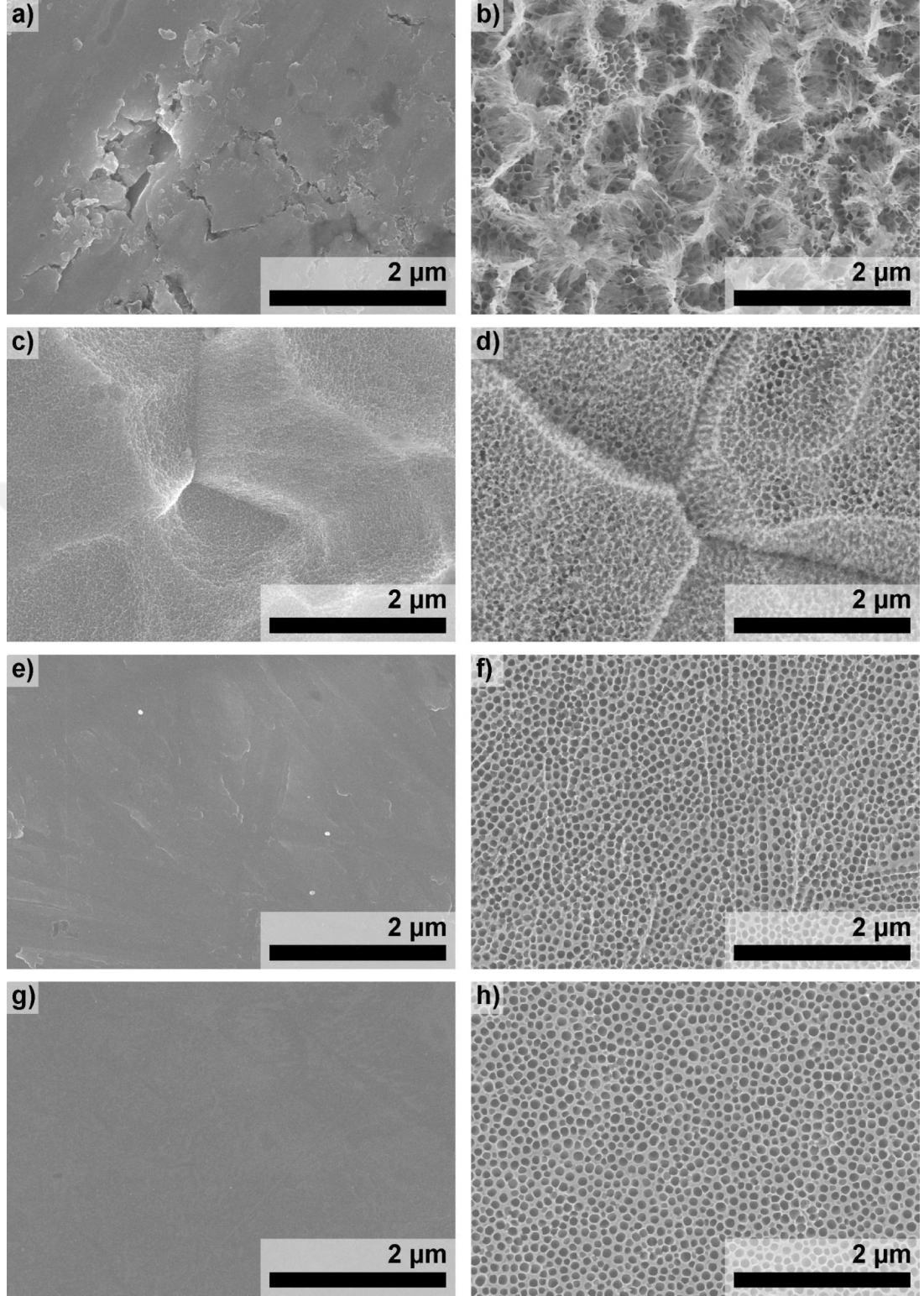
Titanyum altlığın anodizasyon öncesi yüzey durumu, TiO<sub>2</sub> nanotüplerin oluşumu ve büyümesi üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Numune yüzeyindeki gres yağını ve mikro partikülleri kaldırmak için en basit yol farklı solüsyonlarda ultrasonik temizleme yapmaktır. Aseton, gres yağını kaldırmak için çok iyi bir ajandır, fakat

çok çabuk buharlaşır ve yüzeyde leke izleri bırakır. Bundan kaçınmak için, asetonda ultrasonik temizleme sonrası etanol ve su ile de ultrasonik yıkama yapılmalıdır. Son olarak, azot üflenerek yüzey kurutulmalıdır. Bu temizleme metodunun avantajı, basitliği ve yüzeydeki endüstriyel oksidin ihmal edilebileceği sahalarda yüzey temizliği için uygun (yeterli) olmasıdır. Fakat, tüp oluşumu için yüzeyin endüstriyel oksitten arındırılmış olması gerekir. Bu nedenle temizlik aşamasından sonra, yüzeyde istenmeyen bu tabaka farklı ön işlemler ile giderilmelidir [51].

Albu'nun çalışmasında, yüzey ön işlemi görmemiş, dağlanmış, zımparalanmış ve ayna parlaklığında parlatılmış olmak üzere farklı muamele edilmiş yüzeyler (Advent, TI2287, %99.6+) 0.1M NH<sub>4</sub>F ve 1M H<sub>2</sub>O içeren EG elektrolitinde 50V'da 2 saat süre ile anodize edilmiştir, Şekil 3.35. Anodizasyondan önce yüzeylerin sadece aseton, etanol ve su gibi çözücülerle arka arkaya temizlenmesi durumunda, titanyum folyoların yüzeyinde büyük olasılıkla bir "endüstriyel" oksit tabakası artakalacağı bildirilmiştir (Şekil 3.35.a). Bu durum, tüp büyümesinin ilk aşamalarında yüksek bir akım yoğunluğu akışına izin verir ve anodizasyonun başlangıcında TiO<sub>2</sub> nanotüplerin hızlı büyümesine, daha ince tüp duvarlarına, elektrolitin artan lokal asitliğine ve daha yüksek kimyasal aşınma hızına yol açmaktadır. Sonuç olarak, tüpler anodizasyonun ilk aşamalarında çökerler (Şekil 3.35.b). Yüzeydeki endüstriyel oksidi gidermek için kimyasal aşındırma (dağlama) işlemi uygulanabilir. Bu işlem aynı zamanda yüzeyi pürüzlendirmektedir. Sıcak (~70°C) pirana çözeltisinde 30 dk dağlama sonrasında yüzeyin çok küçük porlarla kaplandığı ve pürüzlü olduğu görülmektedir (Şekil 3.35.c). Bununla birlikte, dağlamayla ortaya çıkan belirgin tane sınırları yüzeydeki kirliliklerin büyük ölçüde giderildiğini göstermektedir. Dağlama sonrası yüzeyin pasivasyon oranının çok daha yüksek olduğu ve ayna parlaklığında yüzeylere benzediği bildirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğüne rağmen, nanotüpler başlangıçtaki bu poroz oksit tabakada oldukça homojen bir şekilde büyümüşler ve çökme göstermemişlerdir (Şekil 3.35.d). Daha düz bir yüzey için mekanik parlatma tercih edilmektedir. Bu işlem de endüstriyel oksidin giderilmesinde etkilidir ve çoğu çalışmada kullanılmaktadır. SiC ile zımparalanmış yüzeyler (2400 meş'e kadar) bazı yerlerde çizilmiş olsa da düzgündür (Şekil 3.35.e). Tüpler tüm yüzey üzerinde homojen bir şekilde oluşmaya başlamış ve büyümüştür (Şekil 3.35.f). Bunlar, ayna

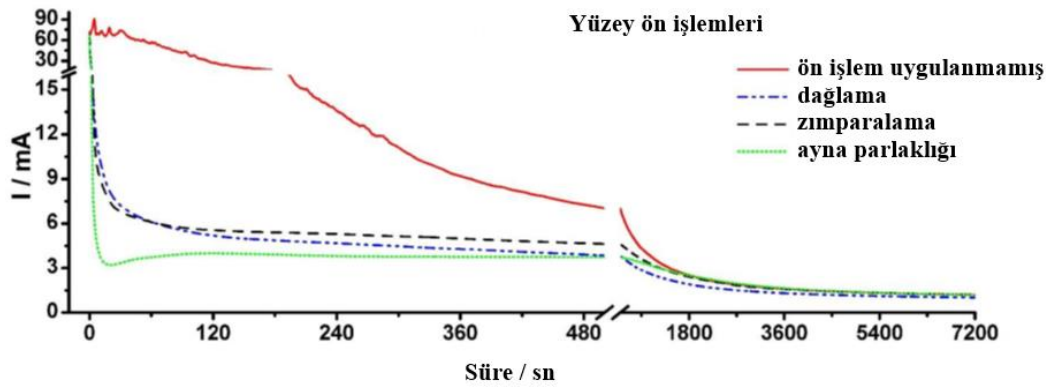
parlaklığındaki yüzey (Şekil 3.35.g) üzerinde nanotüp büyümesine benzerdir (Şekil 3.35.h). Tek fark, akım geçişlerinin şekli ve zımparalanmış yüzeyde çizik boyunca sıralanan/dizilen nanotüplerin konumlarıdır (bkz. Şekil 3.35.f). Ayna parlaklığında yüzeyler, polikristalin elmas partikülleri içeren solüsyonlar kullanılarak elde edilmektedir. Bu yüzeyler ideal düz yüzey olarak tanımlanmaktadır [51].





Şekil 3.35. (a) Ön işlem yapılmamış titanyum yüzeyi, (c) pirana solüsyonu ile dağlanmış yüzey, (e) zımparalanmış yüzey, (g) ayna parlaklığında parlatılmış yüzey ve (b, d, f ve h) bu yüzeylerin anodizasyon sonrası görüntüleri [51]

Yüzey durumunun etkisi akım-zaman (I-t) eğrilerine yansımaktadır, Şekil 3.36. Kimyasal veya mekanik olarak işlem görmüş yüzeylerde akım hızlı bir üssel azalma göstermektedir. Parlatılmış numunelerde daha az kusurlu bölge olması nedeniyle, daha düzgün bir yüzey pasivasyonu meydana gelir ve minimum oyulma noktası ortaya çıkar. “Endüstriyel” oksitle kaplı yani ön işlem uygulanmamış numunenin I-t eğrisinde büyük fark görülmektedir. Yüzey elektrokimyasal olarak daha yavaş pasifleşir. Başlangıçta, akım yoğunluğu yüksektir ve çok değişkendir. Bu durum, “endüstriyel” oksidin yarı iletken ve kusurlu yapısına bağlanmıştır. Yüksek akım lokal olarak artan sıcaklık ve asitliğe yol açtığından, tüp duvarlarının aşınmasına ve dolayısıyla incelmesine, aynı zamanda da TiO<sub>2</sub> nanotüplerin hızlı bir şekilde büyümesine ve aşınmış ince duvarlı tüplerin demetler halinde çökmesine neden olmaktadır, (bkz. Şekil 3.35.b) [51].

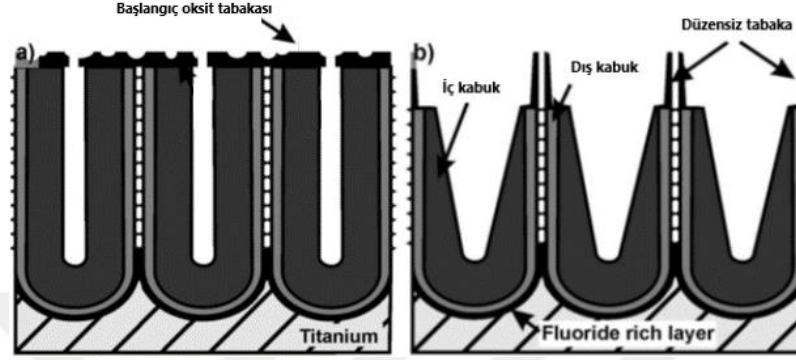


Şekil 3.36. Farklı ön işlem görmüş yüzeylerin akım-zaman eğrileri [51]

### 3.5.7. Anodizasyon süresi

Süre, nanoyapı oluşumunu ve oluşan nanoyapının poroz ya da tübüler karakterini etkileyen anahtar parametrelerden biridir [87]. Literatürde, anodizasyon süresinin uzatılmasıyla TNT boyunun arttığı bildirilmektedir. Fakat süre optimum değeri aşarsa, florür iyonları tüp tepelerini çok fazla aşındıracağından tüp yapısı kısmen çökecek veya tamamen yok olacaktır [68]. Nanotüp uzunluğu, denge durumu şartları sağlanana kadar artar ve maksimum nanotüp uzunluğuna denge durumu şartlarında ulaşılır. Dolayısıyla nanotüp uzunluğu, denge durumu şartları sağlanıncaya kadar anodizasyon süresine bağlıdır. Bu noktadan sonra ulaşılan tüp uzunluğu anodizasyon süresinden bağımsızdır [54, 55, 58, 65, 75]. Süre, denge şartları sağlanana kadar

nanotüp boyunun artmasına neden olurken, diğer taraftan da V şekilli iç duvar morfolojisine neden olarak iç çapta artışa yol açar. Süre artışıyla tüp boyu artarken (denge durumu sağlanana kadar) bir taraftan da artan süreye bağlı olarak artan aşınma etkisiyle iç duvar kalınlığı incelir, dolayısıyla iç çap artar, Şekil 3.37. [51].



Şekil 3.37. a) Kısa , b) uzun anodizasyon sürelerinde elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüp yapısının şematik gösterimi [51]

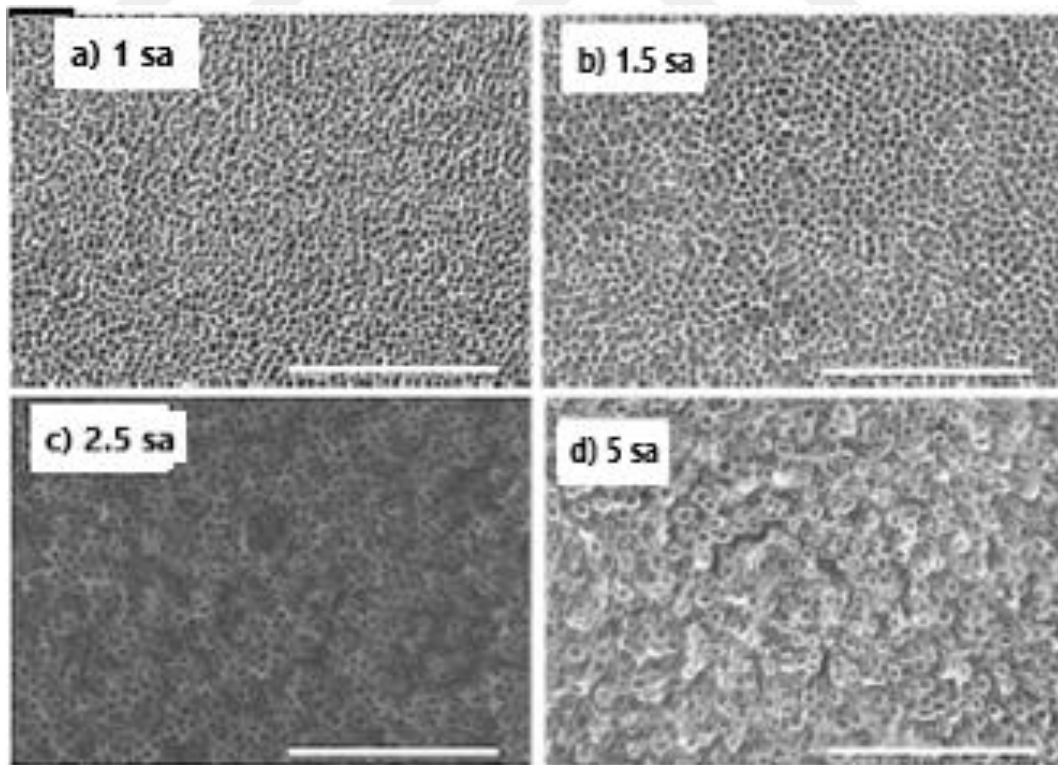
Şekil 3.37., (a) erken/başlangıç ve (b) daha sonraki (daha uzun süreli) büyüme aşamasında TiO<sub>2</sub> nanotüplerin temsilini göstermektedir. Genellikle erken aşamada nanotüplerin üst yüzeyi ince, neredeyse kompakt bir oksit tabakayla (başlangıç oksit tabakası) kaplıdır ve tüpler bu tabaka aracılığıyla tepe kısımlarında birbirleriyle bağlantılıdır. Daha uzun anodizasyon sürelerinde, nanotüpler belirli bir dereceye kadar kimyasal aşınma reaksiyonları (Denklem 3.6) sonucu aşınır, yani elektrolit içindeki florür iyonları sürekli olarak oksidi çözer. Kimyasal aşınma, artan süreyle Şekil 3.37.a'da tüplerin üzerinde görülen başlangıç oksit tabakasını ortadan kaldırır ve nanotüplerin tepe kısımlarını inceltir, nihayetinde iç duvar yapısını konik hale getirir (bu durum elbette, elektrolit içinde yeteri kadar uzun bir zaman için geçerlidir), Şekil 3.37.b [51]. Yani kimyasal aşınma zamana bağlı olarak/artan süreyle TiO<sub>2</sub> nanotüplerin iç duvar geometrisini etkilemektedir.

Tüplerin içindeki konik açının sadece kimyasal aşınmaya bağlı olmadığı unutulmamalıdır, çünkü bazı elektrolitlerde aşınma çok az olabilir. Nanotüplerin tek yönlü genişlemesinden ve tüplerin iç kısmının çözünürlüğünden de kaynaklanabilir. Ayrıca, titanyum iyon bileşiklerinin çökmesi nedeniyle de oluşabilmektedir [51].

Su ve HF içeren EG elektrolitinde 10 V sabit potansiyelde yapılan çalışmalarda, farklı anodizasyon sürelerinin (1-5 saat) nanoyapı morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Anodizasyon süresinin 1 saatten 2,5 saate artmasıyla, nanoporoz yapıdan nanotübüler yapıya geçiş gözlenmiştir. 5 saatlik daha uzun bir anodizasyon süresi uygulandığında ise tüplerin duvarlarında zamana bağlı olarak artan aşınma nedeniyle çapta küçük bir artış meydana gelmiş, ancak tüplerin tepe kısmının bir miktar aşındığı ve buna bağlı olarak tüp boyunun kısaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, nanotüplerin üst yüzeylerinde aşınmaya bağlı olarak küçük kalıntılar oluşmuştur. Sonuçlar Tablo 3.8. ve Şekil 3.38.'de verilmektedir [87].

Tablo 3.8. Anodizasyon süresine bağlı TiO<sub>2</sub> nanotüp boyutları (0,2M HF ve 6M H<sub>2</sub>O içeren EG, 10V, 20°C) [87]

And. süresi (sa)	Tüp çapı (nm)	Tüp uzunluğu (µm)
1	13 nm	2,40 µm
1,5	15 nm	3,10 µm
2,5	17 nm	3,90 µm
5	18 nm	3,50 µm



Şekil 3.38. 0,2M HF ve 6M su içeren EG çözeltisinde 10 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde (1-1,5-2,5-5 sa) üretilen TiO<sub>2</sub> nanoyapıların üst yüzey SEM görüntüleri (Ölçek 500 nm) [87]



### 3.5.8. Akım yoğunluğu

Florür içeren elektrolitlerde sabit bir voltajda akım yoğunlunun ölçümü, TNT tabaka oluşumunun ilerleme aşamalarını gösterir. Buna göre, akım yoğunluğundaki artış ve ardından akımın maksimuma çıkması, başlangıçta oluşmuş bir kompakt oksit tabakasının lokal olarak çözünmesini ve dolayısıyla nanotüp yapı gelişiminin başlangıcını göstermektedir. Nanotüp oluşumu kararlı hale geldiğinde akım da stabil duruma geçer (bkz. Şekil 3.7.) [68].

Akım yoğunluğu, elektrokimyasal aşınma (Denklem 3.1 ve 3.2 ile oksit oluşumu) hızını etkilemektedir. Akım yoğunluğu arttıkça elektrik alan yoğunluğu ve itici güç arttığından, elektrokimyasal aşınma hızı artar. Bu etkiler, tüpler oluşmadan önce başlangıçta meydana gelen ve sonrasında bireysel/ayrık tüpleri oluşturan çukurların genişlemesine yol açmaktadır. Dolayısıyla, anodizasyon sırasında Ti folyodaki akım yoğunluğu arttıkça, TNT'nin tüp çapı da artar. Sonuç olarak, farklı akım yoğunlukları farklı por çaplarına neden olur ve akım yoğunluğunu kontrol ederek farklı tüp çapları elde edilebilmektedir. Bunun yanında, sulu elektrolitlerin organik elektrolitlere göre daha yüksek akım değeri gösterdiği bildirilmiştir. [68].

### 3.5.9. Viskozite

Viskozite, elektrolitin iletkenliğini ve iyonların difüzyonunu (taşınımını) etkilemektedir. Çok viskoz bir elektrolitte akım yoğunluğu oldukça sınırlıdır, örneğin gliserolde etilen glikole göre 1-2 kat daha azdır. Bu durum iyon taşınımını olumsuz etkilediğinden tüplerin çok yavaş büyümesine yol açar. Florür içeren gliserol ve EG elektrolitleri karşılaştırıldığında, gliseroldeki nanotüp büyümesinin EG'ye göre 50 kat daha yavaş olduğu bildirilmiştir [51].

Viskozite, iyonik türlerin difüzyonunu Stokes-Einstein denklemine göre (Denklem 3.10) etkilemektedir:

$$D = k_B \cdot T / 6\pi\eta\sigma \quad (3.10)$$

Burada;  $D$ : Difüzyon katsayısı,  $k_B$ : Boltzman sabiti,  $T$ : Mutlak sıcaklık,  $\eta$ : Dinamik viskozite,  $\sigma$ : Çözünmüş iyon yarıçapı [2, 90].

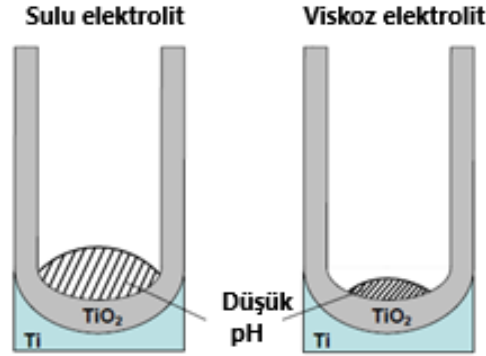
Buna göre, difüzyon sabiti ( $D$ ) ile viskozite ( $\eta$ ) arasındaki ters orantıya bağlı olarak, elektrolitin yüksek viskozitesinin nanotüp tabakasının büyüme kinetiği üzerine güçlü bir etkiye sahip olması ve sonuçta ortaya çıkan morfolojiyi kuvvetle etkilemesi beklenmektedir [2].

Denklem 3.10'a göre, artan sıcaklık ile elektrolitin viskozitesi azalmaktadır. Bunun sonucunda difüzyon katsayısı ( $D$ ), sıcaklıkla artar. Difüzyon katsayısının artışı, oksitte daha hızlı  $F^-$  birikmesine neden olur. Sonuç olarak, artan çözünme hızıyla tüp tabanında çap artacaktır [94]. Öte yandan, düşük sıcaklıklarda viskoz elektrolitlerde (gliserol) flor iyon hareketliliği daha yavaş olduğundan,  $TiO_2$ 'nin çok daha yavaş aşınmasına ve daha yavaş tüp büyümesine yol açar ve aynı zamanda daha küçük çaplı nanotüpler elde edilir [90].

Sreekantan ve ark. elektrolit viskozitesinin  $TiO_2$  nanotüplerin büyüme hızı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Anodizasyon işlemleri  $25^\circ C$ 'de etilen gliserol ve gliserol elektrolitlerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan etilen gliserol esaslı elektrolitin  $25^\circ C$ 'deki viskozitesi  $\eta = 16$  cP (centipoise) ve gliserol esaslı elektrolitin  $25^\circ C$ 'deki viskozitesi  $\eta = 945$  cP'dir. Nanotüplerin büyüme hızı, düşük viskozitesi nedeniyle etilen gliserolde daha yüksek olmuştur [90]. Bununla birlikte gliserolün, yoğun viskozitesi nedeniyle anodizasyon sırasında lokal asit konsantrasyonu dalgalanmalarını baskılayarak düz/pürüzsüz  $TiO_2$  nanotüp yapısı sağladığı bildirilmiştir [95].

Elektrolit içerisinde asit varlığının elektrolitin viskozitesini azalttığı bildirilmiştir [85]. Diğer taraftan, elektrolitin asit veya nötr olduğuna bakılmaksızın, tüp dibinde oksit oluşumu (Denklem 3.2) nedeniyle lokal olarak asidik bir pH sağlanır. Bu nedenle, yüksek viskoziteli bir elektrolit kullanılarak, çözünmenin sadece tüpün en dibinde (ve ayrıca daha düşük akım yoğunluklarında) gerçekleşebileceği şekilde iyi

bir pH sınırlaması (daraltılmış pH bölgesi) elde edilebilir. Bu durum, Şekil 3.39.'da tasvir edilmiştir [2].



Şekil 3.39. Sulu ve viskoz (organik) elektrolitlerde tüp dibindeki pH sınırlamasının farkı [2]

### 3.5.10. Elektrolit sıcaklığı

Elektrolit sıcaklığı, nanotüplerin yüzey morfolojileri ve boyutlarının belirlenmesinde kritik bir rol oynar [77]. Anodizasyon ile nanotüp dizilerinin oluşumunda, oksit oluşumu ile kimyasal çözünme (Denklem 3.2 ve 3.6) kritik faktörlerdir ve elektrolit sıcaklığı her iki prosesi de etkiler [55]. Çünkü sıcaklık, iyon hareketliliği için itici güç sağlar [77]. Düşük sıcaklıklarda florür iyonlarının hareketi kısıtlıdır, dolayısıyla aşınma hızı daha yavaştır. Oksit tabakanın daha yavaş aşınmasından dolayı düşük sıcaklıklarda düzenli por yapısı oluşmaz. Fakat elektrolit sıcaklığının artmasıyla kimyasal aşınma hızı artacağından por oluşumu artar [68]. Sıcaklık aynı zamanda viskozite üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir [2]. Elektrolit sıcaklığının artmasıyla viskozite azalır ve bu durum daha hızlı aşınmaya neden olur [68]. Sulu elektrolitler için, ortam laboratuvar sıcaklıkları düzenli nanotüp tabakalarının elde edilmesi için en uygun sıcaklıklardır [2].

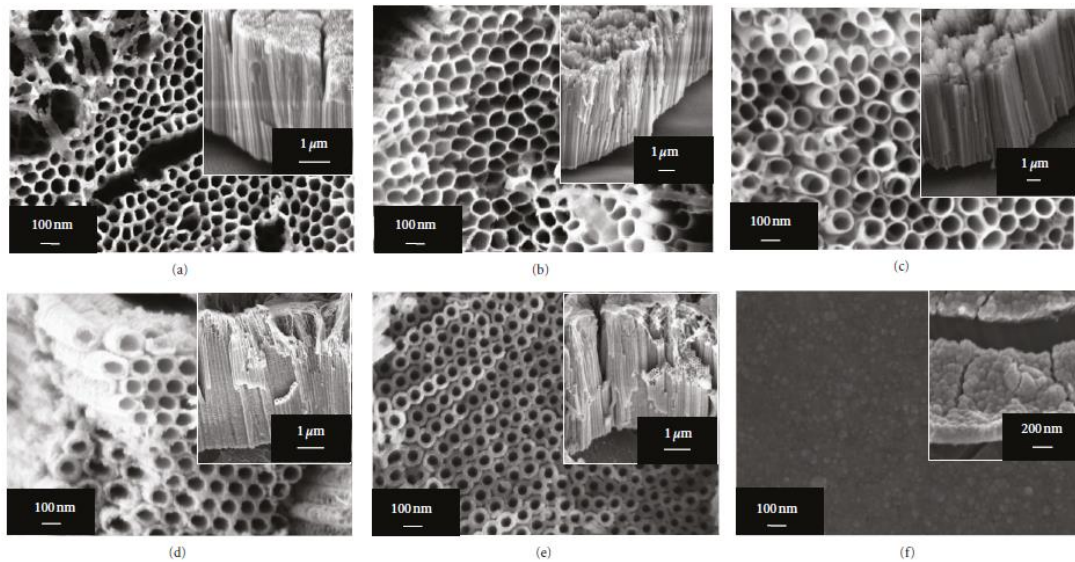
Wang ve Lin, organik elektrolitlerde oda sıcaklığında ve bir buz banyosunda gerçekleştirdikleri çalışmalarında, donmuş banyo koşullarında yapılan anodizasyon ile elde edilen nanotüp çaplarının oda sıcaklığında elde edilenlere göre daha küçük olduğunu bildirmiştir [77]. Bu durum, düşük sıcaklıklarda meydana gelen daha yavaş aşınmaya bağlanmaktadır.

Mor ve ark., elektrolit sıcaklığının etkisi üzerine yaptıkları çalışmada, sıcaklığın azalmasıyla nanotüplerin duvar kalınlığının ve uzunluğunun arttığını bildirmişlerdir. 10V sabit potansiyelde farklı elektrolit sıcaklıklarında (5-25-35-50°C) yapılan anodizasyon işlemlerinde elde edilen nanotüplerin çapı 22 nm’de sabit kalmış fakat farklı sıcaklıklar için duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu değişmiştir. Buna göre, artan anodizasyon sıcaklığı ile kimyasal aşınma hızlandığından duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu azalmıştır, Tablo 3.9. [55, 77, 96].

Tablo 3.9. Elektrolit sıcaklığına bağlı TiO<sub>2</sub> nanotüplerin duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu (10V, %0,5 HF-H<sub>2</sub>O ve asetik asitin 1:7 oranında karışımı) [55]

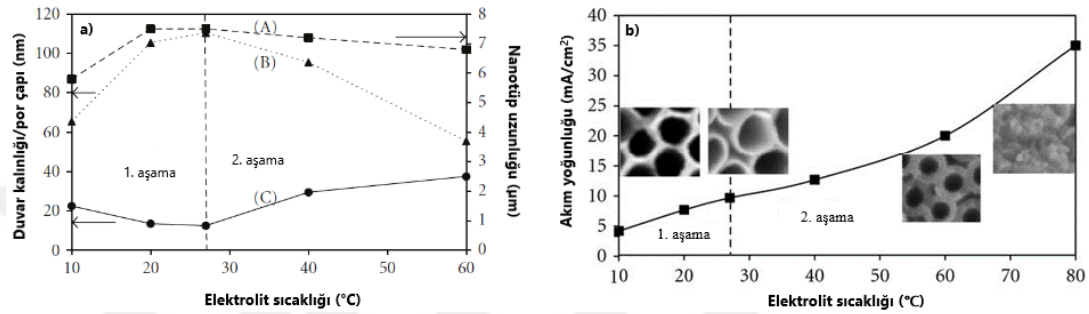
Anodizasyon sıcaklığı	Nanotüp duvar kalınlığı (nm)	Tüp uzunluğu (nm)
5 °C	34	224
25 °C	24	176
35 °C	13,5	156
50 °C	9	120

Lai ve ark., 10°C-80°C aralığındaki elektrolit sıcaklıklarının TiO<sub>2</sub> nanotüp dizilerinin büyümesi üzerine etkisini incelemiştirler. Oda sıcaklığında ve 10-20-40-60-80°C sıcaklıklarda yapılan anodizasyon işlemlerinde Ti folyo üzerinde elde ettikleri yapıların FESEM görüntüleri Şekil 3.40.’da verilmektedir [77].



Şekil 3.40. Organik elektrolit (ağ. %5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve ağ. %5 NH<sub>4</sub>F içeren EG çözeltisi) içerisinde a) 10 °C, b) 20 °C, c) oda sıcaklığı (27 °C), d) 40 °C, e) 60 °C ve f) 80 °C’de 60V-1 saat anodizasyon ile elde edilen TNT yapılarının FESEM görüntüleri [77]

Farklı anodizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak uzunluk, çap ve duvar kalınlıkları arasındaki ilişki Şekil 3.41.a'da, akım yoğunluğu-sıcaklık ilişkisi Şekil 3.41.b'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde, elektrolit sıcaklığına göre TiO<sub>2</sub> nanotüplerin değişen boyutlarını gösteren iki farklı aşama görülmektedir. 1. aşama, oda sıcaklığının (27°C) altındaki elektrolitleri temsil ederken 2. aşama, oda sıcaklığının (27°C) üstündeki elektrolitleri temsil etmektedir [77].

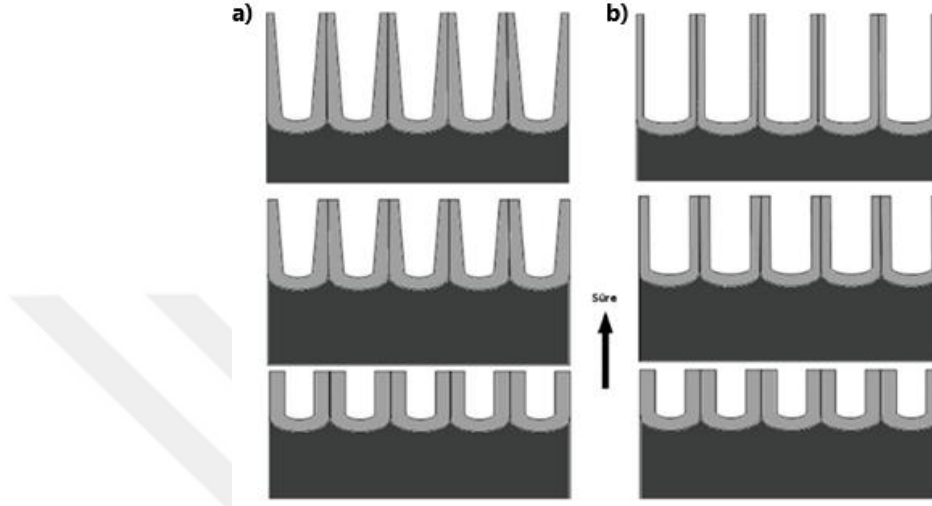


Şekil 3.41. a) Anodizasyon sıcaklığının, (A) tüp uzunluğu, (B) tüp çapı ve (C) duvar kalınlığı üzerine etkisi, (60 V-1 sa); b) anodizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak akım yoğunluğu [77]

Oda sıcaklığına (27°C) kadar, artan sıcaklıkla tüplerin duvar kalınlığı azalmış ve uzunluğu artmıştır. Tüp duvarlarında gözlenen incelme kimyasal çözünmenin arttığını gösterir. Duvar kalınlığındaki incelme, aynı zamanda sıcaklık ile artan akım yoğunluğuna da bağlanabilir. Şekil 3.41.b'de görüldüğü gibi, daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek akım yoğunluğu ölçülmüştür. Fakat oda sıcaklığının üzerinde, tüplerin duvar kalınlığı belirgin şekilde artmıştır. Bu sonuç, yüksek sıcaklıkta oksidasyon ortamlarında daha hızlı ve çok fazla iyon taşınımına (Ti<sub>4</sub><sup>+</sup> ve O<sup>2-</sup>) bağlanabilir ve bu da oksit tabaka kalınlığını artıracığından, daha kalın duvarlı nanotüp oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, 80°C elektrolit sıcaklığı kimyasal aşınmayı artırdığından yapıya hasar vermiş ve tüp oluşumu için uygun bulunmamıştır. Böyle bir durumda kimyasal aşınma anodik oksit oluşumundan çok daha fazladır ve dolayısıyla tüp yapısının oluşumu için gerekli denge bozulmuştur [77].

Chen ve ark., 10°C-35°C arasında yaptıkları çalışmalarında, tüplerin iç çapının artan elektrolit sıcaklığı ile arttığını bildirmiştir. Elektrolit sıcaklığını kademeli olarak arttırarak tüp profilinin tipik V şeklinden U şekline geçebileceğini göstermişlerdir,

Şekil 3.42. U şekilli duvar morfolojisi, tüp boyunca nanotüp iç çapının uniform olduğu anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, bahsedilen çalışma düşük elektrolit sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklar ( $>50^{\circ}\text{C}$ ) için bilgi verilmemiştir [77, 94].

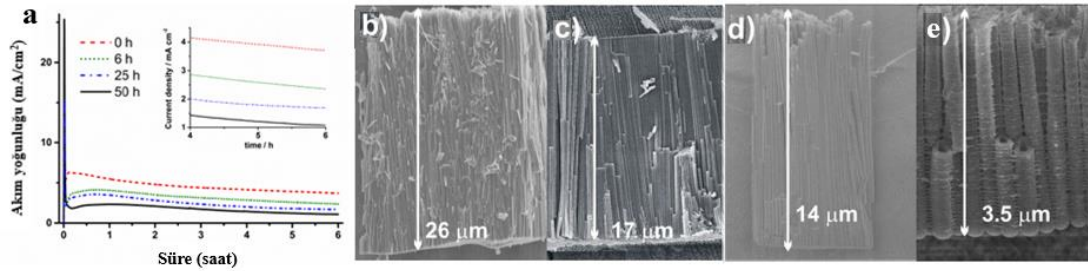


Şekil 3.42. a) Sabit bir elektrolit sıcaklığında V şekilli nanotüp duvar morfolojisi, b) Elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırıldığında oluşan U şekilli duvar morfolojisi [94]

### 3.5.11. Elektrolitin yaşı (kullanılma süresi)

Macak ve ark., etilen glikol esaslı elektrolitlerde yapılan anodizasyon işlemlerinde elektrolit yaşının nanotüp oluşumu üzerine etkisini incelemiştir. Buna göre elektrolitin yaşı, anodizasyon işleminde kullanıldığı toplam süre ile tanımlanmış ve farklı yaşlardaki elektrolitler araştırılmıştır. Sonuçlar, mevcut literatürde şaşırtıcı şekilde tartışılmayan bir parametre olan elektrolit yaşının nanotüp uzunluğu ve çapını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Yeni (daha önce kullanılmamış) elektrolit kullanımında, nanotüp dizileri yüksek bir boy/en oranına sahip olurken, daha önce kullanılmış elektrolitlerde nanotüp dizileri düşük boy/en oranı sergilemişlerdir. Uygun kalitede nanotüpler hazırlamak için (örneğin, nanotüp tabakasının üstünde istenmeyen döküntü veya poroz oksit tabakalar olmaksızın), etilen glikol esaslı elektrolitlerin ilk kullanımdan önce yaşlandırılmaları gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun anlamı, elektrolitin nanotüp oluşumu için ilk kullanımından önce anodizasyona tabi tutulması gerektiğidir [84].

Elektrolit yaşına bağlı olarak, iki durum gözlenebilir: (i) eski elektrolitlerde maksimum akım değerine ulaşmak için geçen süre daha uzundur ve (ii) elektrolit ne kadar eskiyse akım da genellikle o kadar düşüktür, Şekil 3.43.a. Oksit oluşumu ve kimyasal çözünme rekabeti ile yönetilen tüp büyümesine yönelik reaksiyonlar (Denklem 3.2 ve 3.6) göz önüne alındığında, florür iyonları çözünme sırasında (Denklem 3.6) tüketilmektedir ve dolayısıyla eski elektrolitlerde daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Eski elektrolitlerde daha az florür iyonu bulunması daha düşük akım yoğunluklarına neden olur. pH değeri ve viskozite de değişir. Ayrıca, akım yoğunluğunda maksimum değere ulaşmak için daha fazla zamana ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak, çalışmanın verilerine göre tüplerin büyüme hızı eski elektrolitlerde daha yavaş olmuştur ve aynı anodizasyon süreleri için elektrolit yaşı arttıkça tüp boyunun kısaldığı görülmüştür, Şekil 3.43.b-e. Görüldüğü üzere, aynı sürede yeni bir elektrolitte üretilen tüpler  $\sim 26 \mu\text{m}$  uzunluğunda iken, yaklaşık 50 saat boyunca kullanılan bir elektrolit içinde üretilen tüpler  $\sim 3.5 \mu\text{m}$  uzunluğunda olmuştur. Bununla birlikte, eski elektrolitler kullanıldığında daha büyük tüp çapları gözlenmiştir. Örneğin, yeni bir elektrolitte elde edilen çap  $\sim 124 \text{ nm}$  iken, yaklaşık 50 saat boyunca kullanılan elektrolitte  $\sim 154 \text{ nm}$ 'lik bir nanotüp çapı gözlenmiştir. Bu, iletkenlikteki bir artış ve IR düşüşündeki bir azalma ile açıklanabilir (IR düşüşü: elektrolitin elektriksel direncine bağlı potansiyel kayıp). IR düşüşü eski elektrolitler için azalır ve çalışan elektrodun yani Ti anodun gerçek potansiyeli artar. Nanotüplerin çapı uygulanan potansiyele kuvvetlice bağlı olduğundan, tüplerin çapı elektrolit yaşının artmasıyla artmıştır. Açıkçası elektrolit, yapısında belirgin bir sorun olmadıkça birkaç kez kullanılabilir. Bununla birlikte, toplamda çok uzun bir süre kullanıldığında (sadece bir anodizasyon için ya da birden fazla anodizasyon için kullanılmış olabilir), florür iyonlarının eksikliği nedeniyle zayıflar. Buna göre, nanotüp büyümesi boy/en oranının azalmasıyla sonuçlanır. Boy/en oranı, daha önce kullanılmamış elektrolitte  $\sim 210$  iken, 50 saat boyunca kullanılan bir elektrolitte  $\sim 20$ 'ye düşmüştür. Sonuçlar, sonraki anodizasyonlarda kullanılmak üzere 60 V'da yaşlandırmanın ardından, optimum elektrolit yaşının 0 ila  $\sim 35$  saat arasında olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, tekrar tekrar kullanılan bir elektrolitte üretilen tüplerin boy/en oranının giderek azalacağı da bilinmelidir. Elektrolit yaşının tüp ölçüleri üzerine etkileri Tablo 3.10.'da verilmiştir [84].

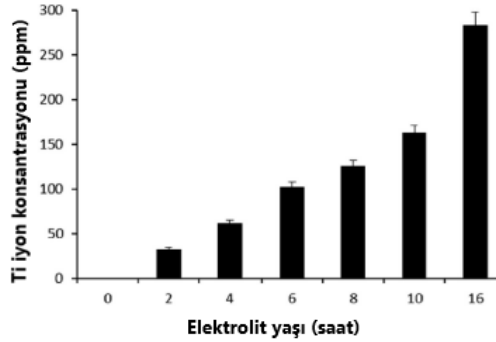


Şekil 3.43. a) akım-zaman eğrisi (içteki eğri son iki saatteki akım-zaman davranışını göstermektedir). b) yeni, c) 6 sa, d) 25 sa ve e) 50 sa kullanılan elektrolitlerde üretilen TNT tabakalarının kesit SEM görüntüleri [84]

Tablo 3.10. Elektrolit yaşının tüp çapı ve uzunluğuna etkisi [84]

Elektrolit yaşı (sa)	Tüp çapı (nm)	Tüp uzunluğu (μm)	Boy/en oranı
0	124 nm	26 μm	210
50	154 nm	3.5 μm	20

Ti altlığın elektrik alan yardımlı çözünmesi/yükseltgenme (Denklem 3.1) nedeniyle anodizasyon sonrasında elektrolitte (yani kullanılmış elektrolitte) daha fazla Ti iyonu bulunur [68]. Gulati ve ark., elektrolit yaşı arttıkça çözeltideki Ti iyon konsantrasyonunun arttığını bildirmişlerdir, Şekil 3.44. [97].



Şekil 3.44. Elektrolit yaşı ile Ti iyon konsantrasyonu ilişkisi [97]

Çözeltide artan Ti iyon konsantrasyonu yüksek elektrolit iletkenliğine neden olmaktadır [68]. Macak ve ark., elektrolit yaşına bağlı olarak elektrolitin iletkenliğinin arttığını bildirmiştir, Tablo 3.11. [84].



Tablo 3.11. Elektrolit yaşı ile iletkenliğin değişimi [84]

Elektrolit yaşı	İletkenlik ( $\mu\text{S/cm}$ )
Yeni elektrolit	$585,3 \pm 1.2$
Az kullanılmış	$675,7 \pm 1.2$
50 saat kullanılmış	$801,7 \pm 2.3$

Elektrolitte çözülmüş daha fazla serbest iyon, iyon taşınımı için daha fazla elektriksel güç/enerji sağlayabilir [98]. Dolayısıyla elektrolit ikinci kez kullanıldığında, ikinci anodizasyon prosesindeki reaksiyonlar hızlanır ve sonuç olarak nanotüp morfolojisi etkilenir. Elektrolit özelliklerine bağlı olarak, kullanılmış elektrolitlerde artan elektrolit iletkenliğinin nanotüp oluşumunu ve sonuçta elde edilen film özelliklerini kontrol etmede önemli bir rol oynadığına inanılmaktadır. Yoriya ve ark. da, ilk kez kullanılan elektrolitlerde gözlemlenen yapıya kıyasla, ikinci kez kullanılan elektrolitlerde daha büyük tüp çapı ve daha ince duvar kalınlığı elde etmiştir. Bu durum, artan elektrolit iletkenliği nedeniyle daha fazla kimyasal aşınmanın yani daha fazla oksit çözünmesinin belirgin etkisidir [68].

### 3.5.12. Katot malzemesi

Anodizasyonda kullanılan katot malzemesi de TNT oluşumunu etkilemektedir. Aşırı gerilim/voltaj, elektrot üzerinde bir iyonun taşınımı için gereken potansiyelin aşımı durumudur. Katot aşırı gerilimi Ti anodun çözünme kinetiklerini, elektrolitin aktivitesini, oluşan yapının morfolojisini, büyüme hızını ve boyutlarını etkileyen kritik bir faktördür. Farklı katot malzemeleri elektrolit içinde oluşturdukları farklı katot aşırı gerilimi nedeniyle farklı morfolojilerin oluşumuna yol açar. Katot malzemesinin türü yüzeyde çökelti/tortu oluşmasında belirgin bir rol oynar. Elektrolit içerisinde ne kadar Ti çözünürse, elektrolitin iletkenliği de o kadar artar. Bu durum tortu oluşumunu önlemeye yardımcı olur. Allam ve ark. yaptığı çalışmada, katot malzemelerinin anodizasyon esnasındaki ağırlık kaybı ve yüzey alanları üzerinden kütle kayıpları hesaplanarak stabiliteyi belirlenmiş ve sulu elektrolitlerdeki stabiliteye göre katotlar şu şekilde sıralanmıştır:  $\text{Pt}=\text{Pd} > \text{C} > \text{Ta} > \text{Al} > \text{Sn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{W}$

Aynı çalışmada farklı katot malzemelerinin TiO<sub>2</sub> nanotüp morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Buna göre, elde edilen sonuçlar Tablo 3.12.'de verilmiştir [55, 68, 99].

Tablo 3.12. Test edilen katot malzemeleri periyodik tablodaki pozisyonlarına göre gruplanmış olup, 10 sa sulu ve EG elektrolitlerinde yapılan anodizasyonlar sonrası oluşan nanotüplerin boyut ölçüleri [55]

Grup	Katot malzemesi	Sulu elektrolitte üretilen		EG elektrolitinde üretilen	
		Ortalama çap ± 5-7 (nm)	Ortalama uzunluk ± 10 (nm)	Ortalama çap ± 5 (nm)	Ortalama uzunluk ± 10 (nm)
Pt grubu elementler	Ni	143	1200	65	1510
	Pd	134	1435	61	2500
	Pt	105	1520	65	1725
Platin dışı geçiş elementleri	Fe	99	2470	68	2000
	Co	135	1900	143	2100
	Cu	81	1265	83	1130
	Ta	140	1175	70	1300
	W	91	690	114	2400
Diğer	C	143	1300	81	1220
	Al	96	570	85	1600
	Sn	147	1220	90	1060

Not: 0,2M NH<sub>4</sub>F + 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içeren sulu elektrolit ve 0,2M NH<sub>4</sub>F + 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + %2 H<sub>2</sub>O içeren EG elektroliti, 20V sabit voltajda, oda sıcaklığında (~22 °C'de) yapılmıştır.

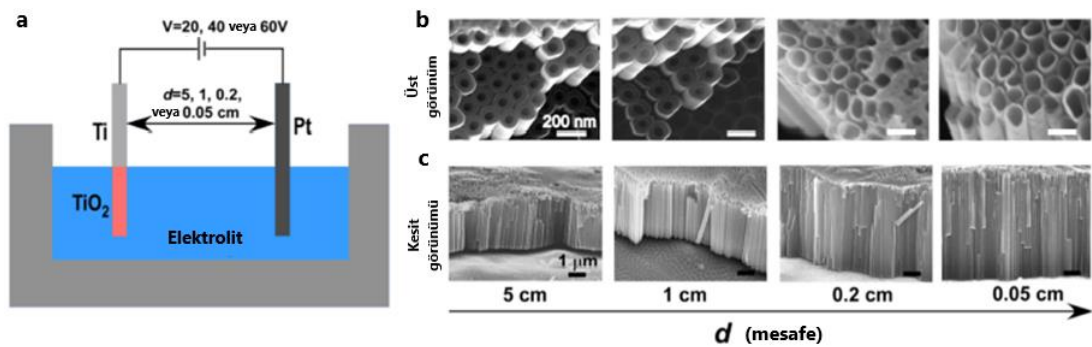
### 3.5.13. Anot-katot arası mesafe

Anot ve katot arasındaki mesafe TNT morfolojisini etkilemektedir. Mesafe değiştirilerek tüp çapı, duvar kalınlığı ve tüpler arası boşluklar kontrol edilebilir. Mesafenin azaltılmasıyla bu değerlerde artış olur. Aynı şekilde, elektrotlar birbirine yaklaştıkça yani mesafe azaldıkça çözültideki Ti<sup>4+</sup> konsantrasyonu ve elektrolitin iletkenliği de belirgin şekilde artar [68].

Elektrot mesafesinin, TiO<sub>2</sub> nanotüplerin anodik büyümesini regüle ettiği bildirilmiştir [73]. Anot-katot arası mesafenin artması por veya tüp çapında belirgin bir azalmayla birlikte, oluşan por veya tüp sayısında büyük bir artışa neden olmaktadır. Por çapındaki belirgin azalmanın anottaki elektrik alan kuvvetinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte tüp oluşum hızı, elektrot mesafesinin artmasıyla azalmaktadır [68].

Fan ve ark., sabit bir anodizasyon voltajında elektrot mesafesinin azaltılmasıyla anodik  $\text{TiO}_2$  nanotüp büyümesinin iyileştirildiğini ve nanotüp yapılarında mesafeye bağlı olarak meydana gelen değişikliklerin yüksek voltajlarda daha belirgin olduğunu bildirmişlerdir. Yani, nanotüp özellikleri yüksek voltajlarda mesafeye daha duyarlı olmuştur. Ayrıca,  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin anodik büyümesi sırasında elektrot mesafesi ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Bununla birlikte, elektrot mesafesinin regüle ettiği/ayarladığı akım yoğunluğundaki değişimin,  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin büyümesini kontrol ettiği gösterilmiştir. Elektrot mesafesinin azaltılmasıyla nanotüplerin uzunluğu ve çapı artmıştır [73].

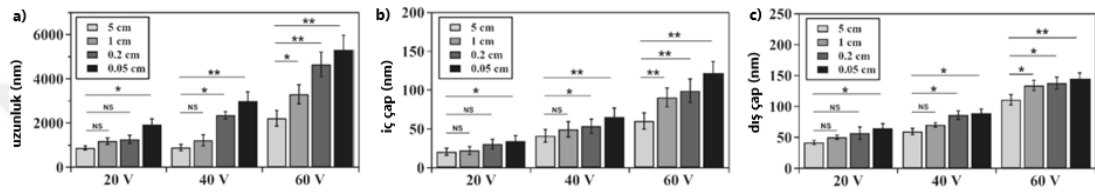
Yapılan çalışmada 0.5 mm kalınlığında %99,2 saflıkta Ti film, katot olarak Pt film katot kullanılarak 145 ml EG, ağırlık % 15  $\text{NH}_4\text{F}$  ve 3 ml DI içeren elektrolitte 30 dk süre ile 20V, 40V ve 60 V'da anodizasyona tabi tutulmuştur. Ti ve Pt filmler arasındaki mesafe 5, 1, 0.2, veya 0.05 cm olarak ayarlanmıştır. Bu mesafeleri ayarlamak için kumpas ve 0.05 cm kalınlığında bir kaliper (mesafe verici veya aralama levhası) kullanılmıştır. Her mesafe için 20V, 40V ve 60V'da deneyler yapılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında ( $25^\circ\text{C}$ ) yürütülmüştür. Deney düzeneği Şekil 3.45.a'da şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 3.45.b ve c, 60 V'da farklı anot-katot mesafeleri ile üretilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin sırasıyla üst ve kesit SEM görüntülerini vermektedir [73].



Şekil 3.45. a) Anodik TNT büyümesi, şematik. 60 V'da 5, 1, 0.2 ve 0.05 cm mesafeleri ile üretilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin b) üst yüzey ve c) kesit görüntüleri [73]

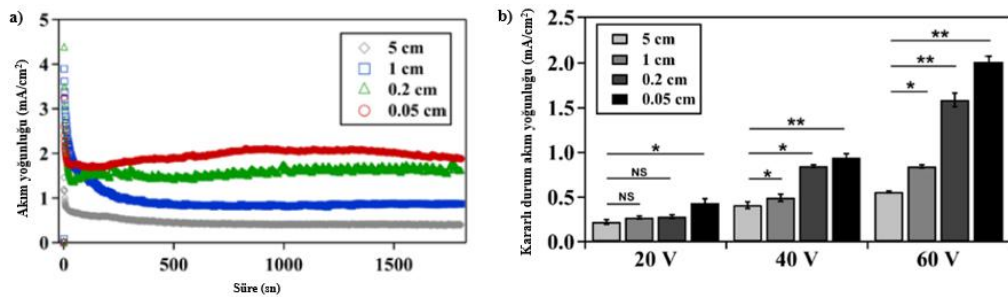
Hem çap hem de uzunluğun, azalan elektrot mesafesiyle arttığı görülmektedir. Elektrot mesafesinin uzunluk üzerine etkisi artan anodizasyon voltajıyla daha belirgin hale gelmiştir. Elektrot mesafesinin ( $d$ ) farklı anodizasyon voltajlarında  $\text{TiO}_2$

nanotüp büyümesi üzerine etkisi Şekil 3.46.'da verilmektedir. Örneğin, Şekil 3.46.a'da görüleceği üzere, voltaj 20 V iken, elektrot mesafesinin 0,05 cm olduğu durum hariç, mesafenin nanotüp büyümesine etkisi çok belirgin değildir, oysa daha yüksek voltajlarda yani 40V'da ve 60V'da, azalan elektrot mesafesiyle nanotüplerin uzunluğu belirgin şekilde artmıştır. Elektrot mesafesinin tüplerin iç ve dış çapına etkisi benzer bir eğilim göstermiştir, Şekil 3.46.b ve c. Ayrıca, elektrot mesafesinin azalmasıyla tüplerin tabana yakın (alt) kısımlarında da çap artışı meydana geldiği bildirilmiştir [73].



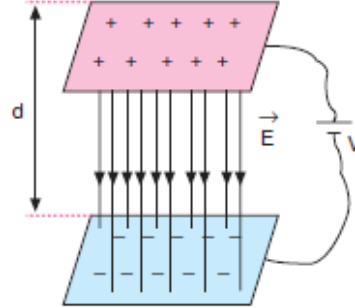
Şekil 3.46. 20, 40 veya 60 V'da, elektrot mesafesi ile a) uzunluk, b) iç çap ve c) dış çap ölçülerinin ilişkisi [73]

Elektrot mesafesi (d), anodik  $\text{TiO}_2$  nanotüp büyümesi sırasında akım yoğunluğunu regüle eder. Elektrot mesafesinin nanotüp büyümesini nasıl etkilediğini görmek için farklı elektrot mesafelerinde anodizasyon akım yoğunlukları izlenmiştir. Şekil 3.47.a, 60 V'da farklı mesafelerde yapılan anodizasyon işlemlerinin akım-zaman karakteristiklerini göstermektedir. Akım-zaman eğrileri, nanotüp büyümesini karakterize eden tipik modeli sergilemiştir. Bununla birlikte, kararlı durum akım yoğunluğunun azalan mesafe ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.47.a ve b). Sabit bir voltajda (V) akım yoğunluğunda bu tür bir artış, elektrot mesafesi (d) azaldıkça artan elektrik alana (E) bağlanabilir, (Denklem 3.11) [73].



Şekil 3.47. a) 60 V'da elektrot mesafesi ile akım yoğunluğunun tipik değişimi, b) farklı anodizasyon voltajlarında elektrot mesafesi (d) ile kararlı durum akım yoğunluklarının ilişkisi [73]

Anodizasyon hücrelerine bir potansiyel (voltaj) uygulandığında, aralarında  $d$  kadar uzaklık bulunan elektrotlar (anot-katot) arasında bir elektrik alan ( $E$ ) oluşur, Şekil 3.48. [100].



Şekil 3.48. Yüklü iki levha arasındaki elektrik alan, şematik [100]

Yüklü iki levha/elektrot arasındaki elektrik alan Denklem (3.11) ile formülize edilmektedir:

$$E=V/d \quad (3.11)$$

Burada,  $E$ : Elektrik alan,  $V$ : voltaj ve  $d$ : elektrotlar arası mesafedir [73].

Buna göre,  $V$  sabit iken, azalan elektrot mesafesinin elektrik alanda ve sonuç olarak akım yoğunluğunda belirgin bir artışa neden olması beklenir. Kararlı durum akım yoğunluğu nanotüp uzunluğuyla pozitif ilişkili olduğundan, kısa mesafede artan akım yoğunluğu nanotüp uzunluğunu artırır (bkz. Şekil 3.46.a). Şöyle ki, artan akım yoğunluğu elektrokimyasal çözünme prosesine yardımcı olur ve nanotüplerin oksit tabakasında daha etkili bir şekilde derinleşmesini başka bir deyişle nanotüp uzunluğunun artmasını sağlar. Artan akım yoğunluğu ayrıca, hızlı elektrokimyasal çözünmeye yol açtığından por yapısının genişlemesine ve sonuçta daha geniş çaplı nanotüp oluşumuna neden olur. Sonuç olarak, anodizasyon voltajı ve elektrolit bileşimini değiştirmeden, sadece elektrotlar arası mesafeyi değiştirerek  $TiO_2$  nanotüp dizilerinin oluşumunu kontrol etmek mümkünür [73].

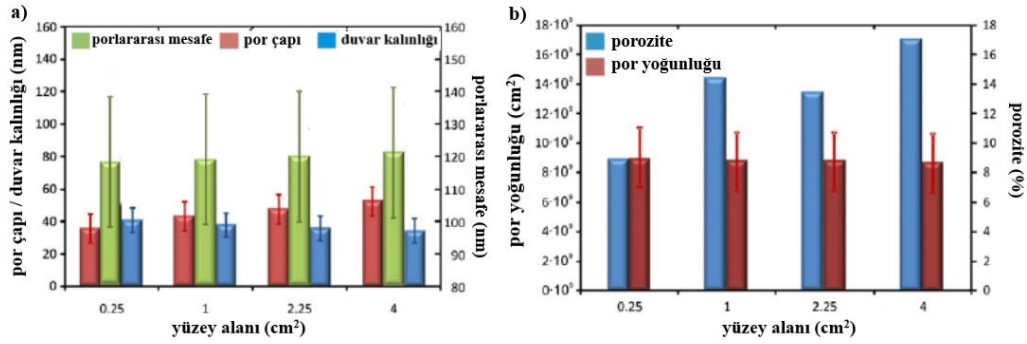
### 3.5.14. Anot yüzey alanı (anot-katot yüzey alanı oranı)

Zaraska ve ark., farklı yüzey alanına sahip alüminyum numuneleri (Tablo 3.13.) anodize etmişler ve yüzey alanının nanoporoz yapı üzerine etkilerini incelemişlerdir [101].

Tablo 3.13. Kullanılan numunelerin ölçüleri [101]

Numune kodu	Ölçü	Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
A	0,5x0,5 cm	0,25
B	1,0x1,0 cm	1,00
C	1,5x1,5 cm	2,25
D	2,0x2,0 cm	4,00

Alüminyum numunelerinin artan yüzey alanıyla por çapı, porlararası mesafe ve porozitenin bir miktar arttığı bildirilmiştir. Diğer yandan, numunenin artan yüzey alanına bağlı olarak por yoğunluğu ve duvar kalınlığında bir miktar azalma gözlenmiştir. Anot yüzey alanının anodizasyon sonrası anodik alüminanın yapısal karakteristikleri üzerine etkisi Şekil 3.49.'da verilmektedir. Sonuçlar, alüminyum numunelerinin yüzey alanındaki artışla por çapının arttığını göstermektedir. Ayrıca, porlararası mesafede de bir miktar artış meydana gelmiştir. Bunun bir sonucu olarak, büyük yüzey alanına sahip numunelerde daha ince por duvarları elde edilmiştir (Şekil 3.49.a). Por yoğunluğu (1 cm<sup>2</sup> yüzey alanındaki por sayısı ile belirlenmektedir) ve porozite (porların yüzey alanının tüm numunenin yüzey alanına oranı ile belirlenir) direkt olarak SEM görüntülerinden hesaplanmıştır, Şekil 3.49.b. Buna göre, numunenin artan yüzey alanı ile por yoğunluğunda bir miktar azalma gözlenmiştir, fakat bu ilişki istatistiksel olarak kayda değer değildir. Diğer yandan, yüzey alanındaki artışla porozite miktarı da artmıştır [101].



Şekil 3.49. Farklı yüzey alanına sahip numuneler için, a) porlulararası mesafe, por çapı ve duvar kalınlığı değerleri, b) porozite ve por yoğunluğu [101]

Numune boyutunun tüp morfolojisi üzerine etkisi Denklem (3.12)-(3.16b) ile açıklanabilir:

$$V = I.R \quad (3.12)$$

Burada; V: Voltaj (potansiyel fark), I: akım, R: direnç

Buna göre, toplam akım I, potansiyel fark V ile doğru orantılıdır.

Direnç (R), Denklem (3.13) ile ifade edilebilmektedir:

$$R = (\rho.L) / S \quad (3.13)$$

Burada;  $\rho$ : öz direnç, L: uzunluk, S: kesit alanı

Ti numunler için  $\rho$  sabit ve L değerleri eşit olduğunda;

$$R_{\text{küçük}} = (\rho.L) / S_{\text{küçük}} \quad (3.14a)$$

$$R_{\text{büyük}} = (\rho.L) / S_{\text{büyük}} \quad (3.14b)$$

$$R_{\text{küçük}} > R_{\text{büyük}} \quad (3.14c)$$

Yani, küçük numunedeki direnç ( $R_{\text{küçük}}$ ) daha fazladır.

Buradan; Denklem (3.12)'ye göre ( $V = I \cdot R$ ),  $V$  sabit iken  $R$  artarsa  $I$  azalır. Dolayısıyla, küçük numunedeki direnç daha fazla olduğundan akım daha azdır, Denklem (3.15).

$$I_{\text{küçük}} < I_{\text{büyük}} \quad (3.15)$$

Sonuç olarak, küçük numunede akımın az olması büyük numuneye göre elektrokimyasal aşınmanın daha az olması yani daha dar bir por çapı (ve daha kalın tüp duvarı) anlamına gelmektedir.

Ayrıca,  $I_{\text{küçük}} < I_{\text{büyük}}$  olduğundan, Denklem (3.16a)'ya göre;

$$P = V \cdot I \quad (3.16a)$$

Burada; P: Güç, V: Voltaj, I: Akım

$$P_k < P_b \quad (3.16b)$$

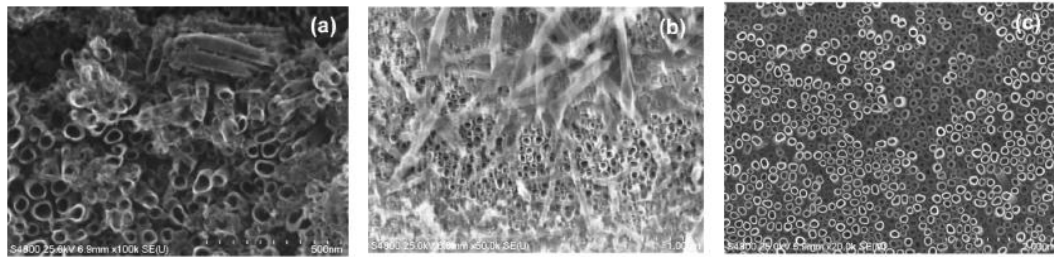
olacaktır. Bu sonuç, küçük numunede elektrokimyasal aşınmanın daha az olacağını, dolayısıyla daha küçük tüp çapı ve daha kalın tüp duvarı meydana geleceğini göstermektedir [102, 103].

### 3.5.15. Karıştırma

Anodize edilen yüzeye taze elektrolit sağlamak, uniform ve daha hızlı nanotüp oluşumu elde etmek için anodizasyon sırasında elektrolit içerisinde karıştırma yapılmaktadır. Anodizasyon yöntemiyle, nanotüp büyümesinde elektrolitteki iyon türlerinin ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  vb.) difüzyonu etkilidir ve difüzyon hızını artırmak için bir karıştırma mekanizması gereklidir. Elektrolitin karıştırılmaması durumunda, nanotüp oluşum hızı düşecektir. Karıştırma ayrıca, Ti elektrot yüzeyinde uniform lokal akım yoğunluğu ve uniform bir sıcaklık dağılımı sağlar. Karıştırıcı olarak, magnetik bir karıştırıcı kullanılabileceği gibi, ultrasonik dalgalar ya da hava kabarcıkları da kullanılabilir [55, 104-106].



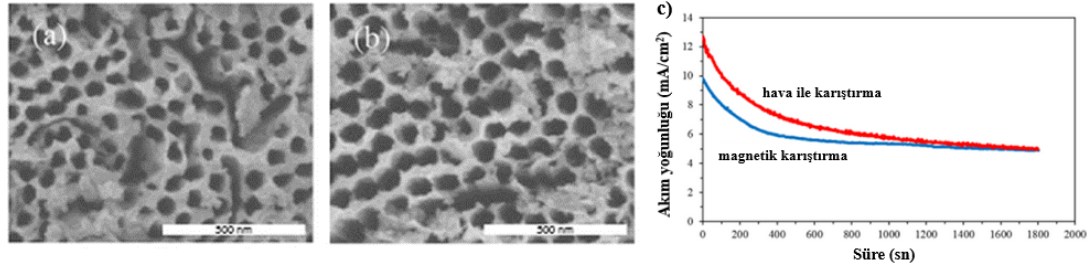
Literatürde, ultrasonik dalga koşulları altında oluşturulan TNT çaplarının, magnetik karıştırma altında oluşturulan TNT'lere göre daha küçük olduğu bildirilmiştir. Hassan ve ark., ultrasonik koşullar altında üretilen nanotüp çaplarının 50-60 nm iken magnetik karıştırma koşullarında üretilenlerin 70-90 nm olduğunu bildirmişlerdir. Ultrasonik koşulların daha homojen bir karıştırma sağladığı ve bunun da nanotüp oluşumunun başlaması için daha fazla çekirdeklenme yeri/konumu oluşturduğuna inanılmaktadır. Dolayısıyla ultrasonik karıştırma, daha küçük çaplı TNT oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, ultrasonik koşullar daha kötü bir TNT morfolojisine neden olmuştur. Bununla ilgili olarak, ultrasonik dalgaların, yüzey enerji yoğunluğunda heterojen bir dağılıma neden olmasından dolayı, TNT yüzeylerinin bozulmasına sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3.50.'de, %5 su ve % 3NH<sub>4</sub>F içeren gliserol elektrolitinde 30V'da anodize edilen Ti numunelerine ait görüntülerde, çoğunlukla kırılmış olmasına rağmen ultrasonik koşullar altında üretilen TNT'lerin daha küçük çaplara sahip olduğu görülmektedir. Magnetik karıştırma, bazı nanotüplerin kırılmasına neden olmasına rağmen, nanotüpler yüzeyde daha homojen ve iyi organize olmuştur. Son olarak, deiyonize suda 30 saniye süreyle ultrasonik yüzey temizliğinin, üst üste binmiş kırık nanotüpleri ortadan kaldırmak için gerekli olduğu görülmüştür. İyi bir yüzey görünümü için, TNT'lerin magnetik olarak karıştırılan çözeltilerde üretilmesinin ve ardından deiyonize suda ultrasonik olarak temizlenmesinin daha uygun olduğu bildirilmektedir [105].



Şekil 3.50. a) Ultrasonik karıştırma ve b) magnetik karıştırma etkisi. c) (b) numunesinin deiyonize suda 30 sn ultrasonik temizlenmesi sonrasında alınan yüzey FESEM görüntüleri [105].

Magnetik karıştırma ve hava kabarcıkları ile karıştırma yöntemlerini karşılaştırmak üzere yapılan çalışmada, elde edilen FESEM görüntüleri Şekil 3.51.a ve b'de

verilmektedir (Ti folyo %0,55 NH<sub>4</sub>F ve %1 su içeren EG elektrolitinde grafit katot kullanılarak oda sıcaklığında, 40 V, 30 dk koşullarında anodize edilmiştir) [106].



Şekil 3.51. a) Hava kabarcıkları ile karıştırma ve b) magnetik karıştırma etkisini gösteren FESEM görüntüleri, c) akım profili [106]

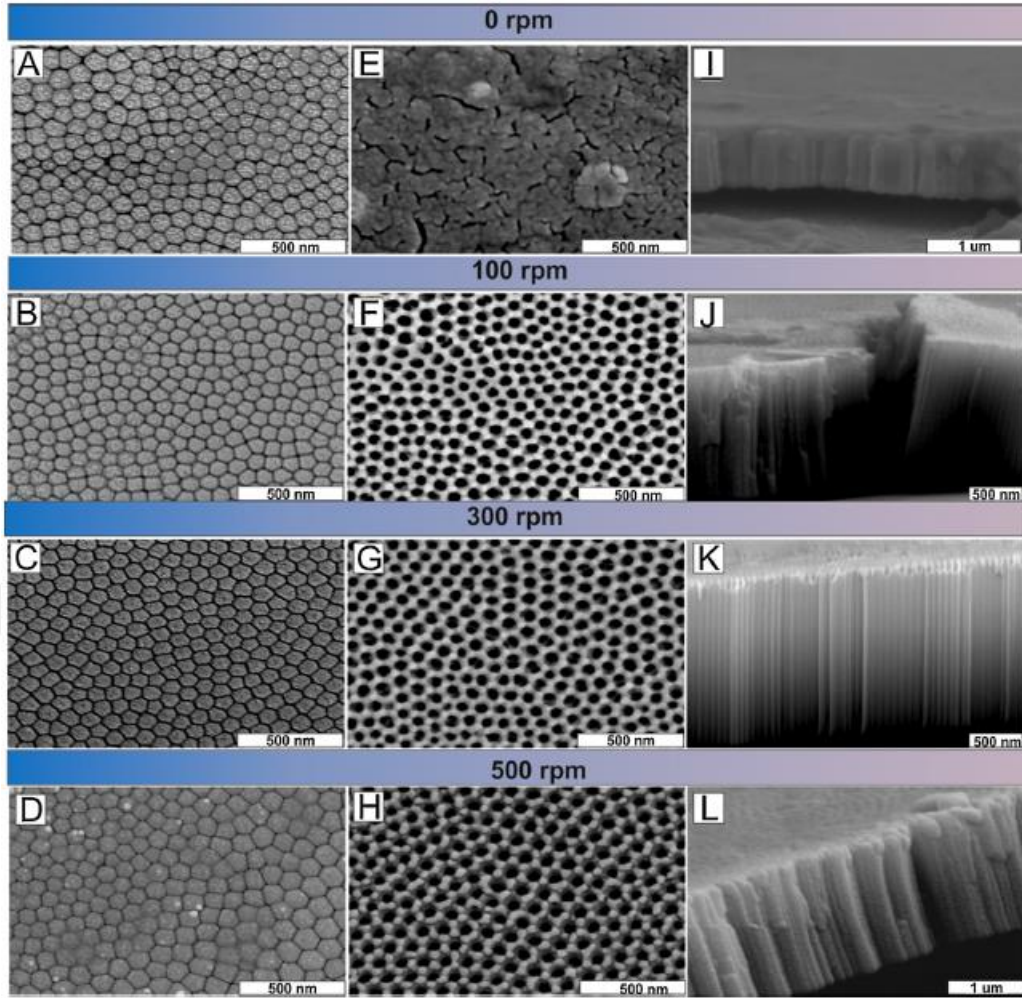
Karıştırma hava kabarcıkları ile yapıldığında oluşan nanotüp çapı 60 nm, magnetik karıştırma ile yapıldığında 90 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum, çözünmenin magnetik karıştırıcı kullanıldığında hava kabarcıklarına kıyasla daha hızlı olduğunu göstermektedir. Magnetik karıştırıcı kullanıldığında tüp duvarının aktif bir şekilde çözündüğü ve bu yüzden daha büyük bir çap elde edildiği bildirilmiştir. Bu görüş ayrıca, magnetik karıştırıcı kullanıldığında akım yoğunluğunun hızlı bir şekilde stabilizasyonu ile de kanıtlanmaktadır. Şekil 3.51.c, her iki karıştırma mekanizması için akım profilini göstermektedir. Akım yoğunluğu başlangıçta hava kabarcıklarıyla karıştırma mekanizması için magnetik karıştırmaya göre daha yüksek iken (HK:12 mA/cm<sup>2</sup>, MK:10 mA/cm<sup>2</sup>) her iki numune için 6 mA/cm<sup>2</sup> değerinde stabilize olmuştur. Magnetik karıştırma ile yapılan çalışmada akım yoğunluğunun stabilizasyonu için gereken zamanın daha kısa olduğu görülmektedir (MK: 6 dk, HK: 25 dk) [106].

### 3.5.16. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının, anodik TiO<sub>2</sub> tabakalarının büyümesi üzerine etkisi, 0-500 rpm aralığında incelenmiştir. Buna göre, oksit tabaka kalınlığının ve sonuç olarak oksit oluşum oranının doğrudan karıştırma hızına bağlı olduğu bildirilmiştir. Şekil 3.52.'de, farklı karıştırma hızlarında elde edilen TNT numunelerinin alt taban, üst ve kesit görüntüleri verilmiştir (anodizasyon ağı.%0.38 NH<sub>4</sub>F ve ağı.%1.79 H<sub>2</sub>O içeren

EG elektrolitinde 20°C'de ve 30 V sabit voltajda 10 dk süre ile gerçekleştirilmiştir) [107].

Görüleceği üzere, neredeyse kompakt oksit görünümünde poroz olmayan çatlamış bir tabaka (Şekil 3.52.e) oluşumundan kaçınmak için karıştırma gereklidir. Bu yapı, TNT ağzlarında biriken hidroksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Şöyle ki, statik koşullar altında yani karıştırma yapılmadığında (0 rpm) iyonik türlerin difüzyonu yavaşlar ve bu da tüp ağzlarında hidroksit tabakasının çökmesine neden olur. İyonik türlerin yavaşlatılmış difüzyonu, aynı zamanda, bu çatlamış oksit tabakasının F<sup>-</sup> iyonları tarafından kimyasal olarak aşındırılma hızının düşmesine de neden olur. Elektrolitin anodizasyon sırasında karıştırılmasıyla, TNT tabakalarında tamamen farklı bir üst yüzey morfolojisi elde edilmiştir (Şekil 3.52.f-h). Çalışılan karıştırma hızları için, TNT tabakalarının alt taraflarının morfolojisinde gözle görülür bir fark yoktur (Şekil 3.52.a-d). Diğer taraftan, artan karıştırma hızıyla, oksit büyümesi artar ve TNT tabakaları daha kalınlaşır (Şekil 3.52.i-l) [107].



Şekil 3.52. 0-500 rpm aralığında farklı karıştırma hızları kullanılarak üretilen TNT tabakalarının alt (a-d), üst (e-h) ve kesit (i-l) SEM görüntüleri [107]

Karıştırma hızının porozite ve por çapı üzerindeki etkisi Tablo 3.14.'de gösterilmektedir. Buna göre, 300 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında ortalama por çapı azalmaktadır. 400 rpm'nin altındaki karıştırma hızları için, porozite değerleri birbirine benzerdir. En yüksek karıştırma hızında (500 rpm) biraz daha düşük porozite (%) görülmüştür [107].

Tablo 3.14. 0-500 rpm aralığında karıştırma hızları kullanılarak üretilen TNT por çapı ve porozite oranı [107]

Karıştırma hızı (rpm)	Por çapı (nm)	Porozite (%)
100	32±5	34±4
200	28±5	31±3
300	30±7	33±6
400	27±1	32±5
500	26±4	27±3

### 3.5.17. Alaşım ve faz türü

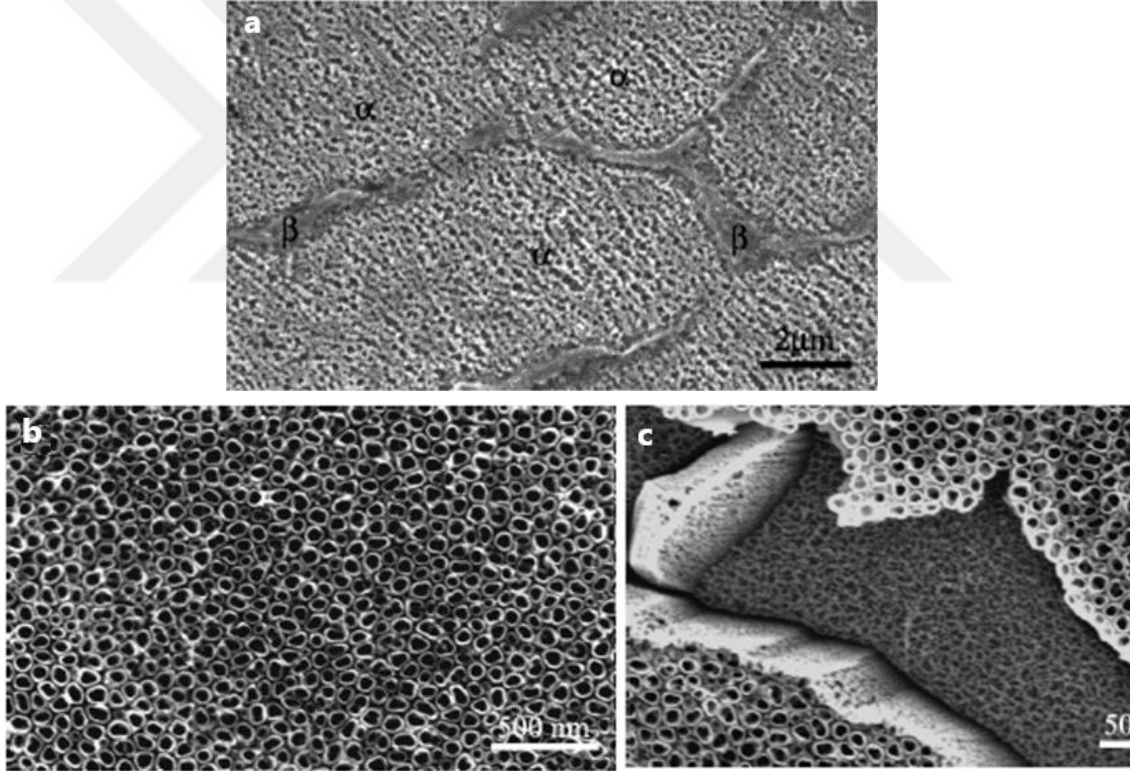
Altlık malzemesinin faz türleri, nanotüp oluşumunu son derece etkilemektedir [108]. Çift faz mikroyapısına sahip Ti alaşımlarının yüzeyinde, bu fazların kimyasal farklılıkları nedeniyle homojen bir nanotübüler oksit tabaka oluşumu gözlenemez çünkü bir alaşımanın farklı fazlarında farklı reaksiyon hızları meydana gelir ve fazlardan biri (daha az stabil olan) elektrolit tarafından tercihli olarak (daha önce) aşındırılır [68, 109]. Yani, farklı fazlar farklı davranış gösterirler ve sonuç olarak farklı nanoyapılar elde edilir [110]. Örneğin sık kullanılan bir Ti alaşımı olan Ti6Al4V,  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere 2 farklı fazdan oluşmaktadır. Ana faz  $\alpha$  fazıdır.  $\alpha$  fazı Al,  $\beta$  fazı ise V bakımından zengindir [109, 111, 112]. Literatürde, Ti6Al4V ile yapılan çalışmalarda düzenli nanotüp dizileri baskın faz olan  $\alpha$ -fazı bölgelerinde oluşurken,  $\beta$ -fazında düzensiz nanoporoz yapı meydana geldiği gözlenmiştir [108, 110, 111].

Macak ve ark., vanadyum oksidin anodizasyon çözeltisindeki çözünürlüğünün önemli bir rol oynadığını bildirmişlerdir [110]. Anodize edilen alaşımda meydana gelen V-oksitler yine  $\beta$  fazı bölgelerinde zengindir ve florür içeren elektrolitlerde yüksek bir çözünürlüğe sahiptirler [108]. Buna göre, Ti6Al4V alaşımının anodizasyonunda V'ca zengin  $\beta$  fazı bölgeleri, Al'ca zengin  $\alpha$  fazı bölgelerinden daha fazla çözünür. Çünkü vanadyum oksidin çözünürlüğünden dolayı, V'ca zengin  $\beta$  fazı bölgelerinde oksit çözünme hızı oluşum hızından daha fazladır. Bu yüzden,  $\beta$  fazının nanotüp oluşturması zordur. Bunun yerine,  $\beta$  fazı bölgelerinde nanoporlar oluşur.  $\alpha$  fazı bölgelerinde daha düşük çözünme oranı nedeniyle, stabil Ti-Al-V-O nanotüplerinin oluşumu  $\beta$  fazına kıyasla daha kolaydır [110].

Y Li ve ark., altlık olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının iki farklı fazdan ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) meydana geldiğini göstermişlerdir. Şekil 3.53.a,  $\alpha+\beta$  alaşımının (Ti6Al4V) anodizasyondan önce alınan SEM görüntüsünü vermektedir. Burada,  $\alpha$  fazının ana faz olduğu görülmektedir. Mekanik parlatma ve ağırlık %0.5 HF'de kimyasal dağlama sonrası görüntü alınmıştır. Ayrıca, anodizasyon öncesinde,  $\alpha$  ve  $\beta$  fazı bölgelerindeki kompozisyonu belirlemek için yapılan EDX analizi sonuçları Tablo 3.15.'de

verilmiştir. Buna göre, Al elementinin  $\alpha$  fazı bölgesinde ve V elementinin ise  $\beta$  fazı bölgesinde zengin olduğu açıkça görülmektedir [110].

Şekil 3.53.b ve c, sırasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$  fazı bölgelerinde oluşan farklı Ti-Al-V-O nanoyapılarının SEM görüntülerini vermektedir.  $\alpha$  ve  $\beta$  olmak üzere iki farklı fazdan oluşan Ti6Al4V alaşımının anodizasyonundan sonra altlık üzerinde oluşan oksit tabakası iki tür nanoyapı sergilemektedir,  $\alpha$  fazı bölgesinde nanotüp dizileri,  $\beta$  fazı bölgesinde düzensiz/homojen olmayan nanoporlar meydana gelmiştir. Şekil 3.53.b,  $\alpha$  fazı bölgesini ve oluşan nanotüp dizilerini, Şekil 3.53.c ise  $\beta$  fazı bölgesinde oluşan nanopor yapılarını göstermektedir. Şekil 3.53.a'daki  $\beta$  fazı bölgeleri, Şekil 3.53.c'deki nanopor bölgelerine tekabül etmektedir [110].



Şekil 3.53. a) Ti6Al4V alaşımının faz yapıları ve Ti6Al4V nanoyapılarını gösteren SEM görüntüleri, b)  $\alpha$  fazı bölgesinde oluşan Ti-Al-V-O nanotüpler ve c)  $\beta$  fazı bölgesinde oluşan düzensiz Ti-Al-V-O nanoporlar [110]

Tablo 3.15.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -faz bölgelerinin anodizasyon öncesi Al ve V içeriği [110]

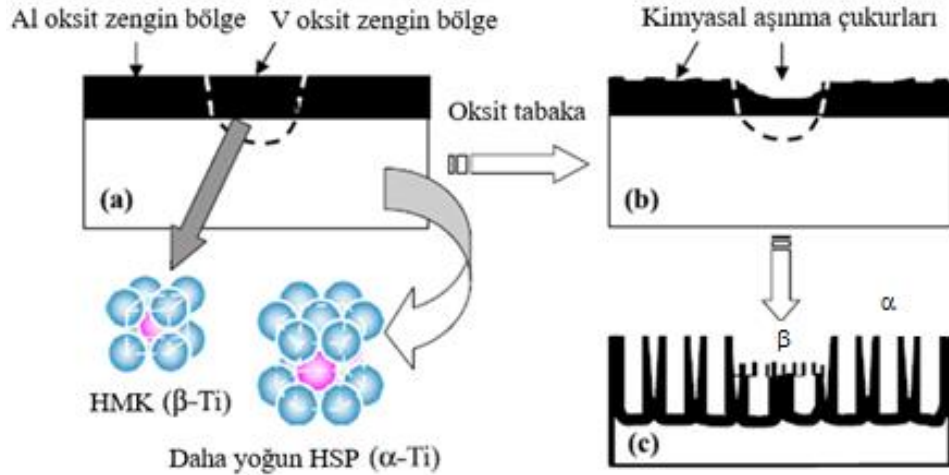
Element (ağ. %)		
Faz	Al	V
$\alpha$ fazı bölgesi	7.69	3.23
$\beta$ fazı bölgesi	3.90	12.10

Tablo 3.16. ise, anodizasyon sonrasında  $\alpha$  ve  $\beta$  faz bölgelerindeki bileşimleri göstermektedir. Al elementinin hala  $\alpha$  fazı bölgelerinde zengin olduğu ve V elementinin ise hala  $\beta$  fazı bölgelerinde zengin olduğu açıktır [110].

Tablo 3.16.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -faz bölgelerinin anodizasyon sonrası bileşimi [110]

Element (ağ. %)				
Faz	Ti	Al	V	O
$\alpha$ fazı bölgesi	79.00	4.72	3.67	12.61
$\beta$ fazı bölgesi	81.33	3.81	5.07	9.79

Ti6Al4V altlığın  $\alpha$  fazı bölgelerinde nanotüp ve  $\beta$  fazı bölgelerinde nanopor oluşum prosesinin şematik diyagramını vermektedir, Şekil 3.54. Baskın  $\alpha$  fazı hekzagonal sıkı paket (HSP) yapısındadır.  $\beta$  fazı ise hacim merkezli kübik (HMK) yapısındadır.  $\beta$  fazı (hmk, yoğunluk 0.68),  $\alpha$  fazına (hsp, yoğunluk 0.74) göre daha büyük tetrahedral ve oktahedral boşluklara sahiptir. Bu nedenle, Al'a göre daha büyük atomik çapa sahip olan V atomları  $\beta$  fazında, küçük Al atomları ise  $\alpha$  fazında zengindir. Şekil 3.54.a'da, oksit tabakada Al oksit bakımından zengin olan baskın  $\alpha$  fazı ile V oksit bakımından zengin  $\beta$  fazı bölgeleri, Şekil 3.54.b'de kimyasal aşınma sonucu oksit tabakada çukurların oluşumu ve Şekil 3.54.c'de  $\alpha$  fazı bölgelerindeki düzenli nanotüpler ile  $\beta$  fazı bölgelerindeki çift tabakalı yapı şematize edilmiştir.  $\beta$  bölgelerindeki bu çift tabakalı yapı, aşınan  $\beta$  fazında oluşan poroz yapı ile alttaki  $\alpha$  fazında oluşan nanotüplerden meydana gelmektedir. Bu nedenle  $\beta$  fazı bölgelerinde üst yüzeyde nanoporoz yapı gözlenirken, kesit görüntüsünde çift tabakalı yapı görülür [108].

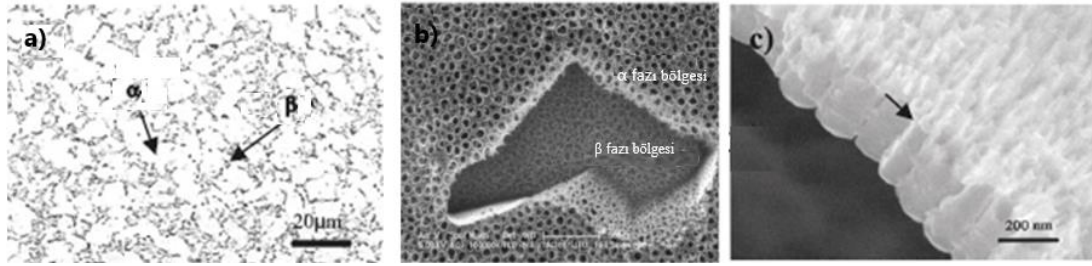


Şekil 3.54. Ti6Al4V malzemesinin faz bölgelerine bağlı olarak nanotüp oluşumu [108]

Belirtildiği üzere,  $\beta$  fazı daha açık/boşluklu bir yapıya sahiptir ve yoğun bir atom istifisi yoktur (hmk, yoğunluk 0.68). Ayrıca, bir nokta ve kısa çubuklar şeklinde ortaya çıkar (Şekil 3.55.a), bu nedenle  $\beta$  fazı anodik oksidasyon işlemi sırasında daha fazla yük/enerji absorbe edebilir. Öte yandan, V-oksitler  $\beta$  fazı bölgelerinde zengindir ve florür içeren elektrolitlerde yüksek bir çözünürlüğe sahiptirler. Bu faktörler,  $\beta$  fazı bölgelerinde  $\alpha$  fazına göre yüksek bir çözünme hızına yol açar ve  $\beta$  fazında düzensiz nanoporoz yapı oluşumuna neden olur. Kimyasal aşınma,  $\beta$  fazını aşırıp/çözündürüp Şekil 3.54.c'deki kesit çiziminden görüldüğü gibi, alttaki  $\alpha$  fazına ulaştığında, bu  $\alpha$  fazı bölgesinde düzenli nanotüpler elde edilebilir. Şekil 3.54.c'de  $\beta$  fazı bölgelerindeki çift tabakalı yapı, yani alttaki  $\alpha$  fazının nanotüpleri ile bunun üzerinde, çözünen  $\beta$  fazına ait poroz yapı şematik olarak görülebilir [108].

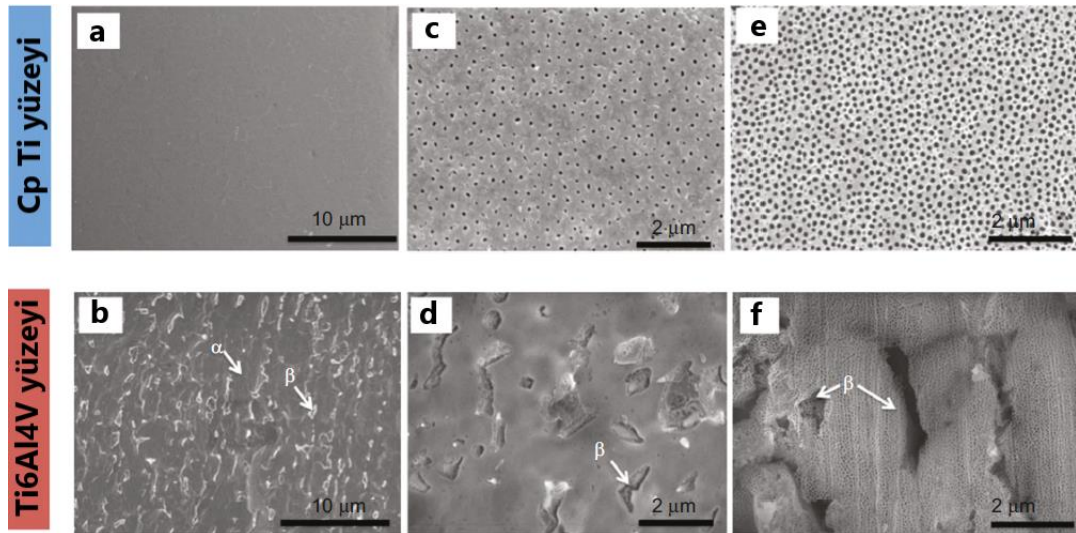
Şekil 3.55.a, bir nokta veya kısa çubuk şeklinde görülen  $\beta$  fazını göstermektedir. Şekil 3.55.b'de görüleceği gibi, anodik oksidasyon sonrasında,  $\beta$  fazı bölgeleri (nin yükseltisi) çözünme nedeniyle  $\alpha$  fazı bölgelerinden belirgin derecede alçaktadır.  $\beta$  fazının çözünmesiyle, alttaki  $\alpha$  fazında oluşan nanotüpler, üst yüzeydeki yoğun  $\alpha$  bölgelerindekilere göre daha kısadır, çünkü onlardan daha geç/sonra oluşmaktadır. Şekil 3.55.c'deki kesitsel morfolojiden,  $\beta$  fazının çözünmesiyle oluşan poroz yapı ile alttaki  $\alpha$  fazı bölgesinde oluşan nanotüplerden meydana gelen çift tabakalı yapı net bir şekilde görülmektedir. Baskın  $\alpha$  fazında oluşan nanotüplerin uzunluğu 300 nm iken, çift tabakalı  $\beta$  fazı bölgesinde poroz tabaka ile kaplanmış nanotüplerin ( $\alpha$  fazı nanotüpleri) uzunluğu ise 200 nm'dir [108].





Şekil 3.55. a) Anodizasyon öncesi mikroyapılar [108] ve b) anodize edilen numunelerdeki  $\alpha$  ve  $\beta$  bölgeleri [111], c)  $\alpha$  ve  $\beta$  fazında oluşan nanoyapıların farklı kesit morfolojileri (Ti6Al4V) [108]

Shokuhfar ve ark., Cp-Ti ve Ti6Al4V altlık kullanarak yaptıkları anodizasyon çalışmalarında faz yapısının nanotüp oluşumu ve morfolojisi üzerine etkilerini araştırmışlar ve iki fazlı alaşım (Ti6Al4V) numunesinde oluşan nanotüp yapısını incelemişlerdir. Buna göre, Şekil 3.56.'da, Cp-Ti ve Ti6Al4V altlık üzerinde anodizasyon ile elde edilen yapıların SEM görüntüleri verilmektedir. Ti6Al4V alaşım numunesinin görüntüleri üzerinde,  $\alpha$  ve  $\beta$  faz bölgeleri gösterilmiştir (Şekil 3.56.d-f). Macak ve ark. bildirdiği gibi, Al bakımından zengin  $\alpha$  fazı kararlı poroz bir yapı sergilerken, V bakımından zengin  $\beta$  fazı ise hızlı bir şekilde çözündüğünden, geride boş ve koyu alanlar bırakır, Şekil 3.56.f. (Dağlama işlemi %0,5 HF sulu çözeltisinde 30 sn süre ile yapılmıştır) [112].



Şekil 3.56. Cp-Ti ve alaşım Ti (Ti6Al4V) yüzey SEM görüntüleri. a-b) anodizasyon öncesi yüzey yapıları, c-d) anodizasyonun ilk safhalarındaki oluşum ve e-f) düzenli poroz/nanotübüler yapılar [112]

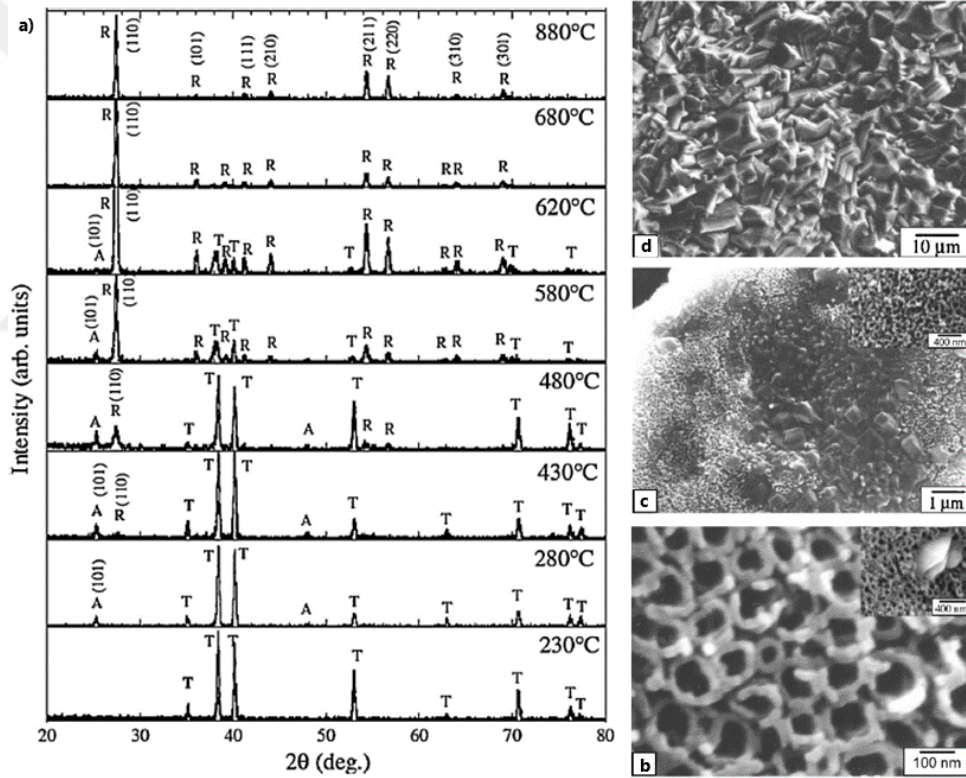
Bunlara ek olarak, Mohan ve ark., anodizasyon voltajının yanısıra por çapını etkileyen diğer kritik faktörün alaşım kompozisyonu olduğunu bildirmişlerdir [113].

### 3.5.18. Isıl işlem

Anodizasyon ile üretilen TNT yapıları, uygulanan elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak amorf veya kristalindir [68]. Saf titanyumun anodizasyonu ile oluşan  $TiO_2$  nanoyapılar genellikle amorf yapıdadır [114]. Bununla birlikte, yapının tipik olarak düşük voltajlarda amorf olduğu, kristalleşmenin daha yüksek voltajlarda gerçekleştiği bildirilmiştir. Kristal yapı meydana gelmişse oluşan yapının anodizasyon koşullarına bağlı olarak anataz, anataz ve rutil karışımı veya rutil olduğu bildirilmektedir [68]. Literatürde, daha yüksek bir voltajda anodize edilen numunelerdeki anataz oluşum miktarının daha düşük bir voltajda anodize edilen numunelere kıyasla daha fazla olduğu bildirilmiştir [1]. Pek çok fonksiyonel uygulama için anataz kristal yapısı istenmektedir. Amorf malzeme uygun bir tavlama işlemiyle kolayca kristalin yapıya dönüşebilir.  $TiO_2$  nanotüpler için  $\sim 280^\circ C$  civarındaki sıcaklıklarda anataz oluşumunun başladığı gözlenir ve artan sıcaklıklarda kristalin dönüşüm artar.  $500^\circ C$  civarındaki sıcaklıklarda rutil fazı belirir ve daha yüksek sıcaklıklarda da artan bir şekilde rutil oluşumu gözlenir [2, 65].  $500^\circ C$ 'ye kadar ısıl işlem sıcaklıklarında morfolojik açıdan herhangi bir değişiklik olmadığı bildirilmiştir [68]. Yaklaşık  $700-800^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemle tüplerin yapısal bütünlüğü kaybolmaya başlar, hatta yapı tamamen zarar görebilir. Anataz, sayısız uygulama için tercih edilen faz olduğundan amorf  $TiO_2$  nanotüplere genellikle  $450^\circ C$ 'de ısıl işlem uygulanmaktadır [65].

Şekil 3.57.a,  $230-880^\circ C$  aralığında tavllanmış  $TiO_2$  nanotüp numunelerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Burada A, R ve T sırasıyla anataz, rutil ve titanyumu (altlık) göstermektedir.  $280-430^\circ C$ 'de tavlanan  $TiO_2$  nanotüp numunelerinde anataz (A) kristalleri ortaya çıkmıştır. Rutil (R) kristalleri  $480^\circ C$ 'de görülmeye başlamıştır ve yapıda hem A hem de R kristalleri mevcuttur [70]. Rutil fazı belirdikten sonra sıcaklık ne kadar yüksek olursa o kadar fazla rutil oluşacağı bildirilmiştir [2]. Dolayısıyla, sıcaklık daha da arttıkça ( $>480^\circ C$ ), yapıda sadece rutil gözlenir. Artan sıcaklıkla, sonunda nanotüpler Şekil 3.57.b-d'de görüldüğü gibi çöker. Nanotüplerin çökmesinde Ti yüzeyinde rutil oluşumu ve  $550-580^\circ C$ 'de beliren çıkıntılar (Şekil 3.57.b-c) esas neden olarak kabul edilmektedir.  $580^\circ C$ 'de tavlanan numunenin Şekil

3.57.b’de verilen SEM görüntüsünde Ti altlıktan çıkan ve nanotüplerin bozulmasına yol açan rutil çıkıntıları görülmektedir. Çıkıntılar 680°C’de zamanla daha baskın hale gelmiştir, Şekil 3.57.c [70]. Macak, 500°C'nin altında tavlanan nanotüp tabakalarında morfolojik değişiklikler ya da çatlaklar gözlenmediğini, 600°C'nin üzerinde yapısal bozulmalar ve bu yapısal bozulmalara bağlı olarak sinterlenme ve çatlaklar meydana geldiğini bildirmiştir [2]. Şekil 3.57.’deki veriler, nanotüplerin 550-600°C'nin üzerinde çökmesini ve yapının sinterlenme nedeniyle daha köşeli/sivri ve yoğun hale geldiğini doğrulamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda (800-900°C)’de nanotüp yapısının tamamen bozulması ve sinterlenme TEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir, Şekil 3.57.d [70].



Şekil 3.57. a) 230-880°C aralığında saf oksijen tavlanan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin GAXRD spektrumları. b) 580°C, c) 680°C ve d) 880°C’de tavlanan numunelerin SEM görüntüleri [70]

Bununla birlikte, artan ısıl işlem sıcaklığının tüp duvar kalınlığında artışa ve tüp çapında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [115].

Anodizasyon sırasında elektrolite bağlı olarak farklı iyonlar tüp yapısına katılırlar. Dolayısıyla, florür içeren elektrolitlerde yapılan anodizasyon işlemlerinde, önemli

miktarda florür tüp yapısına girer. 300°C civarındaki sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem, yapıdaki hemen hemen tüm florürün yok olmasını sağlamaktadır [65]. Isıl işlem, mevcut nanotüp yapısını bozmadan nanotüp yapısından floru gidermek için anodizasyon sonrası uygulanabilecek makul bir yöntemdir [116]. Ayrıca, organik elektrolitlerin içeriğindeki karbon nedeniyle, kullanılan elektrolite bağlı olarak tüp yapısında (tüp duvarının iç kabuğunda) karbonca zengin bir tabaka bulunabilir. Eğer tüpler tavlaniırsa, karbon açısından zengin tüp yapısında karbon kaybı meydana gelir ve iç tüp duvar morfolojisi kaba, pütürlü bir yapıya dönüşür [51].

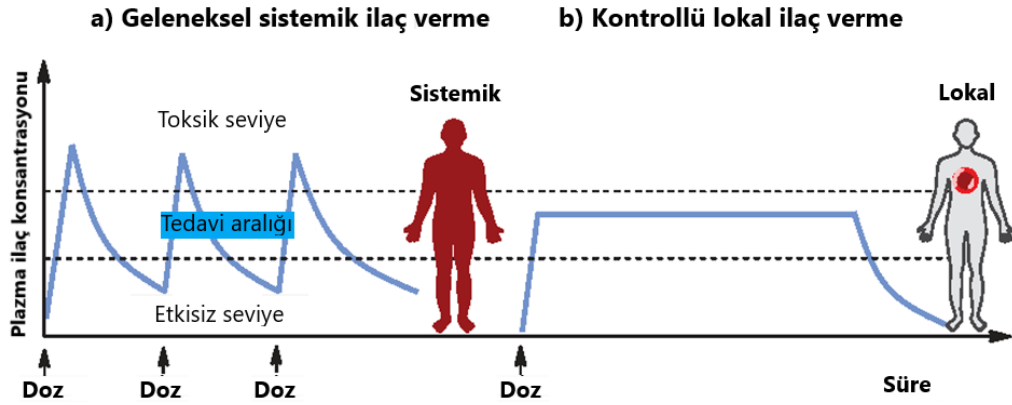
Nanotübüler morfoloji ve flor içeriği, yüzeyin hidrofobik doğasını artıran iki faktör olarak kabul edilmektedir. Florür içeren elektrolitlerden önemli miktarda florür tüp yapısına girer. 300°C civarındaki sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem, yapıdaki hemen hemen tüm florürün yok olmasına sebep olmaktadır. Tüp yapısında bulunan flor elementinin ısıl işlem ile yapıdan uzaklaştırılmasıyla, yüzeyin ıslanabilirliğinin arttığı bildirilmiştir. Sonuç olarak, nanotübüler yapılara uygulanan ısıl işlem yüzeyin ıslanabilirliğini de etkilemektedir [65, 116]. Bu konuyla ilgili detaylı çalışmalar ilerideki Bölüm 5. TNT Yapıların Plazma Yüzey Modifikasyonu kısmında verilmiştir.

## **BÖLÜM 4. TNT YAPILARA İLAÇ YÜKLEME VE İLAÇ SALIMI**

### **4.1. Giriş**

İmplantasyon sonrası geleneksel ilaç tedavisi oral veya damar yolu ile uygulanmakta ve bu da ilaçların tüm vücuda dağılmasına neden olmaktadır. Oysa çoğu durumda sadece implant bölgesinde ilaca ihtiyaç duyulmaktadır [117]. Ayrıca oral ya da damar yoluyla verilen sistemik (tüm vücuda kapsayan, lokal olmayan) dozların artırılması organ toksisitesine yol açmaktadır. Bununla birlikte, oral yolla alındığında birçok ilaç dolaşım yoluyla etkili bir şekilde taşınmaz, ince bağırsaktan emilirler ve etkileri azalır. İmplant yüzeyinden ilaç salımı ile yapılan lokal ilaç tedavisi, ilacın oral veya damardan alınmasıyla tedavi edilecek bölgeye taşınmasındaki yetersizlikleri aşmak ve sistemik yan etkileri ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilmiştir [92].

Lokal ilaç verme, tüm vücuda ilaca maruz bırakmak yerine, ilacın doğrudan istenen bölgeye uygulanmasıdır [118]. Dolayısıyla, ilacın sistemik olarak değil implant yüzeyinden lokal ve hedef yerinde verilmesi, gereksiz yan etkileri azaltabilmektedir [117]. Geleneksel ilaç uygulamasında, kandaki ilaç konsantrasyonu her uygulamadan sonra yükselir ve ardından bir sonraki uygulamaya kadar azalmaktadır. Uzun süreli uygulama için tasarlanan lokal ve kontrollü bir ilaç verme sistemiyle, plazma ilaç seviyesi uzun bir süre boyunca nispeten sabit ve istenen terapötik aralık içinde kalır, Şekil 4.1. [119]

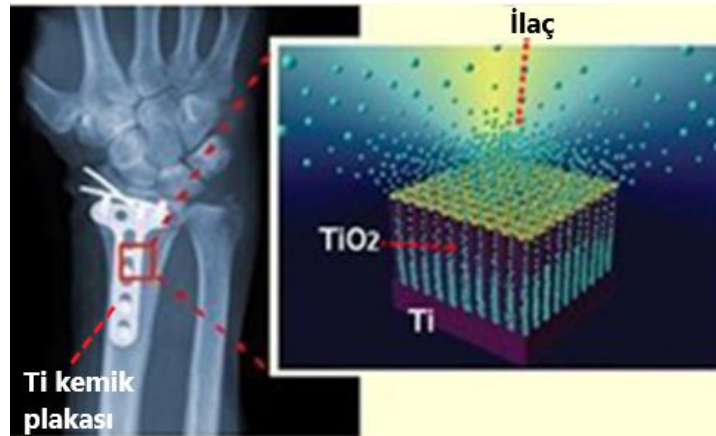


Şekil 4.1. a) Geleneksel sistemik ve b) kontrollü lokal ilaç salımı için ilaç salım profilleri [119]

Titanyum altlık yüzeyinde elektrokimyasal anodizasyonla üretilen  $TiO_2$  nanotüp (TNT) dizileri, ilaç salımlı platformların gelişiminde üstün bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır [120]. İlacın lokal olarak verilmesi için TNT yapılar ilaç vb ajanlarla doldurulabilecek potansiyele sahiptir. TNT sistemiyle hedeflenmiş ilaç verme işlemi diğer bir deyişle hedeflenmiş doku, organ veya bölgeye doğrudan ilaç dağıtımını yapılabilmektedir [92].  $TiO_2$  nanotüpler biyouyumlu olmalarının yanında mekanik ve kimyasal olarak stabildirler ve ayrıca osseointegrasyonu teşvik ederler [120]. TNT'ler, tel gibi kavisli yüzeyler üzerinde üretilebilirler. Dolayısıyla, bu teknoloji plaka, iğne ve vida gibi farklı şekillerde klinik olarak kullanılan Ti ve Ti alaşım implantlarına uygulanabilmektedir. Ti üzerinde elektrokimyasal olarak üretilen titanyum nanotüp (TNT) dizileri, lokal ilaç verme uygulamaları için gelecek vaat eden bir çözüm olarak giderek daha fazla tanınmaktadır ve uygulama alanı bulmaya başlamıştır [5, 120].

#### 4.2. Lokal İlaç Verme Sistemleri Olarak İlaç Salımlı TNT İmplantlar

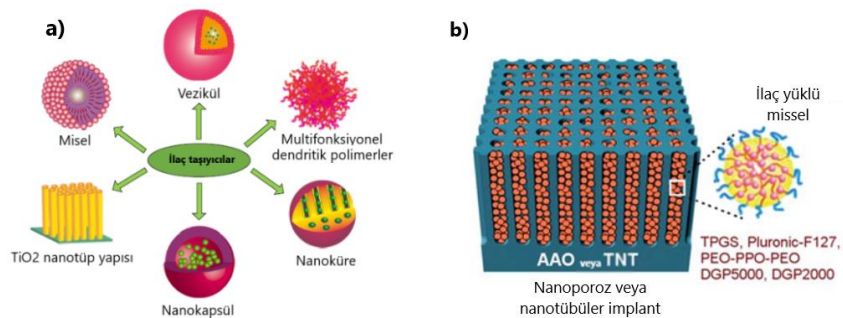
Günümüzde ortopedik implantlar, dental implantlar, vasküler (koroner) stentler, lokal kanser tedavileri ve kemik doku mühendisliği gibi birçok medikal alanda TNT esaslı ilaç salımlı implantlar ortaya çıkmıştır [5]. Şekil 4.2.'de, lokal ilaç tedavisinde kullanılan ilaç salımlı implant (plaka) örneği verilmektedir.



Şekil 4.2. Lokal ilaç tedavisi için ilaç salımlı implantlar [121]

İlaç salımlı TNT implantlara yüklenen tedavi edici ajanlardan bazıları şunlardır: Antibiyotikler, antimantar ilaçları, antienflamatuarlar, antikanser ilaçları, kemik proteinleri, peptidler, enzimler, vitaminler, hormonlar, genler, antikorlar, nörotransmitterler (sinir ileticisi), ilaç nanokarbonları ve nanoparçacıkları [5].

Nanoteknoloji, ilaç salım uygulamaları için  $TiO_2$  nanotüplerin yanısıra Şekil 4.3.a'da şematize edilen çeşitli yeni nanomalzemeler ve ilaç taşıyıcılarının gelişimini teşvik etmiştir [122]. Polimer miseller, içerisine ilaç kapsüllenenek TNT yapısına yüklenen önemli ilaç nanotaşıyıcılarıdır ve salım süresinin uzatılması (uzun süreli salım) ya da ortama (ışığa, ısıya vb) duyarlı hassas ilaçların misel yapısına hapsedilerek korunması amacıyla literatürde sıklıkla kullanılmıştır [5, 121, 123, 124]. Uzun süreli, ertelenmiş ve ardışık salımlı çoklu ilaç verme çalışmalarında önemli bir yere sahiptir [121, 118]. Şekil 4.3.b'de, içerisine ilaç nanotaşıyıcıları olarak polimer miseller yüklenmiş alüminyum veya titanyum nano yapıların şematik gösterimi verilmiştir [125].



Şekil 4.3. a) İlaç verme uygulamaları için kullanılan nanoboyutlu ilaç taşıyıcıları [122] ve b) ilaç taşıyıcı polimer misellerin nanoporoz/nanotübül yapıları ile kullanımı, şematik [125]

### 4.3. TNT Yapısına İlaç Yükleme

TiO<sub>2</sub> nanotüpler, ilaçlar için rezervuar görevi görebilirler [6]. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin içerisine, molekül büyüklüğü, çözünürlük ve yük bakımından farklı özelliklere sahip çeşitli ilaçlar yüklenebilir [126]. Literatür çalışmaları incelendiğinde, TNT yapısına ilaç yüklemek için kullanılan çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler şu şekilde sınıflandırılabilirler:

#### 1. Basit fiziksel adsorbsiyon:

Basit fiziksel adsorbsiyon ile TNT yapısına ilaç yüklemek için, ilaç solüsyonu numune yüzeyine yayılıp oda sıcaklığında bekletilir. Yükleme işlemi sonunda numune durularak (örneğin fosfat tamponlu tuz çözeltisi/PBS ile) yüzeydeki ilaç kalıntıları giderilir ve durulama çözeltisi, yükleme verimi ya da yüklenen ilaç miktarının belirlenmesi gibi sonraki analizler için kullanılabilir [6, 126].

#### 2. İlaç çözeltisinde bekletme (Çözeltiden çöktürme):

İlaç çözeltisinden çöktürme/biriktirme olarak da adlandırılmakla beraber, bazı kaynaklarda ilaç kalsiyum fosfatla birlikte çöktürüldüğünden birlikte çöktürme olarak da tanımlanmaktadır. Bu yaklaşım, TiO<sub>2</sub> numunelerinin ilaç çözeltisinde bekletilmesine dayanmaktadır. Böylece, çözeltiden çöktürme/biriktirme yoluyla nanotübüler yapıya ilaç yüklenmektedir [6, 126-128]. Yöntem fiziksel adsorbsiyon esasına dayanır [118]. Numuneler solüsyondan çıkarıldıktan sonra havada kurutulup, sonrasında da çözücünün nanotüplerden uzaklaştırılması için vakumda kurutulabilir. İşlem sonunda numune durularak, durulama çözeltisi yükleme veriminin belirlenmesi için kullanılabilir [126, 129, 130].

Aninwene ve ark.'nın yaptıkları çalışmada, TNT yapısına ilaç yüklemek için iki farklı yöntem kullanılmış ve bunların karşılaştırmaları yapılmıştır. Buna göre, basit fiziksel adsorbsiyon ve çözeltiden çöktürme yoluyla TNT'lere ilaç yüklenmiştir. Basit fiziksel adsorbsiyon ile ilaç yüklemek üzere, numuneler yüzeyleri ilaç solüsyonuyla kaplandıktan sonra oda sıcaklığında 3 gün bekletilmiştir. Çözeltiden biriktirme yöntemiyle ilaç yüklemek içinse numuneler yapay vücut sıvısı (stimulated



body fluid/SBF) ile hazırlanan ilaç solüsyonunda oda sıcaklığında 3 gün bekletilmiştir. Her iki yöntem için de ilaç konsantrasyonları aynıdır. Fiziksel adsorpsiyonun, TNT yapısına ilaç yüklemenin en kolay ve doğrudan yolu olduğu bildirilse de çalışmanın sonuçları, basit fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında SBF'den çöktürme ile daha fazla ilaç yüklenebileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, salım sonuçları karşılaştırıldığında, SBF'den yüklenmiş numunelerden salınan ilaç miktarı, basit fiziksel adsorpsiyon ile yüklenen numunelerden salınan ilaç miktarından daha fazla olmuştur. Ayrıca basit fiziksel adsorpsiyona kıyasla, SBF'de bekletilerek, solüsyondan çökeltme yoluyla yüklenen TNT yapısından daha uzun süreli salım gerçekleştiği bildirilmiştir [6].

Yao ve ark., çözeltiden çöktürme/çözeltiden birlikte çöktürme yöntemiyle SBF'den TNT'lere eş zamanlı olarak hem ilaç hem de kalsiyum fosfat kristallerini birlikte yüklemişlerdir [6, 128]. Kalsiyum fosfat kristalleri, nanotübüler titanyumun ilaçlarla etkili bir şekilde kaplanması için optimum yüzey enerjisi sağlayabilir [6]. Dolayısıyla bu şekilde yapılan bir ilaç yüklemesinin,  $TiO_2$  nanotüplerin yüzey gerilimini optimize edip ilacın gözeneklerden uzun süreli salımını sağlaması beklenir [126]. Bu numuneleri, basit fiziksel adsorpsiyon ile yüklenmiş numunelerle karşılaştırmışlar ve fiziksel adsorpsiyonla yüklenmiş numunelerin ilaç salımı sadece 150 dk sürerken, SBF'den birlike çöktürme yöntemiyle yüklenen numunelerden salımın 3 haftaya kadar uzadığını bildirmişlerdir [128].

### 3. Sürekli difüzyon/Kendiliğinden devam eden difüzyon

Shokuhfar ve ark. yapmış olduğu çalışmada,  $TiO_2$  nanotüplerin içerisine ilaç (Sodium naproxen) yüklemek için, sürekli difüzyon/kendiliğinden devam eden difüzyon yöntemini uygulamışlardır [117].

Oda sıcaklığında ve ortam basıncında yapılan yükleme, nanotüpleri kaplayan bir ilaç çözeltisinde, çözünen maddenin (ilaç) TNT'lerin içerisine difüzyonu ile sağlanır. Bu işlem, normal şartlarda nanotüplerin içindeki ve dışındaki konsantrasyon farkı dengeleninceye kadar devam eder ve denge sağlandıktan sonra difüzyon sona erer. Fakat bahsedilen yöntemde, işlem sırasında çözücü bir taraftan ısı tabanı ile

buharlaştırılmaktadır. Dolayısıyla, çözücü buharlaştıkça nanotüplerin dışındaki ilaç konsantrasyonu sürekli arttığından bu durum nanotüplerin içi ve dışı arasındaki konsantrasyon farkını devam ettirir ve böylece difüzyon işlemini sürdürür. Sonuç olarak oda sıcaklığı ve basıncında nanotüplerin neredeyse tamamen yüklenmesi mümkündür [117].

#### 4. Pipetleme-kurutma:

Pipetleme-kurutma ile ilaç yükleme işleminde, ilaç çözeltisi  $TiO_2$  yüzeyine bir kez veya tekrar tekrar pipetlenir ve kuruması sağlanır [126]. Ardından, yüzeyde biriken ilaç fazlasını almak için, yumuşak dokulu bir bez yardımıyla yüzey silinir. Tekrarlı pipetleme ile ilaç yükleme prosesinde, her pipetleme-kurutma-silme bir döngüdür ve istenen miktarda ilacın nanotüplere yüklenebilmesi için bu döngü tekrarlanır [133, 134]. Silme işlemi olmaksızın, tekrarlı pipetleme-kurutma döngüsü uygulanarak da TNT yapısına ilaç yüklenebilmektedir. Yükleme işlemi tamamlandıktan sonra, numune durularak veya silinerek yüzeydeki ilaç artığı giderilir [125, 135]. Yükleme sürecinde ilaç çözeltisinin nanotüplere daha etkin bir şekilde nüfuz etmesini sağlamak için, kurutma işlemi vakum koşulları altında (vakumda kurutma) da gerçekleştirilebilir. Kurutma işlemi, çözücünün buharlaştırılması ve böylece ilacın nanotüplere nüfuz edebilmesi açısından önemlidir [92, 126, 136].

Literatürde, pipetleme-kurutma prosesiyle ilaç yükleme çalışmalarındaki kurutma işlemi aşağıdaki şekillerde yapılmıştır:

1. Açık havada kurutma [134, 137, 138],
2. Fırında sıcak ortamda (sıcaklık artırılarak) kurutma,
3. Vakumda kurutma: (i) Vakumda oda sıcaklığında kurutma (ıslak vakum emdirme/vakumda ıslak emdirme) veya (ii) vakumda dondurarak kurutma (liyofilizasyon).

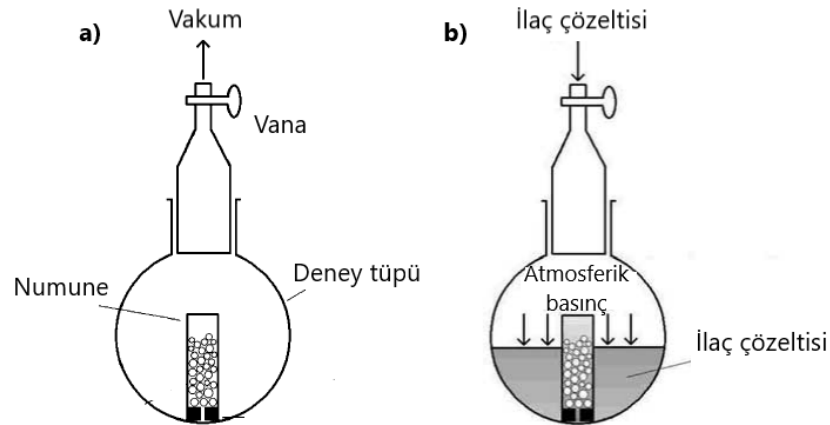
Atmosfer basıncı düştükçe suyun kaynama noktası da düşer. Bu nedenle buharlaşma düşük basınçta daha kolay gerçekleşir. Dolayısıyla düşük atmosfer basıncında yani vakumda, düşük sıcaklıklarda kurutma mümkündür [139-142]. Eğer vakumda kurutma işlemi, sıcaklığın çok fazla düşürülmesiyle çözeltinin dondurularak

kurutulması şeklinde yapılırsa bu işlem “dondurarak kurutma” ya da başka bir deyişle liyofilizasyon adını alır. Bununla birlikte literatürde bazı kaynaklarda, kurutma işleminin vakum şartlarında ve oda sıcaklığında yapılması durumunda yöntem “basitleştirilmiş liyofilizasyon” olarak adlandırılmıştır [125, 140, 141, 143].

Santo ve ark., yükleme verimlerini karşılaştırmak için iki farklı yöntem kullanarak ilaç yükleme çalışmaları yapmışlardır. Buna göre, su ile hazırladıkları ilaç çözeltisinde 24 saat bekleterek çözeltiden çöktürme yoluyla ve ıslak vakum emdirme (basitleştirilmiş liyofilizasyon) yoluyla TNT yapısına ilaç yüklemişlerdir. Islak vakum emdirme, tekrarlı pipetleme-kurutma işleminin kurutma aşaması olarak uygulanmıştır. Yüzey, ilaç çözeltisi ile pipetlenip ıslatıldıktan sonra kurutma işlemi vakumda 2 saat süre ile yapılmış ve bu döngü uygun miktarda ilaç yüklenene kadar tekrar edilmiştir. Çözeltiden çöktürme ile %10'dan daha az bir yükleme verimi elde edilirken, pipetleme-vakumda oda sıcaklığında kurutma (ıslak vakum emdirme) ile yaklaşık %49 yükleme verimi elde edilmiştir [141].

##### 5. Vakumda emdirme/yükleme:

Tüplerin içine giren hava, yükleme çalışmalarında ilaç solüsyonunun tüp içerisine nüfuz etmesini (infiltrasyon) engelleyebilmektedir. Bu problemi aşmak için ilaç yüklemesi vakum ortamında yapılarak infiltrasyon fiziksel olarak desteklenebilir. İlacın nanotüplerin derinlerine yüklenmesi için, Byrne ve Deasy'nin sunduğu yöntemle göre bir vakum emdirme tekniği kullanılabilir. Buna göre, numuneler bir kaba hapsedilip vakum ile kabın havası alındıktan sonra kaba ilaç çözeltisi konup bekletilerek çözeltinin nanotüplerin içerisine nüfuz etmesi sağlanır. Son olarak, yüklenen numuneler kaplardan çıkarılıp kurutulur [131]. Yöntem şematik olarak Şekil 4.4.'de gösterilmektedir [132].



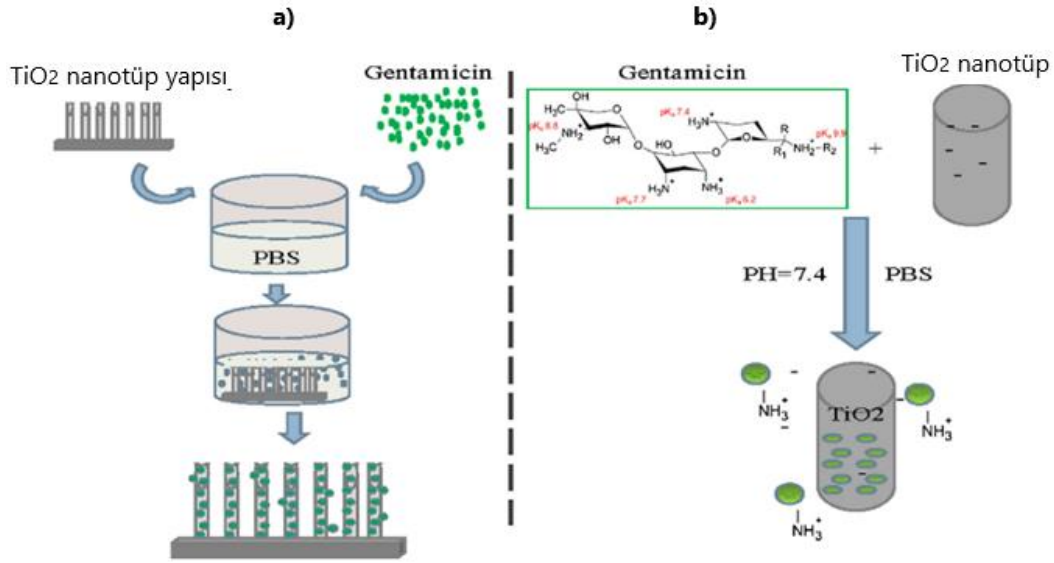
Şekil 4.4. Vakumda ilaç emdirme yöntemi, şematik. a) Sisteme ilaç çözeltisi verilmeden önce vakuma alınmış ortam, b) sisteme ilaç çözeltisi verilmesi ve ortamın atmosferik basınca getirilmesiyle ilaç yüklemesi [132]

#### 4.3.1. TiO<sub>2</sub> nanotüplere ilaç yükleme mekanizması

İlaçların gözenekli ortamlarda mekanik taşınımı, Kelvin denklemi gibi teorik kavramlarla desteklenebilir. Nanoporlar veya nanotüplere ilaç yükleme, esas olarak kapiler etki ile ilaç adsorpsiyonu yoluyla meydana gelir [144].

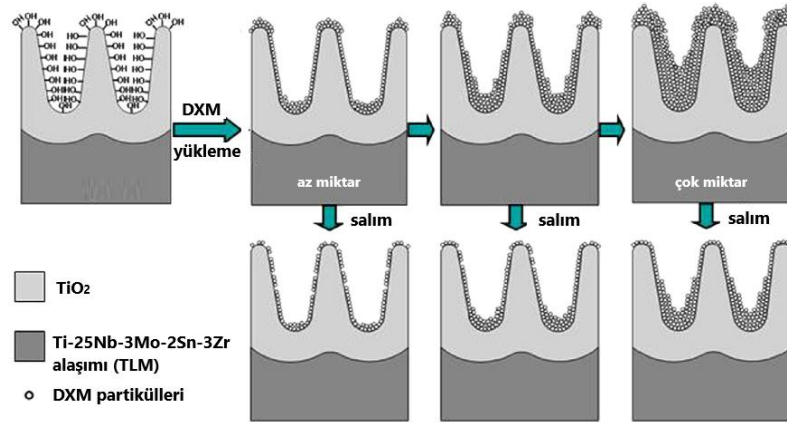
Titanyum nanotüplerin yüzeyinde terminal hidroksil gruplarının varlığı, yüzeyde negatif yük ile sonuçlanır [143]. Bu nedenle TiO<sub>2</sub> nanotüp yüzeylerin negatif yüklü olduğu kabul edilmektedir [126]. Nanotüplere ilaç yüklemesinin hem basit fiziksel bir hapsolme yoluyla hem de nanotüp yüzeyinde TiO<sub>2</sub>'nin negatif yükleri ile ilacın pozitif yükleri arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler nedeniyle gerçekleştiği söylenebilir [145].

Şekil 4.5.'de bir model ilaç (Gentamicin) için, nanotüp yapısına ilaç yükleme prosedürü ve mekanizması şematize edilmiştir [145].



Şekil 4.5. TiO<sub>2</sub> nanotüplere açık atmosferde ilaç (Gentamicin) yükleme, şematik: a) yükleme prosedürü, b) yükleme mekanizması [145]

Zhang ve ark., anodizasyon ile elde ettikleri TNT numunelerine FTIR analizi yaparak, TNT yüzeyinde çok sayıda hidroksil grubu olduğunu belirlemişler ve ilaç solüsyonuna batırıldığında, ilaç molekülleri ile TNT yüzeyi arasında hidrojen bağları oluştuğunu bildirmişlerdir. İleri sürdükleri ve Şekil 4.7.'de verilen model (nanotübüler TiO<sub>2</sub> yapısına ilaç yükleme ve salım mekanizması) buna dayanmaktadır. Çalışmalarında, ilaç solüsyonu yüzeye pipetlendikten sonra vakumda 30 °C'de 2 saat kurutulmuş ve ilacın TNT'lerin içine girmesi sağlanmıştır. İlaç solüsyonundaki çözücünün kurutma işlemi sonucu buharlaştırılması, ilacın nanogözeneklerin içinde kristalin taneler oluşturmasına izin verir. Yükleme miktarının artmasıyla, ilaç mikrokristalin tanecikleri partiküller oluşturarak TiO<sub>2</sub> tabakasının yüzeyinde ve nanotüplerin içinde yavaş yavaş birikecektir, Şekil 4.6. [136].



Şekil 4.6. TiO<sub>2</sub> nanotüplere ilaç yüklemesi ve salım mekanizması (DXM/ Dexamethasone: model ilaç) [136]

Yüklemesi koşulları ve nanotüplerin geometrik parametreleri (çap, uzunluk vb), nanotüplerin içine yüklenen ilaç miktarını etkilemektedir. Bu nedenle, tüplerin yüklemesi kapasitesi anodizasyon koşulları (elektrolit konsantrasyonu, potansiyel, süre vb.) ile kontrol edilebilir [126]. Tüplerin uzunluğu yüklenen ilaç miktarını artırmaktadır [136]. Tüp çapının, yüklenen ilaç miktarı üzerinde nanotüp uzunluğuna kıyasla daha az etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Organik elektrolitlerde üretilen TNT tabakaları geniş çaplı ve birbirinden bağımsız nanotüpler sergilediği için ilaç molekülleri nanotüplerin dış yüzeyinde de adsorbe edilebilir. TNT üretiminde sulu elektrolitler kullanılırsa, anodik oksit yapı birbirine bağlı küçük gözeneklerden oluşacağından, ilaç yüklemesi için toplam yüzey alanı artar ve daha fazla ilaç yüklenebilir [126].

#### 4.3.2. İlaç yüklemesi analizi

Yüklemesi verimi, bir ilaç yüklemesi prosesini tanımlayan önemli bir kavramdır [126]. Hazırlanan başlangıç ilaç çözeltisindeki ilaç miktarının ne kadarının nanotüplere yüklendiğini belirlemek için kullanılmaktadır [140, 143].

Yüklemesi işlemi tamamlandıktan sonra numuneler durulanır ve bu durulama sıvısı (genellikle PBS) saklanıp yüklemesi verimi analizinde kullanılır [140, 143]. Laboratuvar çalışmalarında bazı deneylerin, kanın pH'ı (pH:7,35-7,45) ile uyumlu pH aralıklarında yapılması gerekir ve pH değeri fazla değişmeyen çözeltilere gerek

duyulur [146, 147]. Bu nedenle ilaç yükleme ve salım çalışmalarında fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) sıklıkla kullanılmaktadır.

Durulama, numunenin üst yüzeyinde biriken ve ilaç salım çalışmalarında yanlış bir sonuca sebep olmaması açısından temizlenmesi gereken kalıntı ilacın giderilmesi için gereklidir. Ayrıca, durulama ile üst yüzeyde biriken ilaç giderildiği için, sadece nanotüplerin içerisine yüklenen ilaç miktarı da bu sayede belirlenir. Bunun içinse yükleme verimi hesaplanmaktadır [143].

Yükleme verimi, durulama sonrası ilaç yüzdesini ifade eder [143] ve aşağıdaki Denklem (4.1)'e göre hesaplanabilir [126]:

$$\eta_y = \frac{\rho_0 - \rho_d}{\rho_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

$\eta_y$ : yükleme verimi,

$\rho_0$ : nanotüplere yüklenen başlangıç çözeltisindeki ilaç miktarı,

$\rho_d$ : yükleme işleminden sonra yapılan durulama çözeltisindeki ilaç miktarıdır.

Durulama sıvısındaki ilaç miktarı UV-Vis spektrometresi veya kolorimetrik yöntemle analiz edilerek  $\rho_d$  değeri belirlenir. Alternatif olarak, başlangıç ve durulama solüsyonlarındaki ilaç konsantrasyonları biliniyorsa, yükleme verimi aynı formül kullanılarak hesaplanabilir [126, 140]. Bu durumda:

$$\eta_y = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada;

$\eta_y$ : yükleme verimi,

$C_0$ : başlangıç çözeltisindeki ilaç konsantrasyonu,

$C_d$ : durulama çözeltisindeki ilaç konsantrasyonudur [143, 148].

İlaç çözeltisinin konsantrasyonu arttırıldığında, yükleme veriminin arttığı bildirilmiştir. Nanopor veya nanotüplerin içerisine yüklenen ilaç miktarı, termogravimetrik analiz (TGA) veya Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) gibi fizikokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenebilmektedir [126].

#### 4.4. TNT Yapısından İlaç Salımı

TNT yapılarından ilaç salımının difüzyon kontrollü bir proses olduğu bildirilmektedir [5]. İlaç salım mekanizması, nanotüp yüzeyi ve çevreleyen ortam arasındaki konsantrasyon gradyanı ile doğrudan ilişkilidir. Salım prosesi, ilaç konsantrasyonunun daha yüksek olduğu TNT yapısından, ilaç konsantrasyonunun daha düşük olduğu dış ortama doğru kütle transferine dayandırılabilir. Dolayısıyla, yüklenen ilaç miktarındaki artış, salım hızında azalmaya neden olur. Ayrıca, yüzey alanı ve nanotüplerin kapiler/kılcal benzeri yapısı salım sürecini etkilemektedir [126].

İlaç salım çalışmaları tipik olarak, ilaç yüklü numunelerin insan vücudunun fizyolojik koşullarını simüle eden 37 °C'de deiyonize su, PBS veya fizyolojik serum gibi uygun bir ortama batırılıp bekletilmesiyle gerçekleştirilir. Belirli zaman aralıklarında, bir kısım veya tüm ortam toplanır ve aynı ortamın toplanan hacmi ile değiştirilir. İşlem alternatif olarak, çalkalanan çok gözlü (6-24 gözlü) bir kapta gerçekleştirilebilir ve ortam belirli zaman aralıklarında farklı gözlerden toplanır. Toplanan ortam numunelerindeki ilaç konsantrasyonu, ultraviyole ve görünür ışık spektrometrisi (UV-Vis spektrometrisi), alev atomik absorpsiyon spektrometresi (flame atomic absorption spectrometer-FAAS), kolorimetrik/renkölçümsel analiz, floresan korelasyon spektroskopisi (fluorescence correlation spectroscopy-FCS) gibi uygun analitik yöntemler kullanılarak belirlenir [126, 129, 136, 140, 141].

İlacın salım verimi, salınan ilaçların yüzdesi olarak ifade edilmektedir ve aşağıdaki Denklem (4.3) ile hesaplanabilir [149]:

$$\eta_s = \frac{m_x}{m_0 - m_d} \times 100 \quad (4.3)$$



Burada:

$\eta_s$ : salım verimi,

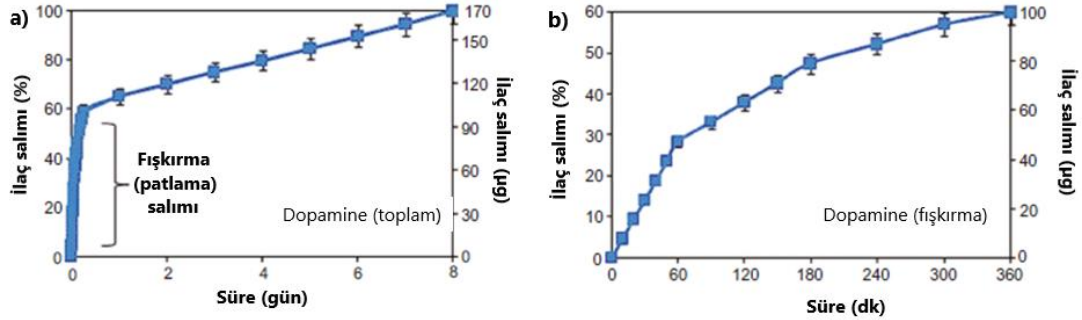
$m_x$ : salınan ilaç miktarı,

$m_o$ : başlangıç/yükleme çözeltisindeki ilaç miktarı,

$m_d$ : yükleme sonrasında (yani numune ilaç solüsyonundan alındıktan) solüsyonda kalan ilaç miktarıdır.

( $m_x$ ) ve ( $m_d$ ), belli bir hacimdeki solüsyonda bulunan ilaç konsantrasyonu ölçülerek hesaplanabilir [149].

İlaç salım profili, salım yüzdesi ile zaman arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik olarak sunulmaktadır. Salım yüzdesi, seçilen bir zaman aralığında salınan ilaç miktarının, salınan tüm ilaç miktarına oranı olarak ifade edilir. Tipik ilaç salım profilleri Şekil 4.7.'de gösterilmektedir (salım çalışmaları PBS'de yapılmıştır) [126].



Şekil 4.7. Model ilacın (Dopamine) TiO<sub>2</sub> nanotüplerden salım profili: a) tüm salım ve b) fişkırmalı salım [129]

Grafiklerden görüldüğü gibi, salım işlemi iki aşamadan oluşmaktadır: (1) patlama veya fişkırmalı salım (ilk salım veya başlangıç salımı olarak da adlandırılmaktadır) ve (2) sürekli salım [129].

Patlama (fişkırmalı) salımı, ilaç arayüzeyi ile dış ortam (PBS) arasındaki yüksek konsantrasyon gradyanının bir sonucu olarak ilaç moleküllerinin hızlı difüzyonu ile ilişkilidir. Bu aşama çok hızlıdır ve patlama/fişkırmalı şeklinde meydana geldiğinden adını da buradan almaktadır [92, 126]. Yüzeye yakın kısımda adsorbe edilen (gevşek/zayıf tutunmuş) ilaç moleküllerinin salımının bir sonucudur [126, 138, 150].

Ayrıca, ilaç molekülleri tüp içerisinde sıkı temas etmediğinde, bu durum fişkıma salımı sırasında salınan ilaç miktarında artışa neden olmaktadır [136].

İlaç salımı tipik olarak, başlangıç fişkıma salımı ile birlikte başlar. İmplantasyon sonrasında bağışıklık sistemi tarafından tetiklenen inflamatuvar (iltihap) yanıtın önlenmesi/bastırılması için, [117] bu aşamada salınan ilaç miktarı bakteriyel enfeksiyonları önlemeye yetecek kadar yüksek olmalıdır [126]. Nanotüp çapının daha küçük olması ile başlangıç fişkıma salınımının uzun sürmesi ve inflamatuvar yanıtın uzun süre bastırılması beklenir [117]. Bu ilk aşamadan sonra, ikinci aşamada (sürekli salım aşaması) ilaç molekülleri nanotüplerin iç kısmından dışarı doğru yayılır. Moleküller nanotüplerin dip kısımlarından ortama doğru hareket etmek zorunda oldukları için ilaç yavaş salınır. Sonuç olarak, ikinci aşamada ilaç yavaş ve doğrusal olarak salınmaktadır [126].

Nanotüplerin geometrik parametrelerinin, sadece tüplerin içine yüklenen ilaç miktarı üzerine değil, aynı zamanda salım prosesi üzerine de bir etkisi olduğu bildirilmektedir. Daha uzun nanotüpler uzun süreli salım ile karakterize edilmektedir. Daha uzun ve daha küçük çaplı nanotüplere daha fazla miktarda ilaç yüklenebilir ve sonuçta daha fazla miktarda ilaç salınabilir. Dolayısıyla, salınan ilacın miktarı veya salım süresi ile nanotüplerin uzunluğu arasında doğrusal olmayan bir ilişki varsa, bu durum nanotüplerin düzensiz ve homojen olmayan yapısına bağlanabilir [126]. Aynı miktarda ilacın farklı boyutlarda TNT yapılarına yüklendiği göz önüne alınırsa; çapların geniş olması, ilaç moleküllerinin sıkı bir şekilde temas etmesini önler ve bu da patlama salımı sırasında salınan ilaç miktarında artışa neden olur [136].

Nanotüplere yüklenen ilaç miktarı da ilaç salım kinetiğini etkilemektedir. Yüklenen ilaç miktarındaki artış, difüzyon ile ilişkili olarak, salım hızında azalmaya neden olmaktadır [126]. Çünkü, difüzyon kontrollü bir salım modelinde, tüplerin içi ve dış ortam arasındaki konsantrasyon gradyanının zamanla azalmasından dolayı, ilaç moleküllerinin salım hızı da zamanla azalır ve salım süresi uzar [138]. Literatürde, aynı boyutlarda üretilen fakat farklı miktarlarda ilaç yüklenen TNT'lerden ilaç salımı

karşılaştırıldığında, daha fazla miktarda ilaç ile yüklenen yapılardan uzun süreli salım gerçekleştiği bildirilmiştir [92].

Hamlekhan ve ark.,  $TiO_2$  nanotüplerden ilaç salımının çap, uzunluk, boy/en oranı ve hacimle olan ilişkisini incelemişler ve ilaç salımını etkileyen en güçlü parametrenin boy/en oranı olduğunu belirlemişlerdir. Bu değer ne kadar yüksekse ilaç salımının da o kadar yavaş olacağı bildirilmiştir. Çalışmalarında, boy/en oranı daha yüksek olan TNT'lerden ilaç salımı daha yavaş gerçekleşmiştir. Örneğin, anodizasyon ile ürettikleri TNT yapılarından boy/en oranı 18'in üzerinde olan nanotüpler ilacı yaklaşık 1 saat içinde salarken, boy/en oranı 18'in altında olan nanotüpler ilacı 15 dakikadan daha kısa bir sürede salmıştır [92]. Fick yasasına göre ilaç moleküllerinin nanotüplerden difüzyon (salım) hızı, nanotüplerin boyutlarına bağlıdır ve tüp içinde daha derine yerleşen ilaç molekülleri tüp dışına yayılmak/difüze olmak için daha uzun bir zamana ihtiyaç duyarlar. Bununla birlikte, kapiler kuvvet de ilaç salımını etkilemektedir [122]. Kapiler etki ya da kılcallık etkisi, ilaç ile tüp çeperinin temas yüzeyinde gerçekleşir [151]. İlaç molekülleri ile tüp çeperi arasındaki yüzey etkileşimi/teması ne kadar fazla ve tutunma ne kadar iyi olursa, kapiler etki artar ve daha yavaş bir salım meydana gelir [144]. Dolayısıyla, temas yüzeyi ne kadar artarsa kapiler etki ya da kapiler kuvvet de o kadar artacak [151] ve difüzyon o kadar yavaş olacaktır [122]. Tüp çapı arttıkça, temas yüzeyi azalacağından, çapın artması kapiler etkiyi azaltır [151]. Tüp çapı azalıp boyu uzadıkça (boy/en oranı arttıkça) ilaç ile tüp çeperi arasındaki temas yüzeyi de artacağından, kapiler kuvvet de artacak [151] ve difüzyon yavaş olacaktır. Sonuç olarak daha yavaş bir salım meydana gelecek ve salım süresi uzayacaktır [122]. Bununla birlikte, çok küçük tüp çaplarının ilaç yükleme kapasitesini ve dolayısıyla ilaç salım süresini daha da azaltması beklenir [144].

Yüksek boy/en oranı dışında salım sürecini uzatan diğer parametreler; düşük sıcaklık, ilaç partiküllerinin büyük boyutlu olması ve ilacın pozitif elektrostatik yüklü olmasıdır. Oksit yüzeyi ve ilaç molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerin, nanotüplerden uzun süreli ilaç salımına neden olması beklenir. Dolayısıyla moleküllerin elektrik yükü de salım kinetiği üzerinde etkilidir. Popat ve ark.,

TNT'lerin yüzeyindeki terminal hidroksil gruplarının (-OH), yüzeyde negatif yük oluşumuna neden olduğunu ve bu durumun pozitif yüklü ilaçların uzun süreli salımına yol açtığını bildirmiştir [92]. Pozitif yüklü moleküller, negatif yüklü yüzey ile daha güçlü bir iyonik etkileşime sahiptir ve bu durum [126] pozitif yüklü ilaçların uzun süreli salımına yol açmaktadır [92]. Başka bir deyişle, pozitif yüklü ilaçlar için salım daha yavaş gerçekleşir [126]. Negatif yüklü moleküller için ters etki gözlenmiştir [126]. Nötr ilaçların (örneğin Naproxen sodyum) elektrostatik yüklerinin salım hızı üzerine etkisi olmadığı fakat molekül boyutu küçük ise nispeten hızlı bir salıma neden olabileceği varsayılmaktadır [92].

Popat ve ark. yaptıkları çalışmada, nanotüp yapılara ilaç yükleme ve salınım verimlerini araştırmak üzere pozitif ve negatif yüklü model proteinler (sırasıyla lizozim/LYS ve sığır serum albümini/BSA) kullanmışlardır. LYS hem pozitif hem de küçük molekül yapılı bir protein iken, BSA negatif ve büyük molekül yapısına sahiptir. Nanotüplere yaklaşık %60-80 oranında protein yüklendiği bildirilmiştir. Salım çalışmalarının sonuçları, pozitif yüklü küçük moleküllerin (LYS) negatif yüklü büyük moleküllere (BSA) göre çok daha yavaş salındığını göstermiştir. Bunun, protein-nanotüp arayüzeyindeki nanotüp yüzey yükü ile etkileşime giren negatif ve pozitif yüklü proteinler arasındaki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, daha küçük molekül boyutuna sahip olmasına rağmen pozitif yüklü LYS salımının, negatif yüklü BSA ile karşılaştırıldığında çok daha yavaş olması, LYS ve negatif yüklü TiO<sub>2</sub> yüzey arasındaki daha güçlü elektrostatik etkileşimlerle açıklanabilir [143].

Bununla birlikte, Aw ve ark., nanotüplere yüklenen çok büyük çaplı (75nm) misellerin (ilaç taşıyıcıları) daha küçük çaplı (15-25nm) misellere göre daha hızlı salım sergilediğini bildirmiştir. Daha küçük misellerin, nanopor veya nanotüplerin içinde misellerarası daha güçlü etkileşime sahip olduğu öne sürülebilir. Bu da daha hızlı difüzyonu engeller ve dolayısıyla salım hızını etkiler, salım daha yavaş ilerler [125].

#### 4.4.1. İlaç salım analizi ve karakterizasyonu

TNT'ler implante edildikleri vücutta fizyolojik ortam ile temas ettiğinde, nanotüplerden ilaç salımı bir difüzyon prosesi tarafından yürütülür. Bu difüzyon kontrollü proses 1. Fick kanunu ile tanımlanmaktadır [5]. Bu kanun, moleküllerin yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye geçişini tanımlar. 1. Fick kanuna göre difüzyon tek yönlüdür, yani yüksek konsantrasyona ters yönde gerçekleşir [152]. İlacın PBS içindeki difüzyonunun tek yönlü Fick yasasını izlediği ve ilacın başlangıçta TNT'nin tüm boşluğunu doldurduğu varsayılırsa, TNT içindeki ilacın hacmi (V) zamanla azalır [92]:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{D\Delta c}{L}\pi a^2 \quad (4.4)$$

Burada;

D: İlaç moleküllerinin PBS içindeki difüzyon katsayısıdır,

$\Delta c = c_1 - c_2$  olup

$c_1$ : Çözeltideki ilaç katı yüzeyinde ilacın denge konsantrasyonu

$c_2$ : Çözeltideki ilaç moleküllerinin boyutsuz denge konsantrasyonu

a: TNT kesit yarıçapı ve

L: TNT ağzından ilaç çözünmesinin mevcut lokasyonuna olan mesafe

Geometrik faktörler, salım hızı için aşağıdaki tamamlayıcı denklemi sağlar:

$$\frac{dV}{dt} = -\pi a^2 \frac{dL}{dt} \quad (4.5)$$

(4.4) ve (4.5) nolu denklemlerin birleştirilmesiyle L için diferansiyel bir denklem elde edilir. Buradan,

$$L = [2D\Delta ct]^{1/2} \quad (4.6)$$

Denklem (4.6),  $L \sim \sqrt{t}$  olduğunu gösterir. Bu durumda, Denklem (4.4) ve (4.6)'ya göre TNT içerisindeki ilacın hacmi azalır:

$$V = V_0 - [2D\Delta c t]^{1/2} \pi a^2 \quad (4.7)$$

Buna istinaden zamanla salınan ilaç kütlesi  $M_{\text{Salınan}}$   $\sqrt{t}$  ile artar:

$$M_{\text{salınan}} = \rho \pi a^2 [2D\Delta c t]^{1/2} \quad (4.8)$$

Burada  $\rho$  ilaç yoğunluğudur ve bu yüzden, çözültideki değişen ilaç konsantrasyonu da  $\sqrt{t}$  ile artar. Denklem (4.6)'ya göre tüm salım süresi  $t_{\text{salım}}$ :

$$t_{\text{salım}} = \frac{L_t^2}{2D\Delta c} \quad (4.9)$$

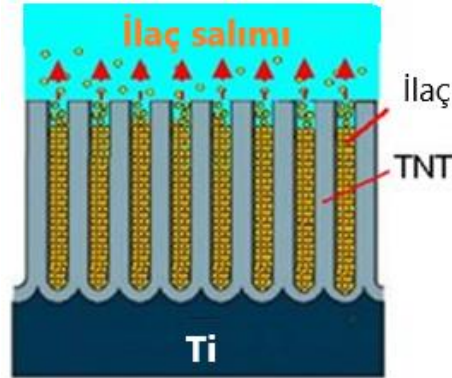
ile verilir. Toplam salım süresi ( $t_{\text{salım}}$ ) TNT uzunluğuna ( $L_t$ ) fazlasıyla bağlıdır fakat TNT kesit yarıçapı  $a$ 'ya bağlı değildir. Denklem (4.9)'a göre, salım süresinin TNT uzunluğu  $L_t$ 'ye bağımlılığı karesel olduğundan, TNT yapısının boy/en oranı ile salım süresi arasında güçlü bir ilişki olduğu varsayılabilir [92].

#### 4.4.2. TNT implantların ilaç salım kinetikleri

İlaçların farklı ilaç verme sistemlerinden salım oranlarını tanımlamak için çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir [152]. İlaç salımını tanımlayan matematiksel formülasyonlar, belli bir zaman aralığında salınan ilaç miktarını tahmin etmek için faydalıdır [126]. Dolayısıyla matematiksel modeller, ilaç salım davranışını ve ilaç salımlı implantın performansını tahmin etmek için kullanılmaktadır [144]. Literatürde, farklı tipteki ilaç salım sistemlerinden ilaç salım prosesini tanımlamak için kullanılan teorik ve deneysel modeller bulunmaktadır [126]. Nanoporoz anodik alumina (NAA) ve TNT gibi gözenekli yapılardan ilaç salım mekanizmalarının ve salım hızının araştırılmasında matematiksel modelleme önemli bir yaklaşımdır. Bu tür çözünmeyen/parçalanmayan yapılardan ilaç salımı için ana matematiksel model, (1. Fick kanuna göre) difüzyon prosesidir [144]. Difüzyon prosesi tipik olarak,

difüzyon sonucu zamanla meydana gelen konsantrasyon değişimini tahmin ederek implantlardan ilaç salım kinetiklerinin değerlendirmesi için Fickian denklemleri ile tanımlanır [144]. İlaçların  $TiO_2$  nanoyapılardan (çözünmeyen bir ilaç taşıyıcı matris) difüzyonunun, 1. Fick kanunu ile matematiksel olarak açıklanabileceği bildirilmektedir [126, 133].

Buna göre, TNT implantlar, implante edildikleri vücutta fizyolojik ortam ile temas ettiğinde, nanotüplerden ilaç salımı Şekil 4.8.'de şematik olarak gösterildiği üzere 1. Fick kanunu ile tanımlanabilen bir difüzyon prosesi tarafından yürütülür. Bu kanun, moleküllerin yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye geçişini tanımlar. 1. Fick kanuna göre difüzyon tek yönlüdür, yani yüksek konsantrasyona ters yönde gerçekleşir. İlacın moleküler büyüklüğü ve yükü, ilacın çözünme hızı ve difüzyon katsayısı, nanotüplerin boyutları (çap ve uzunluk), yükü ve yüzey kimyası, ilaç molekülleri ile nanotüp yüzeyi arasındaki arayüzeysel etkileşim ve ortam pH'ı gibi çeşitli faktörler difüzyon prosesini etkilemektedir [5, 122, 126, 144, 152].



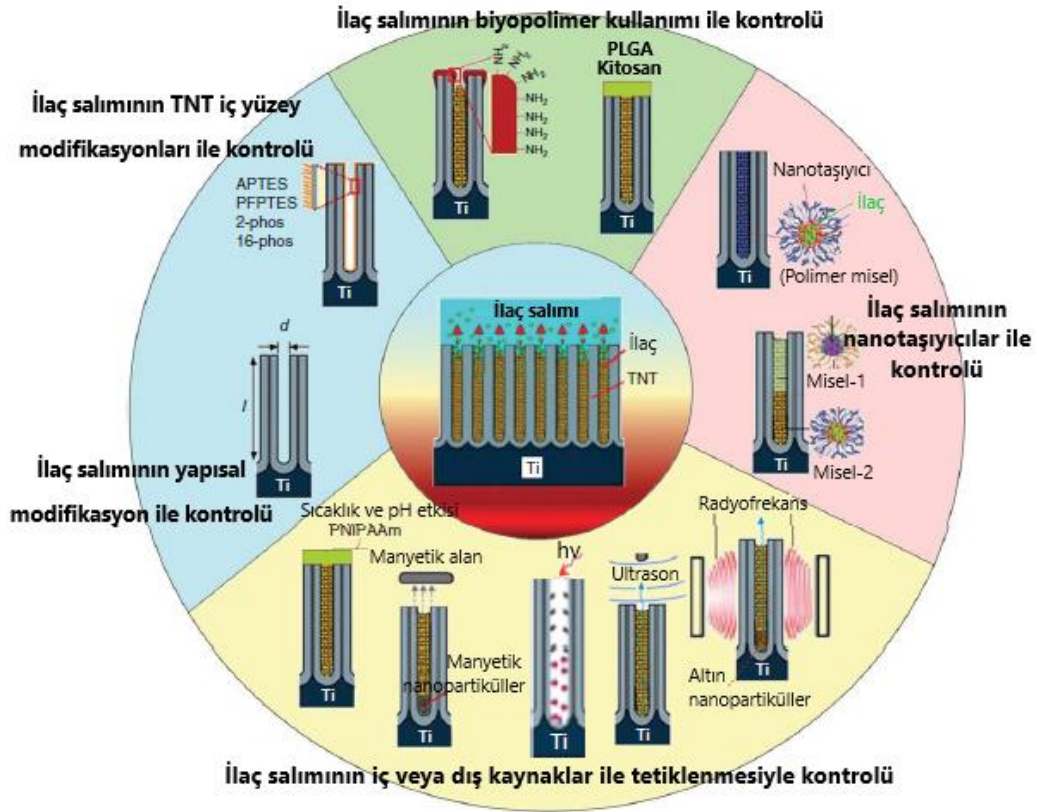
Şekil 4.8. İlaç salımlı TNT implant. Difüzyon mekanizması ile nanotüplerden ortama ilaç salımı, şematik [144]

Fickian difüzyon modelinin yanısıra farklı salım modelleri geliştirilmiş ve mezoporoz malzemeler dahil spesifik olarak uygulanmıştır [144].

#### 4.5. TNT Yapıdan Kontrollü İlaç Salım Yöntemleri

Kontrollü ilaç salımı, lokal ilaç verme çalışmalarının temel konusudur [121]. Etkin bir maddenin belirli bir sistem içerisinde istenen miktarda, istenen sürede ve istenen hızda salınmasını ifade eder. İlaç salımı sağlamanın yanı sıra uzun süreli, yavaşlatılmış ve geciktirilmiş salım gibi birbirinden farklı kinetiklere sahip sistemlerdir [153]. Farklı tedaviler kısa veya uzun süreli salım, istenildiğinde hızlı salım, tek tip veya çoklu ilaç yüklemeleri ile zaman programlı salım gibi, farklı ilaç salım stratejileri gerektirmektedir. Bu nedenle, TNT esaslı ilaç salım sistemleri de buna göre tasarlanmalıdır [5]. Bununla birlikte, TNT yapılarından salım prosesini kontrol etmek üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve uzatılmış, ertelenmiş ya da dışarıdan tetiklenen ilaç salımı gibi salım karakteristikleri ortaya atılmıştır [121].

TNT'lerden ilaç salım kontrolünü hedefleyen yöntemleri özetleyen şematik bir diyagram Şekil 4.9.'da verilmektedir [5]. Bu yöntemlerin bazıları aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 4.9. TNT yapılarından ilaç salımını kontrol etme yöntemleri [122]



Buna göre, TNT yapılarından kontrollü ilaç salımı için kullanılan yöntemler şöyledir:

1. TNT boyutlarının (çap ve uzunluk) yapısal modifikasyonu
2. TNT iç yüzey modifikasyonları
3. TNT ağız genişliğinin (çapının) biyopolimer biriktirmeyle ayarlanması
4. TNT yüzeyinin biyobozunur polimerlerle kaplanması
5. TNT yapılara ilaç nanotaşıyıcıları olarak polimer miseller yüklenmesi
6. TNT yapılardan ilaç salımını dış veya iç kaynaklar (manyetik alan, ultrason, radyo frekansı (RF), voltaj (elektrik alan), UV ışınları, pH, sıcaklık) ile tetikleme/uyarma [5, 122, 154]

#### 4.5.1. İlaç salımının TNT boyut modifikasyonu ile kontrolü

TNT'lerden ilaç salımını kontrol etmek için en basit yöntem, uygun anodizasyon parametreleri kullanarak TNT'lerin çap ve uzunluk gibi yapısal özelliklerini modifiye etmektir [5]. Gözenekli/poroz malzemelerden ilaç salımı, gözeneklerden moleküler difüzyona dayanır ve esas olarak gözenek boyutlarına (çap ve uzunluk/derinlik) bağlıdır [155]. Örneğin TNT'lerin uzunluğunu artırmak, ilacın salım süresini uzatır [92, 122].

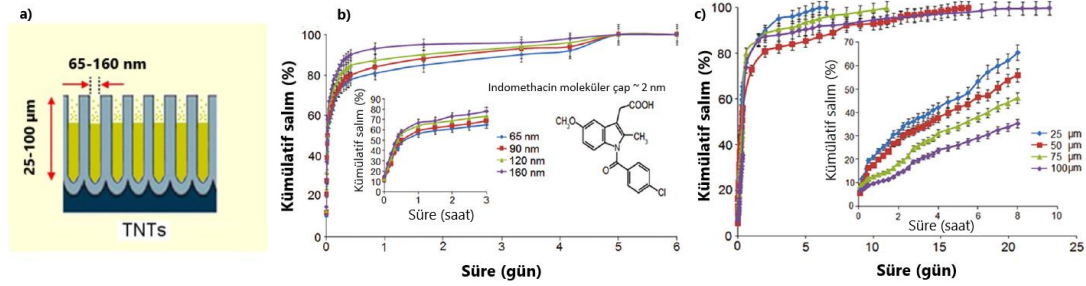
Literatürde, farklı boy ve çaplarda TNT yapıları, model ilaçla yüklenip ilaç salımı zamana göre izlenmiştir. Buna göre, ilaç salımının TNT ebatlarıyla (uzunluk, çap, uzunluk/çap ve hacim) ilişkisi belirlenmiştir. Sonuçlar, ilaç salımının TNT ebatlarına önemli ölçüde bağlı olduğunu ve bu parametrelerden herhangi birindeki değişikliğin ilaç salım süresini etkilediğini göstermiştir [92, 122]. İlaç salımını etkileyen en güçlü parametrenin uzunluk/çap (veya boy/en) oranı olduğu saptanmıştır [92]. TNT'lerden ilaç salımı, uzunluk/çap oranını artırarak, başka bir deyişle TNT'lerin boylarını artırıp çaplarını daraltarak uzatılabilir [122]. Bu değer ne kadar yüksekse ilaç salımının da o kadar yavaş yani uzun süreli olacağı belirtilmiştir [92]. Çünkü, tüp içinde daha derine yerleşen ilaç molekülleri tüp dışına difüze olmak için kapiler kuvvet nedeniyle daha uzun bir zamana ihtiyaç duyarlar. Sonuç olarak, Fick yasasına göre ilaç moleküllerinin nanotüplerden difüzyon hızı ve dolayısıyla salım süresi, bu nanoyapıların boyutlarına bağlıdır [122].

Por/tüp boyutlarının ilaç salım modeli üzerindeki etkisini araştırmak için, 110 nm sabit tüp çapı ve 25-100 µm arasında değişen nanotüp uzunluklarına sahip TNT yapıları ile, 65-160 nm arasında değişen por çaplarına sahip 20 µm sabit uzunluktaki nanoporoz anodik alumina (NAA) yapıları kullanılarak (i) ilaç yükleme ve (ii) ilaç salımı üzerine çalışılmıştır [144]. Buna göre, Tablo 4.1. ilaç depolama yüzdesi ve spesifik ilaç yüklemesi verilerini göstermektedir. Görüldüğü üzere, ilaç depolama kapasitesi açısından uzun (75-100 µm) TNT yapıları kısa (25-50 µm) olanlara göre daha fazla hacim sağlamaktadır. Fakat, TNT yapılarının artan tüp uzunluğuna bağlı olarak yükleme kapasitesinde önemli bir artış olmamıştır. Bu durum, tüplerin dip kısmını kaplayan muhtemel hava sıkışmasından dolayı ilaç moleküllerinin yükleme işlemi sırasında çok uzun ve çok dar (kılcal benzeri) nanotüplerin daha derin dip kısımlarına ulaşamamasına bağlanmıştır [144].

Tablo 4.1. İlaç depolama yüzdesi ve spesifik ilaç yüklemesi verilerini [144]

NAA por çapı (nm)	İlaç depolama kapasitesi (ağ.%)	Yüklenen ilaç (mg/cm <sup>2</sup> )
65	18,9	1,90
90	20,1	2,48
120	22,3	2,64
160	26,0	2,97
TNT uzunluğu (µm)	İlaç depolama kapasitesi (ağ.%)	Yüklenen ilaç (mg/cm <sup>2</sup> )
25	15,4	1,98
50	17,3	2,02
75	25,8	2,86
100	25,4	2,53

Diğer taraftan, çap ve uzunluğunun ilaç salım karakteristiklerini etkilediği gözlenmiştir. Çap ve uzunluk kontrol edilerek yüklenen ilaç miktarı ve salım süresinin ayarlanabileceği bildirilmektedir. Por/tüp çapının ve uzunluğunun ilaç salımı üzerine etkileri Şekil 4.10.'da gösterilmektedir [144, 121].



Şekil 4.10. a) İlaç yüklü yapı, şematik. İlacın, b) farklı por çaplarındaki (65-160nm) nanoporoz alumina yapısından ve c) farklı uzunluklardaki (25-100μm) TNT yapısından zamana bağlı salımı [121, 144]

Şekil 4.10.b ve c'deki grafikler, suda çözünmeyen bir ilaç olan Indomethacin'in gün ve saat olarak salım süresine göre kümülatif salımını (%) göstermektedir. Salım süresinin saat olarak gösterildiği içteki küçük grafikler ilk 6 saatte meydana gelen fişkırmaya aittir. Gözenek çaplarının genişlemesine bağlı olarak salım süresinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Termogravimetrik analiz ile (TGA) yapılan ölçümlere göre, 65-160 nm arasında değişen gözenek çaplarına sahip nanoporoz anodik alümina yapısına %19-%26 oranında ilaç yüklemesi yapılmış ve artan por çapıyla ilaç salımı 5 günden 6 güne uzamıştır, Şekil 4.10.b. Diğer taraftan, nanotüp uzunluğundaki artışla, salım süresinin uzadığı görülmektedir. TNT numuneleri de benzer kapasitede, %15-%26 oranında ilaç yüklenmiş ve artan tüp uzunluğuyla ilaç salımı 6 günden 23 güne uzamıştır, Şekil 4.10.c. Nanotüp yapıları ne kadar uzunsa, fişkırmaya salımının o kadar az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, ilacın uzun tüplerin içinde daha derine hapsedilmesi nedeniyle kılcal etkilerden dolayı tüplerden dışarıya difüze olmak için daha uzun bir süreye ihtiyaç duymasındır [144].

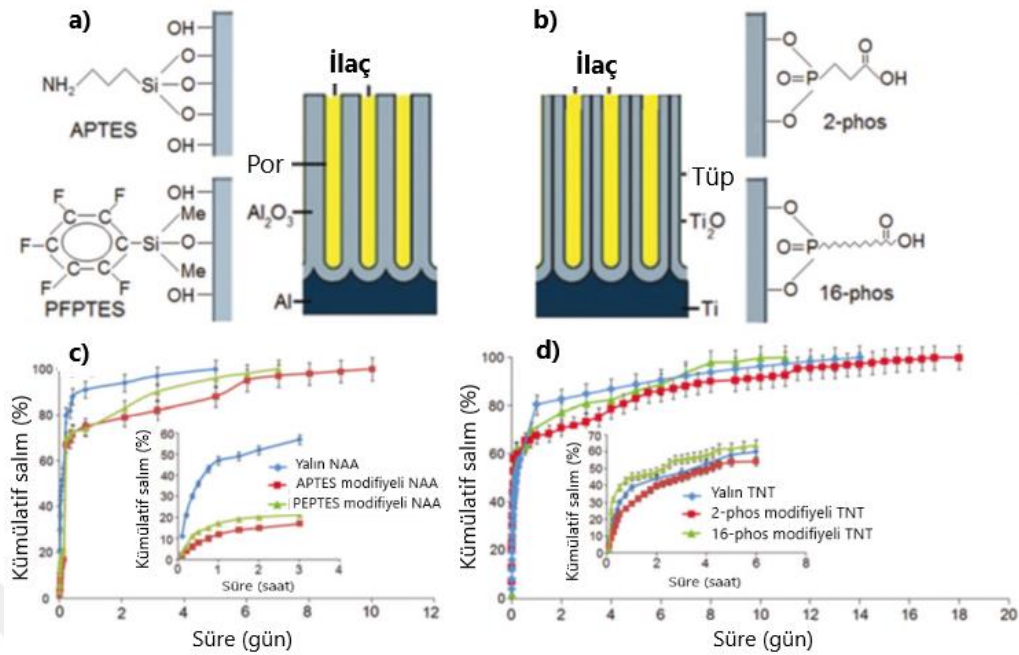
Çalışmanın verileri, por veya tüp boyutlarının ilaç yükleme ve ilaç salım performansları üzerine etkisini doğrulamaktadır. Daha büyük gözenek boyutu ve uzunluk, ilaçların yüklenmesi için daha fazla alan ve hacim sağladığından, yapıların içinde depolanan ilaç miktarı da daha fazladır. Bu nedenle toplam salım süresi boyutlarla orantılı şekilde artmıştır. Kullanılan ilaç moleküllerinin boyutu (~2nm) nanogözeneklere (65-160nm) kıyasla oldukça küçüktür. Dolayısıyla büyük gözenek çapları kullanıldığında, yüklenen ilaç miktarı fazla olabilir fakat ilaç molekülleri bu boyut farkına bağlı olarak nanoyapılardan çok hızlı yayılabilirler. Bu nedenle, daha büyük gözenek çapları kullanmak bu tür birtakım kısıtlamaları da beraberinde getirir [144]. Diğer taraftan, nanotüp çapının daraltılmasıyla yapıya daha az miktarda ilaç yükleneceğini de

belirtmek gerekir. Bu durumda, az miktarda yüklemeye bağılı olarak uzun süreli (birkaç aydan daha uzun) ilaç salımı sağlamak mümkün olmayabilir [5]. Oysa, büyük bir uzunluk/çap oranına sahip nanogözenekli yapıların kullanılması, daha uzun süreli ilaç salımı sağlamak için faydalıdır. Dolayısıyla sonuçlar, bu yöntemde yükleme kapasitesi ile salım performansı arasında bir tercih yapmak gerektiğini göstermektedir [144].

#### **4.5.2. İlaç salımının TNT iç yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu ile kontrolü**

Nanoporların iç yüzeyleriyle ilaç molekülleri arasındaki etkileşim, ilaç yükleme ve salım kinetiklerini etkilemektedir [144]. Buradan yola çıkarak, TNT'lerden ilaç salımını kontrol etmek ve böylece TNT'lerin ilaç salım özelliklerini ayarlamak için bir diğer yöntem nanotüplerin iç yüzeylerini kimyasal olarak modifiye ederek fonksiyonel hale getirmektir [5, 122].

Buna göre, iç yüzey fonksiyonelleştirmesinin nanoporoz anodik alümina (NAA) ve TNT'nin ilaç salım özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan çalışmada, okside yüzeylerin fonksiyonel hale getirilmesinde yaygın olarak kullanılan tipik yüzey modifikasyonları uygulanmıştır. NAA ve TNT yapılar (i) organik silanlar (APTES: 3-aminopropil trietoksisilan ve PFPTES: penta-florofenildimetilklorosilan) ve (ii) fosfonik asitler (2-phos: 2-karboksietil-fosfonik asit ve 16-phos: 16-fosfonoheksadekanoik asit) ile modifiye edilmiştir. APTES, hidrofilik bir yüzey; PEPTES ise hidrofobik bir yüzey oluşturur [144]. Benzer şekilde, 16-phos hidrofobik bir yüzeye neden olurken, 2-phos ise hidrofilik bir yüzey oluşturmaktadır [156]. Modifiye edilen NAA ve TNT yapılarının şematik gösterimi Şekil 4.11.a ve b'de verilmektedir (suda çözünmeyen bir model ilaç (Indomethacin) kullanılmıştır) [144].



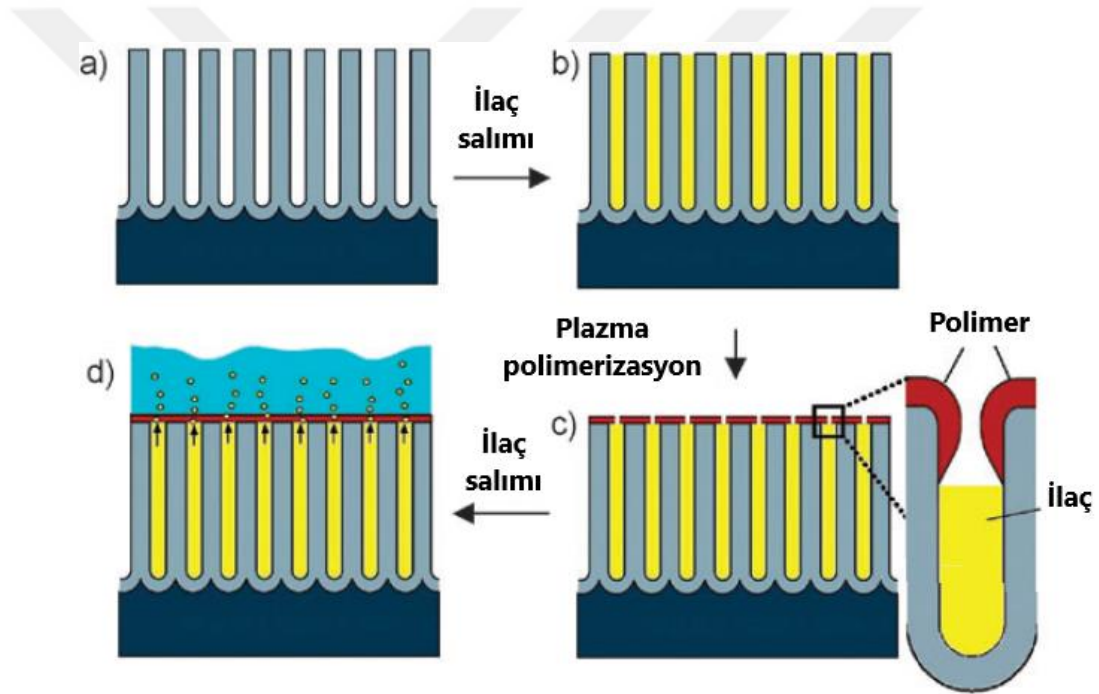
Şekil 4.11. a) NAA yapısının organosilanlar (APTES ve PEPOTES) ile, b) TNT yapısının fosfonik asitler (2-phos ve 16-phos) ile kimyasal modifikasyon konsepti, şematik. c) yalın, APTES ve PEPOTES modifiyeli NAA yapısından ve d) yalın, 2-phos ve 16-phos modifiyeli TNT yapısından ilaç salım profilleri [121, 144]

Bu iç yüzey modifikasyonlarının (hidrofiliklik, hidrofobiklik ve yük özellikleri gibi), ilacın hem NAA hem de TNT implantlardan ilaç salım özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Yalın NAA ile karşılaştırıldığında, organik silanlar (APTES ve PEPOTES) ile modifiye edilen NAA yapıları, uzun süreli salım göstermiştir, Şekil 4.11.c. İlacın, iç yüzeyi hidrofobik PFPOTES ile modifiye edilmiş Al nanoporlardan difüzyonu, hidrofilik ve pozitif yüklü APTES ile modifiye edilmiş nanoporlara göre daha hızlı olmuştur. Yani hidrofilik APTES ile modifikasyon, daha uzun süreli salım sağlamıştır. Fosfonik asitlerle yapılan TNT modifikasyonları için, uzun süreli salım açısından bir sıralama yapılırsa, 16-phos TNT < yalın TNT < 2-phos TNT şeklindedir, Şekil 4.11.d [144]. Bununla birlikte, çalışmanın sonuçları bu yöntemin ilaçların TNT'lerden devamlı ve uzun süreli salımında uzun bir zaman dilimi için (>3 ay) sınırlı olduğunu göstermiştir [5].

#### 4.5.3. İlaç salımının TNT ağız açıklığının daraltılması yoluyla kontrolü

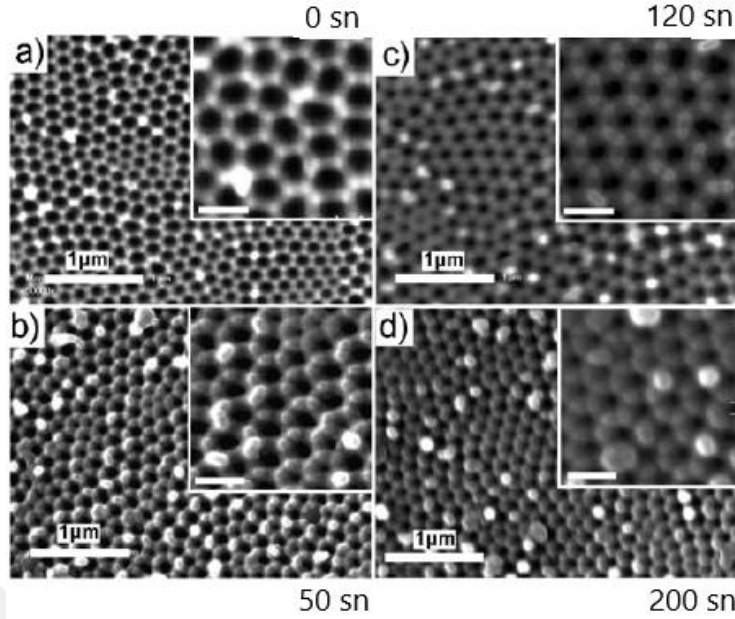
Gözenek çapını daraltmak ve bunun sonucunda ilaç salım hızını yavaşlatmak, ilaç salım süresini uzatmak için kullanılan mevcut yöntemlerden biridir. Fakat gözenek

çapının anodizasyon parametrelerinin ayarlanması yoluyla daraltılması, porun iç hacmini de azaltacağından yüklenen ilaç miktarında da bir azalmaya yol açar. Oysa plazma polimer biriktirmeyle, yüklenmesi gereken ilaç miktarından ödün vermeden ilaç salımının kontrolü mümkündür. Plazma polimer uygulamasının yüzeydeki gözenek çapının kontrolüne izin vereceği ve böylece ilaç salım hızının kontrol edileceği varsayılmaktadır [155]. Gözenek çapını daraltmak için tasarlanan bu yöntem, ilaç yüklemesinden sonra yüzeyde ince bir plazma polimer film biriktirerek nanotüp ağzını hassas bir şekilde daraltmayı ve böylece ilaçların nanotüplerden salınımını kısıtlayarak uzun süreli salım sağlamayı hedefler. Yöntem, Şekil 4.12.'de şematik olarak gösterilmektedir [5, 144, 155].



Şekil 4.12. Nanoyapıdan kontrollü ilaç salımı için plazma modifikasyon yöntemi, şematik. a) Anodize tübül tabaka, b) ilaç yükleme, c) TNT yüzeylerine plazma polimer tabaka biriktirilmesi, d) tüplerden ortama ilaç salımı [155]

Simovic ve ark. yapmış olduğu çalışmada, 80-90 nm çapında ve 20 µm uzunluğundaki nanoporoz anodik alumina tabakasına model bir ilaç yüklendikten sonra, yüzeyinde plazma polimerizasyon ile allilamin (AApp) biriktirilmiştir. Plazma polimerler gözeneklerin kenarlarından büyürler ve yüzeydeki gözenek çapını gitgide azaltırlar, Şekil 4.13. [155].



Şekil 4.13. Farklı sürelerde plazma polimer (allilamin) biriktirilerek modifiye edilmiş anodik poroz  $Al_2O_3$  tabakasının üst yüzey SEM görüntüleri; a) 0 sn (modifiye edilmemiş), b) 50 sn, c) 120 sn, d) 200 sn [155]

Şekil 4.13.'de 50 sn, 120 sn ve 200 sn sürelerle allilaminan polimerinin biriktirilmesinden önce ve sonra NAA'nın üst yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre, 200 sn'lik biriktirme sonrasında başlangıçta 80-90 nm olan gözenek çaplarında <20nm'ye kadar bir azalma olduğu açıkça görülmektedir. Polimer malzemesinin, poroz yapıların içini doldurmadığı, sadece gözeneklerin ağız kısımlarında (üst yüzey) biriktiği bildirilmiştir [155].

#### 4.6. İlaç Yükleme ve Salımı Üzerine Örnek Literatür Çalışmaları

Kirschner telleri (K-telleri), özellikle küçük çaplı kırıkların tedavisinde kemik fiksasyonu için geçici süreli ve yaygın şekilde kullanılan pürüzsüz paslanmaz çelik pimlerdir, Şekil 4.14. Genellikle deriden geçirilerek kullanılmaktadır. Bu, derideki bakterilerin kemiğe geçmesine neden olur ve pim kanalı enfeksiyonu olarak adlandırılan bir enfeksiyonla sonuçlanır. Genellikle bu tür enfeksiyonlara implant yüzeyine tutunabilen ve biyofilm oluşturan *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis* neden olmaktadır. Biyofilm tabakası, bakterileri antibiyotiklerden koruduğu için tedaviyi olumsuz etkiler ve kemik dokusunun iyileşmesini engeller. İmplantla ilişkili bu tür enfeksiyonlar genellikle pimin çıkarılması ve sistemik (lokal olmayan) antibiyotik uygulaması ile tedavi

edilmektedir. Ancak kırık sabitlenmeden pim çıkarılması risklidir. Ayrıca, yüksek sistemik dozlar da risk yaratabilir [92, 138].

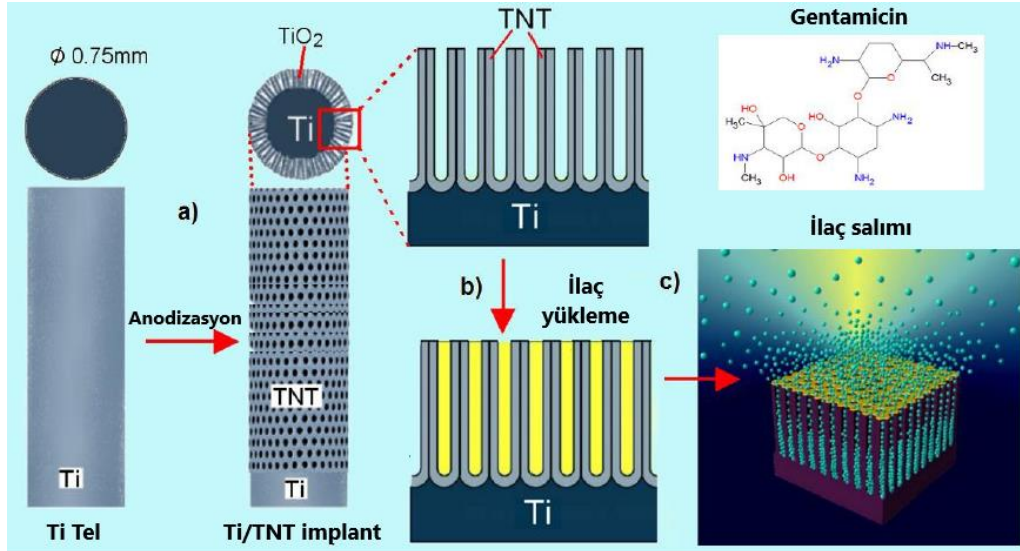


Şekil 4.14. a) K-telleri ve b) uygulama örneği [157]

Bu tür harici kemik fiksatorlerinin kullanımı ile enfeksiyon oranının %33'e kadar çıkabileceği belirtilmektedir. Bakteriyel oluşumların ve enfeksiyonun önlenmesi için pimlerin antibiyotiklerle kaplanması veya implant yüzeyinin modifiye edilmesi bu tür sorunlara bir çözüm getirebilir. Başka bir strateji ise, kemik fiksasyonu için kullanılan paslanmaz çelik tellerin, titanyum gibi biyouyumlu, osseointegrasyon ve üstün mekanik özelliklere sahip başka bir malzeme ile değiştirilmesidir [138].

Gulati ve ark. yapmış olduğu çalışmada, implantın neden olduğu bakteriyel enfeksiyonların oral yolla tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik olan Gentamicin model ilaç olarak kullanılmış ve TNT yapısından salım özellikleri araştırılmıştır. Bu yaklaşım geleneksel ilaç uygulamasının aksine, kemik sabitleme yüzeyinden implantın etrafındaki enfeksiyonlu bölgeye doğrudan ilaç salımı sağlayarak gelişmiş anti-bakteriyel etki sunmaktadır. Buna göre, bir Ti tel yüzeyinde (tel uzunluğu 2,5 cm ve çapı 0,75 mm) anodizasyonla  $TiO_2$  nanotüp tabakası üretilmiştir. Üretilen nanotüpler yaklaşık 170 nm çapında ve 70  $\mu m$  uzunluğundadır. TNT yapısına Gentamicin yüklenmiş ve TNT-Ti tellerin ilaç salım karakteristikleri ölçülmüştür. TNT-Ti tel implantların şematik gösterimi, Şekil 4.15.'de verilmektedir [138].

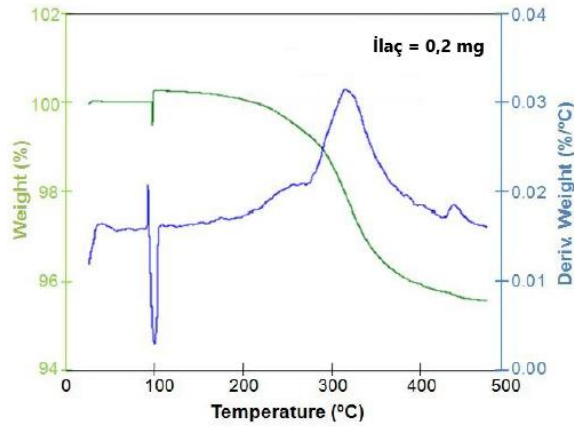




Şekil 4.15. Ti tel kemik implantı, şematik. a) Anodize Ti tel yüzeyindeki TNT tabakası, b) içerisine ilaç yüklenmiş TNT yapısı ve c) ilaç moleküllerinin TNT yapısından ortama salımı [138]

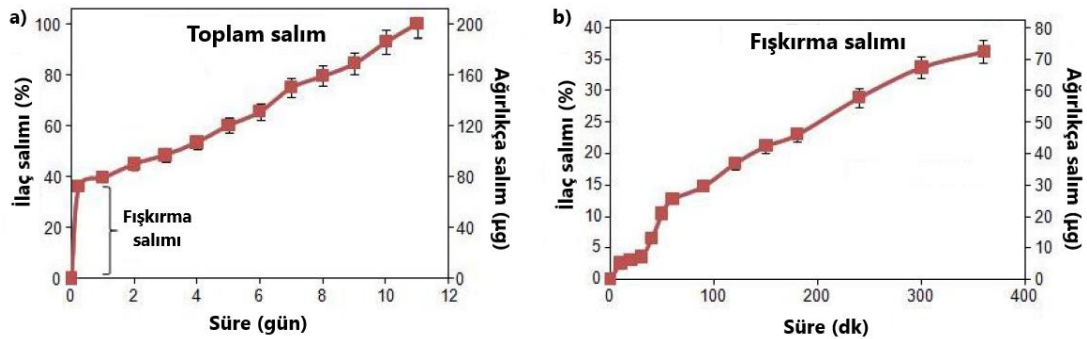
TNT-Ti teller deiyonize su ile temizlenip azot ile kurutulmuştur. Su içerisinde %1 (ağ./hac.) Gentamicin sülfat ilaç çözeltisi hazırlandıktan sonra, 100  $\mu$ l ilaç çözeltisi nanotüp yüzeyine pipetlenip havada kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrasında, yumuşak bir doku ile yüzeyde biriken fazla ilaç temizlenmiştir. Yükleme, kurutma ve silme adımları nanotüplere tatmin edici miktarda ilaç yüklemek için 20 kez tekrarlanmıştır [138].

Nanotüplerde yüklü ilaç miktarı termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. İlaç ayrışmasının doğru aralığını bulmak için, 20 ila 25 mg ilaç TGA içerisine platin kefeye konup yakma fırınında 20°C'den 800°C'ye ısıtılmış ve ilacın karakteristik piki elde edilmiştir. Daha sonra, ilaç yüklü TNT'ler karakterize edilmiş ve mevcut doğru ilaç miktarını hesaplamak için ilacın pik noktası saptanmıştır. TGA çalışmaları, ilacın TNT'lere yaklaşık 0,2 mg (veya 200  $\mu$ g) bir yükleme miktarı ile başarılı bir şekilde yüklendiğini teyit etmiştir, Şekil 4.16. [138].



Şekil 4.16. TNT'lerin içerisine yüklenmiş ilaç (Gentamicin) miktarını gösteren TGA grafiği [138]

İlaç yüklü TNT-Ti tel numunesinden ilaç salımı, 5 ml fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içine daldırılarak belirlenmiştir. PBS'ye salınan ilaç miktarı, UV-Vis spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür. Fıskırma salımını izlemek için ilk 6 saatte kısa aralıklarla ölçümler yapılmış, ardından yavaş salımı gözlemlemek için, tüm ilaç miktarı PBS'ye salınana kadar her 24 saatte bir ölçüm yapılmıştır. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde absorban/soğurma 290 nm'de ölçülmüş ve uygun ilaç konsantrasyonu, ilaç için bilinen kalibrasyon eğrisine dayanarak hesaplanmıştır. Buna göre salım profili, fıskırma ve yavaş salım aşamaları için bir "salım yüzdesi-zaman" grafiğinde gösterilmiştir. TNT-Ti tele yüklenen Gentamicin'in hem hızlı salım (fıskırma) fazını hem de toplam salımını gösteren salım profilleri Şekil 4.17'de sunulmaktadır (salım PBS içerisinde gerçekleştirilmiştir). Görüldüğü üzere teller, fıskırma salımı ve 11 gün süren yavaş salım süreci olmak üzere, iki fazlı bir salım göstermiştir [138].



Şekil 4.17. TNT-Ti telin Gentamicin salım grafiği: a) tüm salım, b) fıskırma salımı (ilk 6 saatlik hızlı salım) [138]

Salım karakteristikleri Tablo 4.2.'de listelenmiştir. Tablo 4.2., farklı zaman aralıklarındaki salım verimini (%salınan ilaç) ve salınan ilacın  $\mu\text{g}$  cinsinden miktarını göstermektedir. Çalışmanın sonuçları, lokal ortama ilaç salınımının her gün yaklaşık 12  $\mu\text{g}$ 'lık bir değerle sabit olduğunu doğrulamıştır. TNT yapılarının çap ve boy ölçülerinin kontrolüyle, bu lokal konsantrasyon kontrol edilebilmektedir [138].

Tablo 4.2. İlacın (Gentamicin) TNT-Ti telden salım karakteristikleri [138]

Süre	1 sa	6 sa	1 gün	3 gün	7gün	11 gün
% ilaç salımı	12,7 $\pm$ 1,2	36,2 $\pm$ 0,8	39,6 $\pm$ 0,5	48,5 $\pm$ 4,2	75,1 $\pm$ 13,6	100,0 $\pm$ 0,0
ağ. (mg) salım	25,4 $\pm$ 3,3	72,4 $\pm$ 1,4	79,2 $\pm$ 0,9	97,0 $\pm$ 5,8	150,2 $\pm$ 24,1	200 $\pm$ 0,1

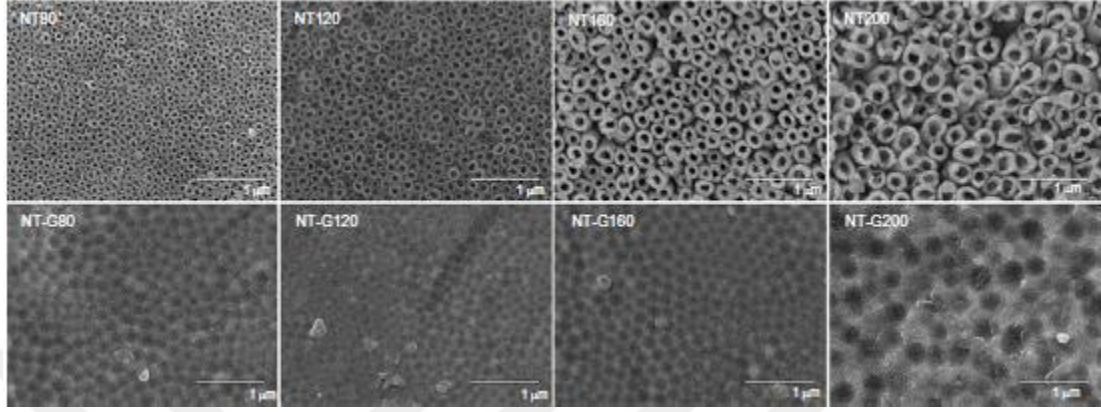
Not: İlacın TNT yapısından salım karakteristikleri, UV-Vis spektrometresi ile farklı zaman aralıklarında % ve ağırlık ( $\mu\text{g}$ ) olarak belirlenmiştir. Yüklenen toplam ilaç miktarı TGA ile 200  $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir.

Hızlı salım (fişkırtma) aşamasında salınan ilaç miktarı yaklaşık 72  $\mu\text{g}$  (%37) olup, ortopedik cerrahi sonrası kemik enfeksiyonlarını önlemek için ilk birkaç saat içinde yüksek bir lokal antibiyotik konsantrasyonu sağlamak için uygundur. İkinci aşamada, tüm salım tamamlanana kadar (başka bir deyişle salım saptanmayana dek) 11 gün boyunca TNT-Ti'den çok yavaş ve lineer olarak artan kümülatif salım gerçekleşmiş, dolayısıyla farklı bir ilaç salım kinetiği gözlenmiştir. Bu aşamada, salımın difüzyon kontrollü olduğu ve Gentamicin'in TNT boyunca difüzyonla taşındığı ileri sürülmektedir. Difüzyon kontrollü bir salım modelinde, difüzyon prosesine bağlı olarak konsantrasyon gradyanındaki azalmadan dolayı, ilaç moleküllerinin salım oranı da zamanla azalır [138].

TNT'lerin büyük yüzey alanı ve uzun kılcak benzeri yapıları göz önüne alındığında, ilacın PBS'ye difüzyonu, yüzeye bağlı bir durum olarak tarif edilebilir. Şöyle ki, TNT yüzeyi negatif yüklü, Gentamicin'in kimyasal grupları ise pozitif yüklü olduğundan (bkz. Şekil 4.15.), ilaç ile TNT yüzeyi arasında meydana gelen elektrostatik bir etkileşimin de bu ilacın gözlemlenen uzun süreli salımında etkili olabileceği bildirilmiştir [138].

Lin ve ark., 25V-40V-60V-85V anodizasyon potansiyelleri altında 200 nm uzunluğunda ve sırasıyla 80 nm, 120 nm, 160 nm ve 200 nm çaplarında  $\text{TiO}_2$  nanotüp yapıları üreterek bu yapılara model ilaç (Gentamicin) yüklemiştirler.

Numunelerin yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.18.'de verilmiştir. Üst sıradakiler ilaç yüklenmeden önce alınan görüntüler olup, alt sıradakiler ise ilaç (Gentamicin) yüklü nanotüp yapılarını göstermektedir [140].



Şekil 4.18. Farklı çaptaki (80, 120, 160 ve 200 nm) nanotübeler yüzeylerin SEM görüntüleri. Alt sırada ilaç yüklü yüzeyler görülmektedir (NT: nanotüp, NT-G: İlaç/Gentamicin yüklü nanotüp) [140]

Nanotüplere yüklenmek üzere hazırlanan ilaç solüsyonundaki Gentamicin miktarı 2 mg'dır. Farklı çaptaki nanotüpler için Denklem (4.1)'e göre hesaplanan yükleme verimleri, yüklenen toplam ilacın yaklaşık %75-80'lik bir oranının nanotüplerin içinde hapsedildiğine işaret etmektedir, Tablo 4.3. [140].

Tablo 4.3. İlacın (Gentamicin) fişırma ve toplam salımı (57 saat) [140]

Numune	Yüklenen toplam ilaç miktarı (µg/disk)	Fışırma salımı(µg)	Toplam salım (µg)
NT-G80	1519,27	79,01	91,45
NT-G120	1524,25	85,96	98,73
NT-G160	1587,46	132,98	142,57
NT-G200	1605,08	143,51	157,85

Not: NT-G, Gentamicin yüklü nanotüpler. Örneğin NT-G80, Gentamicin yüklü 80 nm çapındaki TNT yapısını ifade etmektedir.

Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi, Gentamicin'in NT-G80, NT-G120, NT-G160 ve NT-G200'den ilk (fişırma) salımı miktarsal olarak sırasıyla 79.01, 85.96, 132.98 ve 143.51µg'dır. Bu fişırma salımından sonra, nanotüplerden ortama salınan Gentamicin miktarı neredeyse sabit kalmıştır. Daha büyük çaplı (160 nm veya 200 nm) nanotüplerden daha küçük çaplı (80 nm veya 120 nm) olanlara göre daha fazla (%) ilaç salımı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, sonuçlar Gentamicin'in

büyük bir oranının nanotüplerden salınmadığını göstermektedir. Gentamicin'in büyük bir kısmı nanotüplerde kalmış olmasına rağmen, fişkıma salımı sırasında açığa çıkan miktarın, bakterilerin implanta başlangıçtaki/ilk yapışmasını engellemek için yeterli olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, salınan Gentamicin'in yüksek fişkıma konsantrasyonlarının, operasyon sırasında implantların üzerinde hali hazırda varolan bakterileri de etkin bir şekilde öldürebileceği bildirilmiştir [140].

Nanotüp yapısı (NT), anodize edilmemiş/düz Ti'den daha büyük bir antibakteriyel etki sergilemiştir. Gentamicin yüklü nanotübüler yapıların (NT-G) düz Ti veya nanotübüler Ti'a kıyasla bakteriyel yapışma ve biyofilm oluşumunu önemli ölçüde engelleyebildiği ve daha geniş çaplı NT-G yapılarından daha uzun ilaç salım süresi nedeniyle, 160 nm ve 200 nm çaplı NT-G yapılarının daha güçlü antibakteriyel aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca, hücre çalışmalarının sonuçları NT-G ve NT'nin, özellikle her iki yapı için de 80 nm çapındakilerin, düz Ti'ye kıyasla hücre tutunmasını, çoğalmasını, yayılmasını ve osteojenik farklılaşmayı önemli ölçüde desteklediğini ve aynı çaplara sahip NT-G ile NT arasında önemli bir fark olmadığını göstermiştir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, nanotüp modifikasyonu ve Gentamicin yüklemesinin, ortopedik implantların antibakteriyel kabiliyetini ve osteojenik aktivitesini önemli ölçüde geliştirebileceği bildirilmektedir [140].

## BÖLÜM 5. TNT YAPILARIN PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONU

### 5.1. Yüzeyin Islanma Davranışı

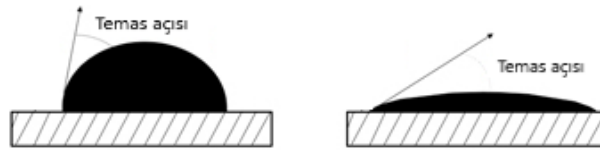
Islatma, sıvının katı yüzeyinde kolayca yayılmasıdır [158]. Bir sıvının, katı bir yüzeyi iyi veya yetersiz ıslatması, öncelikle hem sıvının hem de katı yüzeyin kimyasal yapısına bağlıdır [159]. Sıvının katıyı ıslatma miktarı ya da başka bir deyişle katı bir yüzeyin ıslanabilirliği, sıvı-katı arasındaki temas açısı ile belirlenir. Temas açısı, bir sıvı damlasının katı yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır ve sıvının ıslatma özelliğinin ya da katı yüzeyin ıslanma özelliğinin bir ölçüsüdür. Temas açısı ne kadar küçükse ıslanabilirlik o kadar fazladır [158].

Katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılması yani katı yüzeyin ıslanabilirliği; katının yüzey enerjisi, sıvının yüzey gerilimi ve katı yüzeyin pürüzlülüğü ile ilişkilidir [116]. Dolayısıyla, temas açısını etkileyen faktörler de aynıdır [160].

Katının yüzey enerjisi, sıvının yüzeyi ıslatma kabiliyetini etkiler. Katı, ne kadar yüksek yüzey enerjisine sahipse damla o kadar yayılır, yüzey o kadar ıslanabilir [161]. Yüzey enerjisi arttıkça ıslanabilirlik artar yani temas açısı azalır, Şekil 5.1. [159].

### Yüzey enerjisi ve temas açısı ilişkisi

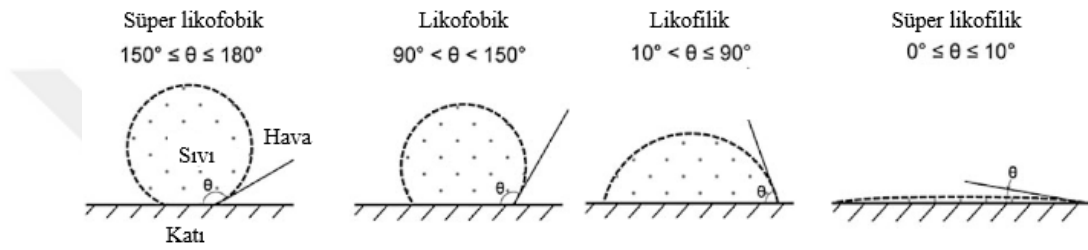
Yüzey enerjisi düşük katı yüzey    Yüzey enerjisi yüksek katı yüzey



Şekil 5.1. Yüzey enerjisi ve temas açısı arasındaki ilişki [159]

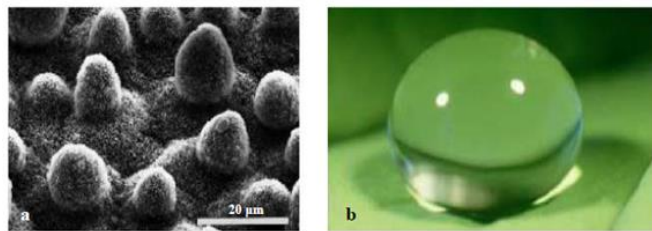
Bir sıvı, bir yüzeyi ıslatıyorsa ıslatan sıvı olarak tanımlanır ve statik temas açısı ( $\theta$ ) değeri  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 'dir. Eğer sıvı yüzeyi ıslatmıyorsa ıslatmayan sıvı olarak tanımlanır ve temas açısı değeri  $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ 'dir [162].

Yüzeyler, temas açısı  $10^\circ$  ve daha küçükse süper hidrofilik,  $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  ise süper hidrofobik olarak adlandırılır. Şekil 5.2.'de, bir sıvı damlasının katı bir yüzey üzerinde oluşturabileceği temas açıları görülmektedir. Burada sıvı madde su (hydro), yağ (oleo), su+yağ (amphi) ya da herhangi bir sıvı (omni) olabilir [162].



Şekil 5.2. Süper hidrofobik, hidrofobik, hidrofilik ve süper hidrofilik yüzeylerle temas halinde olan bir damlacığın şematik gösterimi (sıvı=likit: süper likofobik, likofobik, likofilik, süper likofilik) [162]

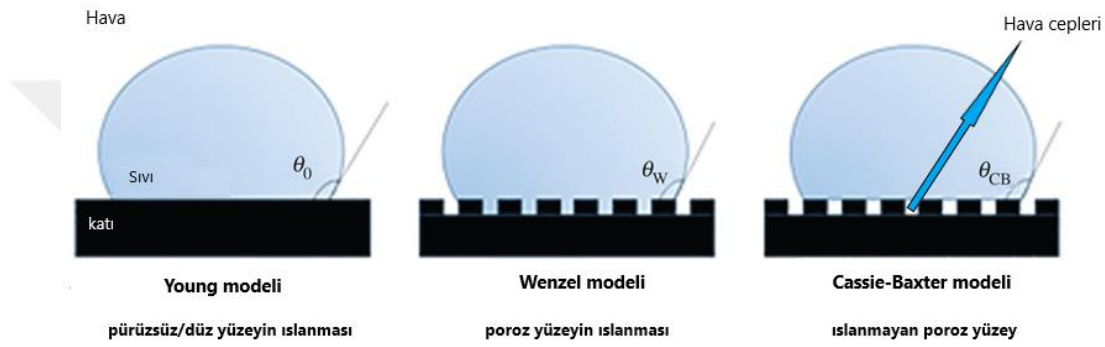
Yüzey pürüzlülüğünün artması yüzeyin özelliğine göre, hidrofilikse hidrofilik özelliklerin, hidrofobikse hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Hidrofobik bir yüzey için pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı 120 dereceyi geçemez. Pürüzlülük, yüzeyle su damlası arasında hava sıkışması sağladığı için, sıkışan hava yüzeyle damla arasındaki etkileşme miktarını düşürür, dolayısıyla hidrofobik yüzeylerde pürüzlülükle temas açısı artar [160, 163-165]. Yüksek derecede suyu itme özelliği yani süper hidrofobiklik, bu özelliği gösteren nilüfer (lotus) çiçeğine atıfta bulunularak, lotus etkisi olarak da adlandırılmaktadır, Şekil 5.3. [158]. Bu tür bir özelleşmiş yapı, maddenin kimyasal bir özelliği olmaktan çok arayüzey gerilimiyle ilgili fiziksel bir özelliktir [166].



Şekil 5.3. Lotus etkisi: a) Lotus yaprağı yüzeyinin ve b) lotus yaprağındaki su damlasının SEM görüntüsü [158]

## 5.2. Islanma Modelleri

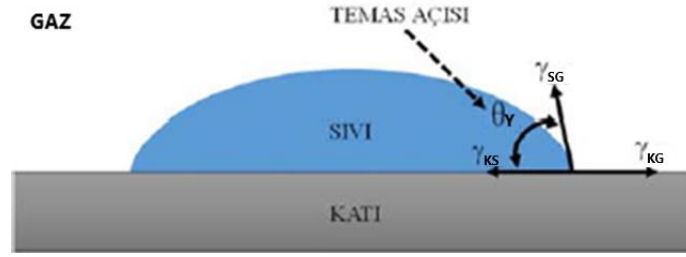
Düz yüzeylerin ıslanabilirliği Young modeli ile ifade edilirken, pürüzlü yüzeylerin ıslanabilirliği Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri ile ifade edilmektedir [166]. Pürüzlü yüzeylerin hidrofobikliği Wenzel modeli ile, hidrofobikliği ise Cassie Baxter modeli ile tanımlanmaktadır [167]. Şekil 5.4., düz ve pürüzlü yüzeylerdeki ıslanma modellerini ve pürüzlülüğün ıslanabilirliğe etkilerini şematik olarak göstermektedir [165, 168].



Şekil 5.4. Düz ve pürüzlü yüzeylerde ıslanma modelleri [165, 168]

Young ıslanma modeli düz bir yüzeyde, homojen bir arayüzey varlığında meydana gelen ıslanma şeklini ifade etmektedir (Şekil 5.4.a) [165]. Sıvı bir damla, homojen düz bir katı yüzey ile temas ettiğinde, yüzeyde belirgin olarak tanımlanmış bir denge temas açısı ( $\theta_Y$ ) oluşturur [163, 164]. Temas açısı, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arasındaki çekim kuvvetlerinin (adhezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlı olarak değişir [169]. Adhezyon kuvveti  $>$  kohezyon kuvveti durumunda ıslanma meydana gelirken, kohezyon kuvveti  $>$  adhezyon kuvveti durumunda sıvı, yüzeyi ıslatmaz [158]. Adhezyon ve kohezyonun sonucunda yüzeyler arası farklı gerilim kuvvetleri oluşur. Şekil 5.5.'de temas açısı ve yüzeyler arası gerilimler gösterilmektedir. Bu gerilimler Young-Dupré denkleminde (Denklem 5.1) kullanılarak temas açısı hesaplanabilir [169]. Young-Dupré denklemi (veya Young denklemi) ıslanabilirlikle ilgili ilk denklem olup 1805'te ortaya atılmıştır [164, 169].





Şekil 5.5. Young ıslanma modelinde temas açısı ve yüzeyler arası gerilimler [169]

Damlacıklar, Şekil 5.5.'de gösterildiği gibi katı-sıvı, katı-hava ve sıvı-hava ara yüzeylerine uygun üç fazlı bir temas hattı oluşturmaktadır. Her bir ara yüzeyde yüzey gerilimi ile oluşan kuvvetler, katı yüzeydeki damlayı çekmekte ve damlanın şeklini belirlemektedir. Burada;

$\gamma_{KG}$ : katı-gaz arasındaki yüzey gerilimi /  $\gamma_{KS}$ : katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimi

$\gamma_{SG}$ : sıvı-gaz arasındaki yüzey gerilimi /  $\theta_Y$ : Young temas açısı

Bu değişkenlerle Young-Dupré denklemi aşağıda Denklem (5.1)'de verilmiştir:

$$\cos \theta_Y = (\gamma_{KG} - \gamma_{KS}) / \gamma_{SG} \quad (5.1)$$

Fakat, bu klasik makro ölçek teorisi küçük boyutlarda doğru sonuç verememektedir. Mikro veya nano boyutta çalışmalar yapılırken önem verilmesi gereken hususlardan biri de makro boyutta gözardı edilen kuvvetlerin etkileşimlerinin, boyut küçüldükçe sonuca etki etme yüzdelerinin artmasıdır. Bu yüzden özellikle temas açısı ölçümünde, makro boyuttaki bu formüle ek parametreler eklenmelidir. Bunun nedeni çizgi gerilimidir (line tension). Makro boyutta bu gerilim ihmal edilebilir ama boyut küçüldükçe ve özellikle nano boyuta gelindikçe bu gerilim daha baskın hale gelir. Bu koşul göz önüne alınarak Young-Dupré denklemi modifiye edildiğinde ortaya çıkan sonuç Denklem (5.2)'deki gibidir [164-166, 169]:

$$\cos \theta = (\gamma_{KG} - \gamma_{KS} - (\tau / r_B)) / \gamma_{SG} \quad (5.2)$$

Burada;

$\theta$ : ıslanma temas açısı /  $\tau$ : Çizgi gerilimi /  $r_B$ : Su damlasının taban alanının yarıçapı

Denklem (5.1) ve (5.2)'de verilen teori ideal yüzeyler için geçerlidir. İdeal yüzeyin aksine, gerçek yüzeylerde kimyasal homojensizlik ve yüzey pürüzlülüğü mevcut olabilir. Pürüzlülüğün, yüzeylerin ıslanma özelliklerine etkileri Wenzel, Cassie ve Baxter tarafından teorik olarak önerilen modellerle açıklanmıştır. Buna göre, pürüzlü bir yüzeyde ıslanma temel olarak iki farklı şekilde oluşur. Bunlar Wenzel ve Cassie-Baxter durumlarıdır. Wenzel modelinde, poroz/gözenekli yüzeydeki sıvı damlacığının altında hava cepleri oluşmaz, sıvı tüm yüzeyi doldurur ve yüzey damlacık tarafından tamamen ıslatılırken; Cassie-Baxter modelinde, pürüzlü yüzeydeki sıvı damlacığının altında hava hapsedildiği ve yüzeyin tamamen ıslatılmadığı kabul edilmektedir. Bu modelde sıvı damlacığı bir sıvı-hava-katı arayüzeyi oluşturur. Pürüzlü yüzeyler için,  $\theta_Y \leq 90^\circ$  durumunda, yani ıslanabilirlik halinin var olduğu durumda Wenzel ıslanma durumu;  $\theta_Y > 90^\circ$  durumunda ise Cassie-Baxter ıslanma durumu geçerlidir. Bu iki ıslanma durumunda suyun temas ettiği yüzey alanları farklı olduğu için farklı yüzey gerilimleri suyu etkiler ve topografik olarak birebir aynı yapıya sahip yüzeylerde farklı temas açıları görülebilir [162, 163, 165, 166, 168, 169, 170].

Wenzel modeli (1936), sıvının yüzeyde bulunan mikro çukurlara tamamen nüfuz etmesinden dolayı (Şekil 5.4.b) homojen bir ıslanma olarak kabul edilir. Wenzel modelinde temas açısı şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_Y \quad (5.3)$$

Burada;

$\theta_w$ : Wenzel temas açısı (pürüzlü yüzeyde homojen arayüzeyin ıslanma temas açısı)

r: yüzey pürüzlülüğü/pürüzlülük faktörü

$\theta_Y$ : Young temas açısı (düz yüzeyin temas açısı)

Yüzey pürüzlülüğü veya pürüzlülük faktörü (r); damlanın gerçek temas alanın, aynı yüzeyin izdüşüm alanına oranı olarak tanımlanmaktadır. Pürüzlülük faktörü 1'e eşitse ( $r=1$ ), yüzey düz bir zemin olmakta ve Wenzel denklemi Young denklemine dönüşmektedir. Ancak pürüzlü yüzeyler için bu faktörün (r) her zaman 1'den daha

büyük olduğu kabul edilmektedir. Yani pürüzlü bir yüzey için  $r > 1$ 'dir. Bunun anlamı şudur; hidrofilik bir yüzey pürüzlülüğün artmasıyla daha hidrofilik hale, hidrofobik bir yüzey de pürüzlülüğün artmasıyla daha hidrofobik hale gelir.

Örneğin, Denklem (5.3)'e göre  $\theta_Y \leq 90^\circ$  durumunda,  $r$ 'de bir artış  $\theta_W$ 'da bir azalmaya yol açar. Başka bir deyişle, hidrofilik altlık daha yüksek bir yüzey pürüzlülüğü ile daha hidrofilik bir hale gelmektedir [163-166, 171].

Wenzel denklemi (Denklem 5.3), pürüzlü yüzeylerde homojen arayüzeylerin temas açısı ölçümünde kullanılabilir [165]. Heterojen bir arayüzey için Wenzel modeli yeterli değildir. Bu tür bir durumda temas açısının nasıl değiştiğini ölçmek için daha karmaşık bir modele ihtiyaç duyulmuştur ve böylelikle Cassie-Baxter modeli ortaya çıkmıştır (1944) [164, 166]. Wenzel'in aksine bu modelde, ıslanmanın heterojen olduğu varsayılır. Şöyle ki, Cassie-Baxter durumuna göre, sıvı-katı yüzey arasında yüzey pürüzlülüğüne göre ıslatılmayan alanların bulunabileceği kabul edilmektedir [164, 169]. Bu modele göre pürüzlü yüzeydeki su damlası sadece pürüzlerin tepelerine temas eder ve damla, alt kısmında hava sıkışmış şekilde pürüzlü yüzeyin üzerinde oturur (Şekil 5.4.c), [163, 166]. Hava, sıvı tarafından yüzey boşluklarında hapsedilir. Bu durumda, sıvı ve katı arasındaki temas alanı minimize edilirken sıvı ile hava arasındaki alan maksimize olur. Böylece sıvı küresel damlalar oluşturmaya zorlanır. Yüzeyin ıslanmaması ve sıvının yüzeyde kolayca yuvarlanabilmesi bu model ile açıklanmaktadır [164, 166].

Cassie-Baxter denklemi, pürüzlü yüzeylerde hava cepleri varlığında oluşan, yani katı-sıvı ve sıvı-gaz (hava) arayüzeylerinden meydana gelen, kompozit arayüzeyler (Şekil 5.6.a) için temas açısı hesaplamalarında kullanılabilir. Buna göre, kompozit bir arayüzeyde temas açısı ( $\theta_C$ ) için Cassie-Baxter bağıntısı şu şekildedir [163-165]:

$$\cos \theta_C = -1 + f (\cos \theta_Y + 1) \quad (5.4)$$

Burada;

$\theta_c$  : Cassie-Baxter temas açısı (pürüzlü yüzeyde kompozit/heterojen arayüzeyin ıslanma temas açısı)

$$f = \frac{\text{damlanın gerçek temas alanı (sıvı – katı temas alanı)}}{\text{su damlasının izdüşüm alanı}}$$

$\theta_Y$ : Young temas açısı [163, 164, 166]

Denklem (5.4)'e göre,  $\theta_Y > 90^\circ$  (zayıf ıslatılmış yüzey) durumunda, temas açısının pürüzlülük ile arttığı anlaşılmaktadır. Çünkü, pürüzlülükteki artış nedeniyle  $f$  azaldığında (yani boşluklara daha fazla hava hapsedildiğinde), temas açısı artar (Denklem 5.4). Yani yukarıda bahsedildiği üzere, hidrofobik bir yüzey pürüzlülüğün artmasıyla daha hidrofobik bir hale gelir.

Bahsedildiği üzere Wenzel modelinde, damlatılan sıvı pürüzlü yüzeyin boşluklarını da doldurarak tüm yüzeye yayılır. Cassie-Baxter modelinde ise, boşluklar havayla dolar. Eğer sıvı ile yüzey arasında hava hapsedilmemişse, o zaman yüzey tamamen ıslanır ve Cassie-Baxter denklemi Wenzel denklemine dönüşür. Wenzel modelinde pürüzlülükteki (pürüzlülük faktörü) artış, statik su temas açısını ( $\theta_Y$ ) artırır. Fakat pürüzlülük faktörü 1,7 eşik değerini aştığında, bir miktar hava damlanın altında hapsedilir ve Wenzel modelinden Cassie-Baxter modeline dönüşüm olur.

Cassie-Baxter ıslanma durumundan Wenzel ıslanma durumuna geçiş, çeşitli koşullar (basınç, sıcaklık, yoğunlaşma vb) altında meydana gelir. Genel olarak, Cassie durumundan Wenzel durumuna geçiş sırasında, hava cepleri (bkz. Şekil 5.4.c) artık termodinamik olarak stabil değildir ve sıvı Şekil 5.6.b'de görüldüğü gibi bir “mantar durumu” oluşturarak damlanın ortasından çekirdeklenmeye ve gözenek içine doğru nüfuz etmeye başlar. Genel olarak, bu ara durum metastabildir ve penetrasyon/yayılma yüzü, damlanın çeperlerine ulaşıncaya kadar yüzey enerjisini en aza indirmek üzere yayılır ve böylece Wenzel durumuna ulaşır. Geçiş, Wenzel ve Cassie-Baxter denklemlerinin birleştirilmesiyle şu şekilde formüle edilir [163-166]:

$$\cos \theta_R = r \cdot f \cdot \cos \theta + f - 1 \quad (5.5)$$

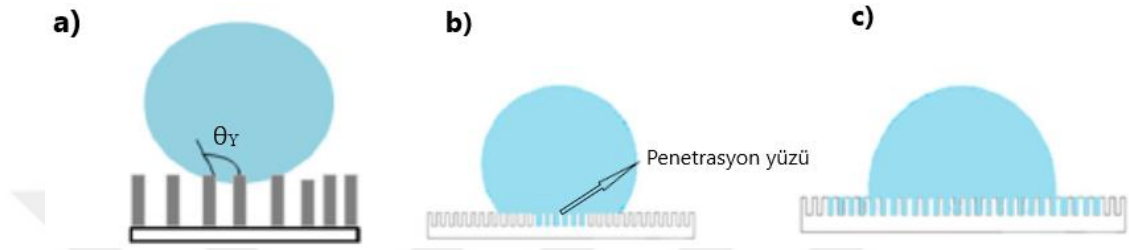
Burada,

$\theta_R$ : pürüzlü yüzeyin temas açısı

r: yüzey pürüzlülüğü

$\theta_Y$ : Young temas açısı

Şekil 5.6.'da, altlık ve damla arasındaki arayüzey durumları verilmektedir.



Şekil 5.6. a) Kompozit arayüzey, b) mantar durumu ve c) penetrasyon ile damlanın dışına yayılma [163]

Örneğin hidrofilik nanotübüler bir yüzeyde tüp ağzlarında sıvı-hava ara yüzeyinin gelişmesi, yayılma ve emilim (tüplerin içine doğru kılcal olarak çekilme) arasında bir ara durum oluşturur. Bu durum yarı emilim durumudur. Bunun için kriter şöyledir:

$$\cos \theta > \left( \frac{1-\phi}{r-\phi} \right) \quad (5.6)$$

Burada;

$\phi$ : damlanın altındaki katı-sıvı ara yüzey fraksiyonu

r: yüzey pürüzlülüğü

İdeal düz yüzey için ( $r = 1$ ), temas açısının sınırlı değeri  $\theta = 0^\circ$ 'dir ve bu yayılma koşuludur, Şekil 5.6.c. Öte yandan, oldukça poroz bir yüzey için ( $r \rightarrow \infty$ ),  $\theta = 90^\circ$ 'dir, ki bu da emilim için şarttır.

Bu tartışmalardan çıkan sonuç, yüzey pürüzlülüğünü hassas bir şekilde ayarlayarak (anodizasyon koşullarının ayarlanması yoluyla tüp çapının ayarlanması şeklinde kontrol edilebilir), süperhidrofobik ve süperhidrofilik bölgeler arasında bir geçiş elde etmenin mümkün olduğunu göstermektedir [163, 164, 166].

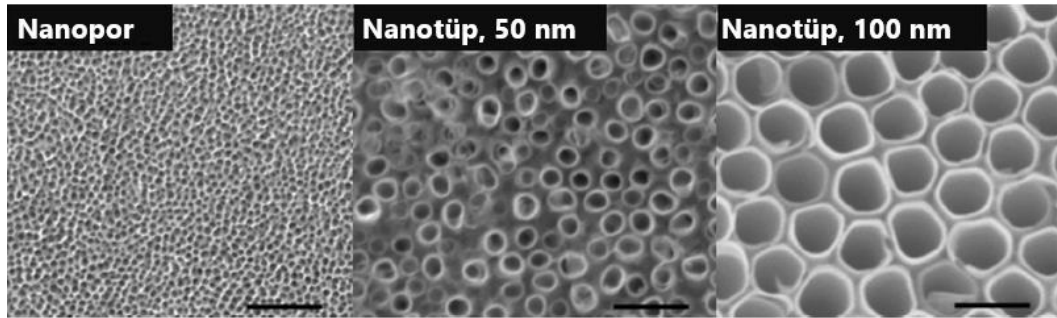
### 5.3. TNT ve Islanabilirlik

Bir biyomalzemenin su temas açısı yüzey hazırlığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey bileşimi ve kimyasal durum gibi birçok faktörden etkilenebilir [68]. Yüzey üzerinde oluşturulan nano boyutlardaki yüzey yapılarının, yüzeyin ıslanma açısını değiştirebildiği gösterilmiştir [169]. Nanotübüler yüzeylerde yüksek temas açısı değerleri, morfolojik açıdan sıvının nanotüp yüzeyinin oyuklarına nüfuz etmemesine bağlı olarak (Cassie-Baxter ıslanma durumu) hidrofobikliğe işaret eder. Nanotüp morfolojisi, havanın nanotüplerde hapsedilmesine ve hidrofobik hale gelmesine izin verebilir [116].

Kulkarni ve ark. çalışmasında, anodize edilmemiş Ti folyo (düz yüzey) ve anodize nanoporoz ve nanotübüler TiO<sub>2</sub> yüzeyler üzerinde ıslanma çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan anodizasyon parametreleri ve elde edilen yüzeyler Tablo 5.1. ve Şekil 5.7.'de verilmiştir [172].

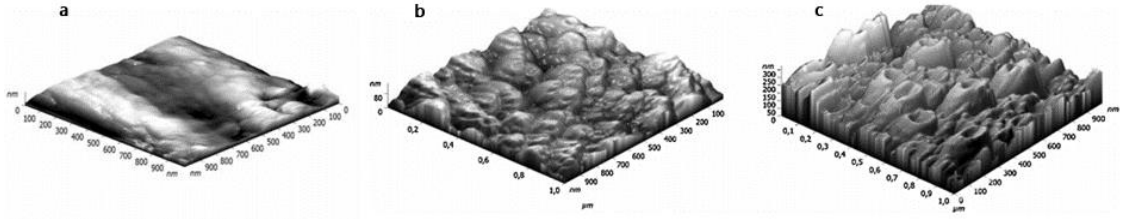
Tablo 5.1. Ti nano yapıları üretmek için kullanılan anodizasyon parametreleri [172]

Nanoyapının çapı	Elektrolit çözeltisi	Potansiyel (V)	Süre (saat)
Nanopor 15 nm	EG + 6M su + 0,2M- HF	10	1
Nanotüp 50 nm	EG + 8M su + 0,2M-HF	20	2,5
Nanotüp 100 nm	EG + 8M su + 0,2M-HF	58	2,5



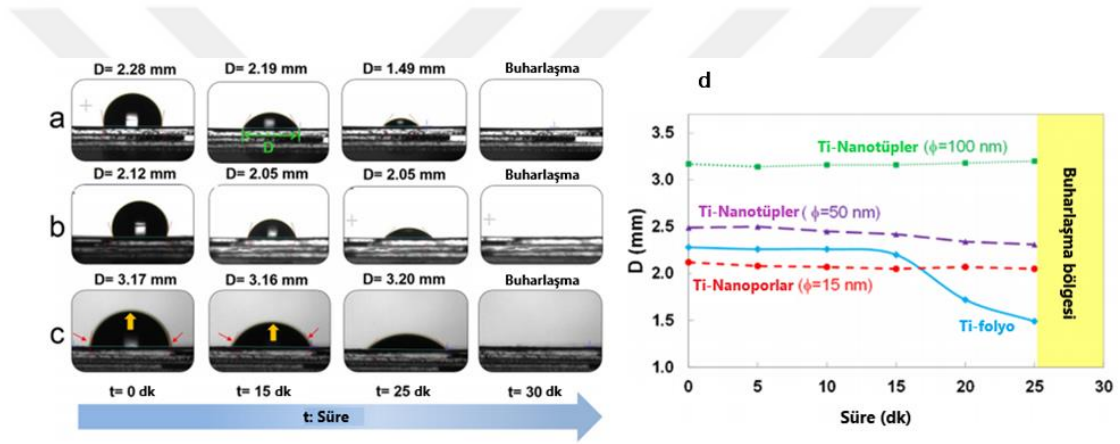
Şekil 5.7. Ti nano yapıların SEM görüntüleri: 15 nm çaplı nanoporlar, 50 nm ve 100 nm çaplı nanotüpler [172]

Düz yüzey ile 50 nm ve 100 nm çaplı TNT yüzeylerine ait AFM görüntüleri Şekil 5.8.'de verilmektedir [172].



Şekil 5.8. Ti nano yapıların AFM görüntüleri: a) anodize edilmemiş Ti folyo, b) 50 nm ve c) 100 nm çaplı TNT yüzeyleri [172]

Islanma çalışmalarında, damla tamamen buharlaşmaya (30 dk) kadar her 5 dk'da bir alınan görüntüler ile hazırlanan karşılaştırmalı görsel Şekil 5.9.a'da verilmektedir. Burada, damla ve Ti yüzey arasındaki temas alanının çapı  $D$  ile gösterilmiştir (mm) [172].



Şekil 5.9. Farklı Ti nano yapılar üzerindeki su temas açısı ölçümlerinin zamana bağlı değişimi: a) Anodize edilmemiş Ti folyo, b) 50 nm çaplı ve c) 100 nm çaplı TNT yüzeyleri (kırmızı oklar damlanın tam uçlarını, sarı oklar ise damlanın şeklini belirtmektedir), d) damlanın temas çapının ( $D$ ) düz ve nanoporoz yüzeylerde zamana bağlı değişimi [172]

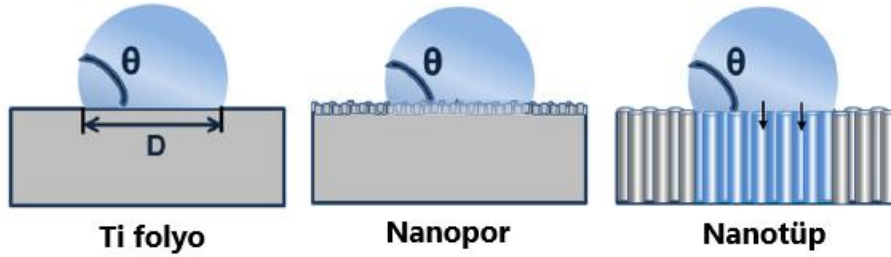
Görüldüğü üzere, nanotübüler yüzeylerde  $D$  mesafesi (damlanın iki ucu arasındaki temas hattı mesafesi) neredeyse değişmeden kalırken, düz yüzeyde önemli ölçüde değişmiştir. Düz yüzeyde mesafenin kısaldığı yani damlanın toplandığı görülmektedir. İdeal pürüzsüz olmasa da Ti folyo yüzeyinin pürüzlülüğü, temas hattının geri çekilmesini yani damlanın toparlanmasını engellemek için yeterli olmamıştır. Dolayısıyla, zaman içinde dış çeperde meydana gelen buharlaşmayla düz yüzeyde  $D$  değerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir, Şekil 5.9.a. Buna karşılık, nanoporoz ve nanotübüler yüzeyler, artan pürüzlülükten (bkz. Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.) dolayı sabit  $D$  değerleri sergilemişlerdir.  $\text{TiO}_2$  nanopürüzlü yüzeyler, su damlasının buharlaşması sırasında temas bölgesinin geri çekilmesini yani damlanın toparlanmasını bariz şekilde engellemiştir, Şekil 5.9.b ve c. Bu durum, muhtemelen

Wenzel-Cassie ıslanma durumlarının kombinasyonuna uygun olarak, suyun nanoporların/nanotüplerin boş iç kısımlarına ve ayrıca tüplerarası boşluklara nüfuz etmesine (en azından kısmen) bağlanabilir. Sıvı penetrasyonu nedeniyle, nanopürüzlü yüzeylerin su ile efektif ıslanan alanı ideal pürüzsüz bir yüzeyden daha büyüktür, Şekil 5.10. Nanopor/nanotüplerin boş iç kısımların, çekme ve sürtünme kuvvetleri nedeniyle damlanın uçlarının (temas çizgisinin) yanal doğrultuda çekilmesini yani damlanın toplanmasını (D mesafesinin azalmasını) engeller. Bu nedenle D değeri neredeyse değişmez ya da minimal olarak değişir, Şekil 5.9.b ve c. Ek olarak, TiO<sub>2</sub> nanoyapılı yüzeylerin topografik pürüzlülüğü (bkz. Şekil 5.8.), artan sürtünme kuvvetleri nedeniyle damlanın toplanmasını engellemeye yardımcı olabilir [172].

Sonuçlar, TiO<sub>2</sub> nanoporoz ve nanotübüler yüzeylerdeki su damlacıklarının kısmen Wenzel yasası veya Wenzel-Cassie yasalarının kombinasyonuna göre hareket ettiğini göstermektedir. 15 nm ve 50 nm çaplı nanotübüler yüzeyler ile nanoporoz yüzeylerdeki ilk temas açısı (t=0 dk) değerlerinin, Ti folyoya (düz yüzey) göre daha büyük olduğu ve azalan tüp çapıyla temas açılarının arttığı, hatta nanoporoz yüzeylerde temas açılarının daha da arttığı bildirilmiştir. Yani yüzey, azalan tüp çapıyla nanoporoz yüzeye doğru dönüştükçe temas açıları da artmıştır. Bu temas açısı değerlerinden, damlacıkların kısmen (Wenzel-Cassie damlacıkları) veya tamamen (Cassie damlacıkları) nanotüplerin yüzeyinde olup olmadığı doğrulanamamaktadır.

Nanopürüzlü yüzeyler, Şekil 5.10.'da gösterildiği gibi, nanopor/nanotüp yapıların iç kısımlarının ve ara bölgelerinin ıslanabildiği nano ölçekte emici/adsorptif malzemeler olarak hareket edebilirler. Şekil 5.10.'da Ti yüzeylerin şematik ıslanma davranışı görülmektedir. Buna göre, Ti folyo üzerinde sıvı damlası toparlanırken (D mesafesi kısılanırken) nanoporoz ve nanotübüler TiO<sub>2</sub> yüzeyleri damla tarafından farklı şekillerde ıslatılır. Arayüzeysel kuvvetlerin değişmesi nedeniyle TiO<sub>2</sub> nanoyapılı yüzeylerde damlanın temas alanının daralması engellenir ve bu nedenle temas çapı/uzunluğu yani D mesafesi neredeyse değişmeden kalır [172].





Şekil 5.10. Ti nano yapılarının şematik ıslanma diyagramı [172]

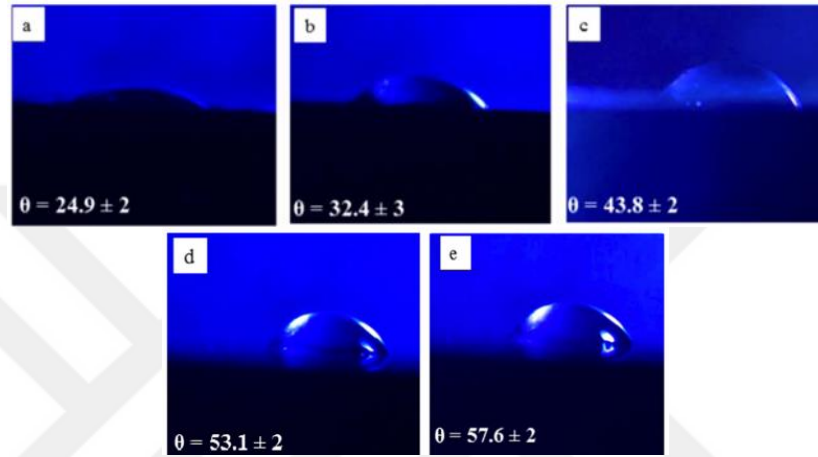
V. C. Anitha ve ark., yaptıkları anodizasyon çalışmalarında 20 nm- 140 nm çap aralığında TiO<sub>2</sub> nanotüp yapısı elde etmişlerdir. Kullanılan anodizasyon parametreleri ve elde edilen nanotüp ölçüleri ile, hazırlanan numunelerden alınan temas açısı ve yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 5.2.'de özetlenmiştir [163].

Tablo 5.2. Anodizasyon parametreleri, TNT yapılarının boyutları, temas açıları ve yüzey pürüzlülüğü [163]

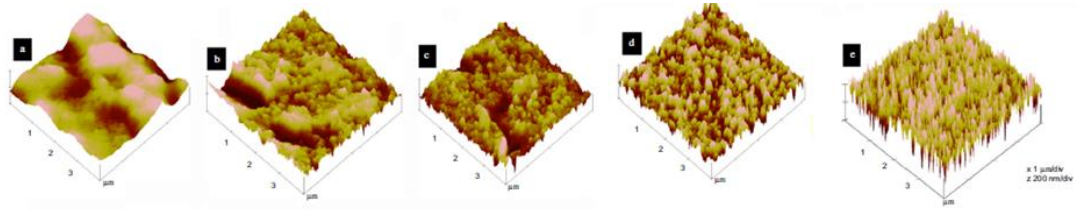
Elektrolit bileşimi (HF:EG)	Voltaj	Süre (sa)	İç çap (nm)	Dış çap (nm)	Duvar kalınlığı (nm)	Uzunluk (µm)	Temas açısı (°)	Yüzey pürüzlülüğü (nm)		
								Ra	Rq	Rmax
Anodize edilmemiş parlak numune							24,9±2	7±1	8±1	12±1,5
1:1	40 V	8	140±3	160±3	20±3	1,7±0,1	32,4±3	11±1	12±15	20±2
1:1	20 V	12	80±4	100±4	20±3	1,3±0,2	43,8±2	12±2	12,5±2	24±2
1:10	40 V	13	35±3	45±7	22±3	1,5±0,2	53,1±2	15±2	14,5±2	30±2
1:5	20 V	15	20±4	30±8	23±4	1,7±0,2	57,6±2	17±1	18±1	35±1

Görüldüğü üzere, anodize edilmemiş parlatılmış Ti folyo ile karşılaştırıldığında, TiO<sub>2</sub> nano yapı oluşumu yüzey pürüzlülüğünün artmasına yol açmıştır. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub> oluşumu anodize edilmemiş parlak numuneye göre temas açısında artışa yani daha hidrofobik bir yüzeye neden olmuştur. Elde edilen nanotübüler yüzeyler kendi arasında karşılaştırıldığında ise, azalan tüp çapıyla temas açısı artmış, yani yüzeyler daha hidrofobik karakter sergilemiştir. Bunun, yüzey pürüzlülüğündeki değişimden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (azalan tüp çapıyla pürüzlülük artmıştır) [163]. Aslında,  $\theta_Y < 90^\circ$  durumunda (Wenzel ıslanma durumu), Wenzel denklemine göre (Denklem 5.3) artan pürüzlülikle hidrofilik yüzey daha hidrofilik hale gelecek yani Wenzel temas açısı ( $\theta_w$ ) azalacaktır. Fakat çalışmada elde edilen sonuçlara göre, örneğin parlatılmış Ti yüzeyi için ölçülen  $\theta_Y = 25^\circ$  ( $\leq 90^\circ$ ) dikkate alınırsa, anodizasyon sonrası TNT numunelerinin ortalama yüzey pürüzlülüğündeki artışla  $\theta_w$  temas açısında bir azalma değil artış görülmüş yani yüzey daha hidrofilik değil daha

hidrofobik hale gelmiştir (Tablo 5.2. ve Şekil 5.11.). Bunun nedeni, yani düz yüzey için  $\theta_Y \leq 90^\circ$  durumunda yüzey pürüzlülüğündeki artışla hidrofiliğin artması yerine azalması (artan temas açısı), sıvı damlacıklarının, "mantar durumu" olarak adlandırılan Cassie ve Wenzel durumları arasında bir ara durumda olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 5.6.d). Temas açısı çalışmalarına ait optik ve AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de verilmektedir [162-164].



Şekil 5.11. a) Kontrol (düz Ti) yüzeyi ve b) 140 nm, c) 80 nm, d) 35 nm, e) 20 nm olmak üzere farklı tüp çaplarına sahip TNT yüzeylerinde temas açısı ölçümlerinin optik görüntüleri [163]



Şekil 5.12. a) Parlatılmış Ti, b) 140nm, c) 80nm, d) 35nm ve e) 20nm çaplı TNT yüzeylerin AFM görüntüleri

Sonuçlar, nanotübüler yapılar için, azalan tüp çapı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermiştir. 20 nm çaplı TNT yapısının en yüksek yüzey pürüzlülüğü ve oluşan "mantar durumu" nedeniyle gösterdiği en yüksek temas açısına ( $\sim 57^\circ$ ) bağlı olarak en hidrofobik yapı olduğu bildirilmiştir [163].

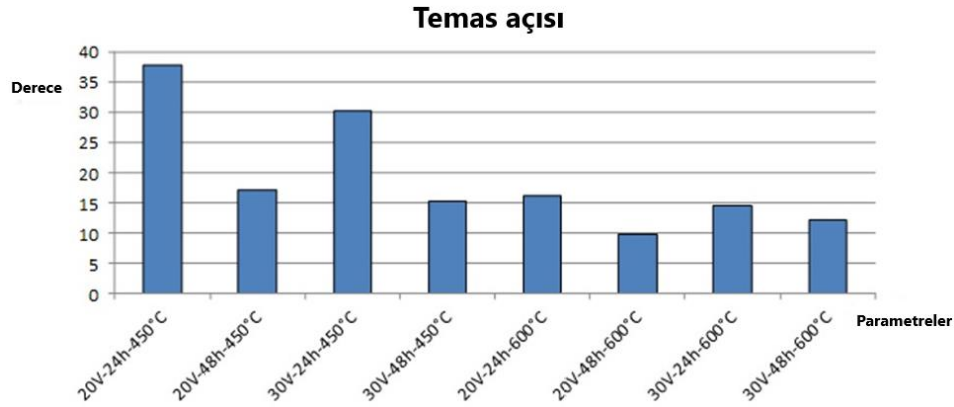
Escada ve ark., Ti<sub>7,5</sub>Mo alaşımının 0.25% NH<sub>4</sub>F içeren gliserol çözeltisinde 20 V ve 30 V'da 24 sa ve 48 sa süre ile anodize edilmesiyle üretilen, sonrasında 450°C ve 600°C'de 1 saat ısıtım uygulanan TiO<sub>2</sub> nanotüp yapılarının çap, uzunluk, ortalama pürüzlülük ve temas açılarına dair ölçümler yapmışlardır. Çalışmada elde edilen

veriler, azalan nanotüp çapıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir, Tablo 5.3. [173]. Bununla birlikte, bu sonuçlardan ([163] ve [173]) farklı olarak, artan tüp çapıyla yüzey pürüzlülüğünün arttığı da literatürde bildirilmektedir (Yu ve ark.) [173].

Tablo 5.3. Anodize Ti-7,5Mo alaşımının yüzey özellikleri [173]

And. parametreleri	Nanotüp çapı	Nanotüp uzunluğu	Ortalama pürüzlülük	Temas açısı
20V-24sa-450°C	60 nm	235 µm	85 + 1,33	37,7
30V-24sa-450°C	100 nm	277 µm	53 + 1,30	30,2
20V-48sa-450°C	60 nm	510 µm	87 + 5,08	17,2
30V-48sa-450°C	100 nm	639 µm	57 + 1,28	15,3
20V-24sa-600°C	80 nm	234 µm	73 + 0,92	16,1
30V-24sa-600°C	120 nm	239 µm	41 + 1,57	14,4
20V-48sa-600°C	80 nm	329 µm	75 + 0,90	9,8
30V-48sa-600°C	120 nm	564 µm	44 + 1,52	12,2

Temas açılarının tüm şartlar için karşılaştırmalı grafiği Şekil 5.13.'de verilmektedir [173].



Şekil 5.13. Farklı parametrelerde üretilen TNT yapılarının temas açısı ölçümleri [173]

Görüldüğü üzere, farklı anodizasyon parametrelerine bağlı olarak TNT yüzeylerin temas açıları 37,7° ve 9,8° arasında değişmektedir. En yüksek ıslatma açısı değerleri 450°C'de tavlanan numunelerde ölçülürken, en düşük açı değerleri 600°C'de tavlanan numunelerde ölçülmüştür, Şekil 5.13. XRD analizine göre, 600°C'de tavlanan numunelerde anataz ve rutil fazı birlikte görülürken, 450°C'de tavlanan

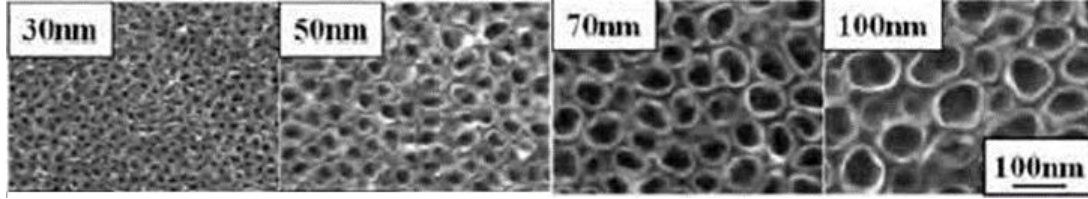
numunelerde sadece anataz fazı mevcuttur. Anataz ve rutil fazlarının birlikte olmasının, sadece anataz fazına göre filmi daha hidrofilik hale getirdiği bildirilmektedir. Bu nedenle, temas açısı değerlerinin 600°C’de tavlanan numunelerde daha düşük olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, 450°C ve 600°C’de tavlanan numuneler kendi içinde değerlendirildiğinde, azalan tüp çapıyla pürüzlülüğün arttığı görülmektedir. Ayrıca, 450°C’de tavlanan numunelerde azalan tüp çapı ya da artan pürüzlülükle temas açıları da artmıştır. Tüm bu sonuçlardan, ıslanabilirlik için en iyi şartların 20V-48sa-600°C olduğu sonucuna varılmıştır [173].

Kim ve ark. çalışmasında, 20V-45V arasında artan anodizasyon voltajı ile TNT iç çapı 23,1 nm'den 62,2 nm'ye artmıştır (ağ.%0.2 NH<sub>4</sub>F ve hac.%2.5 H<sub>2</sub>O içeren gliserol, 2 sa). Yukarıda bildirilen çalışmalardan ([163] ve [173]) farklı olarak, pürüzlü yüzeye sahip TNT'lerin, daha az pürüzlü olanlara kıyasla daha hidrofilik özellik gösterdiği bildirilmiştir. Çalışılan voltaj aralığında elde edilen değerler Tablo 5.4.'de verilmektedir. Görüldüğü gibi, 30 V'da anodize edilen TNT'ler 30,1 nm'lik en yüksek pürüzlülük ve 7,5°'lik en düşük su temas açısı sergilemiştir [174].

Tablo 5.4. Anodizasyon voltajı ile iç çap, yüzey pürüzlülüğü ve su temas açısının değişimi [174]

Anodizasyon voltajı	İç çap (nm)	Yüzey pürüzlülüğü (nm)	Temas açısı (°)
20 V	23,1	15,4	18,3
25 V	28,8	24,7	15,1
30 V	42,4	30,1	7,5
35 V	57,8	20,7	11,7
40 V	68,4	20,5	12,1
45 V	62,2	19,1	18,0

Brammer ve ark. yaptığı çalışmada elde edilen TNT morfolojileri Şekil 5.14.'de görülmektedir [175]. Voltaja (5-20V) bağlı olarak tüp çapı, pürüzlülük ve temas açısı değerleri Tablo 5.5.'de verilmiştir [175].



Şekil 5.14. Farklı çaptaki nanotüp yüzeylerinin fiziksel karakterizasyonları [175]

Tablo 5.5. Voltaja (5-20 V) bağlı olarak tüp çapı, pürüzlülük ve temas açısı değerleri [175]

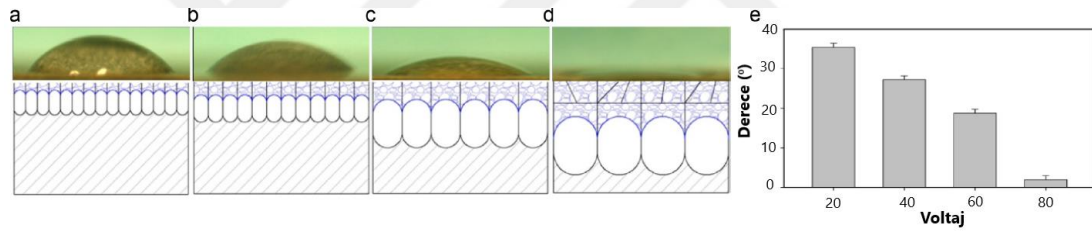
Potansiyel (V)	Tüp çapı	Pürüzlülük Ra (nm)	Temas açısı ( $^{\circ}$ )
-	Düz yüzey (anodize edilmemiş)	9,7	54
20	100 nm	13,2	4
15	70 nm	13,5	7
10	50 nm	12,7	9
5	30 nm	13,0	11

G. Liu ve ark., ıslanabilirliği TNT çapıyla ilişkilendirmişler ve Anitha<sup>163</sup>, Kulkarni<sup>172</sup> ve Brammer<sup>175</sup>'in yukarıda bahsedilen çalışmalarına uyumlu olarak, azalan tüp çapıyla temas açılarının arttığını bildirmişlerdir. Altlık malzeme olarak kullanılan Cp-Ti, ağı.%0.5 NH<sub>4</sub>F ve 0.3 ağı.% deiyonize su içeren EG çözeltisinde 24 saat sabit anodizasyon süresi ile 20V, 40V, 60V ve 80V potansiyellerde anodize edilmiş ve iç çapı 30-190 nm aralığında değişen TNT yapıları üretilmiştir. Uygulanan anodizasyon parametreleri, tüp çapları ve temas açıları Tablo 5.6.'da verilmektedir. Görüldüğü gibi, anodize edilmeden önce yalın/düz yüzey Ti folyo yaklaşık 90°'lik temas açısı sergilerken, anodizasyon sonrası TNT oluşumuyla temas açıları düz yüzeye göre belirgin şekilde azalmıştır (<35°). Bununla birlikte, TNT yapıları kendi arasında karşılaştırıldığında ise azalan tüp çapıyla temas açılarının arttığı görülmektedir [176].

Tablo 5.6. Uygulanan anodizasyon parametreleri, çap ve temas açısı ölçümleri [176]

And. süresi (sa)	And. voltajı	İç çap (nm)	Temas açısı ( $^{\circ}$ )
Yalın Titanyum numunesi (anodize edilmemiş)			89 ± 1
24	80 V	190	2
24	60 V	140	24
24	40 V	70	29
24	20 V	30	35

Nanotüp çapının artan voltaja bağlı olarak artması nedeniyle, yüksek voltajlarda üretilen daha büyük çaplı nanotüp yüzeylerinin gösterdiği daha düşük temas açıları, artan nanotüp çapının yanısıra, voltajın artmasıyla artan aşınmaya (yani artan voltajın neden olduğu daha fazla aşınmaya) da bağlanmıştır. Şöyle ki, 20 V ve 40 V'luk düşük voltajlarda tüpler küçük ve yüzey nispeten düzdür. 60 V ve 80 V'luk daha yüksek voltajlarda üretilen nanotüplerin daha büyük çaplı olmalarının yanında, artan voltajla yüzeyde daha fazla ve düzensiz bir aşınma gözlenmiştir. Oluşan düzensiz yapının kapiler etkiyi artırdığı bildirilmektedir. Tüp çapının artması sıvıya daha fazla penetrasyon (yayıma) alanı sağlarken, kapiler kuvvetteki artış da penetrasyon için daha fazla güç sağladığından artan voltajın, temas açısı değerlerinin düşmesine ve hidrofilitede artışa neden olduğu ifade edilmiştir. Artan voltaja ve dolayısıyla artan çapa bağlı olarak TNT yüzeyinde su damlalarının penetrasyon modeli Şekil 5.15.a-d'de verilmektedir [176].

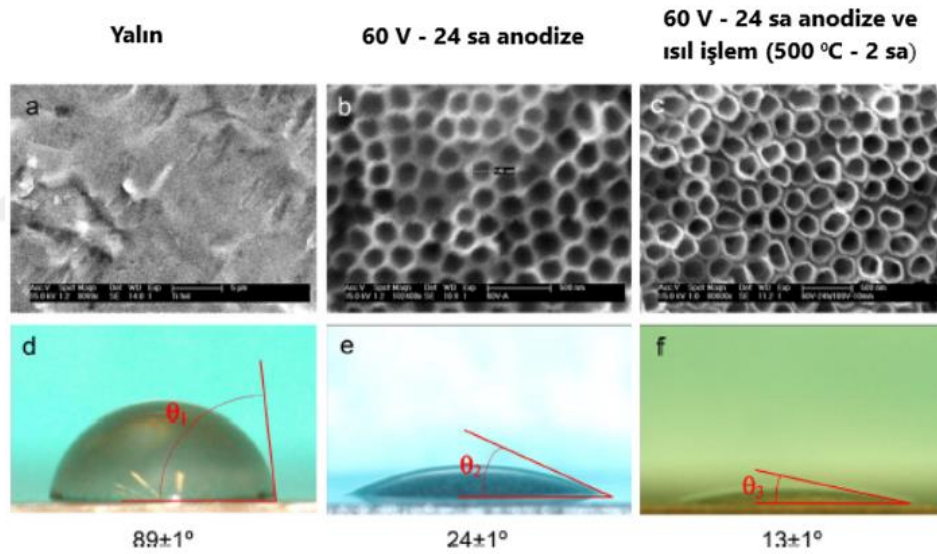


Şekil 5.15. Artan voltaj sonucu artan çapa bağlı olarak TNT yüzeyinde su damlalarının penetrasyon modeli: a) 20V-30nm, b) 40V-70nm, c) 60V-140nm, d) 80V-190nm ve e) temas açısının değişimi [176]

Nanotüp çapının 30 nm'den 190 nm'ye artması sonucu temas açısı 35°'den 2°'ye düşmüştür. Bununla birlikte, genel olarak yüksek voltajın yüksek yüzey enerjisine neden olduğu bilinmektedir. Pürüzsüz yüzeye kıyasla, anodizasyon sonrası TNT oluşumuyla temas açılarında meydana gelen azalmanın aynı zamanda TNT yüzeyleri üzerindeki hidroksit bileşiklerini içeren reaksiyon ürünlerine de bağlanabileceği literatürde verilmektedir [176].

60 V'da üretilen numuneye 500°C'de 2 sa süre ile ısıtılma işlemi uygulanmış ve ısıtılma işlemi sonrası temas açısı 24°'den 13°'ye düşmüştür, Şekil 5.16. Isıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapılan XRD ölçümlerine göre amorf yapı ısıtılma işlemi sonrası anataz formuna dönüşmüştür. Amorf yapı TNT ile ısıtılma işlemi sonrası anataz TNT yapısı karşılaştırıldığında, ısıtılma işlemi sonrası tüpler arasında büyük boşlukların oluştuğu

görülmüştür. Bu nedenle ısıtma işlemi sonrası temas açısının düşmesinde, anataz yapısının da etkili olabileceği belirtilmektedir. Çünkü anataz  $TiO_2$  yapısının, amorf faza göre daha hidrofilik özellik gösterdiği literatürde bildirilmiştir. Bu nedenle, temas açısının düşmesinde diğer bir olasılık ise sıvı penetrasyonu için daha fazla alan sunan tüpler arası boşlukların ısıtma işlemi sonucu genişlemesidir. Böylece sıvının daha kolay yayıldığı ve temas açısının bu nedenle düşmüş olabileceği bildirilmektedir. Buna göre, TNT ölçüleri ve kristalin yapısı hidrofilik davranış üzerinde etkilidir. Ek olarak, hava ortamında bekletildiğinde TNT yüzeyinin daha hidrofobik hale geldiği ve bu durumun ortam atmosferindeki organik kirleticilerden kaynaklandığı belirtilmektedir. Isıtma işleminin su moleküllerinin adsorpsiyonunu kolaylaştıran yüzeysel organik kirleticileri ortadan kaldırması nedeniyle de, tavlama TNT'lerin daha hidrofilik karakter gösterdiği bildirilmiştir [176].



Şekil 5.16. a) Yalın/anodize edilmemiş Ti folyo, b) anodize TNT, c) anodizasyon sonrası ısıtma işlemi görmüş TNT yüzeyleri ve d, e, f sırasıyla bu yüzeylere ait temas açısı görüntüleri ve değerleri [176]

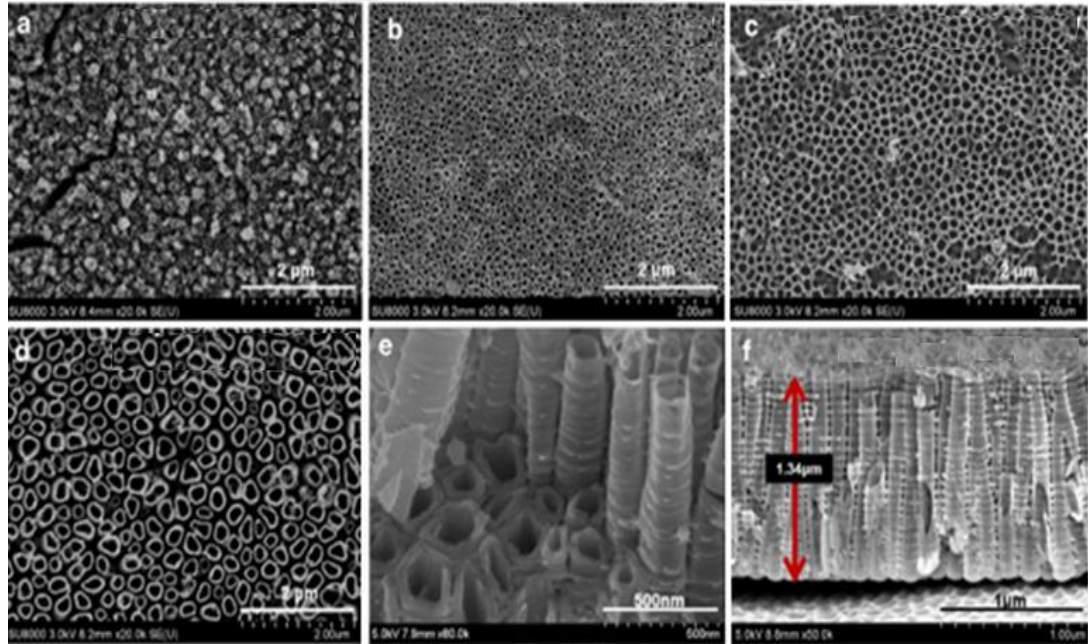
Yukarıda bahsedilen “sabit süre-değişken voltaj” çalışmalarının yanında, sabit voltaj-değişken sürelerde de anodizasyon çalışmaları da yapılmış ve TNT yüzeylerin temas açıları ölçülmüştür. Buna göre, 60 V sabit potansiyelde 4, 8, 16 ve 32 saatlik değişken sürelerde üretilen anodize yüzeylerin temas açıları Tablo 5.7.’de verilmektedir [176].

Tablo 5.7. Sabit voltaj ve farklı sürelerde üretilen TNT yapılarının temas açıları [176]

Anodizasyon süresi (sa)	Anodizasyon voltajı	Temas açısı (°)
4	60 V	18,4
8		16,2
16		7,4
32		14,2

Not: Anodizasyon işlemleri ağı.% 0,5 NH<sub>4</sub>F ve ağı.% 0,3 DI içeren EG çözeltisinde Cp-Ti ile yapılmıştır.

A ve ark. yaptıkları çalışmada, Cp-Ti 0,27M-NH<sub>4</sub>F içeren gliserol çözeltisinde farklı potansiyellerde (20-30-40-50V) oda sıcaklığında 6 sa anodize edilmiş ve ardından 400°C'de 3 saat tavlanylup (5°C/dk) yavaş yavaş soğutulmuştur. 20 V'da nanotüp yapısı gözlenmemiş; 30, 40 ve 50 V'da ise uniform ve düzenli nanotüp yapıları elde edilmiştir. Üretilen yapıların SEM görüntüleri Şekil 5.17.'de, boyutları ve temas açıları Tablo 5.8.'de verilmektedir [148].



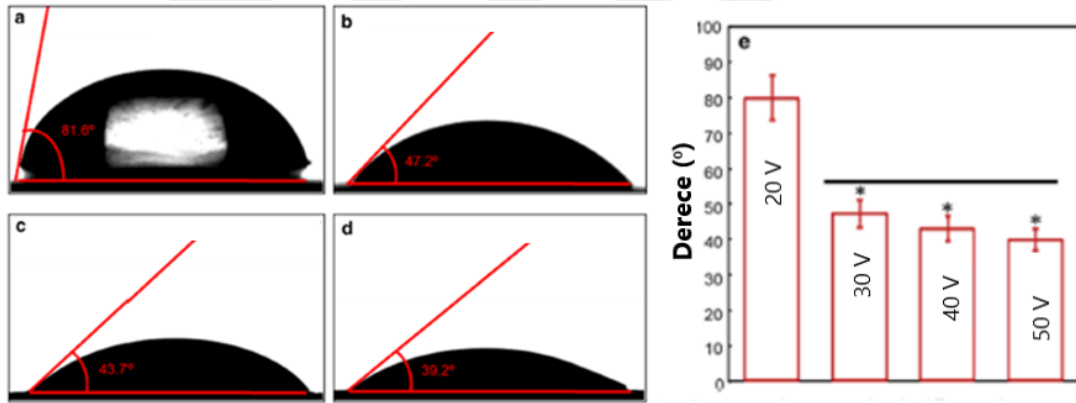
Şekil 5.17. Farklı voltajlarda üretilen TNT yapılarının yüzey morfolojileri. a) 20V (tüp yapısı gözlenmemektedir), b) 30V, c) 40V, d) 50V, e ve f) mekanik olarak kırılmış numunenin kesit görüntüsü [148]



Tablo 5.8. Uygulanan voltaja göre elde edilen nanotüp ölçüleri ve temas açıları [148]

Uygulanan voltaj (V)	Nanotüp çapı (nm)	Nanotüp uzunluğu ( $\mu\text{m}$ )	Temas açısı ( $^\circ$ )
20 V	-	-	81.6 $^\circ$
30 V	98.4 $\pm$ 11.4 nm	1.34 $\pm$ 0.26 $\mu\text{m}$	(47.2 $\pm$ 11.2) $^\circ$
40 V	136 $\pm$ 21.9 nm	1.34 $\pm$ 0.26 $\mu\text{m}$	(43.7 $\pm$ 8.4) $^\circ$
50 V	238 $\pm$ 33.5 nm	1.34 $\pm$ 0.26 $\mu\text{m}$	(39.2 $\pm$ 6.8) $^\circ$

Görüldüğü gibi, nanotüplerin uzunluğu  $1.34\pm 0.26 \mu\text{m}$  olup çapları uygulanan voltaja göre farklılık göstermiştir. Bununla birlikte, 20 V da üretilen yapı, düzenli bir nanotüp yapısı sergilemediğinden, temas açısı belirgin şekilde yüksektir. Nanotübüler yapıların ıslanabilirliğinin artan anodizasyon voltajıyla arttığı bildirilmiştir, Şekil 5.18. [148]. Bu sonuç, Liu ve ark.<sup>[176]</sup>'nın yukarıda bahsedilen çalışması ile uyumludur.



Şekil 5.18. Voltajın, TiO<sub>2</sub> nanotüplerin ıslanabilirliği üzerine etkisi. a) 20 V, b) 30 V, c) 40 V ve d) 50 V'da üretilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin temas açıları, e) temas açılarının her grup için çizgisel gösterimi [148]

Nanotübüler morfolojinin yanısıra, flor içeriği de yüzeyin hidrofobik doğasını artıran bir faktör olarak kabul edilmektedir. Çünkü tüp yapısında bulunan flor elementi, Ti-F bağının düşük yüzey enerjisinden dolayı yüzeyin hidrofobikliğini artırabilir. Şöyle ki, hidrojen (2.20) ve titanyum (1.54) ile karşılaştırıldığında flor atomları yüksek elektronegatiflik (3.98) ve düşük polarizasyon göstermektedir. Ti-F bağları, florun yüksek elektronegatifliği nedeniyle polarize olur. Böylece, sürekli bir dipol momentinin olmaması nanotüp yüzeylerinde hidrofobikliğin artmasına yol açar [116]. Daha önce de belirtildiği gibi, 300 $^\circ\text{C}$  civarındaki sıcaklıklarda yapılan ısı işlemi, yapıdaki hemen hemen tüm florürün yok olmasını sağlamaktadır [65].

Lario ve ark., bir  $\beta$  titanyum alaşımı olan Ti35Nb10Ta altlığı anodize etmişler ve 320°C'de 30 dk ısıtılma tabii tutmuşlardır. Anodizasyon, 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + ağı %0,8 NaF elektrolitinde 15 V ve 35 V potansiyellerde oda sıcaklığında 45 dk süre ile yapılmıştır. Isıl işlem vakum sinterleme fırınında uygulanmıştır. EDX analizine göre, anodizasyon ile elde edilen nanotübüler TiO<sub>2</sub> tabakası flor içermektedir ve ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra yapıdaki flor içeriği ağı. %5'ten ağı. %0,8'e düşmüştür, Tablo 5.9. [116].

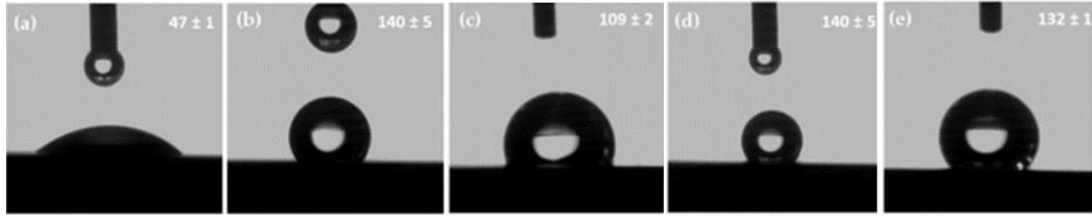
Tablo 5.9. Yüzeyin EDX analizi ile elde edilmiş kimyasal bileşimi [116]

Uygulanan işlem	Kimyasal bileşim (ağı.%)				
	Ti	Nb	Ta	O	F
Anodize edilmemiş parlak yüzey	51	30	11	7	0
15 V – 45 dk anodize nanotüp yapısı	29	26	6	33	5
15 V – 45 dk anodize ve 320°C'de 30 dk ısıtılma işlemi uygulanmış nanotüp yapısı	32	23	7	37	0,8

Anodize edilmemiş parlak numune ile anodizasyon sonrası yüzeylerinde TNT yapısı üretilen ve ayrıca ısıtılma işlemi tabii tutulan numunelerin üzerinde 4 farklı sıvının (su, gliserol, di-iyodometan ve formamid) temas açıları ölçülmüştür. Buna göre, yüzeyde TNT yapısı oluşumuyla temas açılarındaki değişim ve ayrıca ısıtılma işlemi temas açıları üzerine etkisi Tablo 5.10. ve Şekil 5.19.'da verilmektedir [116].

Tablo 5.10. İki farklı voltaj parametresi ile üretilip ısıtılma işlemi uygulanan ve uygulanmayan nanotübüler yapıların su, gliserol, di-iyodometan ve formamid için temas açısı ölçümleri [116]

Uygulanan işlem	Su (°)	Gliserol (°)	Di-iyodometan (°)	Formamid (°)
Anodize edilmemiş parlak yüzey	47±1	77±8	39±6	30±5
15V – 45dk anodize TNT	140±5	105±6	34±2	71±5
15V – 45dk anodize ve 320°C'de 30dk ısıtılma işlemi uygulanmış TNT	109±2	76±6	31±6	36±8
35V – 45dk anodize TNT	140±5	125±7	38±2	61±3
35V – 45dk anodize ve 320°C'de 30 dk ısıtılma işlemi uygulanmış TNT	132±1	87±7	31±4	35±2



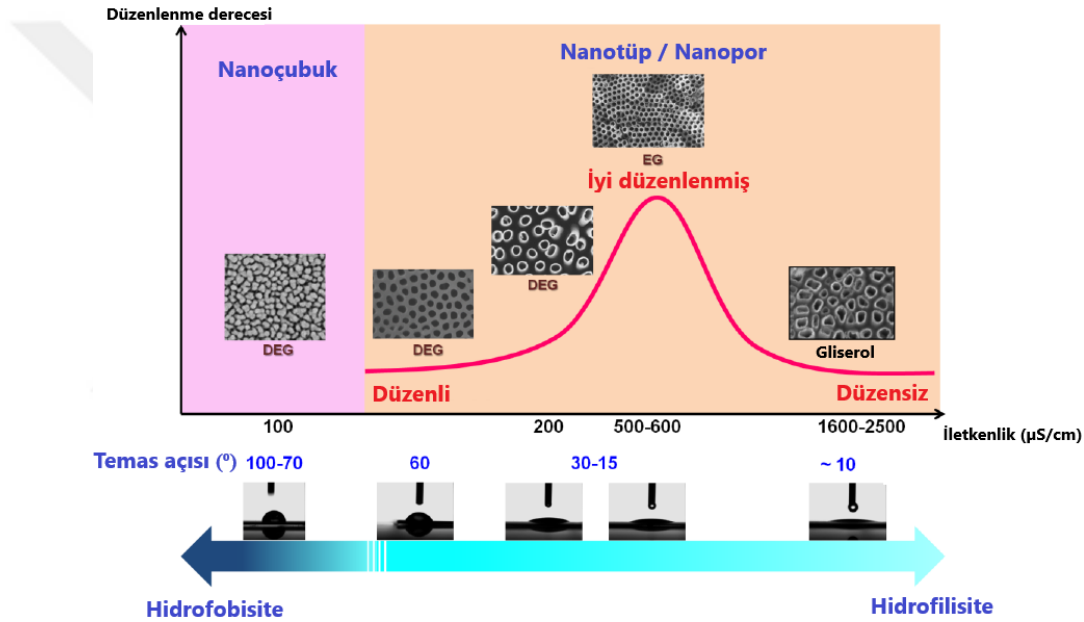
Şekil 5.19. Farklı işlem görmüş Ti yüzeylerin su temas açıları. a) Parlatılmış Ti6Al4V; ve Ti35Nb10Ta yüzeyinde TNT yapıları: b) 15V-45dk, c) 15V-45dk+ısıtıl işlem, d) 35V-45dk, e) 35V-45dk+ısıtıl işlem [116]

Görüldüğü üzere, düz yüzeye kıyasla TNT oluşumuyla temas açıları artmıştır (diiodomethane hariç). Ayrıca temas açıları, anodizasyon sonrasında ısıtıl işlem uygulanmayan numunelerde ısıtıl işlem uygulananlara göre daha yüksektir. Bu durum, ısıtıl işlem uygulanmayan numunelerde yapının flor içermesi nedeniyle, flor varlığının etkisine bağlanmıştır. Isıtıl işleminden sonra, yapıdaki flor içeriğinin azalmasıyla (bkz. Tablo 5.9.), incelenen dört sıvı için temas açılarının azaldığı ve ıslanabilirliğin arttığı görülmektedir (Tablo 5.10. ve Şekil 5.19.) [116].

TNT oluşumu ile temas açısının artması esas olarak Cassie-Baxter durumu ve  $F^-$ 'un tüp yapısına girmesi sonucu oluşan ve hidrofobikliğin artmasına neden olan polarize Ti-F bağları ile açıklanmaktadır. Isıtıl işlem sonrası azalan  $F^-$  içeriğine bağlı olarak nanotüplerin düşük F/Ti oranı nedeniyle, yüzeyin su temas açısı azalmış ve ıslanabilirliği artmıştır [116].

Yoriya ve ark., yüzeyin ıslanma karakteristiğinin esas olarak oksit film morfolojisine bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Gliserol, EG ve DEG gibi organik elektrolitler kullanarak yaptıkları çalışmalarda, elektrolit özelliklerinin ve diğer anodizasyon parametrelerinin (voltaj vb.) oksit yapısını ve buna bağlı olarak ıslanabilirliği etkilediğini bildirmişlerdir. Örneğin, yüksek voltajın anodizasyon sırasında meydana gelen reaksiyonları hızlandırması ve dolayısıyla oksit bileşimini etkilemesi nedeniyle, yüksek voltajlarda yapılan anodizasyon sonucu elde edilen yapıların doğası gereği hidrofilik karakterde olduğu bildirilmiştir. Hızlı büyümenin, tüp cidarının yüzeyi boyunca çeşitli bileşimlere yol açtığı ve sonuç olarak anodize  $TiO_2$  filminin ıslanma karakteristiklerini belirlediği varsayılmıştır. Ayrıca, artan voltaja bağlı olarak artan elektrik alan destekli çözünme (Denklem 3.1) elektrolite daha fazla  $Ti^{4+}$  taşınımına yol açar ve bu da elektrolit iletkenliğinin artmasına neden olur. Artan

iletkenlikle  $Ti^{4+}$  çözünmesi/taşınımı daha hızlanabilir. Bu da oksit morfolojisini ve neticede hidrofobik ya da hidrofilik karakteristiği yani ıslanabilirliği etkiler. Sonuç olarak anodizasyon voltajı, değişen iyonik içerik ve iletkenlik oksit film morfolojisini ve dolayısıyla yüzeyin ıslanma karakteristiğini belirlemektedir. Anodizasyon işlemiyle elde edilen yüzeylerin hidrofobik ya da hidrofilik karakterde olması anodizasyon parametrelerinin bir sonucu olarak (elektrolit, voltaj vb.) oksit morfolojisine bağlıdır. Uygun bir elektrolit ortamı ve bileşimiyle elektrolit iletkenliği kontrol edilerek süperhidrofobik ya da süperhidrofilik karakterde nano yapı yüzeyleri elde etmek mümkün olabilmektedir, Şekil 5.20. [98].



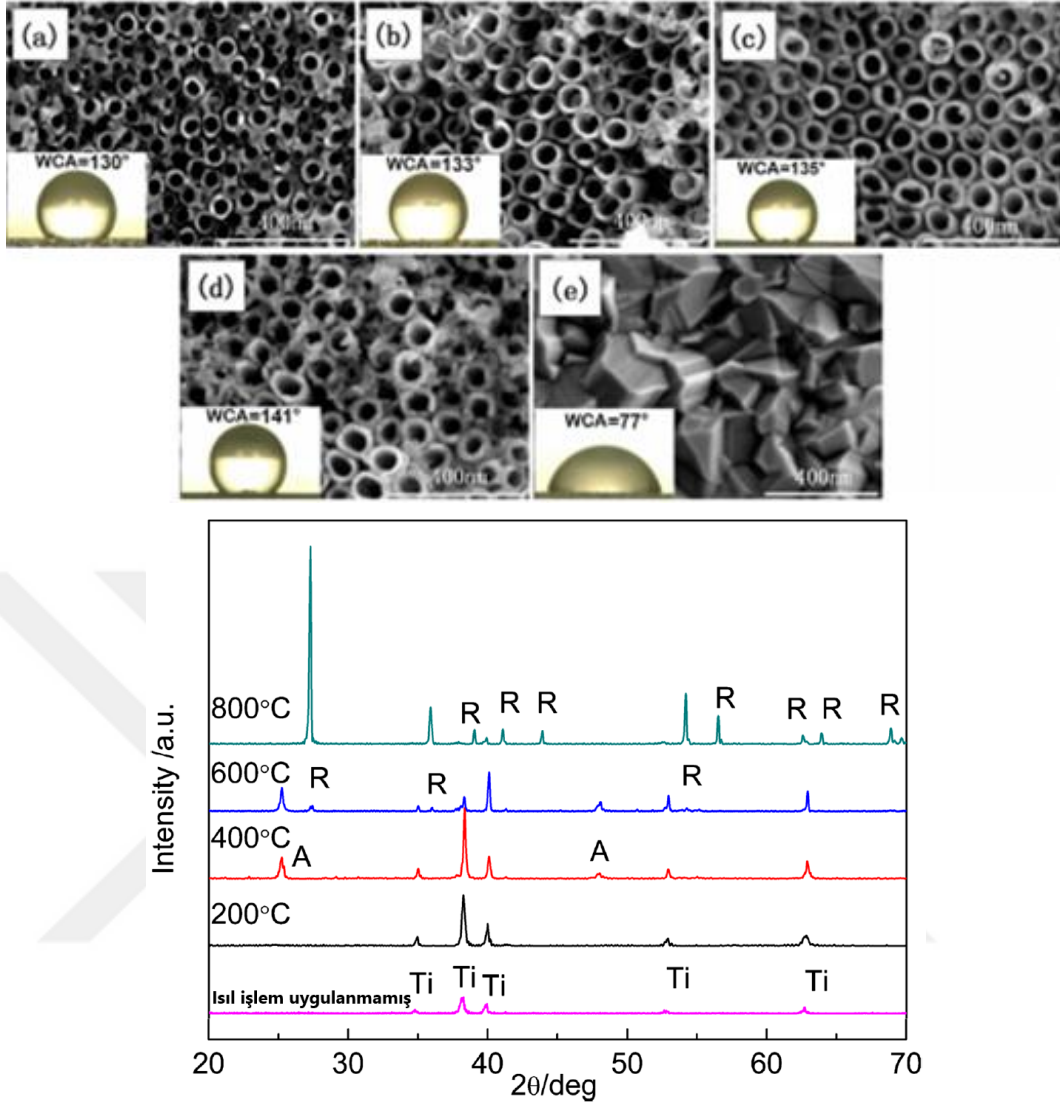
Şekil 5.20. Farklı organik elektrolitlerde üretilen ve buna bağlı olarak farklı morfolojilere sahip anodize  $TiO_2$  nanotüp filmleri için ileri sürülen yüzey ıslanabilirlik biçimi [98]

Islanabilirliğin ve yüzey enerjisinin kristal yapıyla da ilişkili olduğu, amorf ve rutil faz ile karşılaştırıldığında anataz fazının daha hidrofilik karakter gösterdiği bildirilmektedir [177].

Amorf TNT'lerin hidrofilik davranışı, yüzeyindeki hidroksil gruplarının yoğunluğuna ve yüksek O-Ti-O bağ polaritesine bağlanmaktadır.  $450^{\circ}C$  tavlama sıcaklığına kadar, TNT yüzeyinin süper hidrofilik olduğu, tavlama sıcaklığı daha da arttığında, hidrofilik yapının azalmaya başladığı bildirilmiş ve bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda ( $450^{\circ}C$ 'nin üstünde) tavlamadan sonra TNT yüzeyinde hidroksil

grubunun bulunmaması olarak belirtilmiştir. Yüzeydeki hidroksil grupları, su molekülü ile kolayca birleşebilir, böylece daha yüksek ıslanabilirlik ile sonuçlanan hidrojen bağı oluşturulmaktadır. Ayrıca, karma kristal faz (anataz ve rutil) varlığında da TNT'lerin hidrofilik yapı sergilediği bildirilmiştir [68].

Yang ve ark.,  $\text{NH}_4\text{F}$  ve deiyonize su içeren gliserol elektrolitinde 30V'da 3 saat süre ile anodize ettikleri Cp-Ti folyo üzerinde üretilen  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri 200-400-600 ve 800°C'de 2 sa ısıtım işlemine tabi tutmuşlardır. Tavlanmamış ve 200°C'de tavlanmış numunelerin amorf yapılı olduğu, 400°C'de anataz fazının, 600°C'de rutil fazının belirdiği ve 800°C'de anataz fazının tamamen rutil fazına dönüştüğü bildirilmiştir, Şekil 5.21. Bununla birlikte, ısıtım işlemi görmemiş TNT'lerin ortalama çapı 40 nm iken, 200 ve 400°C'de tavlama sonrası morfoloji bozulmamış fakat ortalama çap 40 nm'den 50 nm'ye artmıştır. Bunun amorf yapıdan anataz faz dönüşümü sırasında meydana gelen dehidrasyon reaksiyonlarından kaynaklanabileceği varsayılmıştır. Ayrıca, ortalama tüp çapı ve tüpler arasındaki boşluk da 400°C'ye kadar artan tavlama sıcaklığı ile artmıştır, Şekil 5.21.a, b ve c [167]. Şekil 5.21.d'de görüldüğü gibi, 600°C'de yüzey morfolojisi belirgin şekilde değişmiştir ve bu durum rutil fazının çekirdeklenmesine bağlanmıştır [167]. Isıtım işlemi sıcaklığı 800°C olduğunda yapı tamamen bozulmuş (Şekil 5.21.e) ve anataz fazı tamamen rutil fazına dönüşmüştür. Isıtım işlemi sıcaklıklarına göre oluşan faz yapıları Şekil 5.21.f'de verilmektedir [167].



Şekil 5.21. a) Isıl işlem görmemiş, b) 200, c) 400, d) 600 ve e) 800°C'de 2 sa tavllanmış numunelerin SEM görüntüleri f) ısıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış filmlerin XRD analizi [167]

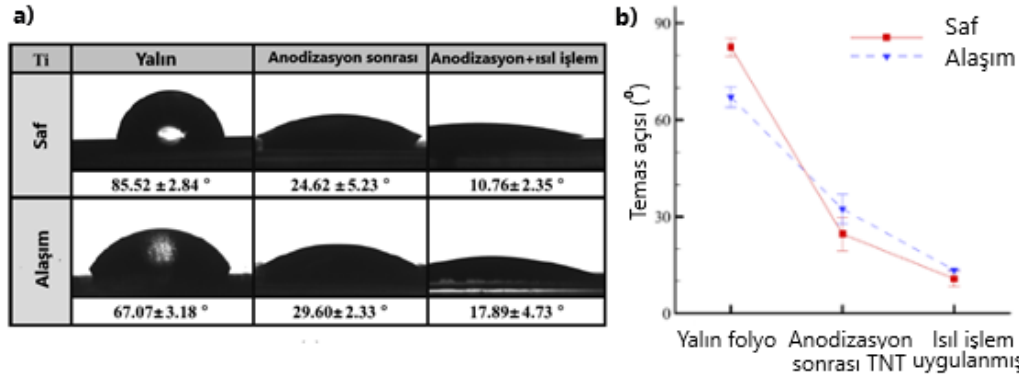
Farklı sıcaklıklarda tavllanmış tüm numunelerin tavlama sonrası alınan su temas açıları yaklaşık  $0^\circ$  bulunmuş yani su damlacığı tamamen yayılmıştır. Bu bulgu,  $\text{TiO}_2$  filmin hidrofilik olduğunu ve bunun klasik Wenzel modeline uygun olduğunu göstermektedir. Fakat, ısıl işleminden sonra 1 ay açık havada bekletilen numunelerden alınan temas açısı ölçümleri oldukça farklı sonuçlar vermiştir (Şekil 5.21.a-e ve Tablo 5.11.), [167].

Tablo 5.11. Anodizasyon sonrası tavlınmayan ve farklı sıcaklıklarda tavlınan numunelerin 1 ay açık havada bekletildikten sonra alınan su temas açısı ölçümleri [167]

	Isıl işlem sıcaklığı (°C)				
	Isıl işlem	200°C	400°C	600°C	800°C
<b>Su temas açısı (°)</b>	130°	133°	135°	141°	77°

Isıl işlem uygulanan numunelerde 1 ay sonra görülen bu ıslanma davranışı, kimyasal olarak absorbe edilmiş hidroksil grupları ile oksijenin yer değiştirmesine ve hava ortamında TNT film yüzeyinde organik kirlerin adsorpsiyonuna bağlanabilir. Tablo 5.11.'de görüldüğü gibi tavlınmayan numuneye kıyasla, 400°C'ye kadar artan sıcaklıklarda tavlınıp, 1 ay bekletilen numunelerin su temas açısı 130°'den 135°'ye çıkmıştır. Bu durum Cassie-Baxter modeli ile açıklanabilir. Yani, tüpler arasında sıkışan hava, sıvı-hava temas alanını artırır ve böylece daha büyük bir su temas açısı oluşturur. 600°C'de su temas açısının 141°'ye artması, nanotüplerin kırılması nedeniyle numunenin artan yüzey pürüzlülüğüne bağlanmıştır (Şekil 5.21.d). Numune 800°C'de tavlendiğinde, nanotübüler yapı çöktüğü için su temas açısı 77°'ye düşmüştür (Şekil 5.21.e), [167].

TNT oluşumunun yüzeyi daha hidrofilik hale getirdiği, ısıl işlemin de TNT yüzeylerini daha hidrofilik hale getirdiği bildirilmektedir. Shin ve ark., saf Ti ve alaşım (Ti6Al4V) numunelerini anodize ederek çapları 60-130 nm ve uzunlukları 7-10 µm arasında değişen TNT yapıları üretmişlerdir. Anodizasyon işlemi ağırlık %0,2 NH<sub>4</sub>F içeren EG çözeltisinde 60 V, 3 sa parametrelerinde yapılmıştır. Sonrasında numuneler 450°C'de 3 sa (ısıtma ve soğutma hızı 7,5 ° C/dk) ısıl işleme tabi tutarak anodizasyon öncesi, anodizasyon sonrası ve ısıl işlem sonrası yüzeylerin ıslanabilirliğini karşılaştırmıştır (Şekil 5.22.), [178].

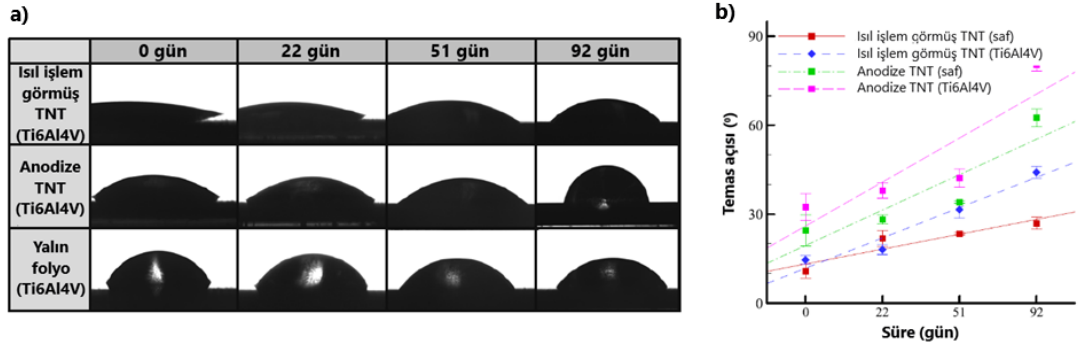


Şekil 5.22. Anodize edilmemiş, anodize edilmiş ve anodizasyon sonrası ısıl işlem uygulanmış yüzeylerin temas açıları: a) optik ve b) grafiksel [178]

Buna göre, anodizasyon öncesi saf Ti ve alaşım yüzeyleri karşılaştırıldığında saf Ti daha büyük bir temas açısı göstermektedir. Temas açıları arasındaki farkın yüzey özellikleriyle, özellikle de yüzey pürüzlülüğüyle ilişkili olduğu bildirilmiştir. Görüldüğü üzere, TNT oluşumuyla yüzeylerin hidrofilik karakteri artmış ve ısıl işlemle daha da hidrofilik yüzeyler elde edilmiştir. Bununla birlikte, TNT yapılarının hidrofobik karakter göstermesi beklenirken, hidrofilik karakter gösterdiği bildirilmiş ve bu durum üretilen yapının  $TiO_2$  değil  $Ti(OH)_4$  olma olasılığına bağlanmıştır. Hidroksit bileşenleri içeren bir yapının hidrofilik özellik göstereceği bildirilmektedir [178].

450°C’de 3 sa uygulanan ısıl işlemin (ısıtma ve soğutma hızı 7,5°C/dk), anataz fazını ortaya çıkardığı belirtilmiştir. Anatazın amorf faza göre daha hidrofilik karakter göstermesi nedeniyle, ısıl işlem sonrası yapının daha hidrofilik hale gelmiş olabileceği bildirilmiştir. Ayrıca, ısıl işlem sonrası yapıda düzensizlikler meydana gelmiş olabileceği ve bunun da hidrofilik karakterin artmasına neden olabileceği bildirilmektedir. Anodize edilmemiş, anodize edilmiş ve anodizasyon sonrası ısıl işlem uygulanmış numuneler 3 ay boyunca havada yaşlandırılmıştır/bekletilmiştir. Bu süre süre içerisinde yapılan temas açısı ölçümleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.23. ve Tablo 5.12.’de verilmektedir [178].



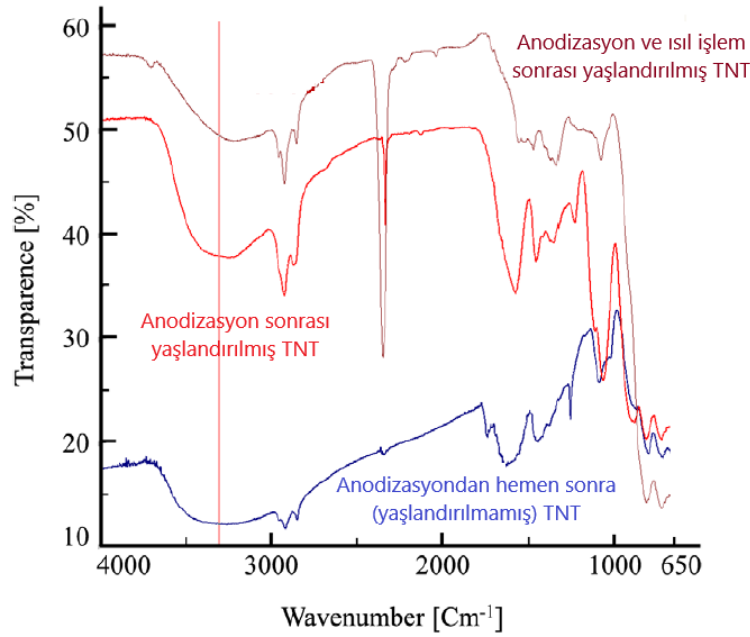


Şekil 5.23. a) TNT yüzeylerin ve anodize edilmemiş alaşım folyonun ıslanabilirliğinde zamana bağlı değişim, b) ısıtılmış işlem görmüş ve görmemiş alaşım ve saf TNT yüzeylerinde temas açılarının zamana bağlı değişimi [178]

Tablo 5.12. Temas açılarının zamana bağlı değişimi [178]

Temas açısı (°) – Süre		0 gün	22 gün	51 gün	92 gün
<b>Isıl işlem görmüş TNT</b>	Saf	10	21	23	27
	Ti6Al4V	14	19	31	44
<b>Anodize TNT</b>	Saf	24	28	34	42
	Ti6Al4V	32	37	42	80
<b>Yalın folyo</b>	Saf	82	75	78	81
	Ti6Al4V	67	54	73	57

Buna göre, anodize edilmemiş numuneler ıslanabilirliklerini korurken, TNT numuneleri için yüzeyde  $TiO_2$  yerine var olduğu düşünülen  $Ti(OH)_4$  yapısının ortam atmosferinde oksidasyon ve moleküler yer değiştirmeler sonucu  $TiO_2$  yapısına dönüştüğü ve  $TiO_2$ 'nin hidrofobik karakterde olması nedeniyle TNT numunelerinde yapının yaşlandırma yani artan bekleme süresi ile daha hidrofobik karakter gösterdiği bildirilmiştir. Bu görüş FTIR analizi ile desteklenmiştir, Şekil 5.24. Ayrıca numunelerin ıslanabilirliğinde yaşlandırma ile meydana gelen değişiklik (temas açlarındaki artış) ortam atmosferinde bulunan alkan ve organik kirleticilerin etkisine de bağlanmıştır. FTIR analiziyle, yaşlandırılmamış TNT yüzeylerinde yaşlandırılmış olana göre daha fazla hidroksil grupları olduğu teyit edilmiştir [178].



Şekil 5.24. Anodizasyon sonrası yaşlandırılmış, anodizasyon sonrası ısı işlem uygulanıp yaşlandırılmış ve anodizasyon sonrası yaşlandırılmamış TNT yüzeylerinin FTIR spektroskopisi (dikey çizgi  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 'e tekabül etmektedir) [178]

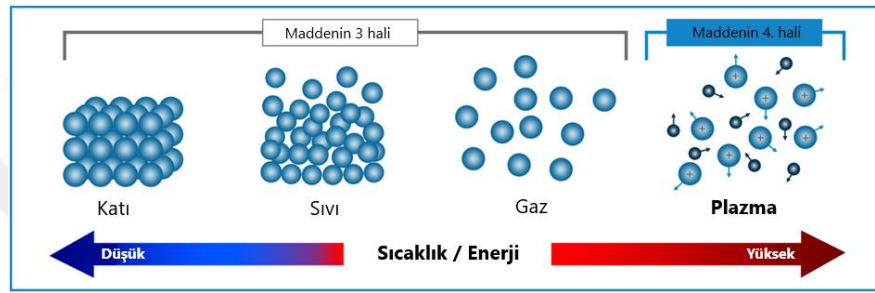
#### 5.4. İslanabilirliğinin Geliştirilmesinde Kullanılan Yüzey Modifikasyon İşlemleri

Farklı literatür çalışmaları incelendiğinde görülmektedir ki, yüzeydeki nanotübüler yapının kesin olarak hidrofildir ya da hidrofobiktir diye tanımlanması doğru olmamaktadır. Bununla birlikte, malzemelerin kullanım alanına göre çeşitli yüzey özelliklere sahip olması istenir. Bu nedenle, yüzey özelliklerinin ayarlanabilmesi birçok uygulama için büyük önem arz etmektedir. Yüzey modifikasyonunda genel amaç, cismin başka bir madde ile etkileşiminde oluşan yüzey gerilimini ayarlayabilmek ve istenilen özelliğe getirebilmektir [169].

Malzemenin düşük yüzey enerjisi genellikle bir sonraki aşamadaki uygulamanın yüzeye zayıf tutunmasına neden olur. Optimum tutunma/yapışma elde etmek için, altlık malzemenin yüzey enerjisinin, bir sonraki adımda yüzeye uygulanacak olan malzemenin yüzey enerjisinin hemen üstüne çıkarılması/artırılması gerekir. Yüzey ıslanabilirliğini arttırmak amacıyla malzemelere bir takım yüzey işlemler uygulanmaktadır. Plazma veya korona yüzey aktivasyon işlemleri, altlık malzeme özelliklerini değiştirmeden geliştirilmiş yüzey yapışma özellikleri sağlar [10].

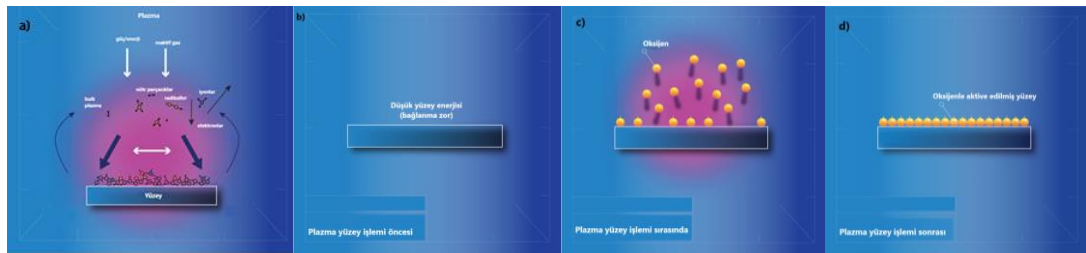
### 5.4.1. Plazma yüzey modifikasyon işlemi

Maddenin bilinen 3 hali yani katı, sıvı ve gaz halinin dışında dördüncü bir hâlinin de var olduğu 1879’da William Crookes tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Dr. Irving Langmuir tarafından bu hal, “plazma” olarak adlandırılmıştır [179]. Plazma terimi, iyonlaşmış gaz hâlini ifade etmektedir. Enerji girişi altında madde hal değiştirir, katı sıvıya, sıvı gaza dönüşür. Gaza daha fazla enerji verildiğinde iyonize olur ve maddenin dördüncü hali olan plazma haline geçer, Şekil 5.25. [180, 181].



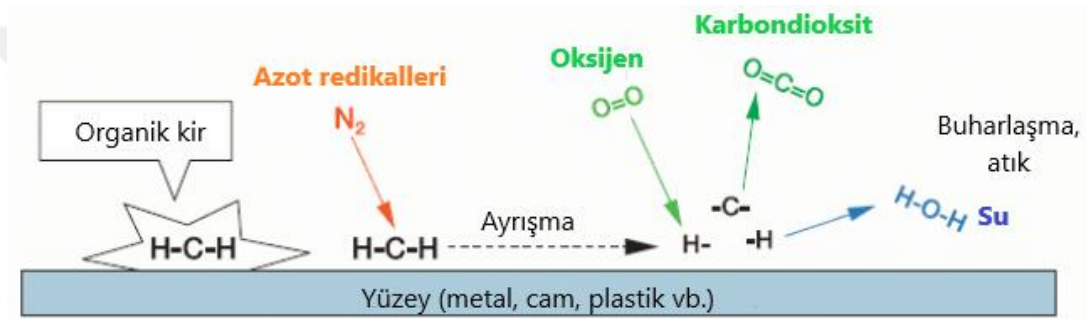
Şekil 5.25. Maddenin halleri, şematik [182]

Maddenin dördüncü hali olarak anılan plazma, bir gaz gibi davranır, fakat aynı zamanda iletken bir tel gibi elektriği iletir, çünkü iyonize olmuştur [181]. Bir plazma, pozitif iyonlar, elektronlar, nötr gaz atomları veya molekülleri, UV ışığı ve ayrıca büyük miktarda iç enerji taşıyabilen uyarılmış gaz atomları ve moleküllerini içerir, Şekil 5.26.a [7]. İyonize bir gazı tanımlamak için kullanılan plazma, oluşum esasına göre termal veya termal olmayan şeklinde sınıflandırılabilir. Termal plazma, metallerin ve seramiklerin yüksek sıcaklık altında kaplanacak yüzeye püskürtüldüğü yüzey mühendisliği (kaplama) uygulamasında karşımıza çıkarken, düşük sıcaklıkta oluşan termal olmayan plazma ise yüzey aktivasyon işlemlerinde karşımıza çıkmaktadır, Şekil 5.26.b-d [10, 183].



Şekil 5.26. a) Plazmanın bileşenleri, b-d) plazma yüzey aktivasyonu prosesi, şematik [7]

Plazma yüzey aktivasyon işlemi tutunmayı, yapışmayı, boyamayı ve dağılmayı kolaylaştırmak üzere birçok malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek için uygulanan ve yüzey enerjisini artıran bir işlemdir. Yüzeyler boya, kaplama, yapıştırıcı tatbiki, baskı öncesi yüzeyi hazırlama, son temizleme, yüzeyi hidrofilik ya da hidrofobik hale getirme (son kullanım öncesi yüzey gerilimini değiştirme ya da yüzeydeki kirlenmeyi azaltma) gibi nedenlerle plazma ile modifiye edilebilirler. Aktive edilmiş plazma gazı malzemelerin yüzeyine enjekte edildiğinde yağ ve organik kirleticiler moleküler seviyede parçalanıp buharlaştırılarak uzaklaştırılır, Şekil 5.27.

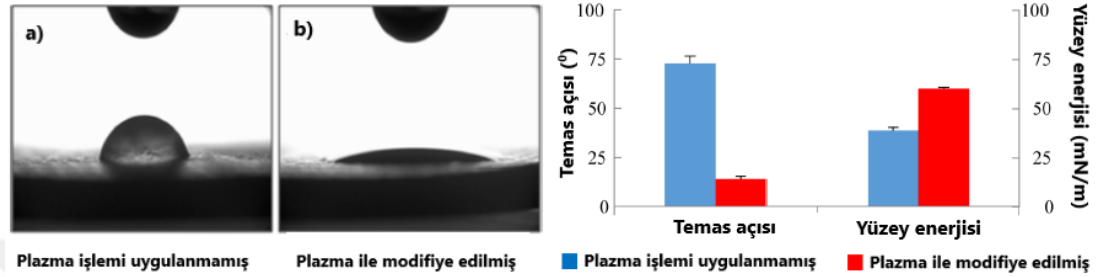


Şekil 5.27. Plazma-yüzey etkileşimi sonucu organik bileşiklerin parçalanması ve buharlaşması [184]

İşlem, hem yüzeyi temizler hem de yüzeyin adhezyon özelliklerini geliştirerek yüzeyi aktive eder. Şöyle ki, plazma içerisindeki tüm bileşenler (bkz. Şekil 5.26.a) plazma yüzey modifikasyon işlemi sırasında yüzey ile etkileşime girebilirler ve böylece, plazmadan elde edilen aktif radikaller (örneğin aktif oksijen türleri gibi), malzemenin her yerinde aktif yüzey alanlarına tutunarak yüzeye bağlanacak maddeler için son derece aktif bir yüzey oluştururlar. Ağırlıklı olarak karbon-hidrojen (C-H) bağlarına sahip yüzeyler düşük yüzey enerjisi gösterme eğilimindedirler ve bu nedenle kolayca ıslanmazlar. Aksine, çok fazla oksijen-hidrojen (O-H) bağlarına sahip yüzeyler ise daha yüksek yüzey enerjisi ve dolayısıyla daha iyi yapışma özellikleri gösterirler. Plazma işlemi, yüzeydeki hidrojeni gidererek ve bunların yerine oksijen içeren türleri koyarak, düşük enerjili yüzeyleri daha yüksek enerjili yüzeylere dönüştürebilir. Plazma işlemi ile yüzeyde çeşitli “fonksiyonel gruplar” oluşturularak farklı özellikler sağlanabilir. Özetle, plazma içerisindeki enerjik parçacıklar altlık yüzeyi ile reaksiyona girmesi sonucu plazma, organik kirleticileri ve düşük moleküler ağırlıklı materyalleri (antiblok ajanlar, küf,

antistatikler vb.) yüzeyden uzaklaştırır ve ardında, malzeme yüzeyinde fonksiyonel gruplar bırakır (işlevsel veya polar moleküler grupların eklenmesi).

İşlem görmemiş bir yüzey üzerinde yayılmadan kalan su damlacıkları, yüzeyin plazma ile işlem görerek aktive edilmesinden sonra yayılır, Şekil 5.28.



Şekil 5.28. HA seramik yüzeyine 5 dk süreyle uygulanan plazma işleminden sonra yüzey ıslanabilirliğindeki değişim [183]

Plazma yüzey modifikasyonu plastik ve metal yüzeylere uygulanabilmektedir. Düşük sıcaklıkta uygulanan bir işlem olduğundan ısıya duyarlı malzemeler bu yöntemle kolayca işlenebilir. Yüzeyler, plazma işlemine tabi tutulan malzemeye bağlı olarak birkaç dakikadan birkaç aya kadar aktif kalabilirler [7- 9, 180, 184-189].

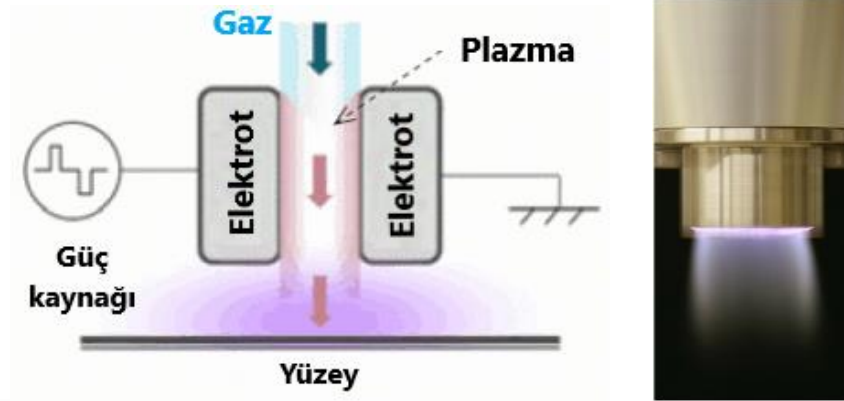
Plazma işleminin herhangi bir yüzey üzerindeki etkisi plazma gücüne, gaz bileşimine basınca ve işlem süresine bağlıdır. Proses gazı olarak genellikle oksijen kullanılır. Bununla birlikte, çoğu plazma aktivasyon işlemi sadece ortam havası ile de gerçekleştirilebilir [7].

Gaz basıncına göre plazma yüzey işlemi şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

#### 1. Atmosferik basınçta plazma yüzey işlemi:

İşlem gazı (hava, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, Ox, He, vb), elektrotlar arasındaki yüksek voltajlı bölgeye (plazma bölgesine) enjekte edilir ve muamele edilen yüzeye hava akımıyla (basıncılı hava) püskürtülür, Şekil 5.29.a [184, 190-194]. Bu şekilde, plazma kaynağı olarak kullanılan gazın bir sistem içinde iyonlaştırılmasıyla elde edilen [185] plazma alevi parlaktır, çünkü bu uyarılmış nötr parçacıklar yavaşlayarak daha düşük bir

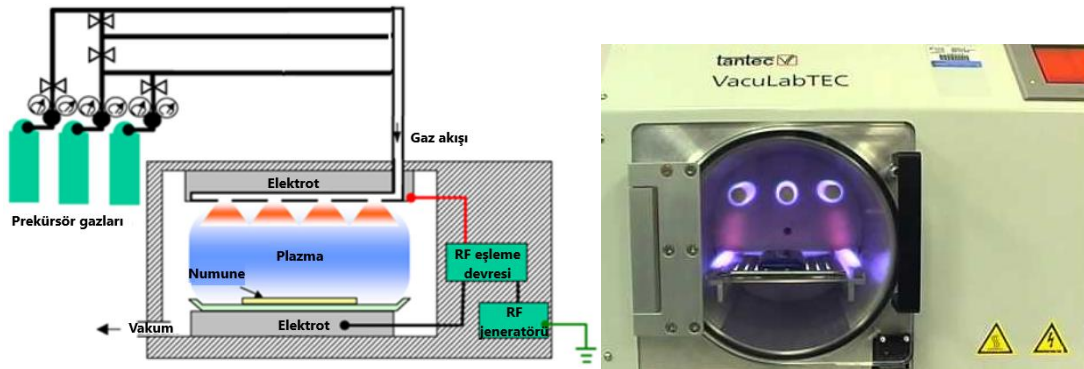
enerji seviyesine geçtiği için etrafa ışık yayılır, Şekil 5.29.b . Atmosferik plazma, vakum kabini için çok büyük parçaların küçük alanlarının işlenmesi için idealdir [7].



Şekil 5.29. a) Atmosferik plazma işlem prensibinin şematik gösterimi ve b) plazma alevi [184, 195]

## 2. Düşük basınçta (vakum ortamında) plazma yüzey işlemi

Düşük basınçlı plazma yüzey işlemi, boşaltılmış bir kabinde yani vakum ortamında gerçekleştirilir. Kabin içerisindeki hava boşaltılır ve enerji uygulanmadan önce, kullanılan gazın düşük basınçta akmasına izin verilir, Şekil 5.30. Böylece plazma, düşük basınçta akan ve elektrik alan uygulanan gazın belli bir hacimde doldurulduğu bir vakum haznesinde elde edilir. İşlem, hazneye sığabilecek boyutlardaki parçalara uygulanabilir [7, 190, 197].



Şekil 5.30. a) Düşük basınç (vakum) plazma reaktörü, şematik ve b) örnek ünite [188, 196]

#### 5.4.2. Korona yüzey modifikasyon işlemi

Korona işlemi, genellikle hava plazması (air plasma) olarak adlandırılan bir plazma yüzey işlemidir. Yüzey enerjilerini artırabilen düşük sıcaklıkta bir işlemdir. Yüzeyi aktive ederek ıslanma ve yapışmayı optimize eder. Baskı, laminasyon veya kaplama öncesinde plastik filmler veya metalik folyolar üzerinde yeterli ıslanma ve yapışma elde etmek için kullanılmaktadır.

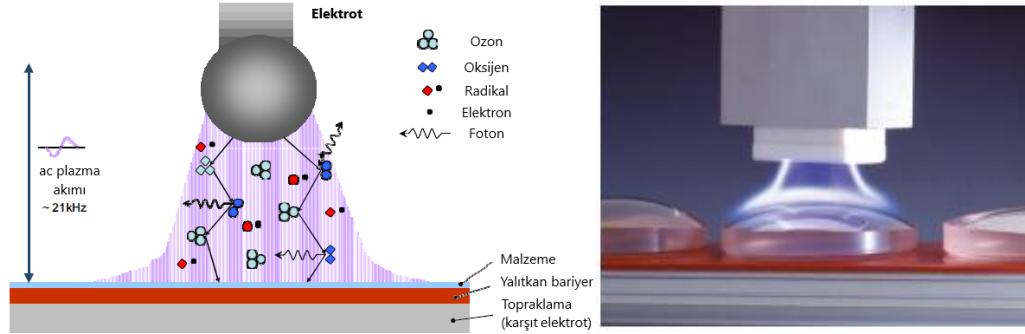
Korona, elektrotlardan birinin ucuna yüksek voltajlı, yüksek frekanslı bir elektrik potansiyeli uygulandığında ortaya çıkan görünür bir elektrik deşarjıdır, Şekil 5.31. [10, 159, 198].



Şekil 5.31. Korona elektrodu (kafa) ve korona alevi [199]

Korona yüzey işlemi, yüksek gerilimle yüklenen elektrot ile (Şekil 5.31.), yalıtıcı bir malzemeyle (örneğin silikon) kaplanmış toprağa bağlı (topraklanmış) karşı elektrot (işlem gören parçaya bağlanır) arasındaki hava boşluğunda yüksek voltajlı ve yüksek frekanslı bir elektrik deşarjı oluşturularak gerçekleştirilir, Şekil 5.32. Bu elektrik deşarjı ya da başka bir ifadeyle korona deşarjı (filamanlı plazma), ucun etrafındaki havanın/atmosferin kısmen iyonlaşmasına neden olur [10, 198, 200]. Burada, elektrik deşarjı (korona deşarjı) çarpışma ile iyonlaşmaya neden olmaktadır. Şöyle ki, ucu çevreleyen havadaki bazı iyonlar uygulanan elektrik alan tarafından hızlandırılır ve bazı nötr moleküller ile çarpışarak iyonlaşmaya neden olur. Böylece, oluşan yüklü parçacıklar çarpışma yoluyla diğer molekülleri iyonize eder (Şekil 5.32.a) [195, 197, 201]. Bununla birlikte, deşarj/boşalma sırasında yüksek enerjili alanda gaz fazında çeşitli reaksiyonlar meydana gelir. Örneğin, havadaki oksijen moleküllerinin

iyonlaşması ve ayrışması, oksijen radikalleri ve ozon ( $O_3$ ) oluşumuna neden olur [200].



Şekil 5.32. a) Korona yüzey işlemi, şematik ve b) örnek uygulama [195, 202, 203]

Yüzeyde, moleküllerin/molekül zincirlerinin sadece birkaç açık ucu varsa, bu durum bir sonraki adımda yüzeye tatbik edilecek madde için az miktarda bağlanma noktası demektir. Yüzeyde bağlanma noktalarının az olması düşük yapışma ve ıslanabilirliğe neden olur. Yüksek frekanslı yükler, hem adhezyonun hem de ıslanabilirliğin artırılması için etkili bir işlev sağlayabilmektedir. Buna bağlı olarak korona işlemi, altlık yüzeyini polar olmayan bir durumdan (hidrofob) polar (hidrofil) bir duruma dönüştürür, yani ıslanabilirliği artırır [159, 204-206].

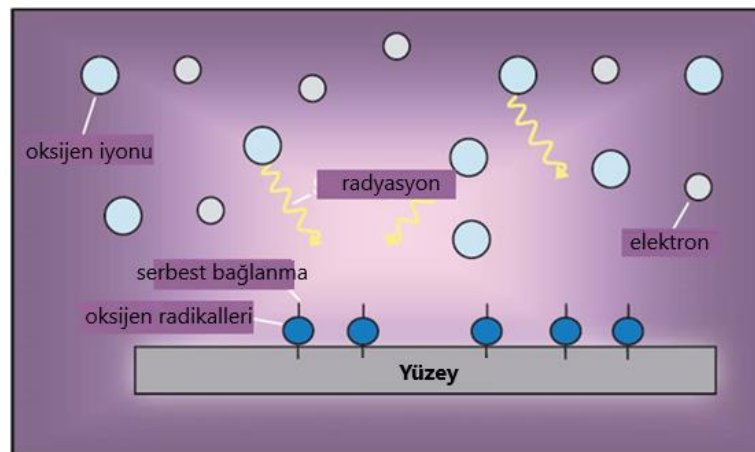
Zamanla, elde edilen yüzey aktivasyonu azalacaktır ve kullanımdan hemen önce malzemenin tekrar korona işlemine tabi tutulması gerekebilir. Ayrıca depolama koşulları ve sıcaklıklar, korona yüzey aktivasyonunu olumsuz etkileyebilir [159]. Korona işleminde iyonize hava kullanıldığı gibi, hava dışındaki bir işlem gazı (örneğin azot) da iyonize edilerek kullanılabilir. Bu durumda işlem gaz ya da kimyasal korona olarak adlandırılmaktadır [204].

#### 5.4.3. Yüksek voltaj deşarjı ile yüzey modifikasyon işleminin esasları

Yüksek enerjili deşarj, yüzeydeki moleküler bağları/zincirleri keser. Yüzeye hızlanan elektronlar, örneğin uzun homojen molekül zincirleri içeren plastik yüzeylerde, bu uzun zincirlerin kopmasına neden olur. Böylece, yüzeyde çok sayıda açık uç meydana gelir ve serbest valanslar oluşur [159, 188]. Elektrik deşarjı çok güçlü



olduğunda, üretilen elektronların enerjisi çoğu yüzeydeki moleküler bağları kırmak için gerekli olan enerjinin 2 ila 3 katıdır. Bu durum, yüzeyde çok reaktif serbest radikaller meydana getirir. Bu serbest radikaller, örneğin oksijen varlığında (hava ortamında veya oksijen içeren bir ortamda), altlık yüzeyinde çeşitli kimyasal fonksiyon grupları oluşturmak için oksijenle hızlı bir şekilde reaksiyona girebilirler. Bu oksidasyon reaksiyonlarının sonucunda meydana gelen fonksiyonel gruplar karbonil (-C=O-), karboksil (-COOH), hidroperoksit (-OOH) ve hidroksil (-OH) gruplarıdır. Bunlar, yüzey enerjisinin arttırılmasında ve altlık yüzeyine kimyasal bağlanmanın iyileştirilmesinde en etkili gruplardır [188]. Kopmuş bağlar (açık uçlar) artık, son derece aktif korona deşarjı ortamında bulunan serbest radikallere ve diğer parçacıklara bağlanmakta serbesttir. Böylece malzeme yüzeyi üzerinde ek polar grupların oluşumu güçlü bir kimyasal çekim meydana getirir, bu da önemli ölçüde artmış yüzey enerjisine ve dolayısıyla, bir sonraki adımda yüzeye tatbik edilecek maddenin yüzeye yapışmasına/tutunmasına yol açar [10]. Örneğin, korona deşarj alanından gelen oksijen molekülleri (ozon-O<sub>3</sub>), yüzeyde moleküler bağları kesilerek aktive edilen moleküllerin uçlarına bağlanmakta serbesttir ve altlık yüzeyinde, daha yüksek bir yüzey enerjisi oluşturan bir oksijenle doyurulma meydana gelir. Sonuç olarak, yüzey molekülleri ile bir sonraki aşamada yüzeye uygulanan madde/sıvı arasında kimyasal bağlanma gelişir. Plazma prosesindeki prensip de bazı istisnalar dışında aynıdır, Şekil 5.33. [9, 159, 204].



Şekil 5.33. Yüksek enerjili elektrik deşarjı ile yüzey aktivasyonu prensibinin şematik gösterimi [9]

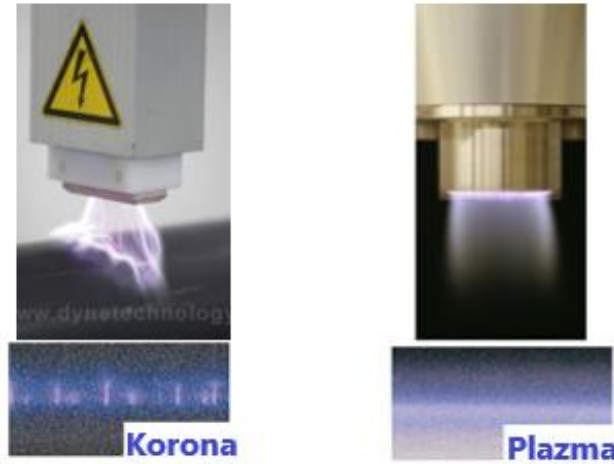
#### 5.4.4. Atmosferik plazma ve korona yüzey işlemlerinin karşılaştırması

1. Korona ve atmosferik plazma işlemleri çok benzerdir. Her ikisinde de yüzeyleri modifiye etmek için kullanılan gaz moleküllerini iyonize etmek üzere yüksek voltajlı elektrotlar kullanılır.
2. Plazma gibi korona da bir gazın elektriksel olarak iyonlaştırılmasıyla oluşur. Her ikisi de iyonlaşmış hava bulutudur [195, 204].
3. Plazma, nozül içinde iki elektrot arasında oluşturulur. Daha sonra, bir hava akımı ile işlem görmesi gereken altlığa doğru yönlendirilir, bunun için basınçlı hava gereklidir. Korona, iki elektrot arasına yerleştirilen bir yalıtkan varlığında meydana gelir; korona, bir elektromanyetik alan tarafından oluşturulur [195]. Deşarj hava akımıyla işlem gören yüzeye yönlendirilir fakat basınçlı hava gerekli değildir, Şekil 5.34. [197].



Şekil 5.34. Plazma ve korona ekipmanlarının karşılaştırması [197]

4. Plazma (akkor) deşarjı, görünür elektrik filamentleri (lifleri) olmayan yumuşak, farklılaşmamış bir iyonize gaz bulutu oluşturur, korona deşarjı ise flamanlıdır Şekil 5.35. [200, 204]



Şekil 5.35. a) Korona görünür elektrik filamentleri (lif) sergiler, b) plazma işlemi düz, lifsiz bir bulut oluşturur [10, 195, 204]

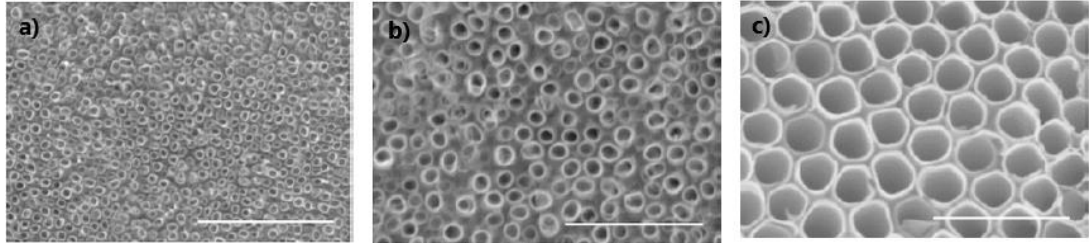
5. Korona işleminin oluşturduğu plazma, atmosferik plazma işlemine göre daha düşük bir plazma yoğunluğuna sahiptir, bu da daha az molekülün iyonize hale gelmesi anlamına gelir. Bu durum korona işleminin atmosferik plazmaya göre daha az etkili bir yüzey modifikasyon yöntemi olmasına neden olur [198].
6. Plazma deşarjı altlık üzerine muazzam yüzey enerjileri kazandırabilmektedir. Üstelik plazma deşarjı neredeyse potansiyelsizdir, bu nedenle iletken malzemeleri işlemek için kullanılabilir. Korona deşarjı tipik olarak daha az yüzey enerjisi sağlar [195].
7. Normalde korona işlem sistemleri 10 kV'luk bir elektrik voltajında çalışır. İşlem gazlarının potansiyel olarak daha düşük bozunma gerilimi nedeniyle, gaz korona işlem sistemleri 6-8 kV arasında bir elektrik voltajında çalışabilir. Korona veya gaz koronadan farklı olarak, plazma çok daha düşük voltaj seviyelerinde oluşturulur [204].
8. Plazma prosesinde elektron bombardımanın hızı koronaya göre 100 kat daha fazladır [204].
9. Plazma, korona prosesinin doğal bir yan ürünü olan ozon ( $O_3$ ) gazı üretmez [195].
10. Plazma işlemi, korona işleminin etkisiz olduğu çeşitli altlıklar için uygun bir alternatiftir. Örneğin, Teflon® gibi floropolimer bazlı malzemeler korona

işlemine cevap vermez (veya korona ile işlemesi zordur), ancak plazma işlemine cevap verirler [10, 204].

11. Plazma işlemi, korona işleminden daha uzun ömürlüdür. Plazma işleminden geçirilmiş yüzeylerdeki etki korona işlemine göre çok daha uzun sürelidir [204].
12. Korona işleminde kullanılan elektrotlar işlem görecekt malzemenin genişliğine göre imal edilebilir. Bu, plazma işlemine kıyasla korona işleminin açık bir avantajıdır [197].
13. Hem korona hem de plazma yüzey işlemi sayısız malzemenin yüzey enerjisini arttırarak mürekkeplerin, yapıştırıcıların, kaplamaların vb. yapışmasını/ tutunmasını iyileştirir [195].

#### 5.4.5. Örnek literatür çalışmaları

I Junkar ve ark., anodizasyon (1M H<sub>2</sub>O ve 0.1M NH<sub>4</sub>F içeren EG çözeltisi, 35 V, 2 sa) ile ürettikleri TNT numunelerine atmosferik basınç oksijen plazma yüzey işlemi uygulamışlar, yüzey ıslanabilirliğini değerlendirmek için hücre çalışmaları ve temas açısı ölçümleri yapmışlardır. Elde edilen TNT yapıların SEM görüntüleri Şekil 5.36.'da verilmiştir. Hücre çalışmalarında, plazma işleminin işlem görmemiş TNT numunelerine kıyasla osteoblast benzeri hücrelerin yüzeye tutunmasını belirgin şekilde etkilediği sonucuna varılmıştır. Buna göre plazma işlemi, osteoblast benzeri hücrelerin nanoyapılı yüzeyde tutunmasını ve yayılmasını arttırmıştır. Fakat, işlenmiş ve işlenmemiş yüzeylerin ıslanabilirliğinde bir fark gözlenmemiştir. Ayrıca, plazma yüzey işlemi ile hidrokarbonların (yüzey kirlerinin) ve yüzeydeki florür kalıntılarının giderildiği bildirilmiştir. XPS analizi ve ıslanabilirlik ölçümleri ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.13.'de verilmektedir [207].

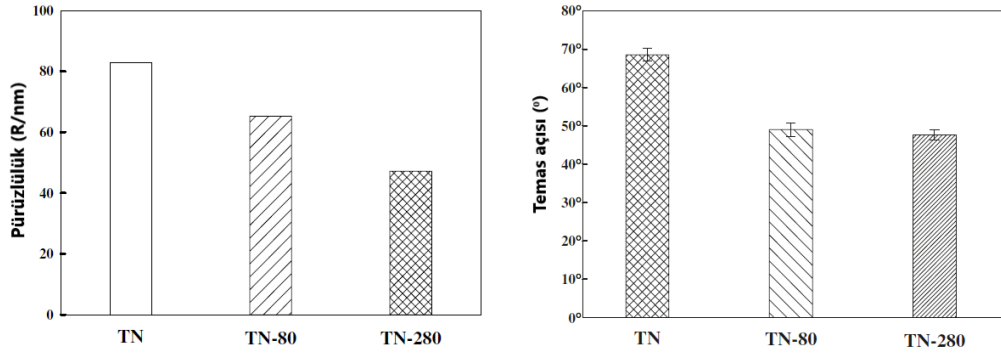


Şekil 5.36. TNT yapıların yüzey SEM görüntüleri. Voltaj-çap: a) 10V-15nm, b) 20V-50 nm, c) 58V-100 nm [207]

Tablo 5.13. Anodize edilmemiş Ti folyo ile 15, 50 ve 100 nm çapındaki nanotübüler yapıların plazma işlemi öncesi ve sonrası (P+) yüzey bileşimi (XPS analizi) ve ıslanabilirliği [207]

Malzeme	Atomik %					Oran		Su temas açısı
	C	O	Ti	N	F	C/O	Ti/O	
Ti folyo	38,3	41,2	18	2,5	0	0,93	0,44	101
15 nm	39,2	41,3	15,1	1,3	3,1	0,95	0,36	<5
50 nm	36,2	42,7	16,1	0,8	4,2	0,85	0,38	<5
100 nm	37,6	39,9	16,1	1	5,4	0,94	0,4	<5
Ti folyo+P	29,6	53,4	17,0	0	0	0,55	0,32	15
15 nm + P	19,6	57,2	23,2	0	0	0,34	0,4	<5
50 nm + P	20,1	55,6	23,5	0	0,8	0,36	0,42	<5
100 nm+ P	20,2	55,6	22,7	0	1,5	0,36	0,41	<5

Pan ve ark. Ti<sub>30</sub>Nb<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Hf alaşımı kullanarak, farklı güçlerde (80W ve 280W) uygulanan O<sub>2</sub> plazma işleminin yüzey karakteristiklerine etkilerini incelemişlerdir. Plazma işlemi uygulanmamış numune (TN) ile, plazma reaktöründe 10 dk Ar plazma işlemiyle temizlendikten sonra, 80 W (TN-80) ve 280 W (TN-280) plazma gücü kullanılarak 20 dk O<sub>2</sub> plazma işlemi uygulanmış ve okside edilmiş numunelerin yüzey özelliklerini karşılaştırmışlardır. Buna göre, yüzey pürüzlülüğünün O<sub>2</sub> plazma ile azaldığı ve artan plazma gücü ile pürüzlülüğün daha da azaldığı bildirilmiştir, Şekil 5.37.a ve Tablo 5.14. O<sub>2</sub> plazma işlemiyle, oksijenin yüzey oksit tabakasına dahil edilmesinin yüzeyin düzgünlüğünü artırdığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, temas açıları O<sub>2</sub> plazma işlemi ile azalmış, yani işlem görmüş yüzeyler daha hidrofilik karakter göstermiştir. Fakat, plazma işlemi uygulanan numunelerin (TN-80 ve TN2-40) temas açıları arasında plazma gücüne bağlı olarak belirgin bir fark gözlenmemiştir, Şekil 5.37.b ve Tablo 5.14. [189].



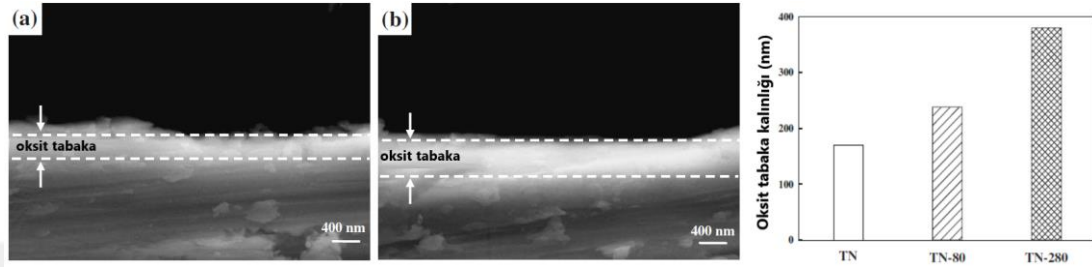
Şekil 5.37. Plazma işlem gücüne bağlı olarak; a) yüzey pürüzlülüğündeki ve b) temas açısındaki değişim [189]

Kasemo, mükemmel temizlenmiş titanyum yüzeylerde hemen hemen her zaman doymamış kimyasal bağların bulunduğunu bildirmiştir. Bu doymamış kimyasal bağlar, yüzeyin maruz kaldığı ortamda bulunan moleküllerle (kirleticiler, toz vb.) reaksiyona girerek doygun hale gelirler. Bu nedenle, doymamış kimyasal bağlara sahip mükemmel temiz yüzeyler, kirli yüzeylerden daha yüksek bir yüzey enerjisi sergilerler. Bununla birlikte, ıslanabilirlik artan yüzey enerjisi ile artar. Dolayısıyla, O<sub>2</sub> plazma işlemi görmüş yüzeylerde ıslanabilirlik artmıştır. Şöyle ki, O<sub>2</sub> plazma işlemi sırasında, yüzeyi kirleten maddelerin uzaklaştırıldığına inanılmaktadır ve böylece ultra temiz bir yüzey elde edilmesinin yanında, işlem gören yüzeyde doymamış kimyasal bağların oluştuğu bildirilmektedir. Bu da, artan yüzey enerjisi ve dolayısıyla artan ıslanabilirlik ile sonuçlanmıştır [189].

XRD ve XPS analizlerine göre, plazma oksidasyonunun alaşım (Ti<sub>30</sub>Nb<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Hf) yüzeyinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oluşumlarını indüklediği bildirilmiştir. Buna göre, O<sub>2</sub> plazma işleminin başlangıçta mevcut olan TiO ve Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitlerini TiO<sub>2</sub>'ye; NbO'u ise Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'e dönüştürme eğiliminde olduğu ve yüzeydeki TiO<sub>2</sub> ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konsantrasyonlarının artan plazma gücü ile arttığı belirtilmektedir. Sonuç olarak, O<sub>2</sub> plazma işlemi sırasında oksijen difüzyonu ve ardından oksit oluşumu, yüzeydeki oksit tabaka kalınlığının artmasına neden olmuştur. Yüzeydeki oksit tabaka kalınlığının O<sub>2</sub> plazma işlemi ile artmasının yanında, artan plazma gücü ile daha da arttığı belirtilmiştir. Buna göre oksit tabaka kalınlıkları şöyledir; TN:170 nm, TN-80: 240 nm, TN-280: 340 nm, Tablo 5.14. ve Şekil 5.38. [189].

Tablo 5.14. Plazma işleminin ve işlem gücünün yüzey karakteristiklerine etkileri [189]

Numune	Yüzey pürüzlülüğü (nm)	Temas açısı (°)	Oksit tabaka kalınlığı (nm)
TN	82,8 nm	68,5 <sup>0</sup>	170 nm
TN-80	65,3 nm	49,0 <sup>0</sup>	240 nm
TN-240	47,1 nm	47,6 <sup>0</sup>	340 nm



Şekil 5.38. a) TN ve b) TN-280 numunelerine ait kesit SEM görüntüleri, c) oksit tabaka kalınlıkları [189]

Bunların dışında, kısa süreli (48 sa) in vitro testler yapılarak plazma oksidasyon işleminin hücre yanıtı (kültürlenme) üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için, O<sub>2</sub> plazma işlemi uygulanmamış (TN) ve uygulanmış (TN-80, TN-280) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Hf alaşım numuneleri ile, plazma işlemi uygulanmamış Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alaşım numunesi hücre yanıtı açısından incelenmiştir. Buna göre, O<sub>2</sub> plazma işlemi gören TN-80 ve TN-280 numunelerindeki hücre yayılmasının işlem görmemiş TN numunesine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buna dayanarak, O<sub>2</sub> plazma işleminin hücre yayılımını artırdığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, TN-280 numunesindeki hücre yayılmasının TN-80'e göre daha fazla olduğu, yani artan plazma gücü ile hücre yayılımının daha da arttığı belirtilmiştir. İslanabilirliğin O<sub>2</sub> plazma işlemi sonucu artmasından dolayı (Tablo 5.14.), O<sub>2</sub> plazma işlemi ile daha fazla doymamış kimyasal bağ üretildiği varsayılmıştır. Bu nedenle, kültür ortamındaki besin moleküllerinin numune yüzeyindeki doymamış kimyasal bağlara bağlanarak hücre yayılmasını ve yapışmasını kolaylaştırdığı bildirilmiştir. Buradan, O<sub>2</sub> plazma işlemi görmüş yüzeylerde artan ıslanabilirliğin hücre yayılmasının da artacağına işaret ettiği, dolayısıyla artan ıslanabilirlikle hücre yayılmasının arttığı bildirilmektedir [189].

Bununla birlikte, plazma işlemi görmemiş Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alaşım numunesi üzerindeki hücre yayılmasının işlem gören Ti<sub>30</sub>Nb<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Hf alaşım numunesine (TN-280) benzer

olduğu fakat Ti30Nb1Fe1Hf (TN-280) yüzeyindeki hücre yapışmasının Ti6Al4V'den daha iyi olduğu bildirilmektedir. Bu değerdendirmeyle, uygun plazma işlemleri ile muamele edildiğinde Ti30Nb1Fe1Hf alaşımının Ti6Al4V'a alternatif olabileceği belirtilmek istenmiştir [189].





## **BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **6.1 Giriş**

Tez çalışmasının amacı, biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum esaslı malzemelerin yüzeyinde TiO<sub>2</sub> nanotüp yapılarının büyütülmesi ve büyütülen nanotüplerin ilaç rezervuarı olarak kullanılabilirliğinin geliştirilebilmesine yönelik anodizasyon parametrelerinin optimizasyonunun yanısıra, plazma modifikasyon tekniği ile TNT yüzeylerin ıslanma karakteristiğinin değiştirilebilirliğinin incelenmesi ve buna bağlı olarak ilaç yükleme ve salım özelliklerinin belirlenmesidir.

Deneysel çalışmalar,

1. Anodizasyon yöntemi ile titanyum esaslı numune yüzeyinde nanotüp yapılarının geliştirilmesi,
2. TNT yapısının yüzey ıslanma karakteristiğinin (hidrofobiklikten ↔ hidrofiliğe geçiş) plazma yüzey modifikasyonu yardımıyla değiştirilmesi,
3. Plazma modifikasyon işleminin, TNT yüzeylerin ilaç yükleme ve salım özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi şeklinde planlanmıştır.

Karakterizasyon ve analiz çalışmaları; FESEM+EDX, XRD, FTIR ve UV-Vis spektrometresi yardımıyla yapılmıştır.

### **6.2. Titanyumun Anodizasyonu-Ön Çalışmalar**

Anodizasyon uygulamalarında Ti esaslı malzemeler (Cp-Ti, Ti6Al4V) altlık olarak seçilmiş ve farklı parametrelerde (elektrolit türü, akım, voltaj, süre, yüzey kalitesi, altlık boyutu vb.) çalışmalar yapılmıştır.

### 6.2.1. Yüzey hazırlama işlemleri

Yüzey hazırlama işlemleri, anodizasyon öncesi zımpara, polisaj, dağlama gibi yüzey hazırlık adımlarını kapsamaktadır.

Numuneler aseton, etanol ve saf suda ultrasonik olarak 5'er dk. süreyle temizlenip yağ vb. kalıntılar giderildikten sonra SiC zımpara kâğıtları (1000-4000 meş) kullanılarak parlatılmış ve saf su ile ultrasonik olarak yıkamanın ardından hava üflenerek kurutulmuştur. Ayrıca, bir grup numune parlatma işleminden sonra ağı. %0,5 HF sulu çözeltisinde 5 dk. dağlanmış, bazıları 120 mesh kum ile kumlanmış, bazılarına ise herhangi bir işlem uygulanmamıştır. Bu uygulamanın amacı; yüzey kalitesinin nanotüp yapısı ve büyüme karakteristiği üzerine etkisinin ortaya çıkarılmasıdır. Farklı yöntemlerle hazırlanmış numunelerin yüzey görüntüleri Şekil 6.1.'de verilmektedir.



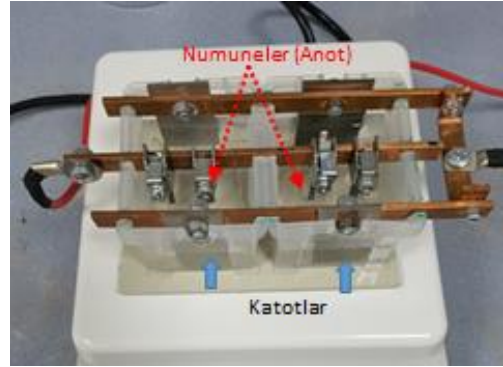
Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Ti esaslı altlık numuneleri

### 6.2.2. Anodizasyon deney düzeneğinin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan anodizasyon düzeneği Şekil 6.2.'de görülmektedir. Sistem başlıca; DC güç kaynağı, elektrolit çözeltisi ve anot-katot bileşenlerinden meydana gelmektedir. Deneyler, ortam sıcaklığında (22-24°C) ve açık atmosfer şartlarında yapılmıştır. Elektrolit, proses boyunca manyetik bir karıştırıcı yardımıyla düşük hızda (10 rpm) sürekli karıştırılmıştır.



a) Genel görünüm



b) Anot-katot bağlantıları

Şekil 6.2. Anodizasyon deney düzeneği ve anot-katot bağlantısı

Tüm anodizasyon çalışmalarında anot-katot mesafesi: 20 mm, elektrolit yaşı: 0 (her defasında yeni çözelti), elektrolit sıcaklığı: 25°C ve karıştırma hızı:10 rpm olarak sabit tutulmuştur. Deney sonrasında numuneler saf su ile durulanıp, etanol ile ultrasonik olarak temizlenmiş ve hava üflenerek kurutulmuştur.

### 6.2.3. Altlık seçimine yönelik ön çalışmalar (ön anodizasyon çalışmaları)

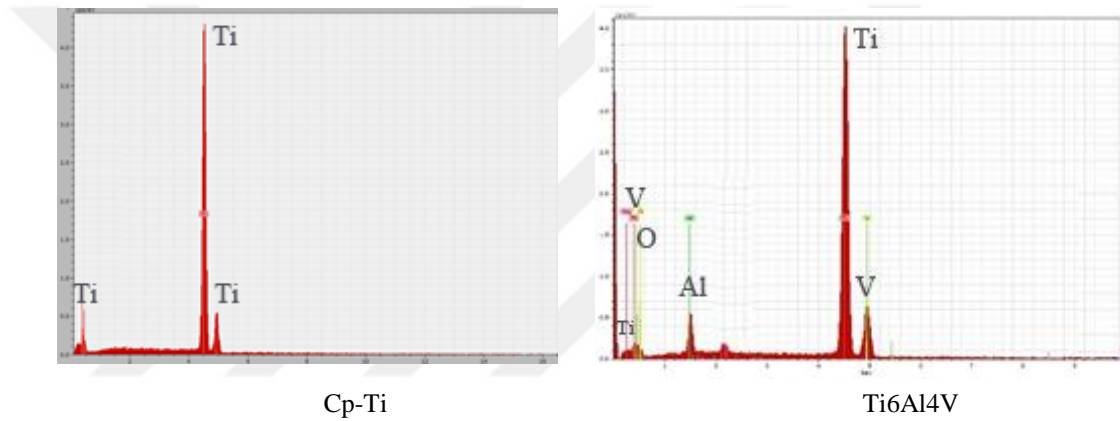
Medikal uygulamalarda kullanılan ticari titanyum (Cp-Ti) ve titanyum alaşımlarının (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr, Ni-Ti vb) yüzeyinde nanotüp yapısı büyütülebilmektedir. Deneysel çalışmalarda altlık malzemesi olarak Cp-Ti ile Ti6Al4V seçilmiş ve bunların yüzeylerinde TNT büyütme üzere NH<sub>4</sub>F ya da HF içeren organik ve sulu çözeltilerde farklı anodizasyon parametreleri uygulanarak ön çalışmalar yapılmıştır.

Literatürde ilaç yükleme/doz ve salımı için uygun nanotüp çap aralığı 80-120 nm olarak bildirilmiştir [140, 208]. Ayrıca, 80 nm çaplı tüplerin hücre tutunmasını, çoğalmasını ve yayılmasını belirgin şekilde artırdığı bildirilmektedir [140]. Deneysel çalışmalarda, nanotüp çapının bu aralıkta olması hedeflenmiştir. Buna göre, anodizasyon ön çalışmalarında;

1. EG esaslı organik elektrolit ve HF içeren sulu elektrolit olmak üzere iki farklı elektrolit,

2. 20-30-40-60-80V olmak üzere 5 farklı voltaj değeri,
3. 1-2-3-5-7-10 saat olmak üzere farklı süreler,
4. Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımı şeklinde farklı altlıklar,
5. Yüzey işlemleri uygulanmamış (ham), parlatılmış, parlatma sonrası dağlanmış ve kumlanmış, olmak üzere farklı yüzeyler,
6. Farklı anot/katot oranı (farklı yüzey alanları)

gibi farklı parametreler uygulanmıştır. Kullanılan titanyum altlıklar 25x50x1,5mm ölçülerinde olup, EDX analizleri Şekil 6.3.'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımının EDX analizi

### 6.3. Anodizasyon Parametrelerinin Tüp Morfolojisi Üzerine Etkileri

Deneysel çalışmalarda etkileri bakımından elektrolit türü, altlık malzemesi, uygulama voltajı ve akım birincil parametreler; süre, numune boyutu (yüzey alanı) ve ön yüzey işlemleri ise ikincil parametreler olarak kabul edilmiştir.

#### 6.3.1. Elektrolit ve altlık malzemesinin TNT yapıları üzerine etkisi

Nanotüp yapılarından ilaç salımı üzerine en etkin özelliğin tüp boyunun tüp çapına oranı (boy/en) olduğu bilinmekle beraber, bu oran ne kadar büyük olursa ilaç salımının da o kadar uzun süreceği bildirilmektedir [92]. HF içeren sulu elektrolitlerde,  $TiO_2$ 'nin hızlı çözünmesi nedeniyle nanotüp boyu yaklaşık 500-600 nm ile sınırlı kalmaktadır [84]. Bu nedenle, etilen glikol (EG) esaslı bir elektrolit

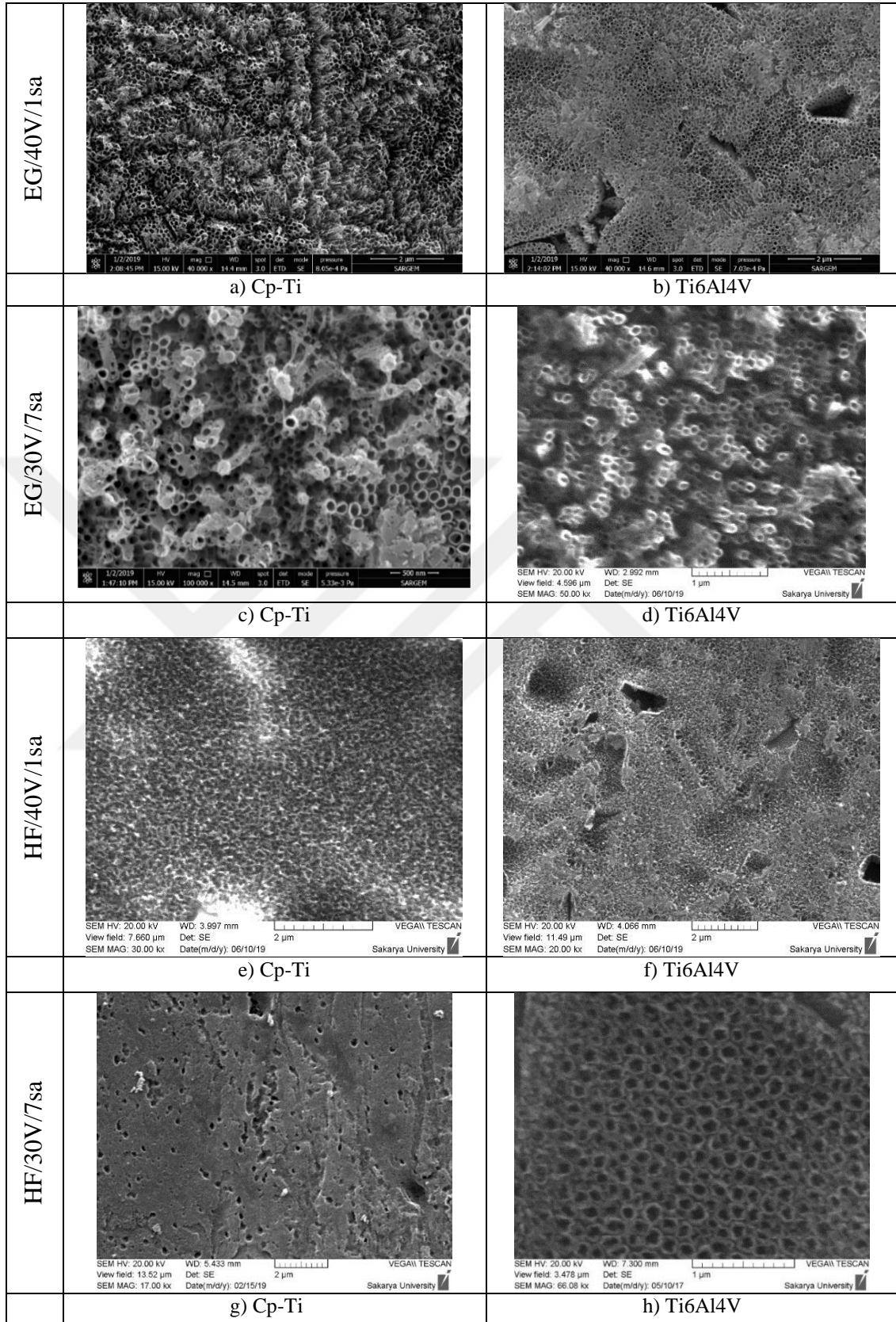
tercih edilmekle beraber, karşılaştırma amacıyla HF sulu elektroliti ile de ön çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, ön anodizasyon çalışmalarında EG ve HF elektrolitleri kullanılmış ve titanyum yüzeyinde gelişen TNT yapıları karşılaştırılmıştır.

Kullanılan elektrolit bileşimleri;

1. Hacimce %10 H<sub>2</sub>O ve ağırlıkça %0,5 NH<sub>4</sub>F içeren etilen glikol (EG) elektrolit çözeltisi ve
2. Ağırlıkça %0,5 HF sulu elektrolitidir.

Ayrıca, EG elektroliti için iki farklı kompozisyonla ön çalışmalar yapılmış olup, kullanılan diğer elektrolit hacimce %2 H<sub>2</sub>O ve ağırlıkça %0,3 NH<sub>4</sub>F içermektedir. Fakat bu çözeltide herhangi bir TNT oluşumu gözlenmemiştir.

Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşım numuneleri, HF ve EG çözeltilerinde 30V ve 40V gerilim altında 1 ve 7 saat süreyle anodize edilmiştir. Yüzeylerde büyütülen TNT yapılarının SEM görüntüleri Şekil 6.4.'de verilmektedir.



Şekil 6.4. Farklı elektrolit çözeltilerinde, altlık türüne bağlı olarak büyüyen nanotüp yapıları

Şekil 6.4.'de görüldüğü gibi, elektrolit türüne bağlı olarak altlığın Cp-Ti ile Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde gelişen nanotüp yapıları birbirinden farklı büyüme morfolojisi göstermiştir.

Şekil 6.4.a ve b karşılaştırılırsa, Cp-Ti yüzeyinde gelişen TNT'ler demetler halinde büyürken alaşım altlığı yüzeyinde daha organize bir nanotüp yapısı göze çarpmaktadır.

Cp-Ti numuneleri için Şekil 6.4.a ve c karşılaştırıldığında, anodizasyon voltajının 40V'dan 30V'a düşürülmesi durumunda daha uzun sürede nanotüp yapısı elde edilmiştir. Voltaj artışına bağlı olarak artan aşınma tüp oluşumunu hızlandırmaktadır [51, 58].

Şekil 6.4.a ve Şekil 6.4.e karşılaştırılırsa, HF elektrolitindeki florür konsantrasyonunun fazla olması, titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının EG elektrolitine göre daha hızlı çözünmesine yol açmıştır. HF elektrolitindeki florür miktarı ağırlık %94,96 (-H<sub>2</sub>: ağırlık % 5,038) iken NH<sub>4</sub>F içeren EG elektrolitinde florür içeriği ağırlık %51,29 (-H<sub>2</sub>: 10,88/N<sub>2</sub>:37,81) değerindedir [212]. Bu değerler, kullanılan çözeltilerin aşındırma etkilerinin farklı olduğunu göstermektedir. HF elektrolitinin aşındırma hızı daha yüksektir.

Şekil 6.4.c ve g karşılaştırıldığında yine aynı şekilde HF'in yüksek çözünürlüğüne bağlı olarak HF elektrolitinde nanotüp yapısı gözlenmezken EG elektrolitinde nanotüp yapısı oluşmuştur. Genel olarak, asidik elektrolitlerde tüp dibinde daha yüksek lokal asidite sebebiyle çözünme hızı yüksektir. Bu nedenle, asidik elektrolitler için daha düşük voltajlar, organik elektrolitler içinse yüksek viskoziteleri nedeniyle kimyasal çözünmenin yavaş olmasından dolayı daha yüksek voltajlar tercih edilmektedir [68, 90].

Şekil 6.4.e ve g karşılaştırılırsa, Cp-Ti yüzeyinde 40V-1 saatte nanotüp yapısı gözlenmemiş poroz bir yapı oluşmuştur. 30V-7 saat parametrelerinde ise porozite ya

da nanotüp yapısı gözlenmemiş, 7 saatlik uzun anodizasyon süresine bağlı olarak yüzeyde polisaj meydana gelmiştir.

Şekil 6.4.b ve d karşılaştırıldığında, 40V-1 saatte üretilen yapının daha düzenli olduğu görülmektedir. Bu durum, voltajın daha az olmasına rağmen artan süre nedeniyle 30V-7 saatte aşınmanın daha fazla olmasına bağlanmıştır.

Şekil 6.4.b ve f karşılaştırılırsa, Şekil 6.4.c ve g arasındaki karşılaştırmaya benzer olarak HF'in yüksek çözücülüğüne bağlı olarak nanotüp yapısı oluşmadığı sonucuna varılmıştır. Ti6Al4V altlık numunelerinde alaşımının iki farklı faz ( $\alpha$  ve  $\beta$ ) bileşeninden meydana gelmesi nanotüp morfolojisini etkilemiştir. Y Li ve ark. [110] bildirdiği gibi, vanadyumca zengin  $\beta$  faz bölgeleri anodizasyon sürecinde tercihli olarak daha hızlı çözülmüş ve bunun bir sonucu olarak  $\beta$  bölgeleri krater benzeri bir yapı göstermiştir (Şekil 6.4.b ve f).

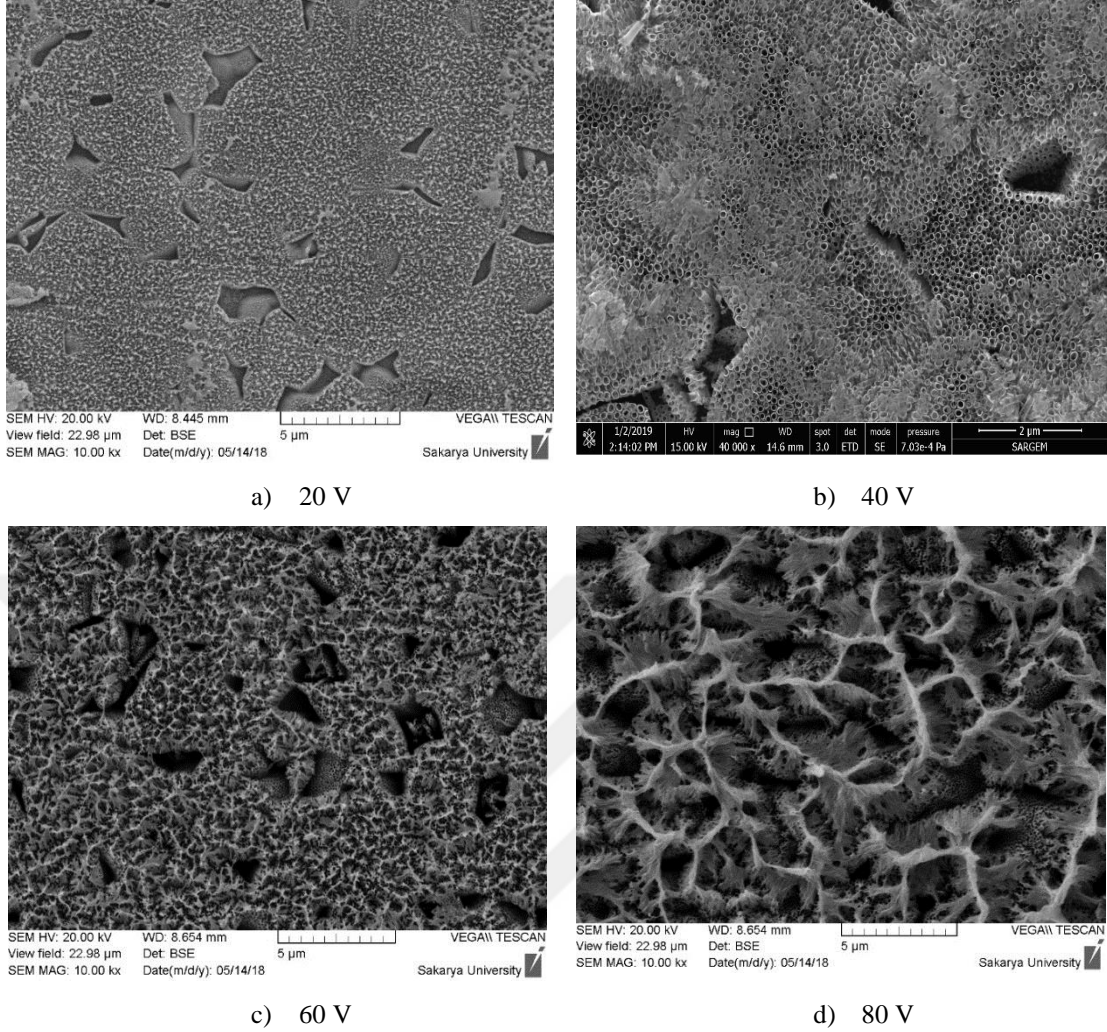
Şekil 6.4.f ve h karşılaştırıldığında hem voltajın 30 V'a düşürülmesiyle aşınmanın azalması hem de sürenin uzatılmasına bağlı olarak belirgin tüp yapısı oluştuğu görülmektedir.

Ti6Al4V alaşımı için, her iki elektrolitte de (HF ve EG) genel olarak nanotüp yapısı gözlenmiştir.

### **6.3.2. Anodizasyon voltajının etkisi**

EG esaslı elektrolitte 1 saat sabit sürede ve farklı voltajlarda (20-40-60-80V) gerçekleştirilen anodizasyon işlemleri sonucu üretilen TNT yapılarının SEM görüntüleri Şekil 6.5.'de verilmektedir.





Şekil 6.5. Farklı voltajlarda anodize edilmiş numunelerin üst yüzey SEM görüntüleri (Ti6Al4V, EG çözeltisi)

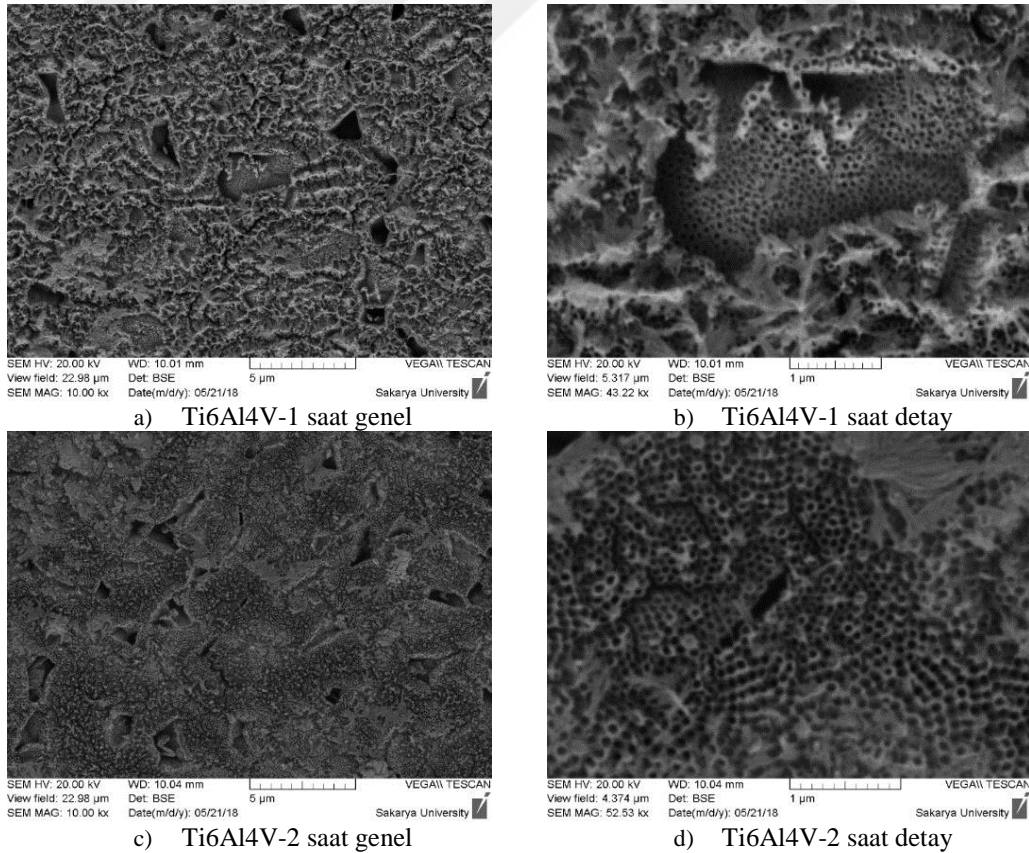
SEM incelemelerinde Ti6Al4V alaşımının tipik krater yapısı (çözünen  $\beta$  fazı bölgeleri) tüm numunelerde gözlenmiştir. Schumuki ve ark. çalışmasıyla uyumlu olarak [93], düşük voltaj (20V) değerinde anodize edilmiş numune yüzeyinde herhangi bir nanotüp varlığı gözlenmemiştir. Anodizasyon voltajının 40V'dan 80V'a artırılmasıyla yüzeyde gelişen nanotüp yapısı bozulmaya başlamaktadır. Schumuki ve Albu, artan voltaj ile çözünmenin arttığını bildirmiştir. Artan voltaja bağlı olarak artan elektrik alan sonucu florür iyon taşınımının hızlanması sonucu nanotüp yapısı hızlı bir şekilde çözünmektedir [51, 58]. 80 V'da altlık yüzeyinde oluşan oksit tabakasının hızlıca çözünüp kabuklaştığı ve alttan yeni bir TNT tabakasının büyümeye başladığı görülmektedir. Uygulanan potansiyel miktarı arttıkça çözünme hızı da arttığından, sisteme yüksek voltajlar uygulanırsa oksit tabaka kalıcı olarak

çözünecek ve tüp oluşumu gözlenmeyecektir [68, 90]. Buna göre, ön çalışmalarda, en uygun voltaj değeri 40 V olarak belirlenmiştir.

### 6.3.3. Anodizasyon süresinin etkisi

Sürenin nanotüp üzerine etkisi, alaşım numunesi kullanılarak hem EG esaslı organik elektrolitte hem de HF esaslı sulu elektrolitte incelenmiştir.

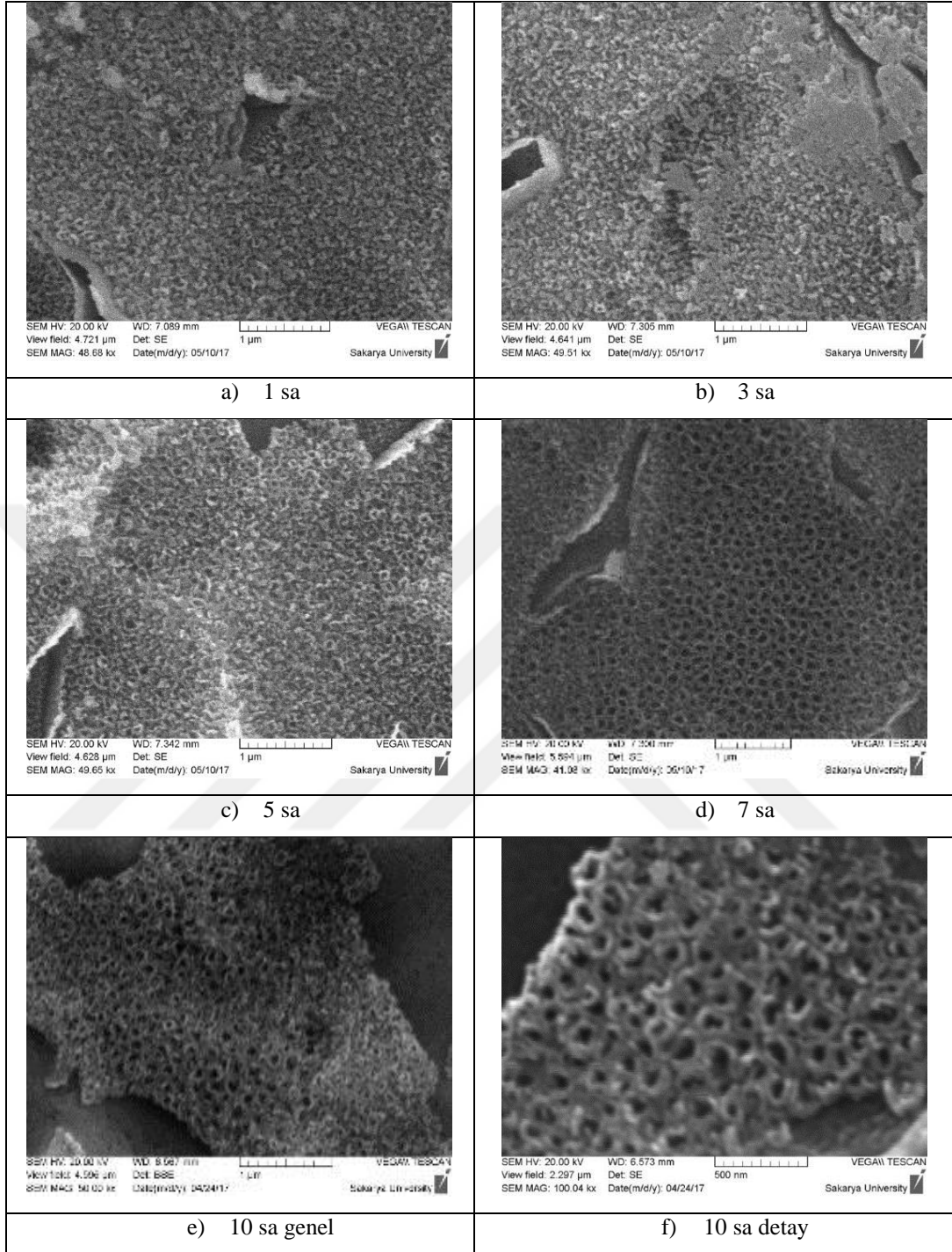
Ti6Al4V altlık, EG elektroliti için uygun voltaj değeri olarak belirlenen 40 V'da, 1 ve 2 saat süreyle anodize edilmiştir. Numunelerin düşük ve yüksek büyütmelelerdeki üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.6.'da verilmektedir. Buna göre, artan süreye bağlı olarak tüp çapında belirgin bir artış gözlenmemiştir. Bununla birlikte, Kulkarni ve ark. [87] bildirdiği gibi, artan süreyle yüzeyde kalıntılar oluşmuştur (Şekil 6.6.d). Ti6Al4V altlığın 40 V'da EG elektrolitinde anodize edilmesi durumunda en uygun yapı 1 saatlik işlem süresinde elde edilmiştir (Şekil 6.6.a ve b).



Şekil 6.6. EG elektrolitinde farklı sürelerde anodize edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 40V)

HF elektrolitinde 30 V'da 1-2-3-5-7-10 saat sürelerde anodize edilen Ti6Al4V numunelerinin SEM görüntüleri ise Şekil 6.7.'de verilmektedir. Süreye bağlı olarak yüzey morfolojisinde gözlenen değişim nedeniyle, HF elektrolitinde yapılan çalışmalarda sürenin EG elektrolitine göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Düşük sürelerde (1 ve 3 saat) beklentilere uygun TNT yapısı elde edilememiş (Şekil 6.7.a ve b), çok uzun sürelerde (10 saat) ise nanotüp yapısı bozulmuştur (Şekil 6.7.e ve f). 5 saat sürede nanotübüler yapıya geçiş başlamış (Şekil 6.7.c) ve 7 sa sürede ise nanotübüler oluşum gözlenmiştir (Şekil 6.7.d). Süre optimum değeri aştığında, florür iyonlarının tüp tepelerini çok fazla aşındırması nedeniyle tüp yapısı kısmen çöker veya tamamen yok olur [68].



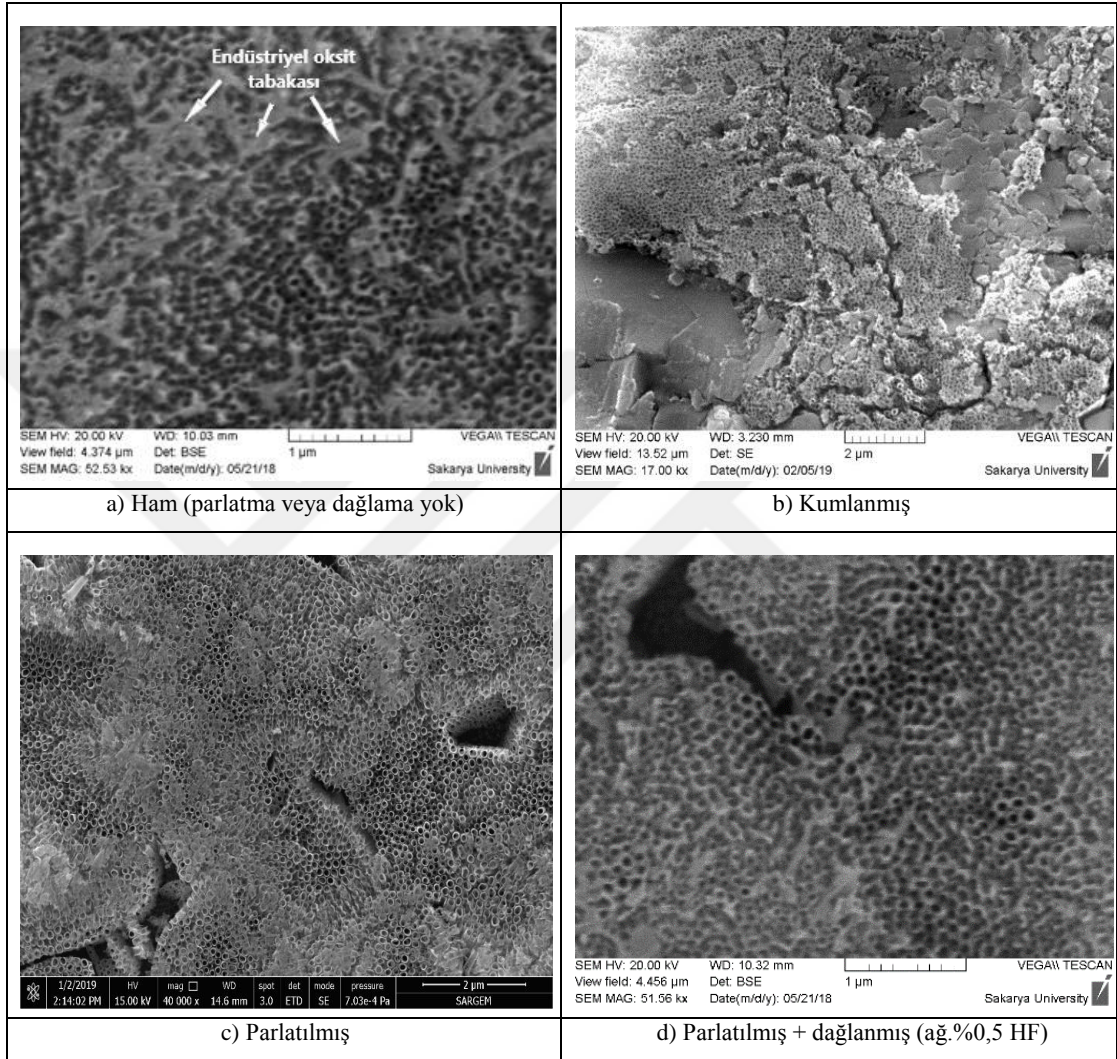


Şekil 6.7. HF elektrolitinde farklı sürelerde anodize edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 30V)

### 6.3.4. Ön yüzey işlemlerinin etkisi

Anodizasyon sürecinde kullanılan numunelerin yüzey kalitesinin nanotüp yapısına olan etkisinin ortaya koyulması amacıyla; ham (yüzey işlemi uygulanmamış), kumlanmış, parlatılmış ve parlatılıp dağlanmış olmak üzere farklı yüzeylerle

çalışılmıştır. Çalışmalar, Ti6Al4V alaşımı kullanılarak EG çözeltisinde 40 V-1 sa parametrelerinde yapılmıştır. Şekil 6.8.'de bu numunelerin anodizasyon sonrası yüzey SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 6.8. Farklı yüzey kalitelere sahip numunelerin anodizasyon sonrası üst yüzey SEM görüntüleri (Ti6Al4V, 40V, 1sa, EG)

Buna göre, farklı yüzey işlemleri uygulanmış tüm numunelerin yüzeylerinde nanotüp varlığı görülmüştür. Şekil 6.8.a'da, yüzeyde altlık malzemesinin üretim aşamalarından kalan bir endüstriyel oksit tabakanın varlığı gözlenmektedir. Endüstriyel oksit tabakası, anodizasyonun başlangıcında yüksek bir akım yoğunluğu akışına ve dolayısıyla tüp büyümesinin ilk aşamalarında nanotüplerin hızlı büyümesine neden olduğundan, tüpler anodizasyonun ilk aşamalarında çökerler [51].

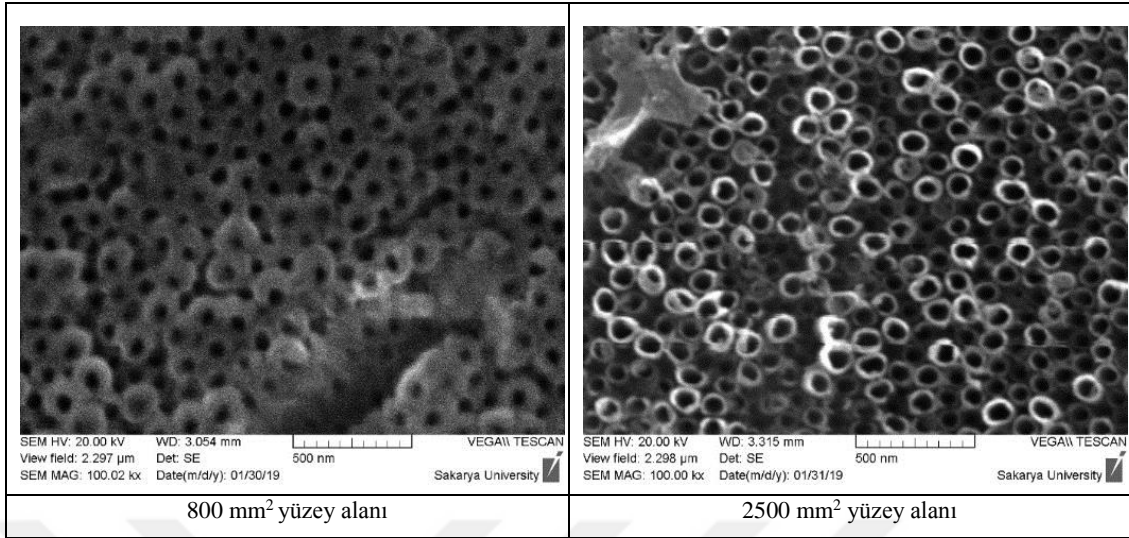
Endüstriyel oksit tabakası nedeniyle yüzeyde düzenli ve homojen bir nanotüp yapısı oluşmamıştır.

Kumlanmış numunenin yüzey topografyası çok düzensiz (heterojen) olduğu için oluşan seramik karakterli gevrek  $TiO_2$  tabakası kırılabilirlik göstermiştir (Şekil 6.8.b). Dolayısıyla, kumlanmış yüzeyde homojen bir tüp yapısının varlığından söz edilemez.

Mekanik parlatma ve dağlama işlemleri yüzeydeki endüstriyel oksidi gidermek için etkilidir [51]. Bunun bir sonucu olarak, parlatma ve parlatma+dağlama işlemi uygulanmış  $Ti6Al4V$  alaşımının yüzeyinde bulunan endüstriyel oksit tabakası kısmen giderilmiştir. Her iki numune yüzeyinde de nanotüp yapıları açıkça görülmektedir, fakat parlatılmış numune yüzeyindeki oluşum daha homojen ve düzenlidir (Şekil 6.8.c ve d).

### **6.3.5. Numune boyutu / (anot-katot) yüzey alanı etkisi**

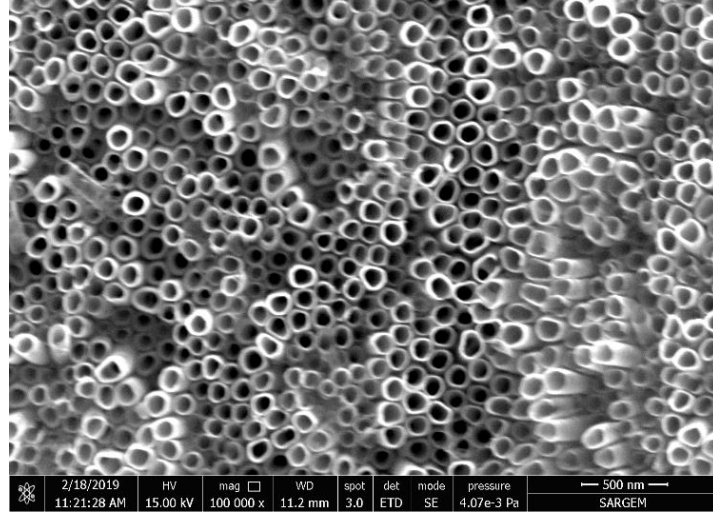
Anodizasyon sürecinde anot olarak kullanılan numunenin yüzey alanına bağlı olarak çekilen akım değeri değişmektedir [102, 103]. Bu nedenle,  $800 \text{ mm}^2$  ile  $2500 \text{ mm}^2$  yüzey alanına sahip  $Ti6Al4V$  alaşım numuneleri kullanılarak yüzey alanı etkisi incelenmiştir. Anodizasyon çalışmaları EG esaslı elektrolitte 40V'da 1 sa süre ile yapılmıştır. Artan yüzey alanına bağlı olarak; çekilen akım arttığından hızlanan reaksiyonlar nedeniyle artan alan yardımcı kimyasal aşınma ve yüzeyde artan lokal asit zenginleşmesinin sonucunda büyük numunede tüp duvarları aşınmış/incelmiştir (Şekil 6.9.). Bu durum Zaraska ve ark. çalışması ile de uyumludur [101]. Numune yüzeyinde birim alana düşen nanotüp sayısının ve hacminin yüzey alanı etkisine bağlı olarak farklılık göstermesi ilaç emdirme ve salım özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Sonraki tüm deneysel çalışmalarda numunenin yüzey alanı  $2500 \text{ mm}^2$  olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 6.9. Numunenin yüzey alanına bağlı olarak TNT yapılarının üst yüzey SEM görüntüleri

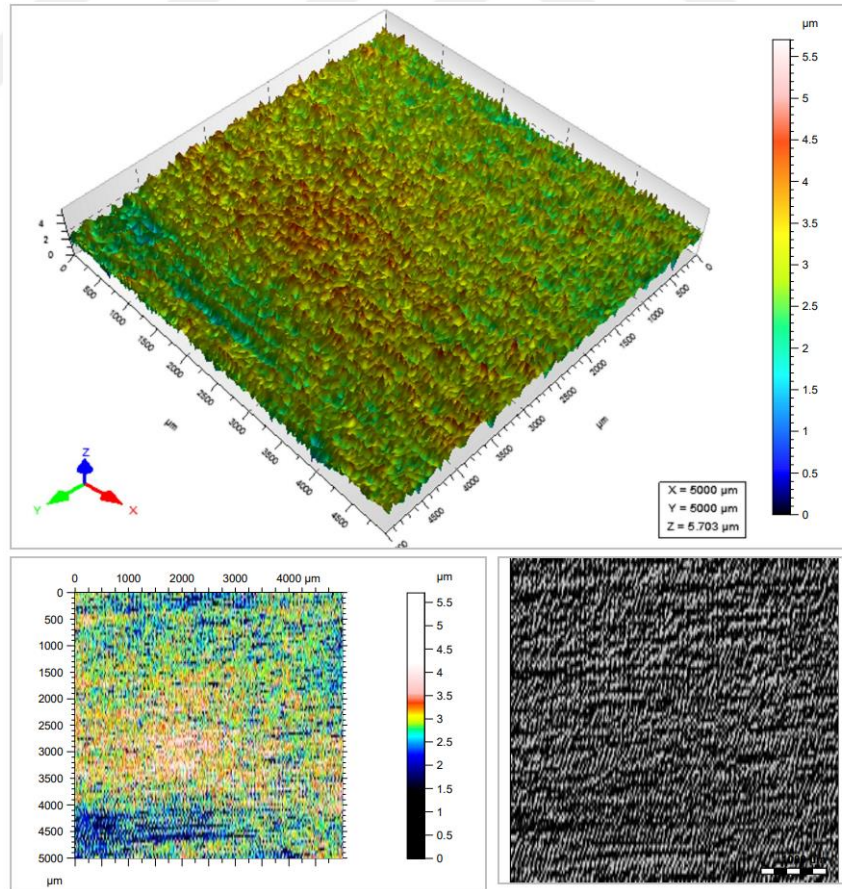
#### 6.4. Ön Deneysel Çalışma Sonuçlarının Değerlendirmesi

Ön anodizasyon çalışmalarında belirlenen optimum parametreler; ağı.%0,5 NH<sub>4</sub>F ve hac.%10 H<sub>2</sub>O için EG elektroliti, 40 volt, 1 saat ve 2500 mm<sup>2</sup> yüzey alanı şeklindedir. Bu değerlerde üretilen nanotüp yapıları gerek tüp çapı ve gerekse morfoloji yönünden beklentileri karşılamaktadır. Bu nedenle, ilaç emdirme ve salım testlerinde bu parametrelerde üretilen TNT numuneleri kullanılmıştır. Elde edilen tüp çapı 80-90 nm arasındadır. Buna göre, üretilen nihai nanotüp yapısına ait SEM görüntüsü ile EDX analizi Şekil 6.10.'da verilmiştir. SEM görüntüsünde nanotüp yapılarının homojen dağılımlı, tüp duvar ve ağızlarının dairesel ve düzgün olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10. Optimum parametrelerde üretilen TNT yapısının üst yüzey SEM görüntüsü

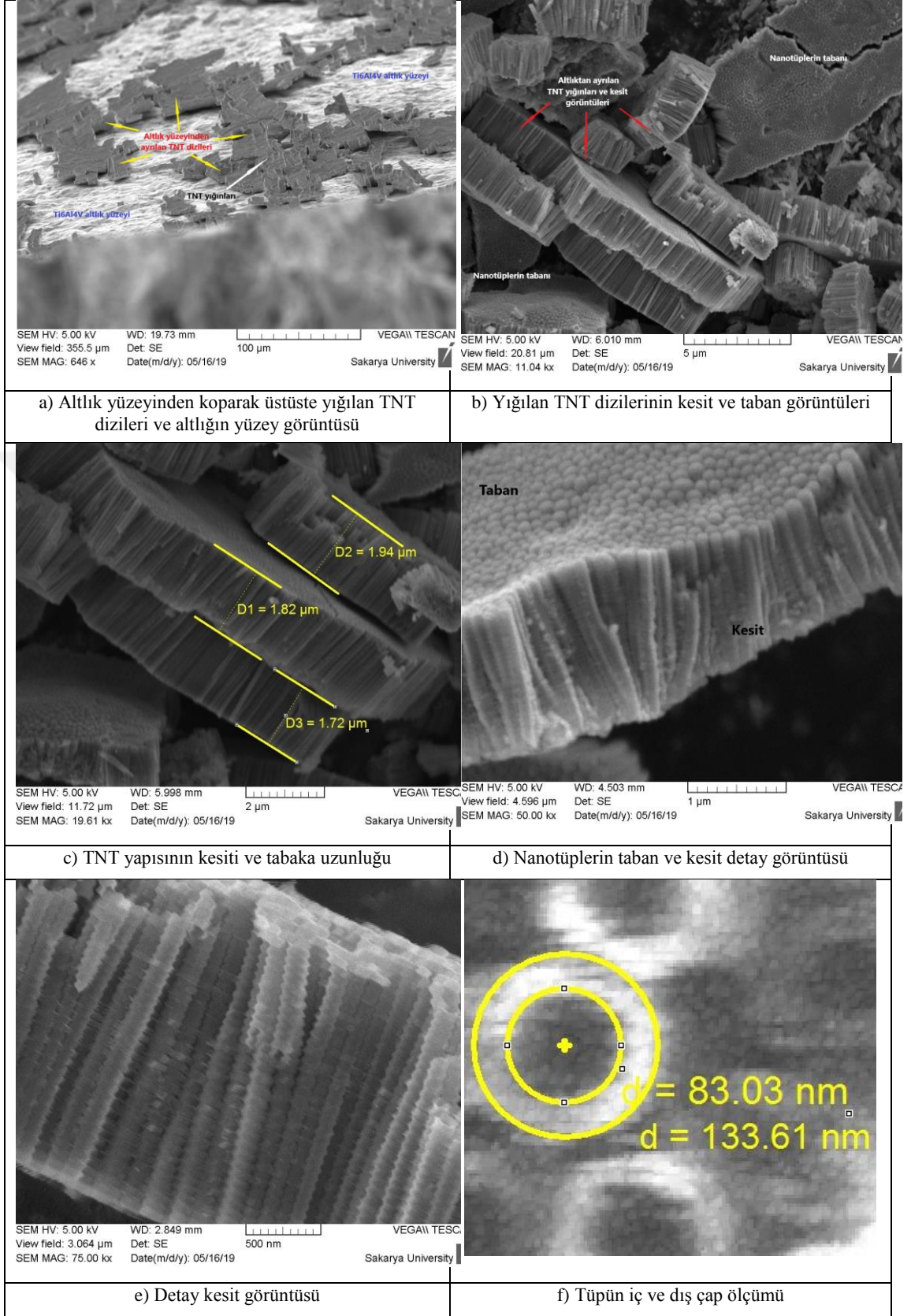
Numunenin topografik 3D üst yüzey taraması, Nanovea PS50 model bir cihazla gerçekleştirilmiş olup yüzeyin görüntüsü Şekil 6.11.'de verilmiştir. Şekilde, mekanik parlatma sırasında oluşan zımpara çizgileri belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 6.11. Optimum parametrelerde üretilen TNT yapısının 3D üst yüzey topografyası



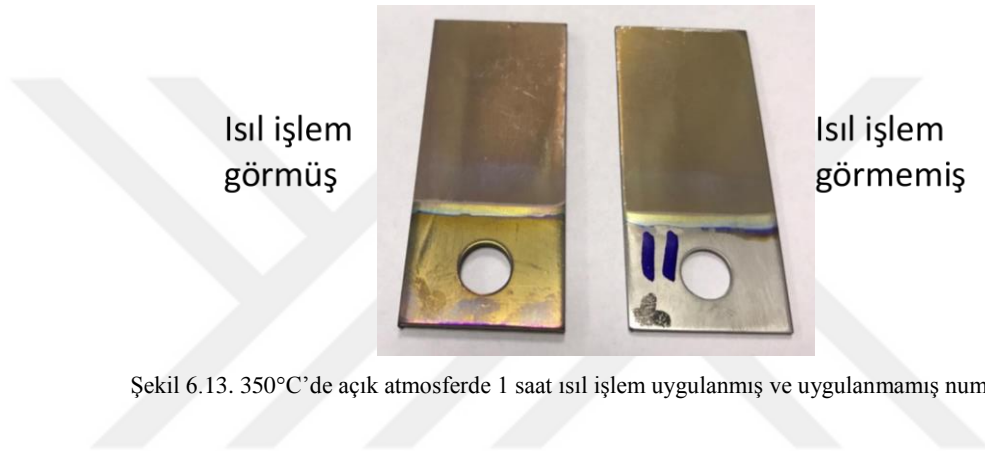
TNT yapılarının kırık yüzey SEM incelemeleri Şekil 6.12.'de verilmektedir. Şekil 6.12.a'da, altlık yüzeyinin genel görüntüsü yer almaktadır. Burada, kırılıp yüzeyden ayrılan ve yüzeyde yığın oluşturan TNT dizileri açıkça görülmektedir. Kopan/kırılan dizilerin yakın çekim SEM görüntüleri Şekil 6.12.b-d'de verilmiştir. Buna göre, Şekil 6.12.b ve c'de TNT yığınları net bir şekilde görülmekte, aynı zamanda tüplerin kesit ve taban görünümüleri de belirgin olarak görülebilmektedir. Nanotüplerin taban görünümüleri Şekil 6.12.d'de detaylı olarak verilmiştir. Tabanda tüplerin (tüp dibinin) kapalı olduğu belirgindir. Tüpler, tabanda bariyer tabaka ile kapatılmıştır [211]. Detaylı kesit görüntüleri ise Şekil 6.12.d ve e'de verilmektedir. Burada, kolonsal tüp yapısı açık şekilde görülmektedir. Şekil 6.12.e'de verilen yüksek büyütmedeki detaylı kesit görüntüsünde tüplerin boğumlu/kuşaklı duvar yapıları (bambu tip duvar yapısı [58]) net bir şekilde görülebilir. Bu oluşum literatürde iki parametreye bağlı olarak meydana gelmektedir. Bunlardan biri alternatif/değişen voltaj (AV) uygulamaları, diğeri ise elektrolitin su içeriğidir [51, 57, 58, 70, 89, 210]. Çalışmalarımızda sabit voltaj kullanılmış olup AV uygulanmadığından, bu durum elektrolitteki hac. %10 su içeriğine bağlanabilir. Artan su içeriğine bağlı olarak duvar dalgalanmaları meydana gelmektedir. Bu durum, tüpler arasındaki florürce zengin tabakanın çözünme hızıyla ilişkilidir. Tüpler arasındaki florürce zengin tabaka, tüplerin oluşum/büyüme hızından daha hızlı çözüldüğünde, tüplerin dış duvarlarında kuşak oluşumu meydana gelir [57, 58, 88]. Bu konuya 3. Bölüm'de "3.5.4. Elektrolitteki su miktarı" başlığı altında detaylı olarak değinilmiştir. Şekil 6.12.c ve f'de tüp uzunluklarının 1,72-1,94  $\mu\text{m}$  ve çaplarının 80-90 nm olduğu görülmektedir. Üst yüzeyde tüp ağızları açıktır, Şekil 6.12.f.



Şekil 6.12. TNT yapılarının kırık yüzey SEM görüntüleri

## 6.5. Isıl İşlem Çalışmaları

Anodizasyon sonucu yüzeyde gelişen  $TiO_2$  nanotüp yapısının, genel olarak amorf karaktere sahip olduğu bilinmektedir. Amorf yapının kristalin yapıya dönüştürülmesi için, numuneler  $350^\circ C$  ve  $450^\circ C$ 'de 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası numunelerin fotoğrafları Şekil 6.13.'de verilmektedir. Titanyumun oksitlenmesi sonucu numune yüzeyleri görüldüğü gibi renk değişimine (sarımsı) uğramıştır.



Şekil 6.13.  $350^\circ C$ 'de açık atmosferde 1 saat ısıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış numuneler

## 6.6. Isıl İşlem Sonrası Yüzey Karakterizasyonu

TNT yapılarının karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve FTIR yardımıyla yapılmıştır. Belirlenen optimum parametrelerde üretilen 4 adet numune ile çalışmalara devam edilmiştir.

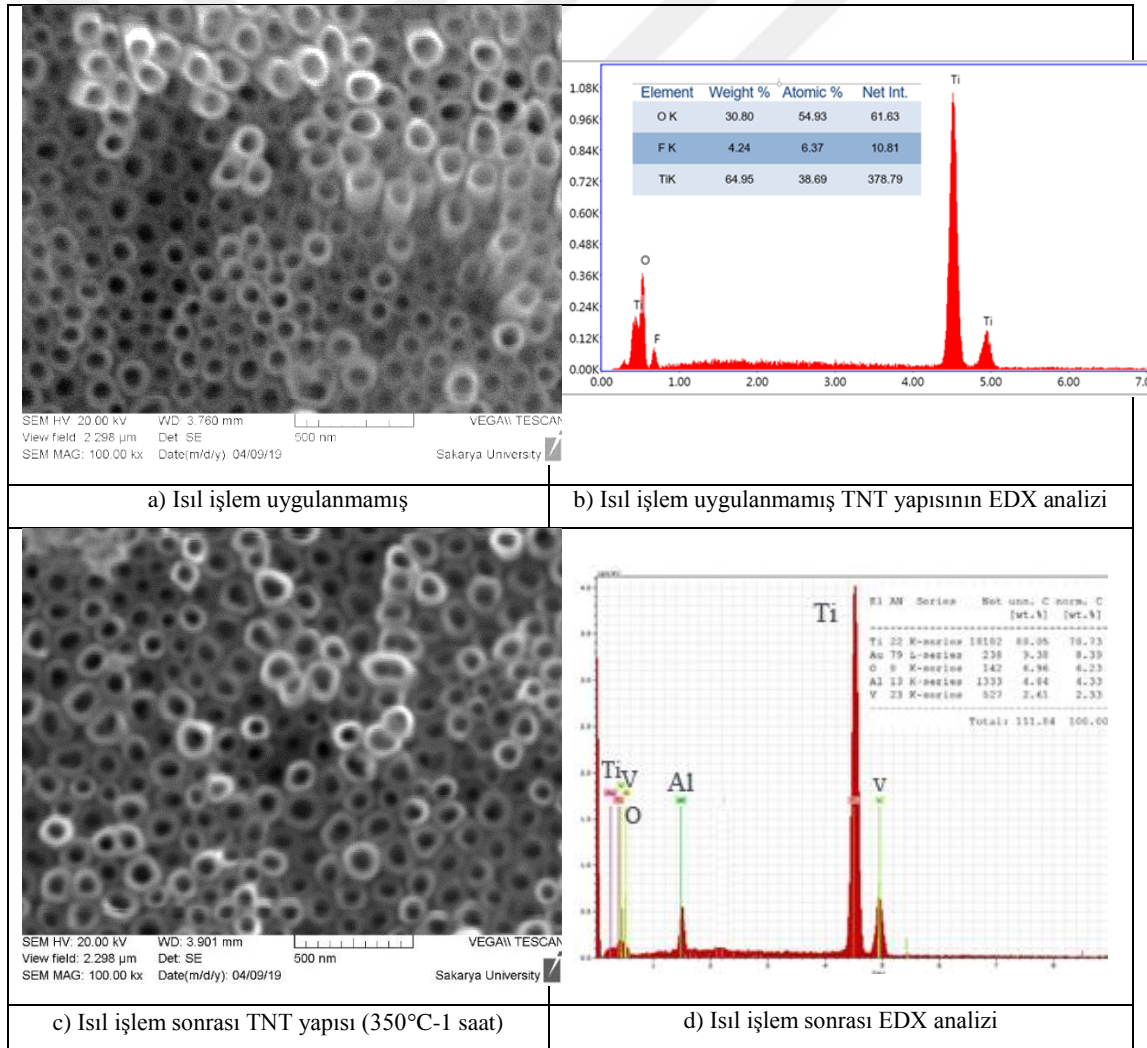
### 6.6.1. SEM ve EDX analizleri

Isıl işlem çalışmaları için aynı parametrelerde ( $Ti6Al4V$ , 40V, 1 saat, EG çözeltisi) üretilen numuneler  $350^\circ C$  ve  $450^\circ C$ 'de 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur.

$350^\circ C$ 'de, 1 saat ısıl işlem uygulanmış numunelerin üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.14.'de verilmektedir.  $TiO_2$  nanotüplere uygulanan  $280^\circ C$ 'nin üzerindeki ısıl işlem sıcaklıklarında anataz oluşumunun başladığı ve artan sıcaklıklarda bu oluşumun arttığı bildirilmiştir [65]. Isıl işlem uygulanmamış TNT yapısı (Şekil 6.14.a) ile

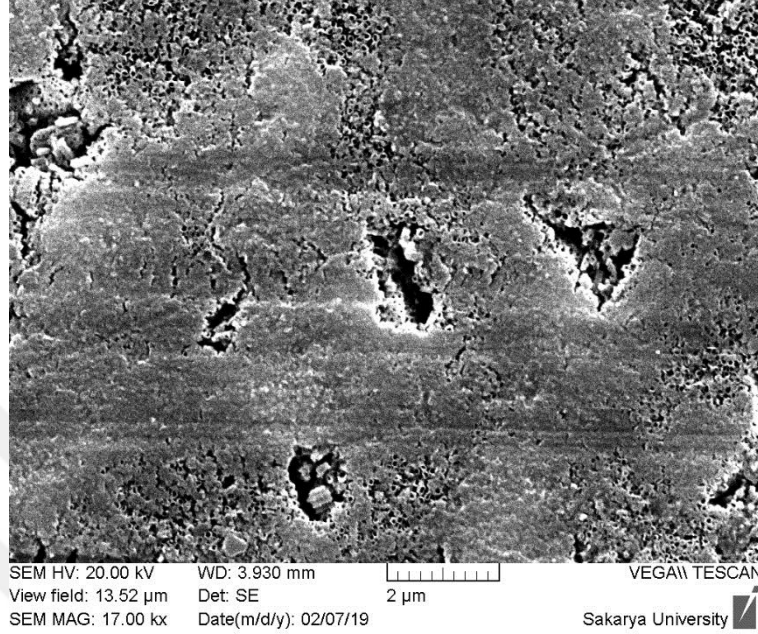
karşılaştırıldığında, ısıl işlem sonrası nanotüp yapılarının ağız kısımlarının bir miktar deforme olduğu (yayıldığı) görülmektedir (Şekil 6.14c). Bu durum, amorf yapıdan kristalin yapıya faz dönüşümü (bkz. 6.6.2. XRD ölçümleri ve faz analizi) sonucu meydana gelen hacim artışına bağlanmaktadır.

300°C civarındaki sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem, yapıdaki hemen hemen tüm florürün yok olmasına sebep olmaktadır [65]. EDX analizleri, nanotüp oluşumunda aktif rol oynayan florürün ısıl işlem öncesi TNT yapısında bulunmasına rağmen (Şekil 6.14.b), 350°C’de 1 saat ısıl işlem sonrası yapıdan uzaklaştığını göstermiştir (Şekil 6.14.d).



Şekil 6.14. Orijinal ve (350°C-1 saat) ısıl işlem uygulanmış numunelerin üst yüzey SEM görüntüleri

450°C’de ısıt işlem uygulanmış numune yüzeyindeki nanotüp yapısı hasar görmüş ve kullanılamaz bir hale gelmiştir, Şekil 6.15.

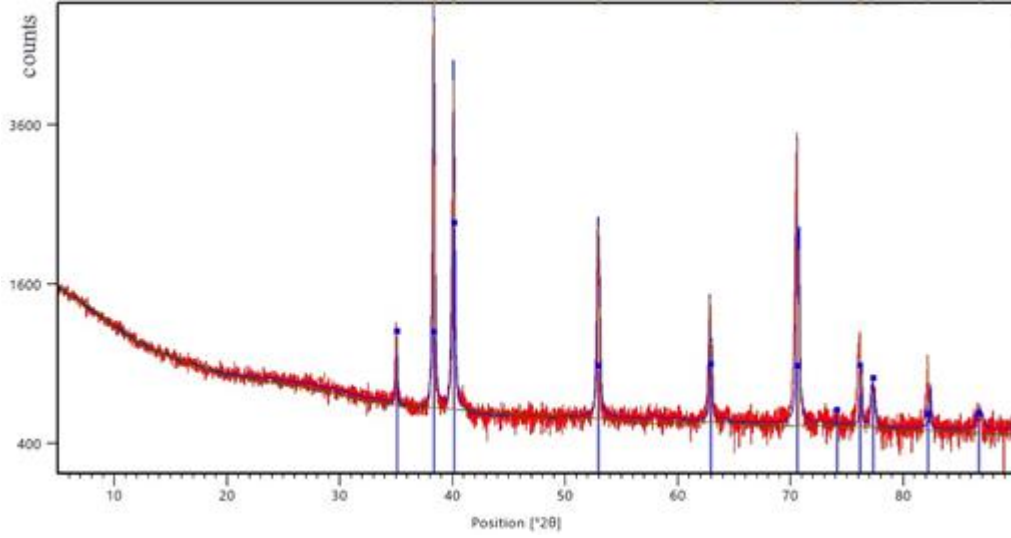


Şekil 6.15. (450°C-1 saat) ısıt işlem uygulanmış numunenin üst yüzey SEM görüntüsü

Buna göre, numunelere uygulanacak ısıt işlem sıcaklığı ve süresi 350°C-1 saat olarak belirlenmiştir.

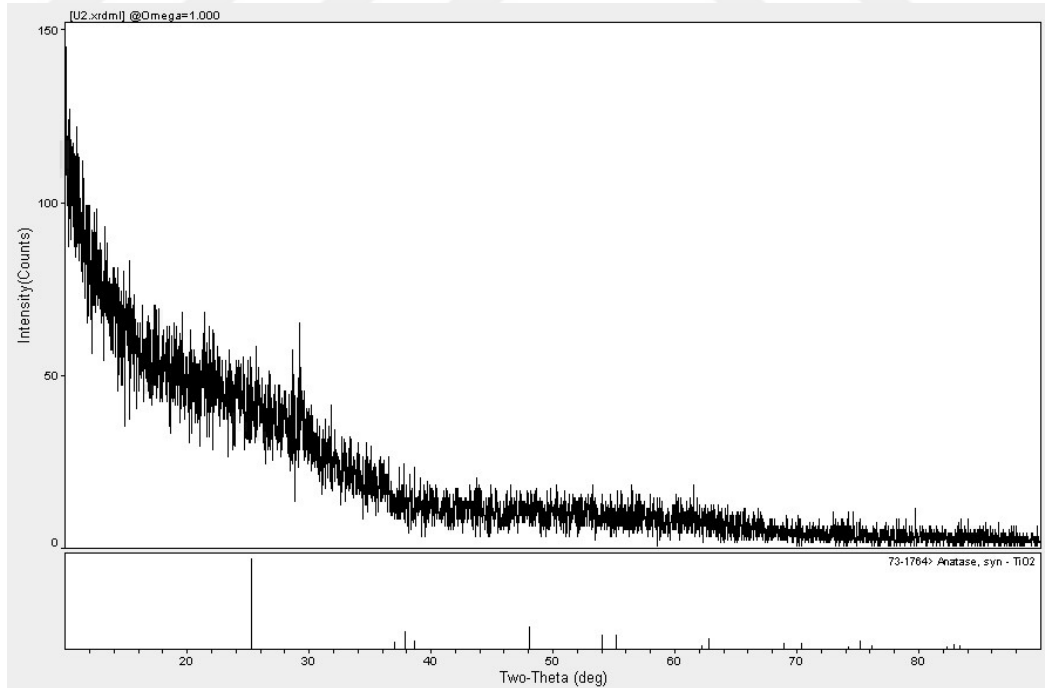
### 6.6.2. XRD ölçümleri ve faz analizi

TNT yapıların XRD analizlerinde iki farklı cihaz (Panatical Empyrean ve Shimadzu GA ataçmanlı XRD-6100) kullanılmıştır. Ti6Al4V altlığın XRD grafiğinden polikristalin yapı malzeme olduğu Şekil 6.16.’da görülmektedir. Altlık yüzeyinde herhangi bir oksit bileşenine rastlanmamıştır.



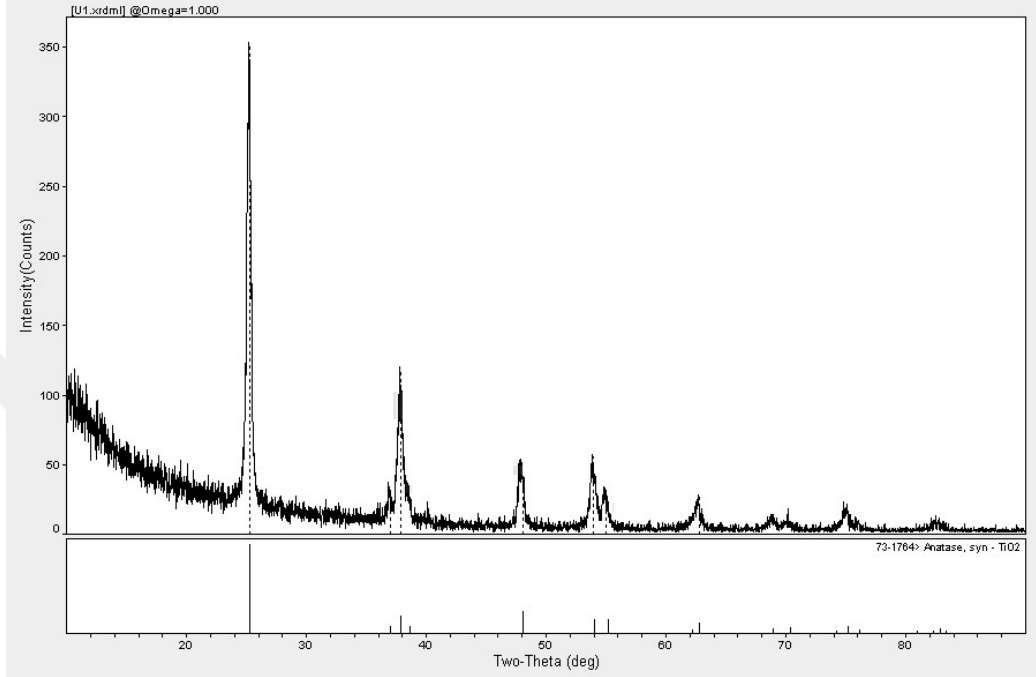
Şekil 6.16. Ti6Al4V malzemesinin XRD paterni

Şekil 6.17.'de, optimum parametrelerde (Ti6Al4V, 40V, 1 saat, EG çözeltisi) üretilen TNT numunelerinin ince film ataçmanlı GAXRD grafiği verilmektedir. Burada, amorf yapının varlığı görülmektedir. Numune yüzeyinde kristalin fazların varlığı belirgin değildir.



Şekil 6.17. Anodizasyon sonrası TNT yapısının GAXRD grafiği

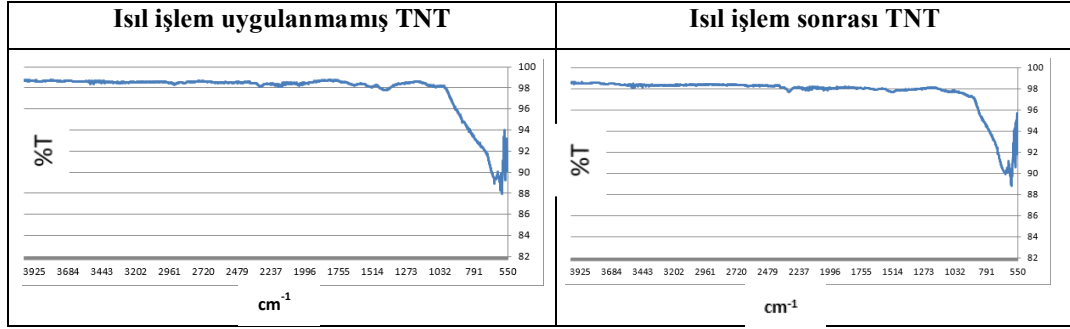
Şekil 6.18.'de ise, 350°C'de 1 saat süreyle ısıtılma tabii tutulan TNT yapılarının GAXRD analizi verilmektedir. Buna göre, amorf yapının tamamen kristalin (Anataz kart no: 73-1764) yapıya dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 6.18. Isıl işlem sonrası TNT yapısının GAXRD grafiği

### 6.6.3. FTIR analizleri

Anodizasyon sonrası ısıtılma işlem görmemiş ve 350°C'de 1 saat ısıtılma işlem görmüş numunelere ait FTIR (Perkin Elmer Spectrum2, band gap 0,1 nm) analizleri Şekil 6.19.'da verilmektedir. Analizler karşılaştırıldığında, nanotüp yapıları numunelerin her ikisinin de metalik karakterli olması nedeniyle bir fark gözlenmemektedir. Numunelerin havanın nemi ile reaksiyona girip Ti(OH)<sub>4</sub> bağı (bağ enerjisi 3300 cm<sup>-1</sup>) oluşturmadığı görülmektedir.



Şekil 6.19. Isıl işlem uygulanmamış ve ısıl işleme maruz bırakılmış TNT yapılarının FTIR analizleri

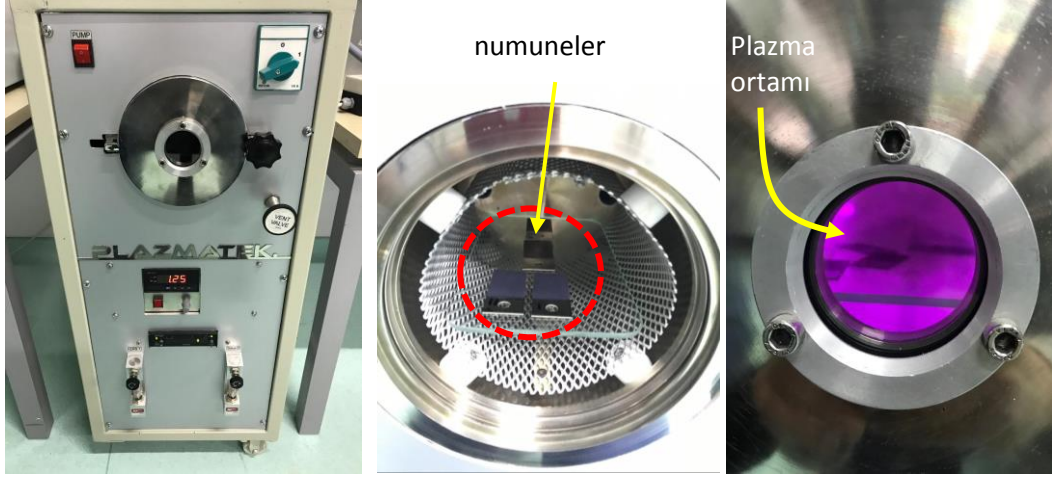
## 6.7. Plazma YüzeY Modifikasyon İşlemi ve Temas Açısı Ölçümleri

Titanyum oksit esaslı nanotüp yapılarının hidrofobik karaktere sahip olduğu ancak bu ıslanma davranışının muhtelif tekniklerle değiştirilebildiği bilinmektedir. Bunlardan bir tanesi de plazma yüzeY modifikasyonu tekniğidir. TNT yapısının hidrofilik yüzeY davranışı göstermesi ilaç emdirme sürecinde önemlidir. Bu bağlamda; TNT yapısının ıslanabilirliğini geliştirmek amacıyla numunelere plazma yüzeY modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Buna göre, mekanik olarak parlatılmış Ti6Al4V altlığın, anodizasyon sonrası TNT yüzeYlerin ve plazma işlemi uygulanmış TNT numunelerinin yüzeY temas açıları ölçülerek karşılaştırılmıştır. Çalışmanın detayları aşağıda yer almaktadır.

### 6.7.1. Plazma modifikasyonu

TNT numunelerinin plazma modifikasyon işlemleri vakum altında ve hava plazması ortamında 1,4 kW'lık bir plazma gücü kullanılarak 30 saniye süre ile yapılmıştır. Ortam basıncı  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar olup kullanılan cihazın modeli PlazmaTek'dir, Şekil 6.20. Plazma ortamında başka harici bir gaz (argon, azot vb.) kullanılmamıştır.



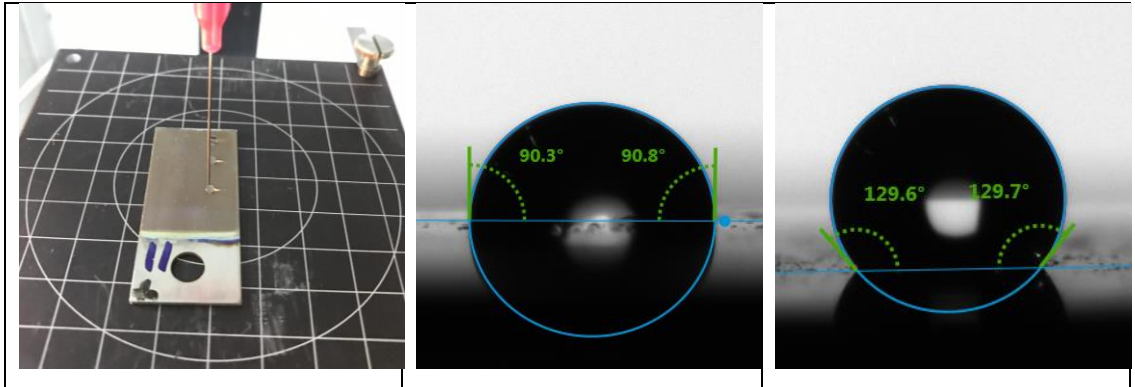


Şekil 6.20. Plazma modifikasyon cihazı, numuneler ve plazma uygulama anı

### 6.7.2. Yüzeylerin temas açısı ölçümleri

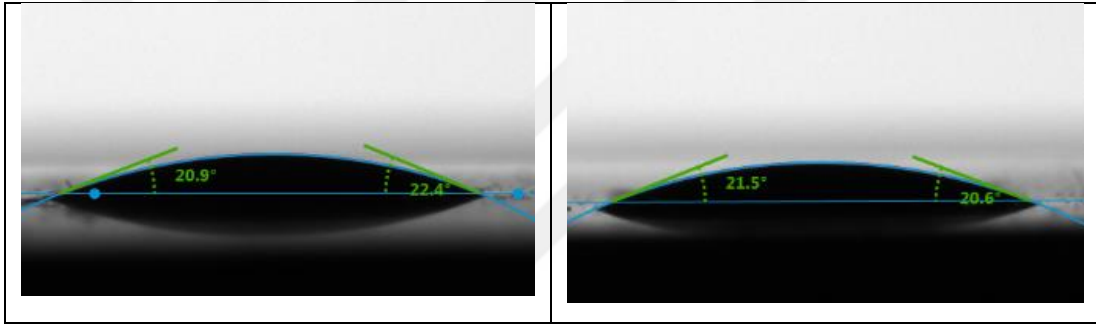
Numunelerin yüzey temas açıları Krüss Marka cihaz yardımıyla ve su kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, atmosfer şartlarında ve  $4\mu\text{l}$ /damla deiyonize su ile gerçekleştirilmiştir. Her numunenin 3 farklı noktasından ölçüm yapılmış ve bunların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Şekil 6.21.'de görüldüğü üzere, temas açısı ölçümlerinde TNT numunelerinin yüzeyindeki su damlasının yayılımı küre formundadır. Temas açısı değerleri sırasıyla ort.  $90,5^\circ$  ve  $126,6^\circ$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler göz önüne alındığında anodizasyon sonrası TNT yapısının hidrofobik bir ıslanma davranışı gösterdiği açıktır.



Şekil 6.21. Anodizasyon sonrası yüzeyin temas açısı ölçümü ve değerleri

Ancak, ilaç yükleme sürecinin başarıya ulaşması için nanotüp yüzeylerindeki temas açısı değerlerinin mümkün olduğu kadar düşürülmesi diğer bir ifadeyle yüzeyin hidrofilik karaktere dönüştürülmesi bir ihtiyaçtır. Plazma yüzey modifikasyon işlemi sonrası TNT yüzeylerinin temas açısı değerleri Şekil 6.22.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, modifikasyon sonrası TNT yapısının yüzey temas açıları 21-22° seviyesine gerilemiş ve yüzey Wenzel modeli ıslanma (hidrofilik) davranışı göstermiştir. Plazma işlemi sonrasında TNT yüzeyinde az da olsa var olan organik kirlerin parçalanmasının yanısıra, yüzeyde fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksil, karbonil) oluşur ve bu gruplar altlık yüzeyinin kimyasal bağlanma noktalarını diğer bir ifadeyle yüzeyin enerjisini arttırarak yüzeyin ıslanma davranışını arttırırlar [7- 9, 180, 184-189].



Şekil 6.22. TNT numunelere uygulanan plazma işlemi sonrası ıslatma açısı ölçümleri

## 6.8. İlaç Yükleme Çalışmaları

Plazma modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış TNT yapılarına 2 farklı şekilde ilaç yüklemesi yapılmıştır. Bunlar; daldırma-kurutma ve vakum altında ilaç emdirme yöntemleridir. Plazma yüzey işleminin ilaç yükleme üzerine etkileri, plazma işlemi uygulanmamış kontrol numuneleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

İlaç yükleme çalışmalarında model ilaç olarak antibiyotik (Gentamicin) kullanılmıştır. 40 mg etkin madde içeren 1 ml Gentamicin sülfat ampülü (Şekil 6.23.) ile ilaç solüsyonu hazırlanmıştır. Bunun için, ampül içeriği 1/25 oranında deiyonize su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan çözelti 1,6 mg/ml Gentamicin etkin maddesi içermektedir.



Şekil 6.23. Model ilaç olarak kullanılan Gentamicin solüsyonu ve TNT büyütülmüş numune

TNT yapılarına ilaç yükleme işlemi 2 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir:

1. Magnetik karıştırma eşliğinde, ilaç çözeltisinde bekletme-kurutma:

TNT numunesi ilaç çözeltisine daldırılıp, solüsyon içerisinde 5 dk bekletildikten sonra sıcak hava üflenerek kurutulmuş ve bu işlemler 10 kez tekrar edilmiştir. Çalışma, ortam sıcaklığında ve sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Yöntem, Şekil 6.24.'de görülmektedir. İlaç yükleme işlemi tamamlandıktan sonra numuneler saf su ile durulanmıştır.

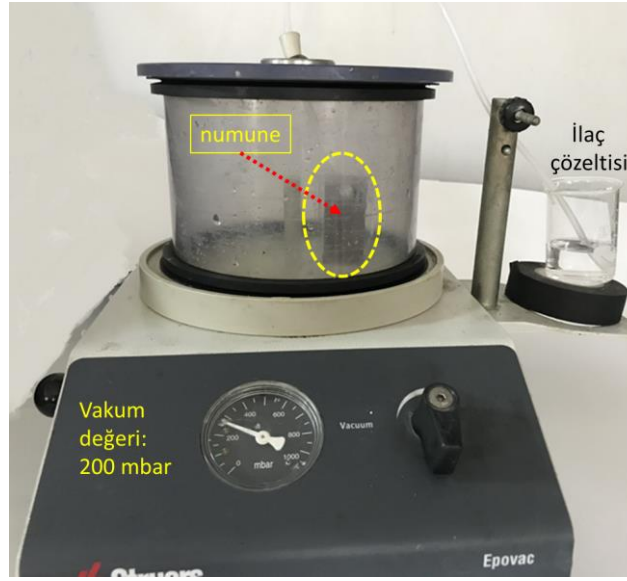


Şekil 6.24. Magnetik karıştırma eşliğinde, ilaç çözeltisinde bekletme-kurutma ile ilaç yükleme

2. Vakumda ilaç emdirme:

Tüplerin içine giren hava, yükleme çalışmalarında ilaç solüsyonunun tüp içerisine nüfuz etmesini engellediğinden [131] bu havanın giderilmesi/boşaltılması ilaç sıvısının tüplere efektif bir şekilde dolabilmesi için önemlidir. Nanotüp kolonsal yapısı içerisine hapsolmuş havanın ortamdan uzaklaştırılması ve ilaç yükleme çalışmasının başarısını arttırmak amacıyla, Struers Epovac cihazı kullanılarak vakum

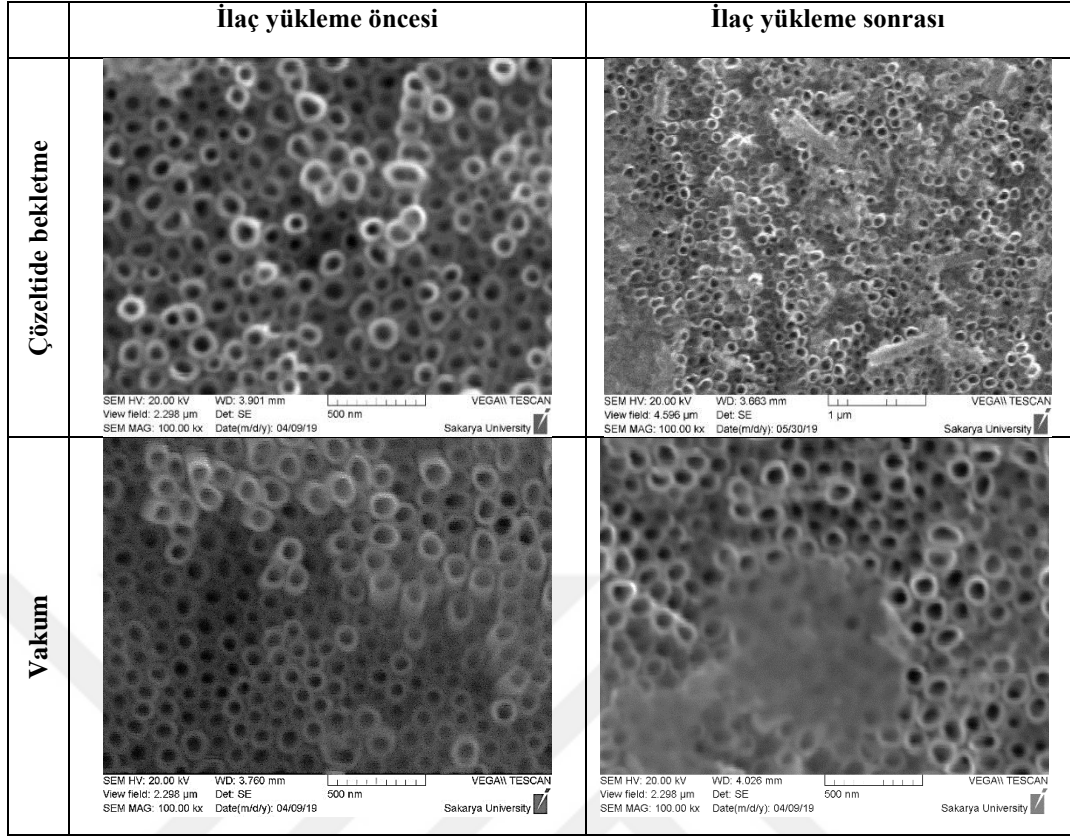
altında ilaç yüklemesi yapılmıştır. Öncelikle ortam basıncı 200 mbar'a kadar düşürülüp numune vakuma alındıktan sonra, ilaç çözeltisi bir vana ve hortum yardımıyla vakum ortamındaki numune kabına aktarılmıştır. Tüm çözelti numune kabına doldurulduktan sonra, ortam atmosfer basıncına çıkarılarak ilaç çözeltisinin nanotüplerin içerisine girmesi sağlanmıştır. Ardından, numune çözeltiden çıkarılıp kurutulmuş ve bu işlemler 3 kez tekrarlanmıştır. Yöntemin detayları Şekil 6.25.'de verilmektedir.



Şekil 6.25. Vakumda ilaç emdirme deney düzeneği

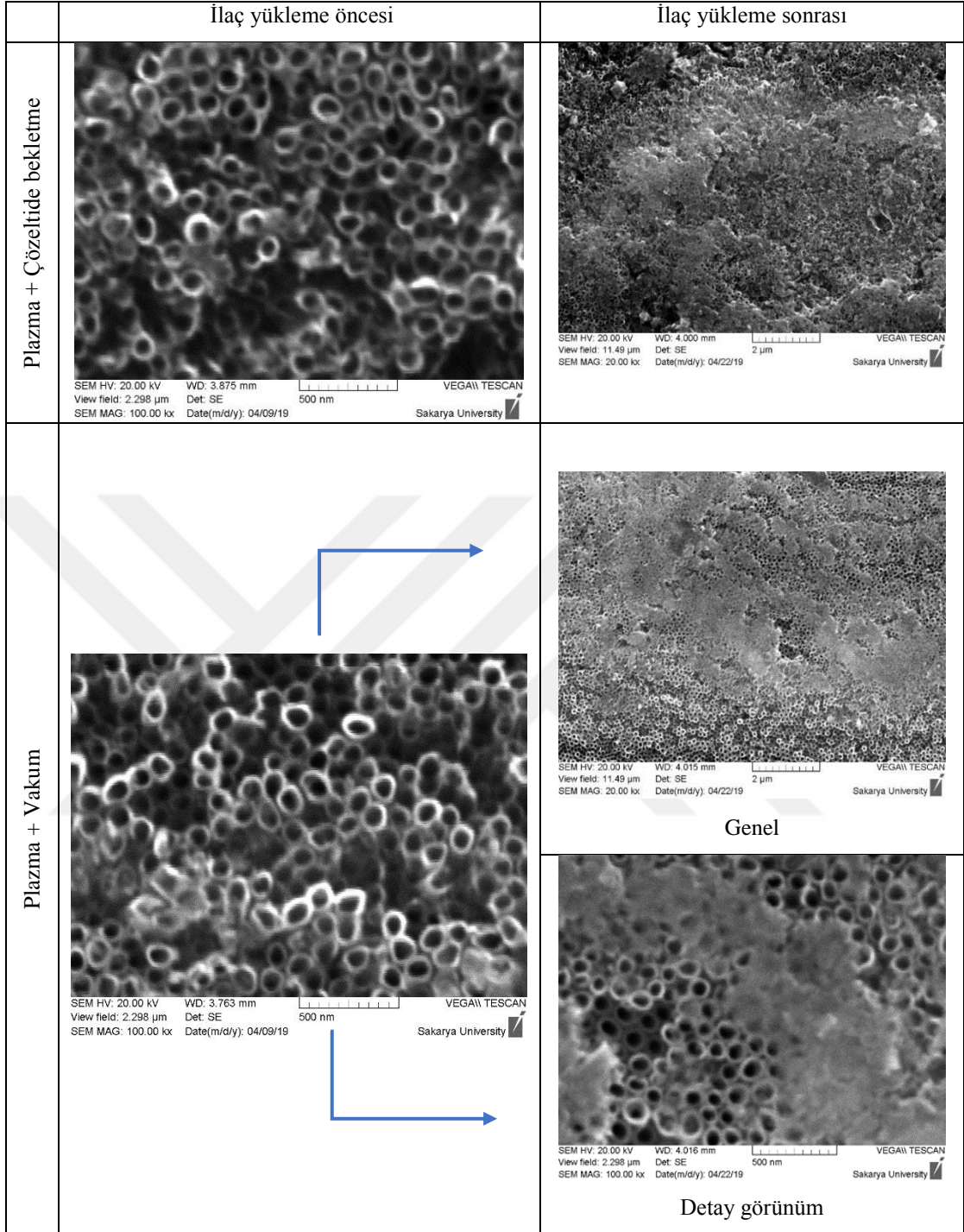
### 6.8.1. İlaç yükleme sonrası SEM çalışmaları

Plazma modifikasyonu uygulanmamış TNT numunelerine daldırma ve vakum emdirme yöntemi ile yapılan ilaç yüklemesi sonrasında alınan üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.26.'da verilmektedir. Görüldüğü üzere, TNT yüzeylerinde ilaç kalıntıları mevcuttur.



Şekil 6.26. Plazma modifikasyonu uygulanmamış TNT numunelerinin çözeltide bekleme ve vakum emdirme ile ilaç yükleme sonrası üst yüzey SEM görüntüleri

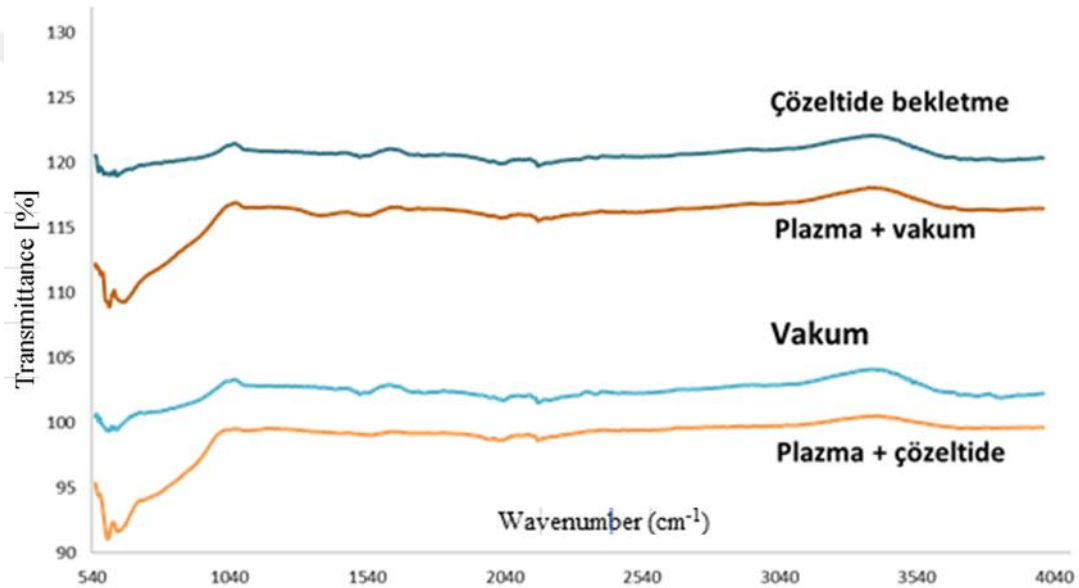
Plazma yüzey modifikasyonu sonrasında ilaç yüklemesi yapılmış TNT yapılarının yüzey SEM görüntüleri ise Şekil 6.27.'de verilmektedir. Burada da, TNT yapılarının üst yüzeyinde Gentamicin ilaç kalıntıları görülmektedir.



Şekil 6.27. Plazma yüzey modifikasyonu uygulanmış TNT numunelerinin çözeltide bekletme ve vakum emdirmeye ile ilaç yükleme sonrası üst yüzey SEM görüntüleri

### 6.8.2. İlaç yükleme sonrası FTIR analizleri

Farklı yöntemlerle ilaç emdirilmiş TNT yüzeylerin FTIR analizleri Şekil 6.28.'de görülmektedir. FTIR analizlerinde çözeltide bekletme ve vakum altında ilaç yüklenmiş numunelerin grafikleri birbirine benzer iken, plazma uygulaması sonrasında çözeltide bekletme ve vakum altında ilaç yükleme grafikleri benzerlik göstermektedir. Burada plazmanın ilaç yükleme prosesine dahil edilmesiyle parmak izi bölgesinde Ti-O, Al-O, V-O gibi metal oksit bağ yapıları görülmüştür.



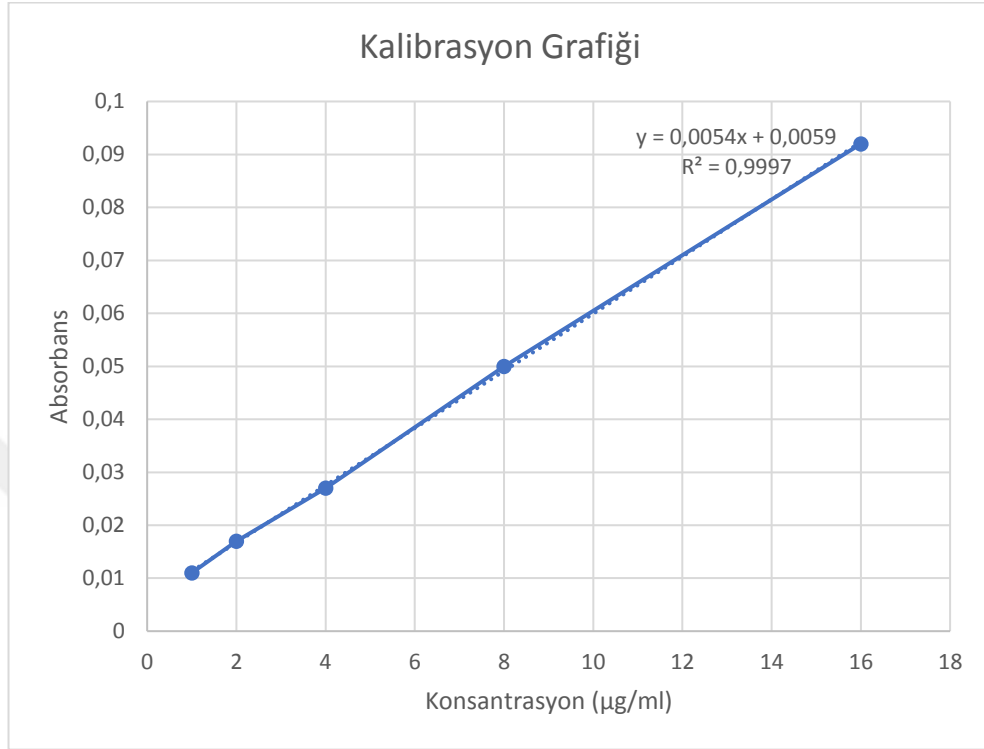
Şekil 6.28. Farklı yöntemlerle ilaç yüklenmiş numunelerin ilaç yükleme sonrası FTIR analizleri

Plazma uygulamasıyla 3040-4040  $\text{cm}^{-1}$  aralığında O-H bağ varlığı görülmemiştir, bu durum plazmanın modifikasyonu sonucu yüzeyde bağ yapısının bozulup kaybolması ile izah edilmektedir.

### 6.9. İlaç Salım Çalışmaları

İlaç yüklenmiş TNT numunelerinin ilaç salım özelliklerini belirlemek amacıyla PBS çözeltisinde salım çalışmaları yapılmıştır. Öncelikel, etkin madde (Gentamicin) konsantrasyon değerleri bilinen ilaç çözeltileri ile kalibrasyon grafiği

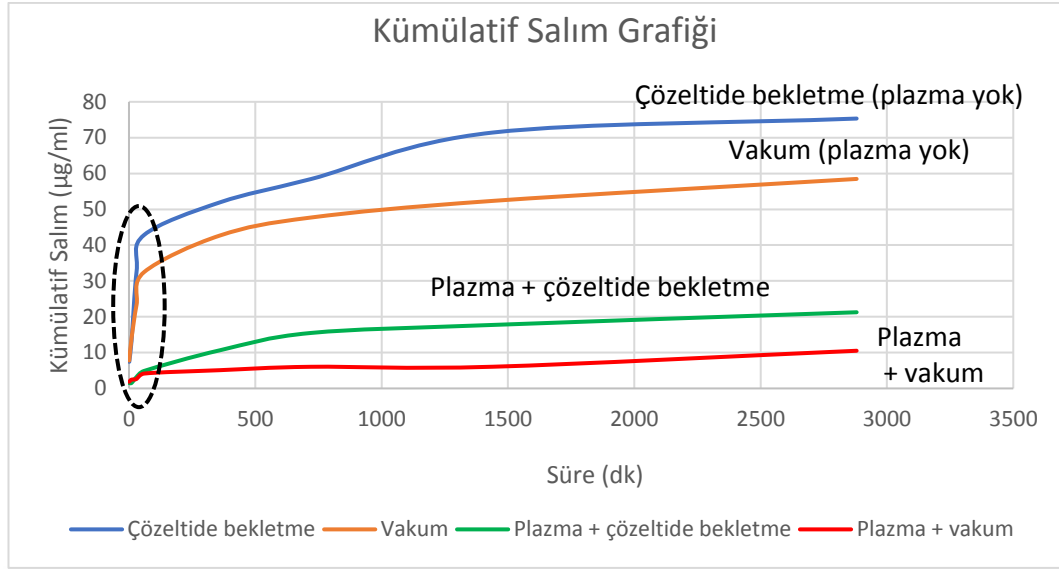
oluşturulmuştur, Şekil 6.29. UV-Vis (Shimadzu 2600 PC model) spektroskopisi kullanılarak yapılan analizlerde absorbans 254 nm’de ölçülmüştür.



Şekil 6.29. Gentamicin kalibrasyon grafiği

İlaç yüklü numunelerin salım analizi için, belirli aralıklarla (1dk-10dk-30dk-1sa-6sa-12sa- 24 sa-48 sa) her defasında 4 ml salım ortamı (PBS) numunesi toplanmış ve her toplama işleminden sonra, aynı miktarda yeni/ilaçsız PBS ortama eklenmiştir. Toplanan çözeltilerdeki ilaç konsantrasyonları kalibrasyon grafiğinden faydalanılarak belirlenmiştir. Plazma yüzey modifikasyonuna tabi tutulan ya da tutulmayan numunelerin farklı ilaç emdirme yöntemleri ile ilaç yüklenmesinden sonra gerçekleştirilen salım çalışmalarında elde edilen kümülatif ilaç salım grafikleri Şekil 6.30.’da verilmektedir.





Şekil 6.30. Kümülatif ilaç salım grafikleri

TNT yapılarının ilaç salım davranışları incelendiğinde, plazma işlemi yapılsın veya yapılmıyın, vakum altında ilaç yükleme prosesinin çözeltide bekletme-kurutma yöntemine göre daha etkin olduğu görülmektedir (aynı modifikasyon grubunda). Bu durum, literatüre [131, 132] uygun olarak, vakum şartlarında nanotüplerin içindeki havanın boşaltılmasının bir sonucudur. Havası boşaltılan tüplerin içinde daha derinlere ilaç yüklemek mümkün olmuştur.

Plazma yüzey modifikasyonu uygulanmamış numuneler için her iki ilaç yükleme yönteminde de yoğun bir başlangıç (fişkırtma) salımı gözlenmiştir (Şekil 6.30., daire içine alınmış kısım). Her iki numune için fişkırtma/patlama salım periyodları incelendiğinde, çözeltide bekletme (daldırma) ile yüklenen numunede yaşanan patlama salımının vakum altında ilaç yüklenmiş numuneye göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum daldırma numunesinin yüzeyinde daha fazla miktarda birikmiş/kalıntı ilacın varlığına işaret etmektedir. Artan salım süresine bağlı olarak, çözeltide bekletme-kurutma yöntemi ile yüklenen numunenin ilaç salım eğrisi yatayda daha stabil bir davranış göstermektedir. Vakum altında ilaç yüklenen numunede ise daha yavaş salım nedeniyle, daha uzun süreli bir salım olacağı görülmektedir (salım eğrisi dikeyde devam etmektedir).

Plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş numunelerin ilaç salım eğrilerine bakıldığında (Şekil 6.30.), ilaç salımının modifiye edilmemiş numunelere göre her iki yükleme yöntemi için daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu durum, plazma işlemine bağlı olarak ilacın nanotüpler tarafından daha iyi emilimi ve daha derinlere yerleşmesine bağlanmaktadır. Çünkü, plazma işlemi sonrası yüzey temas açısı  $<20^\circ$  seviyelerine düşmüş ve yüzey hidrofilik bir karaktere dönüşmüştür. Üstelik, söz konusu numunelerde, bariz bir patlama/fişkırama salımı da görülmemiştir (ilacın derinlere yerleşmesine bağlı olarak).

Bununla birlikte, daha yavaş salıma bağlı olarak, plazma işleminin ardından ilaç yüklenmiş numunelerin ilaç salım ömürlerinin, plazma yapılmamış numunelere göre çok daha uzun olması beklenmektedir.

Literatürde, hidrofilik yüzeylerin daha iyi bir ilaç adsorbsiyonu/emilimi ve daha uzun süreli bir salım sağladığı bildirilmiştir [156]. Örneğin, plazma modifikasyonu ile yüzeyin hidrofilik karakteristiğinin artırılmasına benzer şekilde; hidrofilik veya hidrofobik bir yüzey oluşturan fosfonik asitler kullanılarak iç yüzeyleri kimyasal olarak modifiye edilen TNT yapılarından ilaç salımı incelenmiş ve ilacın hidrofobik TNT'lerden yayılımının fark edilir derecede daha hızlı gerçekleştiği bildirilmiştir. Uzun süreli salımı açısından bir sıralama yapıldığında, hidrofobik TNT  $<$  yalın TNT  $<$  hidrofilik TNT şeklinde olduğu ve sonuç olarak hidrofilik yüzeyin daha uzun bir salımı desteklediği bildirilmektedir [144].

Vakum yöntemine göre daha etkisiz olan çözeltide bekletme yöntemiyle ilaç yükleme operasyonunun plazma ile desteklenmesi durumunda, ilacın plazma ile modifiye edilmemiş vakum numunesine göre daha derinlere yüklendiği görülmektedir. Çünkü, yüzeyi plazma ile modifiye edilen ve çözeltide bekletme yöntemiyle ilaç yüklenen numune, vakum altında ilaç yüklenmesine rağmen yükleme öncesi plazma modifikasyonuna tabi tutulmamış numuneye göre dahi çok daha uzun süreli salım davranışı göstermektedir (Şekil 6.30.).

İlacın daha derinlere yüklenmesine bağlı olarak TNT yapısının uzun süreli salım davranışı göstermesi 1. Fick kanununa dayandırılabilir. Salım prosesi, ilaç moleküllerinin nanotüplerden kütle transferiyle gerçekleşmektedir ve difüzyon kontrollü bir prosestir. Bu difüzyon kontrollü proses, 1. Fick kanunuyla açıklanmaktadır [5, 122], Denklem (6.1). 1. Fick kanununa göre difüzyon (molekül hareketi), konsantrasyonun yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu/daha az yoğun bölgeye doğru gerçekleşir ve formüldeki (-) işareti bunu göstermektedir.

$$J = -D \left( \frac{\Delta c}{\Delta x} \right) \quad (6.1)$$

Burada;

J: Akı (moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızı),

D: Difüzyon katsayısı,

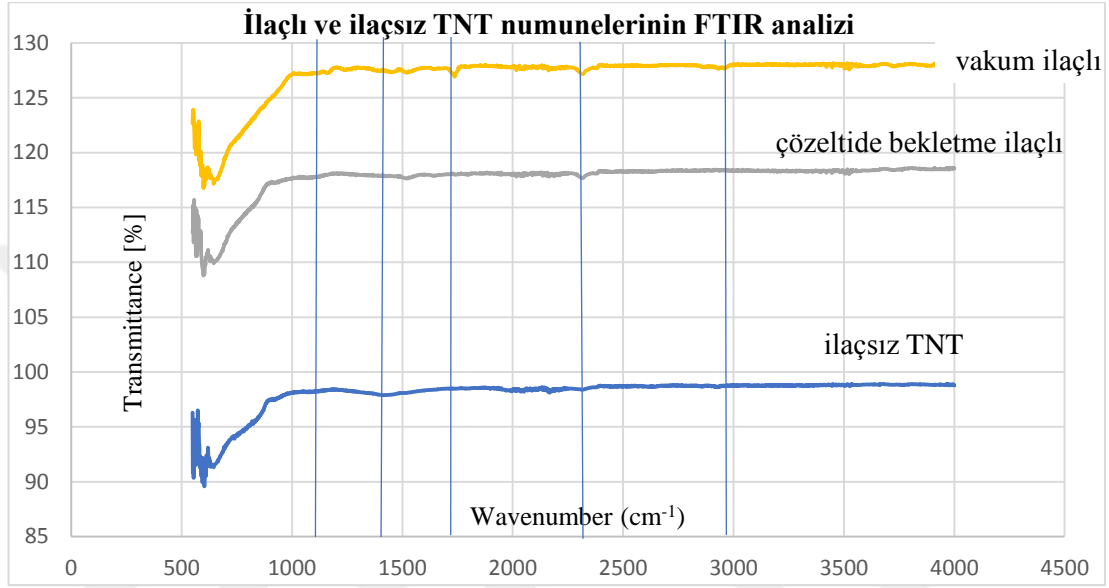
( $\Delta c/\Delta x$ : konsantrasyon farkı/difüzyon mesafesi): Konsantrasyon gradyanı [209, 210]

Buna göre, difüzyon mesafesi arttıkça difüzyon hızı yavaşlamaktadır. Dolayısıyla, salım sürecinin yavaşlaması/uzaması difüzyon mesafesi ile yakından ilişkilidir. İlaç, nanotüp içerisinde ne kadar derine yerleşirse katedeceği mesafe artacak ve ilaç molekülleri tüp dışına yayılmak/difüze olmak için daha uzun bir zamana ihtiyaç duyacaktır. Bu nedenle difüzyon (salım) yavaşlayacak, salım süresi uzayacaktır. Bu konuya ayrıca Bölüm 4'te "4.4.1. İlaç salım analizi ve karakterizasyonu" kısmında detaylı olarak değinilmiş ve Denklem 4.9 ile matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Sonuç olarak, yapılan deneysel çalışmalarda plazma modifikasyonu sonrası vakum ortamında ilaç yüklenen numunelerde ilacın nanotüplerin derinlerine yerleşmesine bağlı olarak en yavaş salım (difüzyon) prosesi bu numunede gözlenmiştir. Gerek vakum altında gerekse çözeltide bekletme yöntemiyle ilaç yükleme ve salım proseslerinin başarısı (yavaş ve uzun süreli olması), uygulanan plazma yüzey modifikasyonunun bir sonucudur.

### 6.10. İlaç Yüklü Numunelerin FTIR Analizleri

Çözeltide bekletme ve vakum altında ilaç yüklenen TNT numuneleri ile, ilaç yüklemesi yapılmayan TNT yapılarına ait karşılaştırmalı FTIR analizleri Şekil 6.31.'de verilmektedir.



Şekil 6.31. İlaç yüklenen ve yüklenmeyen numunelerin FTIR analizleri

Buna göre, ilaçsız numuneler ile karşılaştırıldığında daldırma ve vakum yöntemiyle ilaç yüklenen numunelerin spektrumunda görülen piklerin Gentamicin'e ait olduğu düşünülmektedir. İlgili piklerin pozisyonları dikey çizgilerle gösterilmiştir.

## **BÖLÜM 7. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER**

Titanyum esaslı implant yüzeyinde TNT yapılarının büyütülmesi ve bu yapıların lokal ilaç tedavisi amacıyla ilaç rezervuarı olarak kullanımına yönelik artan trend, tez çalışmasının ana fikrini oluşturmaktadır ve bu doğrultuda sistematik çalışmalar yapılmıştır.

Sunulan çalışmada, biyomedikal alanda kullanılan Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde anodizasyon prosesiyle TiO<sub>2</sub> nanotüp üretimini, TNT yüzeyinin plazma ile yüzey modifikasyonunu, nihayetinde ilaç yükleme ve salım çalışmalarını kapsayan bir kurgu izlenmiştir.

Çalışmanın aşamaları;

1. Titanyum esaslı altlık (Cp-Ti ve Ti6Al4V) yüzeyinde nanotüp yapılarının büyütülmesine yönelik parametrik yaklaşımların incelenmesi,
2. TNT yüzeylerinin ıslanma karakteristiğinin belirlenmesi ve plazma modifikasyonu ile ıslanma açısı arasındaki ilişkinin ortaya koyulması,
3. İlaç yükleme ve salım çalışmaları ve son olarak
4. Plazma yüzey modifikasyonunun ilaç yükleme ve dolaylı olarak salım üzerine olan etkisinin araştırılması şeklinde kurgulanmıştır.

### **7.1. Ti Yüzeylerinde Nanotüp Büyütülmesi ve Parametrik Yaklaşımlar**

Ön anodizasyon çalışmalarında, farklı parametrelerde deneyler yapılarak, optimum parametrelerin belirlenmesine çalışılmıştır. Buna göre, farklı “altlık malzemesi, elektrolit, voltaj ve süre” parametreleri kullanılarak üretilen TNT yapıları karakterizasyon incelemelerine tabi tutulmuş ve ilaç yükleme/salım açısından optimum TNT yapısı belirlenerek, optimum anodizasyon parametreleri ortaya

konmuştur. Uzun süreli ilaç salımı açısından boy/en oranının yüksek olması gerektiği bilinmektedir [92]. İlaç yükleme ve salım çalışmalarına uygun tüp çapının 80-120 nm olduğu [140, 208], ancak tüp boyu için tavsiye edilen, üzerinde hem fikir olunan bir veri literatürde bulunmadığından, tez kapsamında TNT yapıları için tüp çapının 80-120 nm arasında olması hedeflenmiştir.

Optimum TNT çapını elde etmek amacıyla;

1. Altlık malzemesi
2. Anodizasyon elektroliti (HF, EG+NH<sub>4</sub>F+H<sub>2</sub>O)
3. Anodizasyon voltajı (20, 30, 40, 60, 80V)
4. Anodizasyon süresi (1, 2, 3, 5, 7, 10 saat)
5. Yüzey hazırlama kalitesi
6. Anot/katot oranı
7. Isıl işlem prosesi (doğrudan bir parametre değil)

parametrelerinin TNT yapısına olan etkisi ortaya koyulmaya çalışılmıştır. İlk dört madde istenen özelliklerde TNT oluşumu açısından birincil parametre, diğerleri ise ikincil parametre olarak belirlenmiştir.

Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşım numuneleri ile yapılan ön anodizasyon çalışmalarında; kullanılan elektrolite bağlı olarak altlık türünün etken olduğu görülmüştür. Altlık türünün  $\alpha+\beta$  faz yapısındaki Ti6Al4V olması durumunda,  $\beta$  fazı bölgeleri daha fazla kimyasal aşınma (çözünme) göstermiş ve bu bölgelerde çukurlar oluşmuş ancak alttaki  $\alpha$  fazında TNT yapısı elde edilmiştir. Bu durum Ti alaşım numunelerinin bir karakteristiği olup Cp-Ti'da bu tür çift tabakalı bir yapı gözlenmemiştir. Dolayısıyla, yapılan çalışmalarda altlık türüne bağlı oluşum literatüre uygundur [108-112]. Bununla birlikte, Ti6Al4V altlık yüzeyinde büyütülen TNT yapısının Cp-Ti yüzeyindekilere göre daha homojen ve morfolojik açıdan daha düzgün olduğu tespit edilmiş, bu nedenle ilaç yükleme çalışmalarında Ti6Al4V altlık kullanılmasına karar verilmiştir.

Anodizasyon prosesinin birincil parametreleri arasında en etkin olanın kullanılan “**anodizasyon elektroliti**” olduğu tespit edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre, her iki altlık türü için de EG esaslı elektrolitte üretilen nanotüplerin uzunluk ve çap gibi yapısal özelliklerinin ve morfolojik yapısının HF çözeltisinde üretilenlere göre daha üstün nitelikte olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, HF elektrolitinde üretilen TNT yapısının 500-600 nm uzunlukla sınırlı olduğu literatürde bildirilmektedir [54, 58, 84]. EG elektrolitinde üretilen TNT yapıları ise birkaç µm uzunluğa ulaşabilmektedir [58]. Saharudin ve ark., ağı. %1-5 aralığında farklı konsantrasyonlarda NH<sub>4</sub>F içeren EG çözeltilerinde 10-60V ve 20sn-6saat sürelerde yaptıkları anodizasyon çalışmalarında, Ti6Al4V yüzeyinde 9 µm uzunluğa ulaşan TNT yapıları üretmişlerdir [213]. Başka bir çalışmada ise A. Robin ve ark., Grade 2 Cp-Ti yüzeyinde, hac. %10 H<sub>2</sub>O ve ağı. %1 NH<sub>4</sub>F içeren etilen glikol çözeltisinde 20 V’da 2 saat sürede yaklaşık 3 µm uzunluğunda TiO<sub>2</sub> nanotüp yapıları elde etmiştir [214]. Lee ve ark., Cp-Ti yüzeyinde NH<sub>4</sub>F ve H<sub>2</sub>O içeren EG esaslı elektrolitte 30-60 V aralığında 1 saat sürede ortalama 100 nm çapında ve 1.90 µm uzunluğunda nanotüp yapısı elde etmişlerdir [215]. Sunulan bu çalışmada, EG elektroti ile Ti alaşım (Ti6Al4V) yüzeyinde hedeflenen çapta (80-120 nm) nanotüp yapısı elde edilmiştir. EG esaslı elektrolitte Ti6Al4V numunesinin yüzeyinde üretilen TNT uzunlukları kırık yüzey incelemelerinde ortalama 1,83 µm olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, EG elektrolitinde elde edilen µm değerlerindeki tüp uzunlukları açısından literatürle uyumludur. HF’de elde edilen sınırlı 500-600 nm tüp uzunluğuna bağlı olarak, EG elektrolitinde üretilen TNT yapılarının boy/en oranı daha yüksek olduğundan, ayrıca daha düzgün morfolojide TNT yapıları elde edildiğinden, ilaç yükleme ve salım çalışmalarındaki beklentileri karşılamak amacıyla çalışmalarımızda EG elektrolitinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Anodizasyon voltajı, TNT yapılarının büyütülmesinde en kritik parametrelerden biridir. Artan voltaj, elektrolit içindeki iyon hareketliliğine doğrudan etki ettiğinden, TNT yapılarının büyümesini hızlandırmaktadır. EG elektrolitinde farklı voltaj değerlerinde (20-80V) Ti6Al4V alaşım numunesi ile yapılan çalışmalarda, 40 V’un optimum değer olduğu belirlenmiştir. Schumuki ve ark. çalışmasıyla uyumlu olarak [93] çok düşük voltaj değerlerinde yüzeyde nanotüp yapısından ziyade nanoporoz bir

oluşum gözlenirken, yüksek değerlerde ise nanotüp yapısının bozulduğu görülmüştür. Schumuki ve Abu, artan voltaj ile çözünmenin arttığını bildirmiştir. Çok yüksek tutulan anodizasyon voltajı (80V) kimyasal aşınmayı hızlandırdığından [51, 58], TNT yapısının bozulmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, ön anodizasyon çalışmalarında anodizasyon voltajının 40V'dan 80V'a arttırılmasıyla yüzeyde gelişen nanotüp yapısı bozulmuştur. 40 V' da elde edilen yapı beklentileri karşılamıştır ve 40 V optimum değer olarak belirlenmiştir.

Ti6Al4V alaşım numunesi ile EG elektrolitinde 1 ve 2 saat süre ile yapılan ön anodizasyon işlemlerinde her iki sürede de nanotüp yapısı gözlenmiş, 2 saatte büyütülen yapıda nanotüp çaplarının çok az bir farkla daha geniş olduğu belirlenmiş ve genel olarak morfolojik açıdan önemli bir fark görülmemiştir. Bu nedenle, 1 saatlik sürede oluşan TNT yapısının ilaç yükleme ve salım açısından beklentileri karşılayacağı düşünülerek 1 saatlik süre yeterli görülmüş ve çalışmalarda kullanılacak süre parametresi 1 saat olarak seçilmiştir.

Yapılan ön anodizasyon çalışmalarının sonucunda; Ti6Al4V altlık, ağı. %0,5 NH<sub>4</sub>F ve hac. %10 H<sub>2</sub>O içeren EG esaslı organik elektrolit, 40 V ve 1 saat süre, optimum parametreler olarak belirlenmiştir.

Altlık numunesinin yüzey hazırlama işleminin TNT yapısının morfolojisi ve homojenliğine olan etkisinin araştırılmasında, ham, kumlanmış, parlatılmış ve parlatma+dağlama yapılmış numune yüzeylerinde üretilen TNT yapıları incelenmiştir. İlaç emdirme operasyonuna en uygun yapının parlatma numunesi yüzeyinde büyütülen/geliştirilen TNT yapısı olduğu tespit edilmiştir. Yüzey kabalığının (kumlanmış numune), yüzeyde büyütülen nanotüplerin hasar görmesine, kırılıp dökülmesine yol açtığı belirlenmiştir. Sonuç olarak en iyi TNT oluşumu, Ti6Al4V altlığın yüzey kalitesinin parlatma olması durumunda elde edilmiştir. Bu sonuç literatürle uyumludur. Abu, ayna parlaklığındaki yüzeyleri TNT oluşumunda ideal düz yüzey olarak tanımlamıştır [51].



Anodizasyon prosesinin ikincil parametrelerinden biri olan Anot/Katot (A/K) oranının değiştirilmesi tüp et kalınlığı üzerine etkilidir [101]. Ön anodizasyon çalışmalarında iki farklı boyutta numune kullanılmıştır. Artan A/K yüzey alanına sahip bir numunenin sistemden çekmiş olduğu akımın küçük numuneye göre daha fazla olması nedeniyle, üretilen TNT yapıları daha ince et kalınlığına/cidarına sahip olmaktadır. Başka bir deyişle, büyük yüzey alanına sahip numunede (anot) üretilen tüp duvarları aynı parametrelerde küçük numune yüzeyinde üretilen tüp duvarlarına göre daha incedir. Yüklenen ilaç miktarı açısından ince cidarlı tüpler daha büyük bir hacim sağlayacağından, büyük yüzey alanına sahip numune optimum olarak belirlenmiş ve sonraki esas numune üretimi aşamasında büyük boyutlu numune tercih edilmiştir.

Anodizasyon sonucu üretilen amorf karakterli  $TiO_2$  yapısının kristalin yapıya dönüştürülmesi amacıyla numunelere ısı işlem prosesi uygulanmıştır.  $350\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $450\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sonucu,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapının bozulduğu,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise yapının değişmediği ve aynı zamanda amorf yapının kristalin yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Berger ve ark.,  $280\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda anataz oluşumunun başladığını bildirmiştir [65]. Dolayısıyla, oluşan yapı literatürle uyumludur. Ayrıca, yapılan EDX analizlerinde TNT yapısındaki florürün  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ısı işlemle giderildiği görülmüştür. Bu durumun, TNT yüzeyinin ıslanma davranışını olumlu etkilediği bilinmektedir [65, 116].

## **7.2. TNT Yapıların Islanma Davranışı, Temas Açısı Ölçümleri ve Plazma Etkileşimi**

$Ti6Al4V$  altlık yüzeyinde EG esaslı elektrolitte  $40\text{ V}$ 'da 1 saat sürede üretilen TNT yapıların su temas açısı  $\sim 90\text{-}130^\circ$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler, yüzeyin hidrofobik yapıda olduğunu göstermektedir. Yüzeyler, vakum ortamında plazma ile modifiye edildikten sonra, temas açılarının  $21\text{-}22^\circ$  seviyelerine düştüğü görülmüştür. Bu değerler, artan yüzey enerjisine bağlı olarak yüzeyin ıslanma modelinin Cassie-Baxter durumundan Wenzel durumuna geçtiğini göstermektedir. Buna göre, plazma modifikasyonu ile yüzeyin ıslanma karakteristiği hidrofobik yapıdan hidrofilik

yapıya dönüşmüştür. Bu durum, plazma işleminin yüzeyde var olan organik kirleri parçalamasının ve yüzeyde hidroksil, karboksil gibi fonksiyonel gruplar oluşturmasının bir sonucudur. Yüzeyde açık uçlara tutunan organik kirlerin giderilmesine bağlı olarak, temiz yüzeylerde çok fazla sayıda açık uç (doymamış kimyasal bağ) ortaya çıktığından yüzeyin adhezyon özelliği, başka bir deyişle hidrofilitesi artmaktadır. Fonsksiyonel gruplarsa, yüzeyde açık uçlar oluşturduğundan, yüzeyin hidrofilik özelliğini artırmaktadır [10, 188]. Yüzeydeki bağ yapıları ve fonksiyonel gruplar FTIR analizleriyle de desteklenmiştir. Plazma yüzeyinin hidrofilik karakteri kapalı ortam şartlarında 10 gün süreyle korunmuştur. Sonuç olarak, plazma yüzey modifikasyonuna bağlı olarak 21-22°lik su temas açısıyla yüzey hidrofilik bir ıslanma davranışı göstermiştir.

### 7.3. İlaç Yükleme ve Salım Çalışmaları

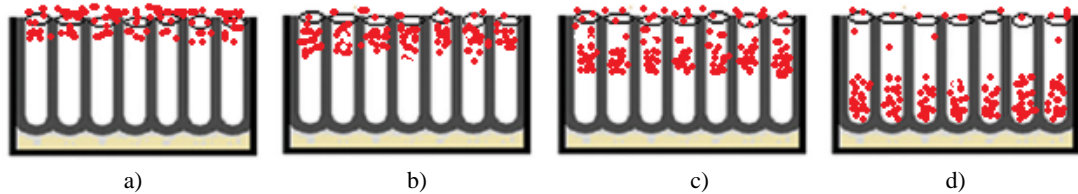
Ti6Al4V altlık yüzeyinde üretilen TNT yapıları, çözeltide bekletme-kurutma ve vakumda olmak üzere iki farklı yöntemle ilaç yüklenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında, her iki yöntem için de hem plazma ile modifiye edilmemiş hem de plazma modifiyeli numuneler kullanılmıştır.

Salım çalışmaları için, öncelikle ilacın bilinen konsantrasyonlarına istinaden bir kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Salım ortamı olarak PBS (pH 7.4) kullanılmış ve TNT numuneleri PBS ortamında bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla toplanan ortam numuneleri (PBS), UV-Vis spektrometresi ile analiz edilerek kümülatif salım grafikleri oluşturulmuştur.

Elde edilen kümülatif salım grafiklerine göre, plazma modifiye edilen ve edilmeyen numunelerin ilaç salım davranışlarında belirgin bir fark gözlenmiştir. Buna göre ilaç yükleme yöntemi farketmeksizin, plazma modifiyeli yüzeyler modifiye edilmeyenlere göre çok daha yavaş bir salım göstermiştir. Bu durum beklentilerle uyumludur ve plazma yüzey işlemi sonucu artan adhezyon/ıslanabilirlik ve dolayısıyla emilim nedeniyle, etkin maddenin tüplerin daha derinlerine yerleşmesine bağlanmıştır.

Bununla birlikte, plazma modifiye edilmiş ve edilmemiş numuneler kendi arasında değerlendirildiğinde, her iki grup için de, vakumda ilaç yüklenen numunelerden çözeltide bekletme-kurutma numunelerine göre daha yavaş bir salım gözlenmiştir. Buna istinaden, vakumda yükleme yöntemiyle ilacın tüplerin daha derinlerine ulaştığı sonucuna varılmıştır. Plazma modifiye edilmiş numunelerin daha iyi ıslanma davranışı (hidrofilite) göstermesi nedeniyle, plazma modifikasyonu sonrasında gerçekleştirilen ilaç yükleme ve salım çalışmalarının daha verimli olduğu görülmüştür. Ayrıca, çözeltide bekletme-kurutma ile yüklenen numunelerden, patlama salımı aşamasında daha fazla miktarda salım gerçekleşmiştir. Bu nedenle, ilacın yüzeyde biriktiği ve nanotüplerin içerisine etkin şekilde yüklenmediği düşüncesi doğrulanmıştır. Sonuç olarak, çözeltide bekletme yöntemi ile TNT yapıları ilaç yüklemesinin vakumda yüklemeye göre daha az efektif olduğu tespit edilmiştir.

Salım çalışmalarında elde edilen verilere göre, ilacın nanotüplerin içinde Şekil 7.1.'de şematik olarak gösterildiği gibi yerleştiği düşünülmektedir.



Şekil 7.1. İlacın; nanotüplerin içerisindeki tahmini konumu: a) Çözeltide bekletme b) vakum c) plazma + çözeltide bekletme d) plazma + vakum

Sonuç olarak, plazma işleminin ilaç yükleme ve buna bağlı olarak salım özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Plazma ile muamele edilen ve nihayetinde ilaç yüklemesi yapılan TNT yapıları salım çalışmalarında daha başarılı olmuştur. İlacın plazma modifiyeli yüzeyde vakum yöntemi ile nanotüplerin derinlerine yerleşmesi ve buna bağlı olarak en yavaş salımı göstermesi beklentiyi karşılamıştır. Bu sonuç, lokal ilaç tedavisinde TNT implantlardan uzun süreli bir salım gerçekleştirilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Yöntem kolay uygulanabilir olmasının yanısıra pratikte geniş bir kullanım alanı bulması beklenmektedir.

Sunulan çalışmanın özgün yanı, plazma yüzey modifikasyonunun TNT yapılar üzerinde uygulanmasıdır. TNT yapıları halihazırda osseointegrasyonun iyileştirilmesi ve ilaç yükleme uygulamalarında kullanılmasına rağmen, literatürde ilaç yükleme ve salım açısından plazma yüzey modifikasyonu ile birlikte kullanımına rastlanmamıştır. Plazma yüzey modifikasyonunun yüzeyin ıslanma karakteristiğini değiştirerek ilaç yükleme ve salım prosesini iyileştirmesi açısından TNT yapılarla kullanılabilirliği çalışmanın yenilikçi tarafını ortaya koymaktadır.

#### 7.4. Öneriler

TNT yapılar ile ilaç emdirme ve salım aşamaları kısmen endüstriyel olarak uygulanmaya başlamıştır. TNT yapısının nano ölçekte olması yapılan analizleri zorlaştırmaktadır. Bu bağlamda HRSEM'e ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmanın devamında yapılabilecekler aşağıda sıralanmıştır.

1. TNT yapılar ile hidroksiapatit katkılanması ile titanyum implant yüzeylerinde osteointegrasyon özelliklerinin geliştirilmesi çalışılabilir.
2. TNT yapıları TEM ile incelenerek tüp içerisine yüklenen ilaç etken maddesinin varlığı gösterilebilir.
3. TNT yapılar ile UV etkisi altında fotokatalitik etki gösteren antibakteriyel ajanlar yüklenebilir.
4. TNT yapılarının büyüme morfolojisini kolonsal yapıdan uzaklaştırıp, zik zak formunda büyütme yönelik yapılacak araştırmaların ilaç yükleme ve salım periyodu üzerine olan etkisi çalışılabilir.
5. İlaç yükleme aşamasının verimini artırmak için, yüzey enerjisini artırmak üzere yüzey aktif maddeler kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Hamlekhan, A., Butt, A., Patel, S., Royhman, D., Takoudis, C., Sukotjo, C., Yuan, J., Jursich, G., Mathew, M. T., Hendrickson, W., Viridi, A., Shokuhfar, T., Fabrication of Anti-Aging TiO<sub>2</sub> Nanotubes on Biomedical Ti Alloys, PLoS ONE 9(5):e96213, doi:10.1371/journal.pone.0096213, 2014.
- [2] Macák, J., Growth of Anodic Self-Organized Titanium Dioxide Nanotube Layers (Wachstum anodischer selbst-organisierter Titandioxid Nanoröhren Schichten), Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2008.
- [3] Subaşı, M., Karataş, Ç., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, Politeknik Dergisi, Cilt 15, Sayı 2, s: 87-103, doi: 10.2339/2012.15.2, 87-103, 2012.
- [4] Bingöl, N., Farmakoloji ile İlgili Temel Kavramlar, Ankara Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Ders Notu, pp., 2019.
- [5] Losic, D., Aw, M. S., Santos, A., Gulati, K., Bariana, M., Titania Nanotube Arrays for Local Drug Delivery: Recent Advances and Perspectives, Expert Opinion on Drug Delivery, DOI: 10.1517/17425247.2014.945418, 2014.
- [6] Aninwene, G. E., Yao, C., Webster, T. J., Enhanced osteoblast adhesion to drug-coated anodized nanotubular titanium surfaces, International Journal of Nanomedicine 3(2), 257-264, DOI: 10.2147/IJN.S31596, 2008.
- [7] <https://plasmreatment.co.uk>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [8] <http://www.simtekno.com.tr>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [9] <http://www.plasma-tr.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [10] <http://www.dynetechnology.co.uk>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [11] Bergmann, C. P., Stumpf, A., Dental Ceramics: Microstructure, Properties and Degradation, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Series Editor: Carlos P. Bergmann, ISBN 978-3-642-38224-6 (eBook), 9-13, DOI: 10.1007/978-3-642-38224-6\_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

- [12] <https://docplayer.biz.tr/34702618-.html>, Erişim tarihi: 08.02.2018
- [13] Gümüşdereioğlu, M., *Biyomalzemeler*, Bilim ve Teknik Dergisi, Temmuz Sayısı Eki, 2002.
- [14] Kelley, S. E., *Titania Nanotubes as Potential Interfaces for Vascular Applications*, Colorado State University, Department of Mechanical Engineering, Thesis of M.Sc., 2015.
- [15] Özalp, Y., Özdemir, N., *Biyomateryaller ve Biyouyumluluk*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, Sayı: 2, Cilt: 25, 57-72, 1996.
- [16] <https://dental.geistlich-na.com>, Erişim Tarihi: 01.02.2018.
- [17] Evcin, A., *Biyouyumluluk*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Ders Notu, 2016.
- [18] Elçin, Y. M., *Biyoteknolojinin Temelleri, Biyomalzemeler ve Biyoyapay Organ Teknolojileri*, Ders Notu, pp., 2018.
- [19] Rodionov, I. V., Butovsky, K. G., *Biological and mechanical compatibility materials bone implants*, Medicine / 7. Clinical medicine, 2007.
- [20] <http://biofabris.com.br/en/biomaterials/>, Erişim tarihi: 15.02.2018.
- [21] Sovak, G., *Bone Tissue Reaction to a Novel Titanium Nitride (TiN) Coating on Titanium Alloy (Ti-6Al-4V) Implants and the Effect of Growth Factors and Cell Adhesion Molecules*, Technion- Israel Institute of Technology, Department of Medicine, PhD Thesis, 2003.
- [22] Kumtepe, E., Urgan, G., Çakır, A., *316L İmplant Çelik Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi*, XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Bayburt, 88-107, 2016.
- [23] Yazıcı, T., *Plazma Sprey Yöntemiyle Üretilmiş Biyocam Kaplamaların Karakterizasyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [24] Heness G., Ben-Nissan, B., *Innovative Bioceramics*, Materials Forum, Vol. 27, 104-114, 2004.
- [25] Evcin, A., *Biyomalzemelerde Seçme Konular*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Ders Notu, pp., 2016.
- [26] <http://docplayer.biz.tr/22988601-.html>, Erişim Tarihi: 16.11.2018.

- [27] Mert, F., Gürün, H., Karaağaç, İ., Uluer, O., Kemik Tedavilerinde Kullanılan Biyobozunur İmplant Malzemeler, 1. Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi, Ankara, 71-77, 2013.
- [28] Petrak, K., Polymers for Use in Drug Delivery, *British Polymer Journal*, 22, 213- 219, 1990.
- [29] <https://www.syntellix.de>, Erişim Tarihi: 19.11.2018.
- [30] Yi, L., Liu, J., Liquid metal biomaterials: a newly emerging area to tackle modern biomedical challenges, *International Materials Reviews*, 62:7, 415-440, DOI:10.1080/09506608.2016.1271090, 2017.
- [31] Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., Jain, K., Implant biomaterials: A comprehensive review, *World Journal of Clinical Cases*, 3(1): 52-57, DOI: 10.12998/wjcc.v3.i1.52, 2015.
- [32] Oldani, C., Dominguez, A., Titanium as a Biomaterial for Implants, *Recent Advances in Arthroplasty*, Dr. Samo Fokter (Ed.), ISBN: 978-953-307-990-5, InTech, 2012.
- [33] Nouri, A., Hodgson, P.D., Wen, C., Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, *Biomimetics Learning from Nature*, Amitava Mukherjee (Ed.), ISBN: 978-953-307-025-4, InTech, 2010.
- [34] Shah, F. A., Trobos, M., Thomsen, P., Palmquist, A., *Materials Science and Engineering: C*, 62: 960-966, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.032, 2016.
- [35] Xuanyong, L., Paul, K.C., Chuanxian, D., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R* 47 49–121, 2004.
- [36] <http://www.dierk-raabe.com>, Erişim Tarihi: 15.12.2018.
- [37] Oyar, P., Titanyum ve Özellikleri, *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg.*, 11, 151-159, 2015.
- [38] [https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium\\_alloy](https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_alloy), Erişim Tarihi: 15.12.2018.
- [39] Uzun, İ.H., Bayındır, F., Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri, *Atatürk Üniv. Dis Hek. Fak. Derg.*, Cilt:20, Sayı: 2, Sayfa: 213-220, 2010.
- [40] <https://docplayer.biz.tr/12282014-.html>, Erişim Tarihi, 15.01.2018.
- [41] Masa, R., Braunitzer, G., Titanium and its alloys in dental implantology, *Implants*, 18(4): 6-12, 2017.
- [42] <http://www.supraalloys.com>, Erişim Tarihi: 15.12.2018.

- [43] <https://www.elgiloy.com>, Erişim Tarihi: 15.12.2018.
- [44] Fernandes, D. J., Elias, C. N., Valiev, R. Z., Properties and Performance of Ultrafine Grained Titanium for Biomedical Applications, *Materials Research*, vol.18 no.6, DOI: 10.1590/1516-1439.005615, 2015.
- [45] Bhasin, S. S, Perwez E, Sachdeva S, Mallick R., Trends in prosthetic biomaterials in implant dentistry. *J Int Clin Dent Res Organ*, 7:148-59, DOI: 10.4103/2231-0754.172936, 2015.
- [46] Variola F., Brunski J. B., Orsini, G., Oliveira, P. T., Wazen, R., Nanci, A., Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: state-of-the art and perspectives, *Nanoscale*, 3: 335–353, 2011.
- [47] Chiara, G., Letizia, F., Lorenzo, F., Edoardo, S., Diego, S., Stefano, S., Eriberto, B., Barbara, Z., Nanostructured Biomaterials for Tissue Engineered Bone Tissue Reconstruction, *Int. J. Mol. Sci.*, 13, 737-757; doi:10.3390/ijms13010737, 2012.
- [48] <https://www.biomedcentral.com>, Erişim Tarihi, 20.11.2018.
- [49] Wei, G., Ma, P. X., Nanostructured Biomaterials for Regeneration, *Advanced Functional Materials*, 18, 3568–3582, DOI: 10.1002/adfm.200800662, 2008.
- [50] Both, J., Electrolytic Capacitors 1890 to 1925: Early History and Basic Principle, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 31, No. 1, 2015.
- [51] Albu, S. P., Morphology and Growth of Titania Nanotubes Nanostructuring and Applications (Morphologie und Wachstum von Titandioxid-Nanoröhren.Nanostrukturierung und Anwendungen), *Der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation*, 2012.
- [52] Michaelis, A., Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films for Passive and Active Electronic Devices, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 10, 2008.
- [53] [https://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_the\\_correct\\_terminology\\_to\\_define\\_Valve\\_Metals](https://www.researchgate.net/post/What_is_the_correct_terminology_to_define_Valve_Metals), Erişim Tarihi: 01.04.2018.
- [54] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1):3-18, DOI: 10.1016/j.cossms.2007.08.004, 2007.
- [55] Grimes, C. A., Mor, G. K., TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, DOI 10.1007/978-1-4419-0068-5\_2, Springer Science+Business Media, LLC 2009.



- [56] Jaafar, H. I., Alsammerraei, A. M. A., Hamdan, H. H., Study of The Effect of  $\text{NH}_4\text{F}$  Concentration on The Structure of Electrochemically Prepared  $\text{TiO}_2$  Nanotubes, *Iraqi Journal of Science*, Vol 53 No 2, 827-831, 2012.
- [57] Riboni, F., Nguyen, N. T., So, S., Schmuki, P., Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube formation and properties, *Nanoscale Horizons*, 1, 445-466, DOI: 10.1039/c6nh00054a, 2016.
- [58] Roy, P., Berger, S., Schmuki, P.,  $\text{TiO}_2$  Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 – 2939, DOI: 10.1002/anie.201001374, 2011.
- [59] Losic, D., Simovic, S., Self-ordered nanopore and nanotube platforms for drug delivery applications, *Expert Opin. Drug Deliv.*, 6(12):1363-1381, DOI: 10.1517/17425240903300857, 2009.
- [60] Yasuda, K., Schmuki, P., Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$  electrolytes, *Electrochimica Acta* 52, 4053-4061, doi:10.1016/j.electacta.2006.11.023, 2007.
- [61] Mercado, C. C., Lubrin, M. E. L., Hernandez, H. A. J., Carubio Jr., R. A., Comparison of Photoelectrochemical Current in Amorphous and Crystalline Anodized  $\text{TiO}_2$  Nanotube Electrodes, *International Journal of Photoenergy*, Article ID: 9848740, 8 pages, doi:10.1155/2019/9848740, 2019.
- [62] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., Surface nano-functionalization of biomaterials, *Materials Science and Engineering R* 70, 275–302, 2010.
- [63] Minagar, S., Surface Nanoengineering of Titanium Alloys for Biomedical Applications, Faculty of Science, Engineering and Technology Swinburne University of Technology, Thesis of Doctor of Philosophy, 2015.
- [64] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A., A review on highly ordered, vertically oriented  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2011–2075, 2006.
- [65] Berger, S., Hahn, R., Roy, P., Schumuki, P., Self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotubes: Factors affecting their morphology and properties, *Phys. Status Solidi B* 247, No. 10, 2424–2435, 2010.
- [66] Kim, D.,  $\text{TiO}_2$  Nanotubes and Mesosponges: Towards Solar Cells and Related Applications ( $\text{TiO}_2$  Nanoröhren und mesoporöse Schichten: Für Solarzellen und verwandte Anwendungen), der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2010.

- [67] Torres, I. Z., Bueno J. J. P., Vong, Y. M., Process of growth TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization in an organic media, in *Microscopy: advances in scientific research and education* (A. Méndez-Vilas, Ed.), 887-893, Publisher: Formatex, DOI:10.13140/RG.2.1.3112.7445, 2014.
- [68] Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T., Rajendran, N., A Review on TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications, *J Bio Tribo Corros*, 1:28, DOI 10.1007/s40735-015-0024-x, 2015.
- [69] Xin, W., Meng, C., Jie, W., Junchao, T., Yan, S., Ning, D., Morphology dependence of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on anodization variables and buffer medium, *J. Semicond.*, 31(6), DOI: 10.1088/1674-4926/31/6/063003, 2010.
- [70] Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R., A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Materials Science and Engineering R* 74, 377–406, 2013.
- [71] Naghizadeh, M., Ghannadi, S., Abdizadeh, H., Golobostanfard, M. R., Effect of fluoride concentration and water content on morphology of titania nanotubes in ethylene glycol solution, *Advanced Materials Research*, Vol. 829, 907-911, 2014.
- [72] Haring, A., Morris, A., Hu, M., Controlling Morphological Parameters of Anodized Titania Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications, *Materials*, 5, 1890-1909; doi:10.3390/ma5101890, 2012.
- [73] Fan, R., Wan, J., Electrode distance regulates the anodic growth of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotubes, *Nanotechnology*, 28(25):25LT01. doi: 10.1088/1361-6528/aa703d, 2017.
- [74] Bai, J., Zhou, B., Li, L., Liu, Y., Zheng, Q., Shao, J., Zhu, X., Cai, W., Liao, J., Zou, L., The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte, *J Mater Sci* 43:1880–1884, 2008.
- [75] Hu, M. Z., Lai, P., Bhuiyan, M. S., Tsouris, C., Gu, B., Paranthaman, M. P., Gabitto, J., Harrison, L., Synthesis and characterization of anodized titanium-oxide nanotube arrays, *J Mater Sci*, 44:2820–2827, 2009.
- [76] Mohamed, A. E. R., Rohani, S., Synthesis of titania nanotube arrays by anodization, *AIDIC Conference Series*, Vol. 9, 2009.
- [77] Lai, C. W., Sreekantan, S., Photoelectrochemical Performance of Smooth TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Effect of Anodization Temperature and Cleaning Methods, *International Journal of Photoenergy*, Article ID 356943, doi:10.1155/2012/356943, 2012.

- [78] Prabowo, S. W., Fukuda, S., Uchida, K., Hashishin, T., Kozuka, T., The Effect of Applied Vertical Magnetic Field on Anodizing Behavior of Aluminum to Produce Porous Anodic Aluminum Oxide, *Sensors and Materials*, Vol. 28, No. 11, 1237–1245, 2016.
- [79] Çolak, Z., Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Tiyanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [80] Berger, S., Albu, S. P., Schmidt-Stein, F., Hildebrand, H., Schmuki, P., Hammond, J. S., Paul, D. F., Reichlmaier, S., The origin for tubular growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls, *Surface Science* 605, L57–L60, 2011.
- [81] Jia, J., Yamamoto, H., Okajima, T., Shigesato, Y., On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO<sub>2</sub> Thin Films, *Nanoscale Research Letters*, 11:324, DOI 10.1186/s11671-016-1531-5, 2016.
- [82] Oi, L. E., Choo, M-Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Hamid, S. B. A., Juan, J. C., Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis, *RSC Adv.*, 6, 108741–108754, DOI: 10.1039/c6ra22894a, 2016.
- [83] <https://eksisozluk.com/protik-cozucu--1990207>, Erişim tarihi: 01.10.2018
- [84] Sopha, H., Hromadko, L., Nechvilova, K., Macak, J. M., Effect of electrolyte age and potential changes on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 759, Part 2, 122-128, 2015.
- [85] Joseph, S., David, M., Ramesh, C., Sagayaraj, P., The Role of Electrolyte pH in Enhancing the Surface Morphology of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Grown on Ti Substrate, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 5, Issue 3, 2014.
- [86] Acevedo-Peña, P., Lartundo-Rojas, L., González, I., Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, November, 2013.
- [87] Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., Iglıc, A., Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces, *Adv. Mater. Lett.*, 7(1), 23-28, 2016.
- [88] Valota, A., LeClere, D. J., Skeldon, P., Curioni, M., Hashimoto, T., Berger, S., Kunze, J., Schmuki, P., Thompson, G. E., Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes, *Electrochimica Acta* 54, 4321-4327, 2009.

- [89] Song, Y-Y., Schmuki, P., Modulated TiO<sub>2</sub> nanotube stacks and their use in interference sensors, *Electrochemistry Communications*, 12, 579–582, 2010.
- [90] Galstyan, V., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties, *Sensors*, 13, 14813-14838, doi:10.3390/s131114813, 2013.
- [91] Serikov, T. M., Ibrayev, N. K., Smagulov, Z., Surface and sorption properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, synthesized by electrochemical anodization, *Materials Science and Engineering* 110, 012066 doi:10.1088/1757-899X/110/1/012066, 2016.
- [92] Hamlekhan, A., Sinha-Ray, S., Takoudis, C., Mathew, M. T., Sukotjo, C., Yarin, A. L., Shokuhfar, T., Fabrication of drug eluting implants: study of drug release mechanism from titanium dioxide nanotubes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 275401, doi:10.1088/0022-3727/48/27/275401, 2015.
- [93] Ozkan, S., Nguyen, N. T., Mazare, A., Cerri, I., Schmuki, P., Controlled spacing of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochemistry Communications*, Volume 69, doi: 10.1016/j.elecom.2016.06.004, 76-79, 2016.
- [94] Jingfei, C., Jia, L., Xianfeng, C., Self-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with U-Shaped Profile by Controlling Anodization Temperature, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 753253, doi:10.1155/2010/753253, 2010.
- [95] Chanmanee, W., Watcharenwong, A., Chenthamarakshan, C. R., Kajitvichyanukul, P., de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils, *Electrochemistry Communications* 9, Issue 8, Pages 2145-2149, 2007.
- [96] Lim, Y-C., Zainal, Z., Tan, W-T., Hussein, M. Z., Anodization Parameters Influencing the Growth of Titania Nanotubes and Their Photoelectrochemical Response, *International Journal of Photoenergy*, Article ID 638017, doi:10.1155/2012/638017, 2012.
- [97] Gulati, K., Santos, A., Findlay, D., Losic, D., Optimizing Anodization Conditions for the Growth of Titania Nanotubes on Curved Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 119, 16033–16045, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03383, 2015.
- [98] Yoriya, S., Chumphu, A., Anodic TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays and Surface Wettability, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 9286 – 9296, 2015.
- [99] Allam, N. K., Grimes, C. A., Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1468– 1475, 2008.
- [100] <https://www.bilgicik.com>, Erişim Tarihi, 01.10.2018.

- [101] Zaraska, L., Kurowska, E., The effect of anode surface area on nanoporous oxide formation during anodizing of low purity aluminum (AA1050 alloy), *J Solid State Electrochem*, 18:361–368, DOI 10.1007/s10008-013-2215-z, 2014.
- [102] <https://otomobilteknoloji.blogspot.com/search?updated-max=2017-11-14T20:22:00%2B03:00&max-results=20> , Erişim tarihi: 15.11.2018.
- [103] <http://www.kuark.org>, Erişim Tarihi: 15.11.2018.
- [104] Chappanda, K. N., Smith, Y. R., Mohanty, S. K., Rieth, L. W., Tathireddy, P., Misra, M., Growth and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes from sputtered Ti film on Si substrate, *Nanoscale Research Letters*, 7:388, 2012.
- [105] Hassan, F. M. B., Nanjo, H., Kanakubo, M., Ishikawa, I., Nishioka, M., Effect of Ultrasonic Waves on the Formation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Electrochemical Anodization of Titanium, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol. 7, 84-88, DOI: 10.1380/ejsnt.2009.84, 2009.
- [106] Khairul, K. A., Ismail, S., Effect of agitation mechanism on the anodization process of titanium dioxide nanotube arrays, *Proceedings of Mechanical Engineering Research Day*, 151-152, 2016.
- [107] Syrek, K., Kapusta-Kołodziej, J., Jarosz, M., Sulka, G. D., Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties, *Electrochimica Acta* 180, 801–810, 2015.
- [108] Li, J., Wang, Y., Wang, L., Structure and properties of nitrogen incorporated in TiO<sub>2</sub> nanotubes array, *Mater. Res. Express*, 1, 025040, 2014.
- [109] Luz, A. R., Lepienski, C. M., Henke, S. L., Grandini, C. R., Kuromoto, N. K., Effect of microstructure on the nanotube growth by anodic oxidation on Ti-10Nb alloy, *Mater. Res. Express* 4 076408, 2017.
- [110] Li, Y., Ding, D., Ning, C., Bai, S., Huang, L., Li, M., Mao, D., Thermal stability and in vitro bioactivity of Ti-Al-V-O nanostructures fabricated on Ti6Al4V alloy, *Nanotechnology* 20, 065708, doi:10.1088/0957-4484/20/6/065708, 2009.
- [111] Li, Z., Ding, D., Ning, C., p-Type hydrogen sensing with Al- and V-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Nanoscale Research Letters*, 8:25, 2013.
- [112] Shokuhfar, T., Hamlekhan, A., Chang, J-Y, Choi, C. K., Sukotjo, C., Friedrich, C., Biophysical evaluation of cells on nanotubular surfaces: the effects of atomic ordering and chemistry, *International Journal of Nanomedicine*:9, 3737–3748, 2014.

- [113] Anitha, V. C., Banerjee, A. N., Dillip, G. R., Joo, S. W., Min, B. K., Nonstoichiometry - Induced Enhancement of Electrochemical Capacitance in Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Controlled Pore Diameter, *J. Phys. Chem. C*, 120, 9569–9580, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01171, 2016.
- [114] Su, Z., Zhou, W., Formation, microstructures and crystallization of anodic titanium oxide tubular arrays, *Journal of Materials Chemistry* 19(16), 2301-2309, DOI: 10.1039/b820504c, 2009.
- [115] Kulkarni, M., Mazare, A., Gongadze, E., Perutkova, Š, Kralj-Iglič, V., Milošev, I., Schmuki, P., Iglič, A., Mozetič, M., Titanium nanostructures for biomedical applications, *Nanotechnology* 26, 062002, doi:10.1088/0957-4484/26/6/062002, 2015.
- [116] Lario, J., Fombuena, V., Vicente, Á. Vicente, A., Influence of Heat Treatment and UV Irradiation on the Wettability of Ti<sub>35</sub>Nb<sub>10</sub>Ta Nanotubes, *Metals*, 8, 37; doi:10.3390/met8010037, 2018.
- [117] Shokuhfar, T., Sinha-Ray, S., Sukotjo, C., Yarin, A. L., Intercalation of anti-inflammatory drug molecules within TiO<sub>2</sub> nanotubes, *RSC Advances*, 3, 17380, DOI: 10.1039/c3ra42173b, 2013.
- [118] Gulati, K., Aw, M. S., Findlay, D., Losic, D., Local drug delivery to the bone by drug-releasing implants: Perspectives of nano-engineered titania nanotube arrays, *Therapeutic Delivery*, 3(7), 857–873, DOI: 10.4155/tde.12.66, 2012.
- [119] Hakala, R., Crosslinked poly(ester anhydrides) for controlled drug delivery, Aalto University, School of Chemical Technology, Department of Biotechnology and Chemical Technology, Polymer Technology, Doctoral Dissertations, 2013.
- [120] Bariana, M., Aw, M. S., Moore, E., Voelcker, N. H., Losic, D., Radiofrequency-triggered release for on-demand delivery of therapeutics from titania nanotube drug-eluting implants, *Nanomedicine*, 9(8), 1263–1275, 2014.
- [121] <https://chemeng.adelaide.edu.au/losic-group/research/nanomedicine/>, Erişim Tarihi: 15.07.2018.
- [122] Wang, Q., Huang, J-Y., Li, H-Q., Z., A. Z-J., Wang, Y., Zhang, K-Q., Sun, H-T., Lai, Y-K., Recent advances on smart TiO<sub>2</sub> nanotube platforms for sustainable drug delivery applications, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 151–165, 2017.
- [123] Sezgin, Z., Yüksel, N., Baykara, T., İlaç Taşıyıcı Sistemler Olarak Polimerik Misellerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Ankara Ecz. Fak. Derg.* 32(2) 125-142, 2003.

- [124] Chennell, P., Feschet-Chassot, E., Devers, T., Awitor, K. O., Descamps, S., Sautou, V., In vitro evaluation of TiO<sub>2</sub> nanotubes as cefuroxime carriers on orthopaedic implants for the prevention of periprosthetic joint infections, *International Journal of Pharmaceutics* 455, 298–305, 2013.
- [125] Aw, M. S., Simovic, S., Addai-Mensah, J., Losic, D., Polymeric micelles in porous and nanotubular implants as a new system for extended delivery of poorly soluble drugs, *J. Mater. Chem.*, 21, 7082-7089, 2011.
- [126] Jarosz, M., Kapusta-Kołodziej, J., Pawlik, A., Syrek, K., Sulka, G. D., Drug delivery systems based on titania nanostructures, In book: *Nanostructures for Drug Delivery*, Copyright©2017 Elsevier Inc., 299-326, DOI: 10.1016/B978-0-323-46143-6.00009-9, 2017.
- [127] Burns, K. M., Yao, C., Webster, T. J., Increased chondrocyte adhesion on nanotubular anodized titanium, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 88(3):561-8, 2009.
- [128] Yao, C., Webster, T. J., Prolonged Antibiotic Delivery From Anodized Nanotubular Titanium Using a Co-precipitation Drug Loading Method, Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 91B: 587–595, 2009.
- [129] Gulati, K., Aw, M. S., Losic, D., Nanoengineered drug-releasing Ti wires as an alternative for local delivery of chemotherapeutics in the brain, *International Journal of Nanomedicine*, 7, 2069–2076, DOI: 10.2147/IJN.S29917, 2012.
- [130] Aw, M. S., Khalid, K. A., Gulati, K., Atkins, G. J., Pivonka, P., Findlay, D. M., Losic, D., Characterization of drug-release kinetics in trabecular bone from titania nanotube implants, *International Journal of Nanomedicine*, 7, 4883–4892, 2012.
- [131] Moseke, C., Hage, F., Vorndran, E., Gbureck, U., TiO<sub>2</sub> nanotube arrays deposited on Ti substrate by anodic oxidation and their potential as a long-term drug delivery system for antimicrobial agents, *Applied Surface Science*, 258, 5399–5404, doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.022, 2012.
- [132] Byrne, R. S., Deasy, P. B., Use of commercial porous ceramic particles for sustained drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 246, 61-73, 2002.
- [133] Gulati, K., Kant, K., Findlay, D., Losic, D., Periodically tailored titania nanotubes for enhanced drug loading and releasing performances, *J. Mater. Chem. B*, 3, 2553-2559, 2015.

- [134] Aw, M. S., Gulati, K., Losic, D, Controlling Drug Release from Titania Nanotube Arrays Using Polymer Nanocarriers and Biopolymer Coating, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2, 477-484 doi:10.4236/jbnb.2011.225058, 2011.
- [135] Aw, M. S., Losic, D, Ultrasound enhanced release of therapeutics from drug-releasing implants based on titania nanotube arrays, *International Journal of Pharmaceutics*, 443, 154– 162, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.01.004, 2013.
- [136] Zhang, Y., He, F., Sun, Z., Li, L., Huang, Y., Controlled delivery of dexamethasone from TiO<sub>2</sub> film with nanoporous structure on Ti–25Nb–3Mo–2Sn–3Zr biomedical alloy with out polymeric carrier, *Materials Letters*, 128, 384–387, 2014.
- [137] Gulati, K., Ramakrishnan, S., Aw, M. S., Atkins, G. J., Findlay, D. M., Losic, D., Biocompatible polymer coating of titania nanotube arrays for improved drug elution and osteoblast adhesion, *Acta Biomaterialia*, 8, 449–456, DOI: 10.1016/j.actbio.2011.09.004, 2012.
- [138] Gulati, K., Aw, M. S., Losic, D., Drug-eluting Ti wires with titania nanotube arrays for bone fixation and reduced bone infection, *Nanoscale Research Letters*, 6:571, 2011.
- [139] <http://post-postmodern.blogspot.com.tr/2015/05/teknoloji-liyofilizasyon.html>, Erişim Tarihi: 27.01.2018.
- [140] Lin, W-T., Tan, H-L., Duan, Z-L., Yue, B., Ma, R., He, G., Tang, T-T., Inhibited bacterial biofilm formation and improved osteogenic activity on gentamicin-loaded titania nanotubes with various diameters, *International Journal of Nanomedicine*, 9 1215–1230, 2014.
- [141] Santo, I. D., Sanguigno, L., Causa, F., Monetta, T., Netti, P. A., Exploring doxorubicin localization in eluting TiO<sub>2</sub> nanotube arrays through fluorescence correlation spectroscopy analysis, *Analyst*, 137, 5076–5081, DOI: 10.1039/c2an36052g, 2012.
- [142] <http://www.kurutma.net/vakumlu-kurutucu.html>, Erişim Tarihi: 15.07.2018.
- [143] Popat, K. C., Eltgroth, M., LaTempa, T. J., Grimes, C. A., Desai, T. A., Titania Nanotubes: A Novel Platform for Drug-Eluting Coatings for Medical Implants, *Small*, 3, No. 11, 1878 – 1881, DOI: 10.1002/sml.200700412, 2007.
- [144] Aw, M. S., Kurian, M., Losic, D., Non-eroding drug-releasing implants with ordered nanoporous and nanotubular structures: concepts for controlling drug release, *Biomaterials Science*, 2, 10-34, DOI: 10.1039/c3bm60196j, 2014.



- [145] Nemati, S. H., Hadjizadeh, A., Gentamicin-Eluting Titanium Dioxide Nanotubes Grown on the Ultrafine-Grained Titanium, *AAPS PharmSciTech*, Vol. 18, No. 6, DOI: 10.1208/s12249-016-0679-8, 2017.
- [146] <https://www.msxlabs.org/forum/kimya/35418-tampon-cozeltiller.html>, Erişim Tarihi: 15.07.2018.
- [147] <https://kimyaca.com/kan-bir-tampon-cozelti-midir>, Erişim Tarihi: 15.07.2018.
- [148] A, L., Xu, W., Zhao, J., Li, C., Qi, M., Li, X., Wang, L., Zhou, Y., Surface functionalization of TiO<sub>2</sub> nanotubes with minocycline and its in vitro biological effects on Schwann cells, *BioMed Eng OnLine*, 17:88, doi: 10.1186/s12938-018-0520-6, 2018.
- [149] Xu, J., Zhou, X., Gao, Z., Song, Y-Y., Schmuki, P., Visible Light Triggered Drug Release from TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: A Novel Controllable Antibacterial Platform, DOI: 10.1002/anie.201508710, *Chem. Int. Ed.*, 55: 593–597, 2016.
- [150] Aw, M. S., Addai-Mensah, J., Losic, D., A multi-drug delivery system with sequential release using titania nanotube arrays, *Chem. Commun.*, 48, 3348–3350, DOI: 10.1039/c2cc17690d, 2012.
- [151] <https://malzemebilimi.net/yuzey-gerilimi-kilcallik-etkisi.html>, Erişim tarihi: 15.10.2018.
- [152] <https://www.slideshare.net/sajanmaharjan79/mathematical-models-for-drug-release-studies>, Erişim Tarihi: 15.07.2018.
- [153] Li, X., Jasti, B. R., Design of Controlled Release Drug Delivery Systems, The McGraw-Hill Companies, eBook, 0-07-141759-1, 2016.
- [154] Wang, Q., Huang, J-Y., Li, H-Q., Chen, Z., Zhao, A. Z-J., Wang, Y., Zhang, K-Q., Sun, H-T., Al-Deyab, S. S., Lai, Y-K., TiO<sub>2</sub> nanotube platforms for smart drug delivery: a review, *International Journal of Nanomedicine*, 11, 4819–4834, 2016.
- [155] Simovic, S., Losic, D., Vasilev, K., Controlled drug release from porous materials by plasma polymer deposition, *Chem. Commun.*, 46, 1317–1319, 2010.
- [156] Aw, M. S., Bariana, M., Yu, Y., Addai-Mensah, J., Losic, D., Surface-functionalized diatom microcapsules for drug delivery of water-insoluble drugs, *Journal of Biomaterials Applications*, March, DOI: 10.1177/0885328212441846, 2012.
- [157] <https://www.interlockmed.com>, Erişim Tarihi: 15.12.2018.

- [158] Özdemir, G., Sıvıların Islatma Yetenekleri ve Temas Açısı, İnovatif Kimya Dergisi, Sayı 2, 36-41, 2015.
- [159] <http://www.vetaphone.com/technology/corona-treatment>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [160] <https://www.fizikciyiz.com/s200-hidrofobik-ve-hidrofilik-yuzey-nedir.html>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [161] <https://www.youtube.com/watch?v=1foIr9zcS-c>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [162] Bhushan, B., Roughness-Induced Superliquiphilic/phobic Surfaces: Lessons from Nature, Biomimetics, Second Edition, ISBN 978-3-319-28284-8 (eBook), Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [163] Anitha, V. C., Lee, J-H., Lee, J., Banerjee, A. N., Joo, S. W., Min, B. K., Biofilm formation on a TiO<sub>2</sub> nanotube with controlled pore diameter and surface wettability, Nanotechnology, 26, 065102, 2015.
- [164] Erayman, Y., Korkmaz, Y., Süperhidrofob Tekstil Yüzeylerin Florsuz Bileşikler Kullanılarak Sol-Jel Yöntemi ile Modifikasyonu, Tekstil ve Mühendis, 24: 105, 41-52, doi: 10.7216/1300759920172410506, 2017.
- [165] Xu, Q., Zhang, W., Dong, C., Sreeprasad, T. S., Xia, Z., Biomimetic self-cleaning surfaces: synthesis, mechanism and applications, J. R. Soc. Interface, 13: 20160300, doi: 10.1098/rsif.2016.0300, 2016.
- [166] <https://issuu.com/inovatifkimyadergisi/docs/inovatif-kimya-dergisi-sayi-50>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [167] Yang, L., Zhang, M., Shi, S., Lv, J., Song, X., He, G., Sun, Z., Effect of annealing temperature on wettability of TiO<sub>2</sub> nanotube array films, Nanoscale Research Letters, 9:621, 2014.
- [168] Riveiro A, Maçon, A. L. B, del Val, J., Comesaña, R., Pou, J., Laser Surface Texturing of Polymers for Biomedical Applications. Front. Phys. 6:16., doi: 10.3389/fphy.2018.00016, 2018.
- [169] Barışık, M., Silika yüzeylerin ıslanma hareketlerinin moleküler dinamik ile modellenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33:1, 337-344, 2018.
- [170] Balaur, E., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Schmuki, P., Wetting behaviour of layers of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters, J. Mater. Chem., 15, 4488–4491, DOI: 10.1039/b509672c, 2005.
- [171] Banerjee, S., Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations, Cond-mat.mtrl.sci., 2008.

- [172] Kulkarni, M., Patil-Sen, Y., Junkar, I., Kulkarni, C. V., Lorenzetti, M., Igljč, A., Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 129, 47–53, 2015.
- [173] Escadaa, A. L., Nakazatoa, R. Z., Claroa, A. P. R. A., Influence of Anodization Parameters in the TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formation on Ti-7.5Mo Alloy Surface for Biomedical Application, *Materials Research.*; 20(5): 1282-1290, 10.1590/1980-5373-MR-2016-0520, 2017.
- [174] Kim, S. W., Kim, H. K., Yun, J. W., Kim, E. J., Hahn, S. H., Wetting and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Prepared via Anodic Oxidation of E-Beam Evaporated Ti Thin Films, *International Journal of Photoenergy*, Article ID 320625, doi: 10.1155/2015/320625, 2015.
- [175] Brammer, K. S., Oh, S., Frandsen, C. J., Jin, S., Biomaterials and Biotechnology Schemes Utilizing TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays, *Biomaterials Science and Engineering*, Prof. Rosario Pignatello (Ed.), ISBN: 978-953-307-609-6, InTech, 2011.
- [176] Liu, G., Du, K., Wang, K., Surface wettability of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by electrochemical anodization, *Applied Surface Science*, 388, 313–320, 2016.
- [177] Chaves, J. M., Escada, A. L. A., Rodrigues, A. D., Alves Claro, A. P. R., Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO<sub>2</sub> nanotubes growth on the Ti–7.5Mo alloy surface, *Applied Surface Science*, 370, 76–82, 2016.
- [178] Shin, D. H., Shokuhfar, T., Choi, C. K., Lee, S-H. Friedrich, C., Wettability changes of TiO<sub>2</sub> nanotube surfaces, *Nanotechnology*, 22, 315704, doi:10.1088/0957-4484/22/31/315704, 2011.
- [179] <https://www.dunyaatlas.com/plazma-teknolojisi-nedir-nasil-calisir>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [180] [https://www.plasmatreat.com.tr/plazma\\_teknolojisi/plazma\\_nedir.html](https://www.plasmatreat.com.tr/plazma_teknolojisi/plazma_nedir.html), Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [181] <http://www.boviemedical.com>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [182] <https://tetronics.com/our-technology/what-is-plasma>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [183] Moriguchi, Y., Lee, D-S., Chijimatsu, R., Thamina, K., Masuda, K., Itsuki, D., Yoshikawa, H., Hamaguchi, S., Myoui, A., Impact of non-thermal plasma surface modification on porous calcium hydroxyapatite ceramics for bone regeneration, *PLoS ONE* 13(3): e0194303, 2018.

- [184] [http://www.kowaden.co.jp/plasma\\_e.html](http://www.kowaden.co.jp/plasma_e.html), Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [185] Esen, S. G., Altuncu, E., Üstel, F., Akpınar, S., Atmosferik plazma yüzey aktivasyon işlemi ile farklı yüzey tarama hızlarının polipropilen yüzey ıslatma özelliklerine etkisi, SAÜ Fen Bil Der 20. Cilt, 2. Sayı, s. 307-315, 2016.
- [186] <http://www.grinp.com/plasma/chemistry.html>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [187] <http://www.sz-jiada.com/English/html/236749368.html>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [188] <https://tantec.com/what-is-surface-treatment.html>, Erişim Tarihi: 15.10.2018.
- [189] Wu, E-Y., Ou, K-L., Ou, S-F., Jandt, K. D., Pan, Y-N., Effect of O<sub>2</sub>-Plasma Treatment on Surface Characteristics and Osteoblast-Like MG-63 Cells Response of Ti-30Nb-1Fe-1Hf Alloy, Materials Transactions, Vol. 50, No. 4, 891-898, 2009.
- [190] Interreg-Icap, Atmospheric and Low Pressure Plasma Treatments: a comparison, pp. Presentation, 2017.
- [191] <https://www.ferben.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [192] <https://www.bs-innoclean.lu>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [193] <http://www.plasmaetch.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [194] Kos S, Blagus T, Cemazar M, Filipic G, Sersa G, Cvelbar U, Safety aspects of atmospheric pressure helium plasma jet operation on skin: In vivo study on mouse skin. PLoS ONE, 12(4): e0174966, 2017.
- [195] <https://www.3dtllc.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [196] Sharma, R., Das, P. P., Misra, M., Mahajan, V., Bock, J. P., Trigwell, S., Biris, A. S., Mazumder, M. K., Enhancement of the photoelectrochemical conversion efficiency of nanotubular TiO<sub>2</sub> photoanodes using nitrogen plasma assisted surface modification, Nanotechnology 20, 075704, 2009.
- [197] <https://www.ferben.com/>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [198] <https://www.thierry-corp.com/plasma>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [199] <https://www.tigres-plasma.de/en>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [200] <https://www.ekasuga.co.jp/en>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [201] [www.etind.com](http://www.etind.com), Erişim Tarihi: 01.11.2018.

- [202] <https://www.softal.de>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [203] <http://www.arcotec.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [204] <https://www.enerconind.com>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [205] [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/15133/mod\\_resource/content/0/DERS-8.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/15133/mod_resource/content/0/DERS-8.pdf), Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [206] Yavuz, E., LYS Organik Kimya Defteri: Konu Anlatım ve Soru Çözümlü, Eğitimiz Yayınları, Aykut Basım-12619, ISBN 605974821X, 978-605-9748-21-6, İstanbul, 2016.
- [207] Junkar, I., Kulkarni, M., Drařler, B., Rugelj, N., Recek, N., Drobne, D., Kovač, J., Humpolicek, P., Iglıç, A., Mozetič, M., Enhanced biocompatibility of TiO<sub>2</sub> surfaces by highly reactive plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49, 244002, 2016.
- [208] Wang, T., Weng, Z., Liu, X., Yeung, K.W.K., Pan, H., Wu, S., Controlled release and biocompatibility of polymer/titania nanotube array system on titanium implants, *Bioactive Materials*, 2, 44e50, 2017.
- [209] Tırnaksız, F., Modern Farmasötik Teknoloji, Difüzyon, sayfa: 113-118, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, 2009.
- [210] Özdemir, Ö., Malzeme Bilimi Ders Notları, Bölüm 4, Malzemelerde Atom ve İyon Hareketleri, Sakarya Üniversitesi, pp, 2018.
- [211] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Schmuki, P., High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2100-2102, 2005.
- [212] <https://www.webqc.org/mmcalt.php> , Erişim Tarihi: 04.01.2019.
- [213] Saharudin, K. A., Sreekantan, S., Aziz, S. N. Q. A. A. Hazan, R., Lai, C. W., Mydin, R. B. S. M. N Mat, I., Surface Modification and Bioactivity of Anodic Ti6Al4V Alloy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, 1–10, 2012.
- [214] Robin, A., Bernardes de Almeida Ribeiro, M., Rosa, J. L., Nakazato, R. Z., Silva, M. B., Formation of TiO<sub>2</sub> Nanotube Layer by Anodization of Titanium in Ethylene Glycol-H<sub>2</sub>O Electrolyte, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4, 123-130, 2014.
- [215] Lee, W. H., Lai, C. W., Lim, Y. S., Hamid, S. B. A., One-dimensional TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays: Influence of anodisation voltage and their photocatalytic activity performance, *Materials Research Innovations*, Vol 18, Suppl 6, 474-476, 2014.

## ÖZGEÇMİŞ

Hale ARSLAN 1978 yılında Bandırma'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bandırma'da tamamladıktan sonra 1997 yılında Sakarya Üniversitesi'nde lisans eğitimine başladı. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamlayıp özel sektörde iş hayatına atıldı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansını tamamladıktan sonra aynı yıl doktora eğitimine başladı. Halen özel bir firmada Metalurji Mühendisi olarak görev yapmaktadır.