

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM YÜZEYİNDE ANODİZASYON
YÖNTEMİ ile TiO₂ NANOTÜP ELDESİ ve
NANOTÜPLERE Ag KATKISI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hale ARSLAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatih ÜSTEL

Ağustos 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM YÜZEYİNDE ANODİZASYON
YÖNTEMİ ile TiO₂ NANOTÜP ELDESİ ve
NANOTÜPLERE Ag KATKISI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Hale ARSLAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜH.

Bu tez/ /..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tüm çalışmalarımnda değerli fikirleri ve deneyimleri ile yol gösteren, her türlü desteği veren, ilgi ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Sn. Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Uzm. Garip Erdoğan'a, Arş. Gör. Fatih Erdem Baştan'a, teknik personel Semih Yücel'e ve SAU Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nın diğer çalışanlarına, SAU Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Uğursoy Olgun'a teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi ve hürmetlerimi sunarım.

Sakarya 2013

Hale Arslan

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. TİTANYUM ve TİTANYUM ALAŞIMLARI.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Titanyum ve Alaşımının Biyolojik Özellikleri.....	6
2.2.1. Titanyum ve alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda kullanımı.....	6
2.2.1.1. Sert doku protezleri.....	8
2.2.1.2. Kardiyovasküler uygulamalar.....	9
2.3. Titanyum ve Alaşımlarının Biyomalzeme Olarak Korozyon Özellikleri.....	10
2.4. Titanyum ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri.....	11
2.5. Titanyum ve Alaşımlarının Yüzey Yapısı ve Özellikleri.....	12
2.5.1. Titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonunun gereksinimleri.....	13
2.6. TiO ₂ Kristal Yapıları ve Özellikleri.....	15
BÖLÜM 3. TİTANYUMUN ANODİZASYON İŞLEMİ.....	17
3.1. Giriş.....	17

3.2. Anodizasyon ile Nanotüp Oluşum Mekanizması.....	20
3.3. Anodizasyon ile Nanotüp Oluşum Morfolojisi.....	29
3.4. Anodizasyona Etki Eden Parametreler.....	36
3.4.1. Voltaj ve süre etkisi.....	36
3.4.2. Farklı katot malzemelerinin etkisi.....	37
3.4.3. Elektrolit sıcaklığının etkisi.....	39
3.4.4. Farklı elektrolit türlerinin etkisi.....	42
3.4.4.1. Birinci nesil elektrolitler.....	42
3.4.4.1.1. HF esaslı elektrolitler.....	42
3.4.4.2. İkinci nesil elektrolitler (Tampon elektrolitler).....	43
3.4.4.3. Üçüncü nesil elektrolitler.....	45
3.4.4.3.1. Dimetil sülfoksit elektrolitleri.....	45
3.4.4.3.2. Etilen glikol elektrolitleri.....	47
3.4.4.3.3. Dietilen glikol elektrolitleri.....	48
3.4.4.3.4. Gliserol ve NH ₄ F elektrolitleri.....	51
3.5. Anodizasyon Sonrası Yüzey Modifikasyonları.....	54
3.6. Katkılı TiO ₂ Nanotüp Sentezi.....	58
3.7. Titanyumun Anodizasyon ile Renklendirilmesi.....	59
3.8. Anodizasyon Yöntemi ile Üretilmiş TiO ₂ Nanotüplerin Biomedikal Özelliklerinin Araştırılmasına Yönelik Literatür Çalışmaları.....	63
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	70
4.1. Giriş.....	70
4.2. Numune Hazırlama.....	70
4.2.1. Ön işlemler.....	70
4.2.2. Titanyumun anodizasyonu.....	71
4.2.3. Nanotüplere Ag katkısı.....	73
4.3. Yüzey Yapılarının Karakterizasyonu.....	75
4.3.1. TiO ₂ nanotüplerin karakterizasyonu.....	75
4.3.1.1. Sabit süre, farklı voltaj değerlerinde yapılan anodizasyon çalışmaları.....	75

4.3.1.2. Sabit voltaj, farklı sürelerde yapılan anodizasyon çalışmaları.....	78
4.3.2. Ag Katkısı yapılmış numunelerin yüzey karakterizasyonu.....	82
4.3.2.1. AgNO ₃ ilave edilmiş anodizasyon elektrolitinde işlem gören yüzeylerin karakterizasyonu.....	82
4.3.2.2. AgNO ₃ ilave edilmiş daldırma solüsyonunda işlem gören yüzeylerin karakterizasyonu.....	84
4.3.2.3. Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle Ag katkılanırılan yüzeylerin karakterizasyonu...	86
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	97

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

Ag	: Gümüş
AgNO ₃	: Gümüş nitrat
CMC	: Karboksimetil selüloz
Cp Ti	: Ticari saflıkta titanyum
d	: Oksit kalınlığı
D	: Difüzyon katsayısı
DC	: Doğru akım
DEG	: Dietilen glikol
DLC	: Elmas benzeri karbon kaplama
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EDX	: X ışınları spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
EG	: Etilen glikol
f	: Oksit büyüme faktörü
F	: Elektrik alan
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscope)
Gl	: Gliserol
HR-SEM	: Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu (High Resolution Scanning Electron Microscope)
k _B	: Boltzman sabiti
PBR	: Pilling-Bedworth oranı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
T	: Mutlak sıcaklık
TiO ₂	: Titanyum dioksit
U	: Anodizasyon voltajı
US	: Ultrasonik titreşim
V	: Volt

η : Çözelti vizkozitesi
 σ : Çözünmüş iyon yarıçapı

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. İnsan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı
- Şekil 2.2. a) Yapay diş, b) Kemik vidası ve c) Kemik plakası
- Şekil 2.3. Yapay kalp kapakçığı
- Şekil 2.4. Yapay damar stentleri
- Şekil 2.5. Saf Ti yüzeyinde oluşan oksit filmin şematik gösterimi
- Şekil 2.6. TiO₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafesleri
- Şekil 2.7. TiO₂ kristal yapısı a) Rutil, b) Anataz
- Şekil 3.1. a) Anodizasyon ünitesi, şematik b) flor iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde anodizasyon sonrası oluşan yapı
- Şekil 3.2. a) Florür iyonu içermeyen ve b) flor iyonu içeren elektrolitlerde oksit tabaka boyunca hareketli iyonların yer değiştirmesi, şematik. Florür iyonlarının hızlı yer değiştirmesi sonucu metal-oksit arayüzeyinde florür birikintisi oluşumu
- Şekil 3.3. Florür iyonları içermeyen elektrolitlerde kompakt oksit tabaka oluşumu sırasında iyon taşınımı
- Şekil 3.4. Anodizasyon sürecinde farklı florür konsantrasyonları için tipik bir akım-voltaj eğrisi
- Şekil 3.5. Tipik bir akım-zaman grafiği ----- florür iyonu içermeyen, — ise florür iyonu içeren elektrolitler için durum
- Şekil 3.6. Sabit anodizasyon voltajında nanotüp oluşumunun şematik diyagramı
- Şekil 3.7. Florür iyonu içeren (nanotüp büyümesiyle sonuçlanır) elektrolitlerde anodizasyonun şematik gösterimi
- Şekil 3.8. Por yapısından tüp oluşumu
- Şekil 3.9. Por yapısından tüp yapısına geçişin şematik gösterimi
- Şekil 3.10. Nanotüp tabakasının kaldırılması sonrası titanyum yüzeyinde birikmiş ve nanotüp diplerinde artakalmış, pul şeklinde görülen florürce zengin tabakanın SEM görüntüsü

- Şekil 3.11. a) Tipik bir TiO₂ nanotüp yapısı b) TiO₂ nanotübün tepe, orta ve alt kısımlarından alınan ve tüp boyunca duvar kalınlık profilini gösteren SEM resimleri
- Şekil 3.12. Nanotüp tabakalarında gözlemlenen tipik aşınma etkileri
- Şekil 3.13. Elektrolitin su içeriğindeki değişimle pürüzsüz duvar yapısından bambu duvar yapısına geçiş
- Şekil 3.14. Anodizasyon sonrası genişleme ve genişleme faktörü-süre arasındaki ilişki
- Şekil 3.15. a) TiO₂ nanotüp tabakasından menevişleme öncesi ve sonrası alınan XRD paternleri T: Ti (altlık), A: Anataz, R: Rutil. b) 900°C’de menevişleme sonrası çökmüş TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüsü
- Şekil 3.16. a) Sabit bir elektrolit sıcaklığında V şekilli nanotüp duvar morfolojisi, b) Elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırıldığında oluşan U şekilli duvar morfolojisi
- Şekil 3.17. Elektrolit sıcaklığı artırılarak elde edilen nanotüp yapısı a) Tepe/ağız kısmına ~3µm mesafede alınan görüntü (çap ~60nm), b) Orta kısım (çap ~58nm), c) Tabana ~3µm mesafede alınan görüntü (çap ~56nm)
- Şekil 3.18. Farklı pH (pH>1) değerlerindeki elektrolitlerde elde edilmiş nanotüplerin SEM görüntüleri
- Şekil 3.19. %2 HF-DMSO elektrolitinde 70 saat anodizasyon sonrası elde edilen nanotüplerin FE-SEM görüntüleri
- Şekil 3.20. DEG+%2 HF elektrolitinde a) 40V, b) 60V ve c) 100V’da 48 saat süreli anodizasyon sonucu büyüyen TiO₂ nanotüp dizilerinin FE-SEM görüntüleri
- Şekil 3.21. Çeşitli DEG elektrolitlerinde yapılan anodizasyon sonrası elde edilen TiO₂ nanotüp dizilerinin FE-SEM görüntüleri
- Şekil 3.22. a) Gliserol elektrolitlerinde tüp çapı ve uzunluğunun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gelişimi. 0°C, 20°C ve 40°C için ortalama tüp çapı sırayla 40±5, 50±6 ve 60±7nm ve uzunluğu sırayla 800±50nm, 2.2±0.1µm and 3.4±0.1µm b) 0°C, c) 20°C ve d) 40°C’de yapılan anodizasyonlar sonrası kesitten alınan SEM görüntüleri
- Şekil 3.23. Farklı elektrolit türlerinin, nanotüplerin çapı ve uzunluğu açısından karşılaştırması

- Şekil 3.24. a) 0dk US, b) 15dk US, c) 20dk US, d) 25dk US, e) 30dk US f) 35dk US uygulamasından sonra yüzeyde beliren TiO₂ nanoyapıların SEM görüntüleri
- Şekil 3.25. a) Farklı US sürelerinden sonra florür atomik oranı b) Ultrasonik titreşimin nanoyapı üzerine zamanla bıraktığı etkinin şematik gösterimi
- Şekil 3.26. Anodizasyon elektrolitinde veya daldırma solüsyonunda bulunan katkılandırma partiküllerinin TiO₂ nanotüplerin içini doldurmasını gösteren şematik çizim
- Şekil 3.27. Titanyum altlık yüzeyinden ve yüzeydeki oksit tabakasından yansıyan ışık
- Şekil 3.28. Uygulanan gerilime karşılık oluşan oksit tabakasının kalınlığına bağlı renk skalası
- Şekil 3.29. Anodizasyonla renklendirilmiş Ti kemik vidaları
- Şekil 3.30. Ti yüzey üzerinde üretilen nanotüpler a) SEM görüntüsü b) TEM görüntüsü c) Kesit TEM görüntüsü
- Şekil 3.31. MC3T3-E1 osteoblast hücrelerinin a) saf Ti yüzeyinde, b) TiO₂ nanotüp yüzeyinde 2 saat kuluçka döneminden sonra alınan SEM fotoğrafları
- Şekil 3.32. Osteoblast filopodya/ipliksi uzantıların büyümesini gösteren SEM fotoğrafları a) saf Ti yüzeyinde (12 saat kuluçka döneminden sonra), b) TiO₂ nanotüp yüzeyinde (2 saat kuluçka döneminden sonra)
- Şekil 3.33. Osteoblast hücrelerinin TiO₂ nanotüp yüzeyinde (2 saat kuluçka döneminden sonra) büyümesini ve tutunmasını gösteren SEM fotoğrafları a) Genel, b) Detay fotoğraf, yüksek büyütme. Daire, TiO₂ nanotüpleri; oklar, nanotüplerin içine doğru hücre büyümesini gösterir
- Şekil 3.34. a) Ti, b) TiO₂ nanotüplerin, c) Anataz TiO₂ nanotüplerin yüzeyinde 48 saat kuluçka süresi sonrası büyüyen osteoblast hücrelerinin karşılaştırmalı back-scattered SEM fotoğrafları
- Şekil 3.35. Ti, amorf TiO₂ nanotüp dizileri ve ısıl işlem görmüş (anataz) TiO₂ nanotüp dizileri yüzeyinde, kuluçka periyodunun bir fonksiyonu olarak yüzeye bağlanan hücre sayısı
- Şekil 4.1. Elektropolisaj yöntemiyle parlatılmış titanyum tel numuneleri

- Şekil 4.2. Anodizasyon deney düzeneği
- Şekil 4.3. HF elektrolitinde 10V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-10/30)
- Şekil 4.4. HF elektrolitinde 20V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-20/30)
- Şekil 4.5. HF elektrolitinde 30V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey HR-SEM/SEM görüntüleri, tel (N-30/30)
- Şekil 4.6. HF elektrolitinde 40V, 30dk şartlarında anodize edilmiş Ti tel ve plaka numunelerinin üst yüzey SEM görüntüleri (N-40/30)
- Şekil 4.7. HF elektrolitinde 20V, 10dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-20/10)
- Şekil 4.8. HF elektrolitinde 20V, 20dk şartlarında anodize edilmiş Ti tel ve plaka numunelerinin SEM görüntüleri (N-20/20)
- Şekil 4.9. HF elektrolitinde 20V, 40dk şartlarında anodize edilmiş telin genel ve detay HR-SEM görüntüleri (N-20/40)
- Şekil 4.10. HF elektrolitinde 20V, 40dk şartlarında anodize edilmiş Ti plakanın genel ve detay SEM görüntüleri (N-20/40)
- Şekil 4.11. Anodizasyon elektroliti içerisine 0,25 gr/lt AgNO_3 ilave edilerek anodize edilen numuneden alınan HR-SEM görüntüsü ve EDX analizi (N-0,25)
- Şekil 4.12. Anodizasyon elektroliti içerisine 0,50 gr/lt AgNO_3 ilave edilerek anodize edilen numuneden alınan HR-SEM görüntüsü ve EDX analizi (N-0,50)
- Şekil 4.13. Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra 0,0125 gr AgNO_3 ihtiva eden daldırma solüsyonunda 30dk daldırma işlemine tabi tutulan numune yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı ve EDX analizi (D-125/30)
- Şekil 4.14. Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra 0,0250 gr AgNO_3 ihtiva eden daldırma solüsyonunda 30dk daldırma işlemine tabi tutulan numune yüzeyinden alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi (D-250/30)

Şekil 4.15. Optimum parametrelerde anodize edilmiş numune yüzeyine manyetik alanda 10sn süreyle gümüş biriktirilmesinden sonra alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi (S-10/10)

Şekil 4.16. Optimum parametrelerde anodize edilmiş numune yüzeyine manyetik alanda 30sn süreyle gümüş biriktirilmesinden sonra alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi (S-10/30)

TABLolar LİSTESİ

- Tablo 2.1. Saf titanyumun fiziksel özellikleri
- Tablo 2.2. Saf titanyumun sınıflandırılması
- Tablo 2.3. Biomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum alaşımları
- Tablo 2.4. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri
- Tablo 2.5. Titanyum ve alaşımlarının tipik sertlik değerleri
- Tablo 2.6. Titanyum ve alaşım implantlarının yüzey modifikasyon metodları
- Tablo 3.1. Test edilen katot malzemeleri periyodik tablodaki pozisyonlarına göre gruplanmış olup, 10 saat sulu ve EG elektrolitlerinde yapılan anodizasyonlar sonrası oluşan nanotüplerin boyut ölçüleri
- Tablo 3.2. Elektrolit sıcaklığına bağlı olarak elde edilen TiO₂ nanotüplerin duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu (10V, HF sulu çözeltisi)
- Tablo 3.3. Farklı anodizasyon potansiyellerinde elde edilen nanotüp ölçüleri (%0,5 HF sulu çözeltisi ve Pt folyo katot)
- Tablo 3.4. Elektrolitin pH'ı, bileşimi, anodizasyon koşulları ve elde edilen nanotüplerin ölçüleri
- Tablo 3.5. Anodizasyon voltajının TiO₂ nanotüp dizilerinin morfolojisi üzerine etkisi (%2 HF-DMSO elektroliti, 70 saat)
- Tablo 3.6. Hacimce % 1-3 aralığında H₂O ve ağırlık %0,1-0,5 aralığında NH₄F içeren etilen glikol elektrolitlerinde elde edilen nanotüplerin uzunlukları, µm
- Tablo 3.7. Etilen glikol elektrolitinde farklı voltajlarda 17 saat anodizasyon sonrası elde edilen nanotüplerin ölçüleri (Hacimce %2 H₂O ve ağırlık %0,3 NH₄F içeren ve ilk kullanım)
- Tablo 3.8. Anodizasyon koşulları ve oluşan nanotüplerin çap ve duvar kalınlıkları
- Tablo 3.9. Su içeriğinin nanotüp dizilerinin oluşumuna ve nano yapıya etkisi (20V, pH:6, süre 1,5 saat, ağırlık % 0,5 NH₄F elektroliti)
- Tablo 3.10. Ultrasonik titreşim (US) süresi ile açığa çıkan por alanı değişimi

- Tablo 3.11. Ultrasonik titreşim (US) süresi ile yüzey pürüzlülüğü değişimi
- Tablo 3.12. Elektrokimyasal parametreler ve bunlara bağlı oluşan yüzey rengi
- Tablo 4.1. Numunelerin kodlandırılması ve anodizasyon parametreleri
- Tablo 4.2. Ag katkılandırılmasında yöntemler ve parametreleri

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Anodizasyon, elektrolit, TiO₂ nanotüp, Ag katkılandırma.

Ti ve alaşımlarının yüzeyi, muhtelif yüzey modifikasyon teknikleri yardımıyla; biouyumluluk, elektronik, iyonik vb gibi yüzey özellikleri açısından iyileştirilebilir ve kullanım alanları genişletilebilir. Bu yüzey modifikasyon işlemleri arasında mekaniksel metodlar (kumlama, taşlama, parlatma vb), kimyasal metodlar (CVD, sol-jel, anodizasyon), fiziksel metodlar (termal sprej, PVD, iyon implantasyon vb), sayılabilir. Elektrolit çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon işlemi, bu teknikler arasında en ucuz olanıdır.

Anodizasyon, elektrokimyasal bir ortamda metal yüzey üzerinde koruyucu veya dekoratif amaçlı oksit film oluşturulması işlemidir. Elektrolit içerisinde malzemeye uygulanan bir gerilim ile çözültide bulunan iyonlar vasıtası ile malzeme yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturur. Uygulanan gerilim ve akıma bağlı olarak oksit tabakası morfolojik farklılıklar göstermektedir. Titanyum ve titanyum alaşımlarına uygulanan bu işlemde kullanılan elektrolitin cinsine bağlı olarak titanyum diğer metallere göre farklı morfolojiye sahip oksit tabakaları oluşturmaktadır.

Ortamda bulunan ve flor kaynağı olarak kullanılan HF gibi güçlü asitlerin varlığında, yüzey üzerinde oluşturulan oksit tabakanın çözünmesi sonucu küçük porların/çukurların oluşumuyla nanotüp tabakası elde edilir. Uygulanan anodizasyon potansiyeli (voltaj), akım, süre, elektrolitin cinsi ve sıcaklığı gibi anodizasyon parametreleri ile nanotüplerin çapı, uzunluğu ve morfolojisi kontrol edilebilmektedir.

Bu çalışmada, ticari saflıkta titanyumun (Cp Ti) yüzeyinde anodizasyon yöntemiyle TiO₂ nanotüp tabakası elde edilmiş ve nanotüplere gümüş (Ag) katkılandırması yapılmıştır. Deneyler, farklı anodizasyon potansiyellerinde (10V, 20V, 30V, 40V) ve farklı sürelerde (10dk, 20dk, 30dk, 40 dk) yapılmış olup, optimum parametre olarak 20V ve 30dk işlem süresi tespit edilmiştir.

Ag katkılandırmasında amaç, malzemeye antibakteriyel özellik kazandırmaktır. Katkılandırma için, anodizasyon işlemi safhasında elektrolite gümüş nitrat (AgNO₃) ilavesiyle, AgNO₃ içeren solüsyonlar hazırlanarak anodizasyon sonrası sulu çözelti içine daldırma ve manyetik alanda sıçratma (sputtering) yöntemleriyle nanotüplerin içi Ag ile doldurulmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla, titanyum yüzeyinde oluşturulan nanotüplere gümüş katkısı her üç yöntemle başarıyla gerçekleştirilmiştir.

FORMATION of TiO₂ NANOTUBES BY ANODIZATION ON Ti SURFACE and Ag DOPING IN THE NANOTUBES

SUMMARY

Keywords: Anodization, electrolyte, TiO₂ nanotube, Ag doping.

Ti and its alloys surface properties in terms of biocompatibility, electronic properties etc can be improved by various surface modification techniques and its usage area could be widened by these techniques. These modification techniques consist of mechanical methods (grit blasting, grinding, polishing etc) chemical methods (CVD, Sol-Gel, anodizing) physical methods (thermal spraying, PVD, Ion implantation etc.) Anodizing which is carried out in an electrolytic is the cheapest method.

Anodizing is a method of producing a protective film coating on metal surface in an electrolytic medium. Applying a voltage in an electrolytic medium, ions in electrolyte produce a thin oxide film on metallic surface of material. Oxide film's morphology varies depending on the applied voltage and current values. Titanium metal and its alloys show different oxide film morphologies by using different electrolytes besides the other metallic materials.

In an electrolytic solution consisting such as a strong HF acid as a fluorine source, by decomposing oxide film several small porosities occur on anodized metallic surface. By this process mechanism titanium oxide nanotubes are produced. Nanotube diameters, lengths and morphologies could be controlled by applied anodizing potential (voltage), current (milliampere), time and electrolyte composition and electrolyte temperature.

In this study, TiO₂ nanotubes obtained by anodizing methods on commercial pure titanium and silver doping were carried out on the nanotubes. Experiments were carried out by using different anodizing voltages (10V, 20V, 30V, 40V) and different process times (10m, 20m, 30m, 40m) and optimum parameters were chosen as 20V and 30m.

The aim of silver doping is to gain antibacterial properties to the titanium metal. In order to silver dope, AgNO₃ containing solutions were prepared. Some of the samples were anodized in AgNO₃ containing solutions and after anodizing process in acidic electrolytic anodized materials were immersed into AgNO₃ solutions. Magnetic sputtering is also used to silver dope into nanotubes as well.

In these experiments, silver doping into titanium oxides was carried out successfully by these three methods.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Titanyum ve titanyum alaşımları biomedikal cihaz ve parçalarda, düşük genleşme, iyi yorulma mukavemeti, şekil alabilirlik, işlenebilirlik, korozyon direnci ve biouyumluluk gibi arzu edilen özelliklerinden dolayı, özellikle kalp ve dolaşım sistemi uygulamalarında olduğu gibi sert doku protezlerinde de geniş çapta kullanılır. Fakat titanyum ve alaşımları klinik ihtiyaçların tamamını karşılamaktan uzaktır. Bu nedenle bu malzemelere biyolojik, kimyasal ve mekanik özellikleri geliştirmek için yüzey modifikasyonu teknikleri uygulanmaktadır. Yakın geçmişteki çalışmalar, titanyum ve titanyum alaşımlarının aşınma direnci, korozyon direnci ve biyolojik özelliklerinin, uygun yüzey işlem teknikleri kullanılarak iyileştirilebileceğini göstermiştir. Uygun yüzey işlemleri, titanyum ve titanyum alaşımlarının biomedikal alanda kullanımını genişletmiştir.

Titanyumdan üretilen muhtelif ortopedik malzemeler ile dental malzemeler yoğun bir şekilde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Son yıllarda titanyum esaslı malzemelerin uygulamadaki performansını geliştirmek amacıyla çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu yüzey işlemleri içerisinde, termal sprey uygulamalarından plazma sprey ile hidroksiapatit (kemik tozu) kaplama, kimyasal ya da fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile aşınmaya ve sürtünmeye dirençli titanyum nitrür ve elmas benzeri karbon kaplama (DLC) uygulamaları önem kazanmıştır.

Yüzey modifikasyonu teknikleriyle titanyum yüzeyinde farklı kalınlıklarda oksit tabakası üretilebilir. Diğer taraftan, yüzeyde oluşan oksit tabaka kalınlığına bağlı olarak titanyum metali renklendirilebilir.

Son yıllarda titanyum yüzeyine antibakteriyel özellik kazandırılmasına yönelik olan kaplama ve modifikasyon teknikleri üzerinde çok sayıda araştırma yapıldığı görülmektedir.

Titanyum yüzeyinde anodizasyon tekniği ile oluşturulan oksit tabakası özelliğinin; akım, süre ve elektrolit türüne bağlı olarak değiştirilmesiyle nanotüp şeklinde yapıların eldesi mümkün olmuştur. Seçilen parametrelere bağlı olarak titanyum yüzeyinde nanotüp şeklinde üretilen, titanyum oksit esaslı yapıların içerisine gümüş ve antibiyotiklerin katılmasıyla malzeme yüzeyine antibakteriyel özellik kazandırma çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu şekilde malzemelerden kaynaklanabilecek olası enfeksiyonların önüne geçilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, vücut içi protez uygulamalarında nanotüp yapılarıyla titanyum yüzeyinde doku gelişimi ve büyümesi hızlandırılmaktadır.

BÖLÜM 2. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI

2.1. Giriş

Titanyum günümüz endüstrisinde kullanılan en önemli soy metallere biridir. İlk olarak 1790 yılında İngiltere’de William Gregor tarafından keşfedilmiş ve 1795’de Martin Heinrich Klaproth tarafından Yunan mitolojisindeki Titanlar’a atfen bu şekilde isimlendirilmiştir. Kimyasal olarak titanyum periyodik tablonun IV. grubu ve 4. periyodunda bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 22, atomik ağırlığı 47,9 gr/mol’dür. Geçiş elementi olması nedeniyle elektronik yapısında tamamlanmamış d kabuğuna sahiptir ve bu durum $\pm\%20$ boyut faktörüne sahip çoğu yeralan elementle katı çözeltiler formuna olanak sağlar. Saf titanyumun bazı temel fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir [1].

Tablo 2.1. Saf titanyumun fiziksel özellikleri [1]

Özellik	Değer
Atom numarası	22
Atom ağırlığı (gr/mol)	47,90
Kristal yapısı	
Alfa, hekzagonal, sıkı paket	
c (Å)	4,6832±0,0004
a (Å)	2,9504±0,0004
Beta, kübik, hacim merkezli	
a (Å)	3,28±0,003
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,54
Termal genleşme katsayısı, α , 20°C (K ⁻¹)	8,4 x 10 ⁻⁶
Ergime noktası (°C)	1668
Kaynama noktası (°C)	3260
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	882,5
Elektriksel direnç	
Yüksek saflık ($\mu\Omega$ cm)	42
Ticari saflık ($\mu\Omega$ cm)	55
Elastik modülü, α , (Gpa)	105
Akma mukavemeti, α , (Mpa)	692
Kopma mukavemeti α , (Mpa)	785

Elementel formda titanyumun ergime noktası 1668°C olup 882,5°C'ye kadar hekzagonal sıkı paket kristal (α) yapısına sahiptir. Titanyum bu sıcaklıkların üzerinde hacim merkezli kübik (β) yapıya dönüşür. Titanyum alaşımları α , α' 'ya yakın, $\alpha+\beta$, yarı kararlı β veya oda sıcaklığındaki mikroyapıya bağlı olarak kararlı β olarak sınıflandırılabilir. Bu bağlamda Ti alaşım elementleri 3 kategoriye ayrılır: (1) α stabilizörleri: Al, O, N, C; (2) β stabilizörleri: Mo, V, Nb, Ta (izomorfik), Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H (ötektoid); (3) Zr (nötr).

α ve α' 'ya yakın Ti alaşımları üstün korozyon direnci gösterirler fakat düşük sıcaklıkta mukavemetleri sınırlıdır. Aksine, $\alpha+\beta$ alaşımları hem α hem β fazlarının varlığından dolayı daha yüksek mukavemet sergilerler. Malzeme özellikleri kompozisyon, α ve β fazlarının oranı, ısıtma işlemi ve ısıtma-mekanik proses koşullarına bağlıdır. β alaşımları ayrıca eşsiz düşük elastik modul özelliği sunarlar ve üstün korozyon direncine sahiptirler [1].

α -titanyum alaşımları, özellikle saf titanyumdan (commercially pure titanium-Cp Ti) ve oda sıcaklığında sadece α fazı bulduran α fazlı alaşımlardan elde edilir. Bu alaşımlar, yüksek akma direncine sahiptir. Dolayısıyla da yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemlerinden sonra soğuma esnasında mikro yapısında ve mekanik özelliklerinde önemli değişiklikler oluşmamaktadır. Saf titanyum (Cp Ti) oksijen ve demir içeriğine göre dört farklı şekilde (Grade 1-4) sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.2), [2].

Tablo 2.2. Saf titanyumun sınıflandırılması [2]

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

Cp Ti, % 0,18-0,40 oranında oksijen içermektedir. Oksijen, solüsyonda metalin tek fazda kalmasını sağlamaktadır. Cp Ti'nin iç gerilme özellikleri, büyük oranda oksijen içeriğine bağlıdır. Oksijen içeriğinin artması, esnekliği azaltmakla beraber

gerilim streslerini ve sertliği artırmaktadır. Oksijen, azot ve karbon gibi elementler α fazında, kübik formulu β fazına göre daha fazla çözünürlüğe sahiptir. Bu elementler α fazının stabilizasyonuna yardım ederler. Molibden, kobalt, niyobyum, vanadyum, bakır, palladyum ve nikel gibi geçiş elementleri ise en çok kullanılan β stabilizörleridir. α stabilizörleri, allotropik dönüşüm sıcaklığını arttırmasına karşın β stabilizörleri düşürmektedir. β titanyum alaşımları, α fazlı alaşımlara göre daha dirençli ancak daha kırılıgandır.

Cp Ti, beyaz, parlak, düşük yoğunluklu, yüksek dirençli ve korozyon direnci mükemmel bir malzeme olup, yumuşaktır. Titanyumun, yerine konulacağı dokuyla benzer mekanik özelliklere sahip olması, implant malzemesi olarak klinik başarılarını arttırmaktadır [2]. Genelde kullanılan $\alpha+\beta$ titanyum alaşımı Ti-6Al-4V'dir. Yarı kararlı β alaşımlarına ise Ti-15V-3Al-3Sn ve Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr örnek verilebilir [3].

Titanyum alaşımlarının özellikleri şu şekilde sıralanabilir [4];

- Yüksek mukavemet-yoğunluk oranı (yüksek yapısal yeterlilik)
- Düşük yoğunluk
- Mükemmel korozyon direnci (klorür, deniz suyu, oksitleyici ve asidik ortamlarda çok yüksek direnç)
- Yüksek sıcaklık özellikleri (600°C'ye kadar)
- Mükemmel erozyon ve erozyon korozyonu dayanımı
- Hava ve klor ortamlarında yüksek yorulma dayanımı ve kırılma tokluğu
- Düşük süneklik/esneklik katsayısı
- Düşük termal genleşme katsayısı
- Yüksek erime noktası
- Antimanyetik özellik, Anti-toksik, anti-alerjik ve tamamen biouyumlu
- Yüksek yapısal darbe dayanımı

2.2. Titanyum ve Alaşımlarının Biyolojik Özellikleri

Ti ve Ti alaşımları genellikle biouyumluluğu iyi olan malzemeler olarak kabul edilmektedir. İnert bir metal olan titanyumun yüzeyinde ince bir yüzey oksidi oluşması nedeniyle korozyon direnci yüksek olup ayrıca biyolojik ortamda korozif etkiden etkilenmezler. Titanyum, biyolojik sıvılardaki proteinleri kolayca adsorbe eder. Örneğin, albümin, laminin, glikozaminoglikanlar, kollojenler, fibronektin, tamamlayıcı proteinler ve fibrinojenler gibi bazı özel proteinlerin titanyum yüzey üzerine tutundukları tespit edilmiştir. Titanyum yüzeyler ayrıca hücre büyümesi ve başkalaşımını da destekleyebilmektedir [1].

2.2.1. Titanyum ve alaşımlarının biomedikal uygulamalarda kullanımı

Titanyum, vücut dokularıyla kısa, orta ve uzun dönemde hiçbir kötü reaksiyon vermeyen nadir malzemelerden bir tanesidir. Vücut dokularına karşı toksik etki göstermemesi, tıbbi implantolojinin favori maddesi olmasında en az hafiflik ve mukavemet özellikleri kadar önemlidir [5]. Titanyum alaşımlarının biomalzeme olarak kullanımı, düşük elastiklik modülü, yüksek biouyumluluğu ve yüksek korozyon direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygındır. Elastiklik modülünün kemiğe yakın olması titanyum ve alaşımlarını avantajlı kılmaktadır. Cp Ti ve Ti-6Al-4V medikal alanda halen en çok kabul gören iki titanyum türevidir. Biomedikal uygulamalarda kullanılan bazı titanyum türleri Tablo 2.3'te verilmiştir [2].

Tablo 2.3. Biomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum alaşımları [2]

Biomedikal Ti ve alaşımları	Tip
Saf Titanyum (ASTM F67)	Grade 1, 2, 3, 4
Ti-6Al-4V (ASTM F136, ASTM F620, ASTM F1108)	$\alpha + \beta$ tip
Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295)	$\alpha + \beta$ tip
Ti-5Al-2.5Fe (ISO: DIS 5832-10)	β ağırlıklı $\alpha + \beta$ tip
Ti-5Al-3Mo-4Zr	$\alpha + \beta$ tip
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd	$\alpha + \beta$ tip
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd	$\alpha + \beta$ tip
Ti-13Nb-13Zr	β ağırlıklı tip, düşük elastik modül
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β tip, düşük elastik modül
Ti-15Mo	β tip, düşük elastik modül
Ti-16Nb-10Hf	β tip, düşük elastik modül
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β tip, düşük elastik modül
Ti-15Mo-3Nb	β tip, düşük elastik modül
Ti-35.3Nb-7.1Zr -5.1Ta	β tip, düşük elastik modül
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	β tip, düşük elastik modül

Titanyumun medikal, cerrahi ve dental alanlarda ilk uygulamaları II. Dünya Savaşı sonrasında havacılık ve askeri endüstri tarafından talep edilen daha üstün gereksinimlerin bir sonucu olarak imalat sektöründeki gelişmelere bağlıdır. Alışlagelmiş paslanmaz ve Co esaslı alaşımlarla kıyaslandığında, Ti ve Ti alaşımlarının biomalzeme olarak artan kullanımları daha düşük genlik, üstün biouyumluluk ve daha iyi korozyon direnci gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu cazip özellikler, modern Ti esaslı alaşımların ve ortopedik yarı kararlı β Ti alaşımlarının yakın zamandaki gelişiminde olduğu gibi α ve $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) alaşımlarının ilk uygulamaları için de itici güç olmuştur. Ti ve Ti alaşımlarının uygulamaları, biomedikal işlevselliklerine göre sınıflandırılabilir [1].

Medikal titanyumun özellikleri [6]:

- Mukavemet/sağlamlık
- Hafiflik: düşük yoğunluk/mukavemet oranı
- Korozyona dayanıklılık
- Düşük maliyetli (nispeten ekonomiklik)
- Toksik özellik göstermemesi (non-toksik)
- Biouyumlu (non-toksik ve vücut tarafından reddedilmeyen)
- Mıknatıslanmaz-anti manyetik
- Kemikle bütünleşebilen – doku uyumu
- İnsan kemiğiyle rekabet edecek kadar esnek ve elastik

Cerrahi Ti aletleri;

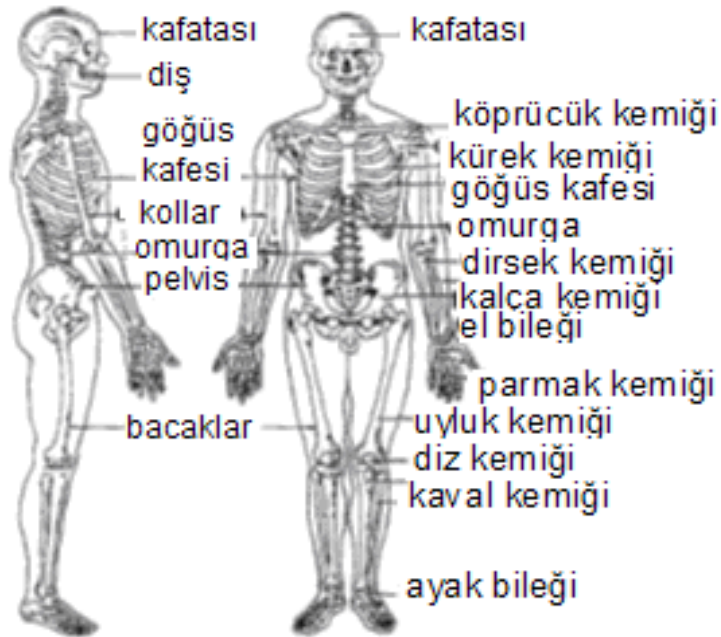
Bazı çelik türlerinden daha sert ve ağı. daha hafif olması, antibakteriyel oluşu, radyasyon yayan cihazlarla birlikte kullanılabilirliği, son derece dayanıklı ve uzun ömürlü olması gibi pek çok özelliğinden dolayı Ti, cerrahide kullanılan aletlerin yapımında mükemmel bir seçimdir [6].

- Cerrahi maşa
- Rekraktörler
- Cerrahi cımbız, cerrahi dikiş ipliği/ teli

- Cerrahi makas, iğne, mikro iğne tutucuları
- Diş taşı temizleyicisi, diş matkabı
- Laserli göz cerrahisi ekipmanları
- Lazer elektrodları
- Toplardamar klipsleri

2.2.1.1. Sert doku protezleri

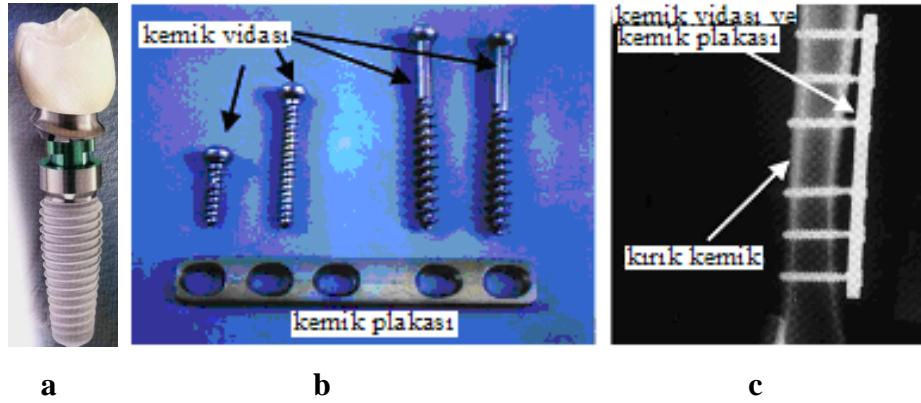
İnsan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Sert dokular genellikle kazalar, yaşlanma vb. diğer sebeplerden dolayı hasar görürler. Yapay protezler cerrahi yolla sert dokuların yerini alır. İmplantların kullanılacağı bölgelere ve sağlanacak fonksiyonlara bağlı olarak, farklı iç protez malzemelerinin gereksinimleri de farklıdır. Ti ve Ti alaşımlarının düşük elastik modülü genellikle biomekanik bir avantaj olarak görülmektedir [1].



Şekil 2.1. İnsan vücudundaki sert dokuların şematik diyagramı [1]

Ti ve alaşımlarının en sık rastlanan uygulama alanlarından bazıları yapay kemikler, kalça eklemleri, diz eklemi protezleri ve dental implantlardır. Titanyumdan imal edilmiş yapay diş örneği Şekil 2.2a’da görülmektedir [1]. Titanyum, dental implantın

uygulanmasından sonra yara yerinin iyileşmesi için geçmesi beklenen 3-6 aylık süreç içerisinde kemik ile entegrasyona giderek çene kemiği ile kaynaşmaktadır. Osseointegrasyon yani kemik ile kaynaşma olarak geçen bu durum, implant tedavisinin başarılı olup, implantın uzun yıllar kullanılmasında etkili olmaktadır [6]. Ti ve alaşımları osteosentez uygulamalarında da sıkça kullanılır. Osteosentez, kırık kemik uçlarının metalik, sentetik veya organik araçlarla, değişik yöntemlere göre birleştirilerek kemik bütünlüğünün sağlanmasına yönelik yapılan bir operasyondur. Osteosentez implantlarının tipik örnekleri kemik vidaları, kemik plakaları, çene ve yüz implantlarıdır (Şekil 2.2b, c) [1].



Şekil 2.2. a) Yapay diş, b) Kemik vidası ve c) Kemik plakası [1]

2.2.1.2. Kardiyovasküler uygulamalar

Ti ve alaşımları, eşsiz özelliklerinden dolayı kardiyovasküler implantlarda da sıkça kullanılır. İlk uygulama örnekleri olarak protez kalp kapakçıkları, kalp pili için koruyucu kılıf, yapay kalp ve kan dolaşımı için sirkülatör verilebilir. Titanyumun kardiyovasküler uygulamalardaki avantajları sağlam, inert ve antimanyetik oluşudur. Bir dezavantajı, ince yapılı yapay ürünlerde kullanıldığında, tıbbi teşhiste çok güçlü bir cihaz olan manyetik rezonans görüntülemesinde (MR) yeteri kadar radyopak (ışınım geçirmeyen) olmamasıdır. Tamamen titanyumdan yapılmış yapay kalpler, yüzeyde meydana gelen kan pıhtılaşması gibi başlıca problemlerden dolayı klinik olarak genelde çok başarılı olmamıştır. Protez kalp kapakçıklarının birçok türü klinik olarak kullanılmaktadır. En sık rastlanan tasarımları Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Yapay kalp kapakçığı [1]

Kalp ve damar hastalıklarında stentler sıkça kullanılır. Stentler, daralmış kan damarlarını açarlar ve açık tutarlar. Ni-Ti alaşımları şekil hafızalı özel yapılarından dolayı, damar stentlerinde en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. Şekil 2.4'te yapay damar stentleri görülmektedir [1].



Şekil 2.4. Yapay damar stentleri [1]

2.3. Titanyum ve Alaşımlarının Biomalzeme Olarak Korozyon Özellikleri

Canlı organizmaya implante edilen malzemeler öncelikli olarak kan ve dokular arası sıvılar gibi vücut sıvılarıyla temas ederler. Klorür iyon konsantrasyonu, kan plazmasında 113mEq/l ve dokular arası sıvılarda 117mEq/l'dir. Bu değerler metalik malzemeleri aşındırmaya yetecek kadar yüksektir. Vücut sıvıları ayrıca korozyonu hızlandırıcı amino asitler ve proteinler içerir. Kanın ve dokular arası vücut sıvılarının normal pH değeri 7,35-7,45'dir. Fakat implantasyon sonrasında sert doku içinde pH yaklaşık 5,2 seviyelerine düşer ve 2 hafta içinde pH yeniden 7,4'e döner. Dolayısıyla, vücut sıvısının pH değerindeki ani bir değişimden dolayı korozyon önemsiz sayılabilir. Metalik malzemeler vücut sıvıları tarafından aşındırılırsa, canlı

bedeninde toksisite ve alerji meydana gelir. Bu nedenle metalik biomalzemelerin korozyon direnci önemlidir.

Ti ve Ti esaslı alaşımların biomedikal ve dental uygulamalarda geniş çapta kullanılmasının nedenlerinden biri, metali ilerleyen oksidasyondan koruyan doğal TiO_2 filminden kaynaklanan kararlılık ve korozyon direncidir. Titanyumun, canlı ortamda implanta komşu dokuda biriktiğini ve bunun metal salınımı ve korozyon anlamına geldiğini gösteren bildirimler olmasına rağmen, yapay ortamda yüksek kararlılık ve korozyon direnci gösterdiği yaygın olarak kabul görmektedir [1].

2.4. Titanyum ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Metalik biomalzemeler arasında titanyum ve alaşımları, Co-Cr, paslanmaz çelik, saf Nb ve saf Ta gibi diğer alternatif malzemelere göre daha uygun mekanik özelliklere sahiptir [2]. Ti ve bazı alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.4’de verilmiştir [1].

Tablo 2.4. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri [1]

Alaşım	Mikroyapı	Elastik modül (Gpa)	Akma mukavemeti (Mpa)	Kopma mukavemeti (Mpa)
Cp Ti	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α/β	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	α/β	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe	α/β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	Yarı kararlı β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Yarı kararlı β	82	771	812
	Yaşlandırılmış $\beta+\alpha$	100	1215	1310
Ti-Zr	Dökme α/β	-	-	900
Ti-13Nb-13Zr	α/β	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21SRx)	Yarı kararlı β + silisit	82	1020	1020
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	Yarı kararlı β	55	530	590
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.4O (TNZTO)	Yarı kararlı β	66	976	1010
Kemik	Viskoelastik kompozit	10-40	-	90-140

Ti ve alaşımları, yüksek spesifik mukavemeti ve düşük elastik modülleri nedeniyle ortopedide yoğun olarak kullanılmaktadır. Fakat bununla beraber, düşük sertlik değerlerinden dolayı düşük aşınma direncine sahiptirler. Ti ve bazı Ti alaşımlarının sertlik değerleri Tablo 2.5’de verilmiştir.

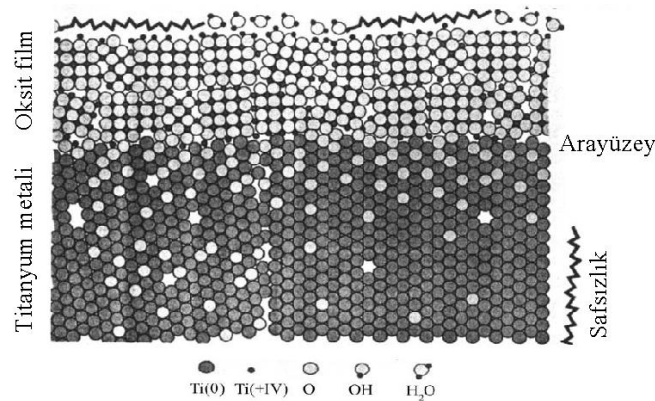
Zayıf tribolojik özelliklere sahip olması, sertlik ve abrazif aşınma direncini iyileştirmek için yüzey işlemlerinin gelişimini tetiklemiştir [1].

Tablo 2.5. Titanyum ve alaşımlarının tipik sertlik değerleri [1]

Alaşım	Meneviş sıcaklığı	Rockwell sertlik değeri (B/C)
Cp Ti-1 (α)	1300°F (700°C)	70 HRB
Cp Ti-2 (α)	1300°F (700°C)	80 HRB
Cp Ti-3 (α)	1300°F (700°C)	90 HRB
Cp Ti-4 (α)	1300°F (700°C)	100 HRB
Ti-3Al-2.5V (α/β)	1300°F (700°C)	24 HRC
Ti-6Al-4V (α/β)	1300°F (700°C)	36 HRC
Ti-6Al-7Nb (α/β)	1300°F (700°C)	32 HRC
Ti-15Mo (β)	1475°F (800°C)	24 HRC
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si (β)	1475°F (800°C)	24 HRC
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (β)	1400°F (760°C)	33 HRC
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (β)	1300°F (700°C)	35 HRC

2.5. Titanyum ve Alaşımlarının Yüzey Yapısı ve Özellikleri

Ti ve alaşımlarının yapısı, bileşimi ve özellikleri üzerine önemli sayıda bilimsel ve teknik makale yayımlanmıştır ve bazı faydalı özelliklerin yüzeyde bir oksit tabakasının varlığından kaynaklandığı bilinmektedir. Açık atmosferde titanyum yüzeyinde doğal bir oksit tabakası oluşur. Ti ve çoğu Ti alaşımının mükemmel kimyasal inertlik, korozyon direnci, yeniden pasivize olabilirlilik ve hatta biouyumluluk gibi özellikleri, tipik olarak sadece birkaç nm kalınlığındaki titanyum oksit filmin kimyasal kararlılığı ve yapısının bir sonucudur. Oda sıcaklığında saf titanyum yüzeyinde oluşan filmin karakteristiği şematik olarak Şekil 2.5’de verildiği gibidir.



Şekil 2.5. Saf Ti yüzeyinde oluşan oksit filmin şematik gösterimi [1]

- Amorf ya da nanokristalin oksit film tipik olarak 3-7 nm kalınlığındadır ve ağırlıklı olarak stabil TiO_2 'den oluşmuştur.
- TiO_2/Ti arayüzeyindeki O-Ti konsantrasyon oranı 2 ila 1 aralığında değişir.
- Hidroksit ve kimyasal olarak soğurulmuş su Ti katyonları ile bağlanır [1].

2.5.1. Titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonunun gereksinimleri

Biomalzemelerin non-toksisite, korozyon direnci veya kontrollü parçalanabilirlik, elastik modül ve yorulma mukavemeti gibi yapısal özelliklerinin belli bir biomedikal uygulama için doğru biomalzeme seçimiyle son derece ilişkili olduğu uzun zamandır kabul edilmektedir. Malzeme yüzeyi, biyolojik ortamın implante edilen yapay medikal cihaza yanıtında en önemli rolü oynar. İmplantın kendi yüzeyi biomedikal uygulamalar için uygun değildir ve bazı yüzey işlemlere tabi tutulmalıdır. Titanyum medikal cihazlara yüzey modifikasyonu uygulanmasının diğer bir önemli sebebi bulk malzemedeki farklı belli yüzey özelliklerinin istenmesidir. Mesela, biyolojik bütünleşmeyi başarıyla tamamlamak için iyi şekillendirilebilirlik gereklidir. Yapay kalp kapakçıkları gibi kan geçiren cihazlarda kan uyumluluğu kritik derecede önemlidir. Diğer uygulamalarda iyi aşınma ve korozyon direnci de istenir. Uygun yüzey modifikasyon teknikleri sadece titanyum ve alaşımlarının düşük genleşme, iyi yorulma mukavemeti, şekillendirilebilirlik ve işlenebilirlik gibi mükemmel bulk niteliklerini muhafaza etmek için değil, ayrıca farklı klinik uygulamaların gerektirdiği belli yüzey özelliklerini iyileştirmek için de kullanılır.

Titanyum yüzeyine farklı klinik ihtiyaçlara göre, çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır (Tablo 2.6), [1].

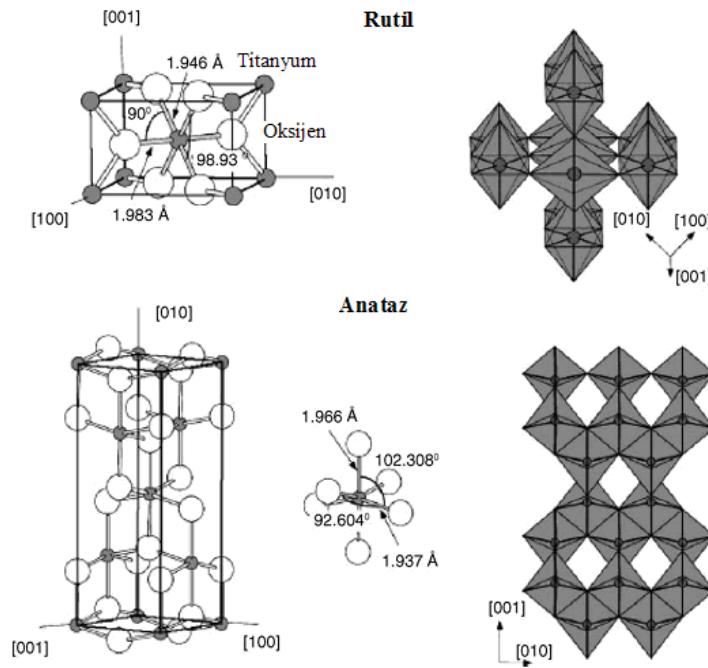
Tablo 2.6. Titanyum ve alaşım implantlarının yüzey modifikasyon metodları [1]

Yüzey modifikasyon metodları	Modifiye tabaka özellikleri	Amaç
A) Mekanik metodlar		
Talaşlı imalat	Pürüzlü ya da pürüzsüz yüzey	Spesifik yüzey topografileri elde etmek, temiz ve pürüzlü yüzey elde etmek, adhezyonu iyileştirmek
Taşlama		
Parlatma		
Kumlama		
B) Kimyasal metodlar		
a) Kimyasal işlemler		
Asit ile muamele	<10 nm kalınlığında yüzey oksit tabakası	Oksit pullarını ve safsızlıkları kaldırmak
Alkalin ile muamele	~1 µm kalınlığında sodyum titanat jel	Biouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini (ses vb.) iyileştirmek
Hidrojen peroksit ile muamele	~5 nm kalınlığında yoğun iç oksit ve poroz dış oksit tabaka	Biouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini iyileştirmek
b) Sol-jel	~10 µm kalınlığında ince film (kalsiyum fosfat, TiO ₂ ve silika gibi)	Biouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini iyileştirmek
c) Anodizasyon	~10 nm-40 µm kalınlığında TiO ₂ tabakası, elektrolitin anyonlarıyla adsorbsiyon ve birleşme	Spesifik yüzey topoğrafileri elde etmek, korozyon direncini iyileştirmek, biouyumluluk, biyoaktivite veya kemik iletkenliğini iyileştirmek
d) CVD	~1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri ince karbon film	Aşınma direncini, korozyon direncini ve kan uyumluluğunu iyileştirmek
e) Biokimyasal metodlar	Silanlanmış titanya, fotokimya, protein direnci vb ile modifikasyon	Spesifik hücre ve doku yanıtını teşvik etmek
C) Fiziksel metodlar		
a) Termal sprey		
Alev sprey	~30-200 µm kalınlığında kaplamalar (Ti, hidroksi apatit, kalsiyum silikat, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ gibi)	Aşınma direncini, korozyon direncini ve biyolojik özellikleri iyileştirmek
Plazma sprey		
HVOF		
DGUN		
b) PVD		
Buharlaştırma	~1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri ince karbon film	Aşınma direncini, korozyon direncini ve kan uyumluluğunu iyileştirmek
İyon kaplama		
Sputtering (Sıçratma)		
İyon implantasyon ve biriktirme	~10 nm kalınlığında modifiye edilmiş yüzey tabakası ve/veya ~10 µm kalınlığında ince film	Yüzey kompozisyonunu modifiye etmek; aşınma direncini, korozyon direncini ve biouyumluluğu iyileştirmek
Plazma boşalması ısı işlemi	~1-100 nm kalınlığında modifiye edilmiş yüzey tabakası	Yüzeyi sterilize etmek ve doğal oksit tabakasını yüzeyden kaldırmak

2.6. TiO₂ Kristal Yapıları ve Özellikleri

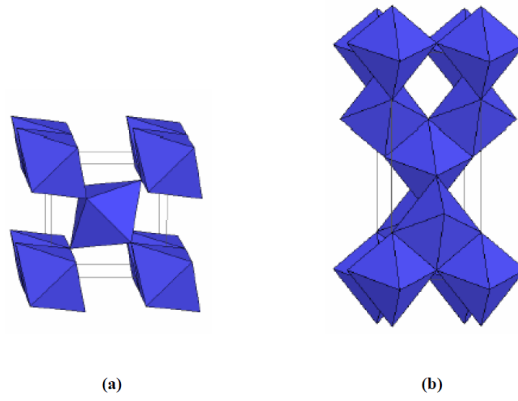
Titanyum oksidin, farklı stokiyometrilere sahip bileşikleri bulunmaktadır. Bunlar; Ti₃O, Ti₂O, Ti₃O₂, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ ve TiO₂'dir. En kararlı titanyum oksit TiO₂'dir. TiO₂'nin başlıca üç kristal yapısı bulunmaktadır. Bunlar, tetragonal yapılu rutil ve anataz ile ortorombik yapılu brokittir. Rutil, kararlı bir faz yapısında olup, anataz ve brokit yarı kararlı polimorf fazlardır. Titanyum dioksitin üç farklı fazı olmasına rağmen, sadece rutil ve anataz kristal yapıları TiO₂'nin farklı uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır.

Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de, TiO₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafes tipleri görülmektedir [1].



Şekil 2.6. TiO₂ rutil ve anataz kristal yapılarının birim kafesleri [1]

Her bir yarı kararlı kristal fazı için TiO₂'nin 700°C'den yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması durumunda kararlı olan rutil kristal fazı elde edilir [7].



Şekil 2.7. TiO₂ kristal yapısı: a) Rutil, b) Anataz [7]

Rutil fazı en sıkı atomik yapıya ve en yüksek yoğunluğa sahip olduğundan dolayı diğer polimorfik yapılara oranla en sert fazdır (Mohs sertliği 6.5-7.0). Anataz ise rutile oranla daha yumuşaktır (Mohs sertliği 5.5).

TiO₂ kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve organik, inorganik birçok ortamda bozunmaz. Sadece yoğun konsantrasyonlu sülfürik ve hidroflorik asit içerisinde ya da alkali ve asidik ergimiş metallerle çözünürler [1].

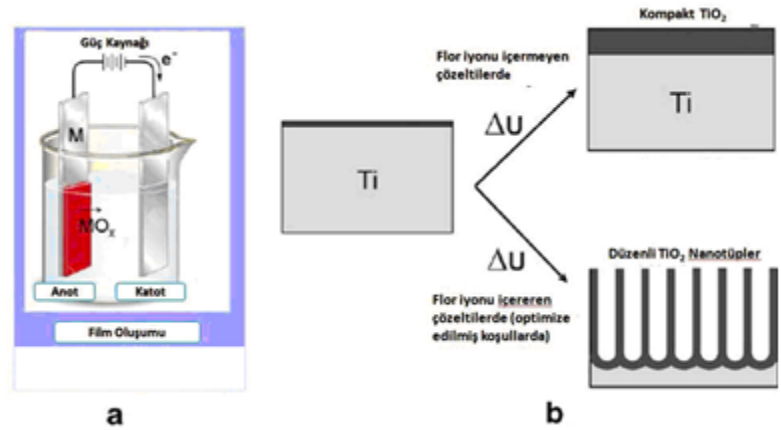
BÖLÜM 3. TİTANYUMUN ANODİZASYON İŞLEMİ

3.1. Giriş

Anodizasyon, metal yüzey üzerinde koruyucu veya dekoratif amaçlı oksit film oluşturulmasını sağlayan elektrolitik bir prosestir. Anodizasyon işlemiyle, atmosfere maruz kalmış titanyum metal yüzeyinde meydana gelen oksit tabakasının hem kalınlığı hem de yoğunluğu artırılabilir.

Anodizasyon sırasında elektrolitik banyo içine yerleştirilen ve DC güç kaynağının (+) ucuna bağlanan iş parçası anot olarak çalışır. Titanyum anodizasyonunda anot olarak Ti levha veya Ti kaplı bir yüzey kullanılır. Katot olarak ise, nadiren karbon gibi malzemeler kullanılsa da genellikle platin levha, -çubuk, -folyo, platin kaplı bir metal levha veya paslanmaz çelik kullanılır. Güç uygulandığında elektronlar, elektrolitten pozitif uç olan anoda doğru hareket ettirilir. Bu süreçte, yüzeyden ayrılan metal atomları, elektrolitteki oksijen iyonlarıyla karşılaşır ve tepkimeye girerek bulunduğu yerde oksit tabakasının bir parçası haline gelirler. Elektronlar güç kaynağı aracılığıyla dolaşır katoda dönerler ve burada, eğer elektrolitin pH'ı uygun değerlerde ise hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girip hidrojen gazı oluştururlar [8, 9].

Şekil 3.1a'da görüldüğü gibi, anodizasyon sistemi en basit haliyle anodizasyon elektroliti içinde bulunan anot, katot ve bunların bağlı olduğu bir güç kaynağından oluşur. Şekil 3.1b'de flor iyonları içermeyen bir elektrolit içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu oluşan kompakt bir oksit tabakası ile flor iyonu içeren bir elektrolit içerisinde anodizasyon sonucu oluşan nanotübüler bir TiO₂ yapısı şematik olarak gösterilmiştir [8].



Şekil 3.1. a) Anodizasyon ünitesi, şematik b) florür iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde anodizasyon sonrası oluşan yapı [8]

Anodizasyon prosesiyle metalik titanyum yüzeyinde TiO_2 nanotüp yapıları farklı yöntemlerle üretilir. Bunlar arasında nanoporoz alumina kalıp kullanımı, sol-jel, çekirdeklenmeyle büyüme mekanizmaları ve hidrotermal teknikler sayılabilir. Fakat bunların hiçbiri, titanyumun florür esaslı elektrolitlerde anodizasyonunda olduğu gibi nanotüp çapının üstün bir şekilde kontrolüne imkan vermemektedir. Bunun yanında anodizasyon bu teknikler içerisinde en ucuz olanıdır [9, 10].

Ti alaşımlarının florür esaslı asidik bir elektrolitte anodizasyonu ile poröz TiO_2 eldesi 1999'da Zwilling ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir. 2001'de Gong ve ark., titanyumun sulu seyreltik HF asit elektrolitinde anodizasyonu ile kendi kendine organize olan oldukça muntazam TiO_2 nanotüp dizileri üretmişlerdir [9]. TiO_2 nanotüplerin ilk örnekleri HF'li elektrolitler veya asidik HF karışımları kullanılarak elde edilmiştir. Bu birinci nesil sentezlemeyle elde edilebilecek nanotüp filmi kalınlığı 500-600nm ile sınırlıdır. Daha sonraki ikinci nesil elektrolitler ile elektrolit pH'nın kontrolü sonucu tüp uçlarında azaltılan kimyasal çözünmeyle $7\mu m$ boy uzunluğuna kadar nanotüp dizileri elde edilmiştir. Burada pH yüksek fakat elektrolitin asidik (pH:1-7 arasında) olması gerekir. Gelişim süreci, anodizasyon elektrolitlerinin su içermeyen elektrolitlere doğru değişmesini sağlamıştır [8, 9]. Sonraki üçüncü nesil elektrolit kullanımıyla yapılan çalışmalarda nanotüp boyları yaklaşık $1000\mu m$ 'ye kadar uzunluklarda elde edilmiştir. Bu elektrolitler; formamid, dimetil sülfoksit, etilen glikol veya dietilen glikol gibi su içermeyen polar organik elektrolitlerdir. Literatürde, yapılan çalışmalara istinaden florür içermeyen anodizasyon kimyasalları dördüncü nesil elektrolitler olarak isimlendirilir.

Metal oksit herhangi bir elektrolitte kısmen çözüldüğünden, yüzeyde oksit oluşturma hızı çözme hızından daha fazla olan elektrolitler kullanmak gerekir. Elektrolit kompozisyonu ayrıca, oksit filmin poroz olup olmayacağını ya da bariyer tabaka oluşup oluşmayacağını belirleyen başlıca faktördür. Oksit bariyer tabakalar, TiO_2 'nin büyük ölçüde çözünmediği nötr ya da çok az alkalın çözeltilerde büyür. Poroz oksit tabakalar ise florür veya klorür iyonu içeren asidik elektrolitlerde bu iyonlarla oksidin oluşup hızlıca çözünmesi sonucu büyür. Asit katyonları ayrıca nanotüp dizilerinin yapısını da etkilemektedir [9].

Sözü edilen elektrolit tipleri şu şekilde sıralanabilir [9]:

I. Nesil (sulu elektrolitler):

- HF esashı elektrolitler
- HNO_3/HF elektrolitleri
- H_2SO_4/HF elektrolitleri
- $H_2Cr_2O_7/HF$ elektrolitleri
- CH_3COOH/NH_4F , H_2SO_4/NH_4F elektrolitleri
- H_3PO_4/HF , H_3PO_4/NH_4F elektrolitleri

II. Nesil (tampon elektrolitler)

- KF elektrolitleri
- NaF elektrolitleri
- NH_4F elektrolitleri [8]

III. Nesil (polar organik elektrolitler)

- Formamid ve dimetilformamid elektrolitleri
- Dimetil sülfoksit elektrolitleri
- Etilen glikol elektrolitleri
- Dietilen glikol elektrolitleri
- Gliserol ve NH_4F elektrolitleri

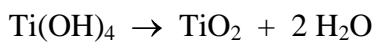
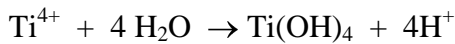
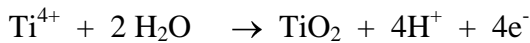
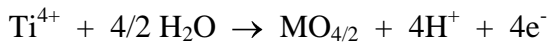
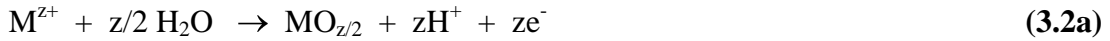
IV. Nesil (Florür içermeyen elektrolitler)

- HCl elektrolitleri
- H₂O₂ (Hidrojen peroksit) sulu elektrolitleri
- HCl/H₂O₂ sulu elektrolitleri

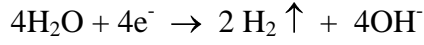
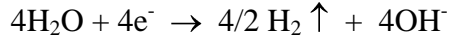
3.2. Anodizasyon ile Nanotüp Oluşum Mekanizması

Tüp oluşumu için yapılan anodizasyon işlemi genellikle sabit bir voltajda, sulu elektrolitler için 1-30V veya yaklaşık ağırlık %0,1-1 oranında florür iyonu içeren susuz elektrolitlerde 5-150V aralığında gerçekleştirilir [11].

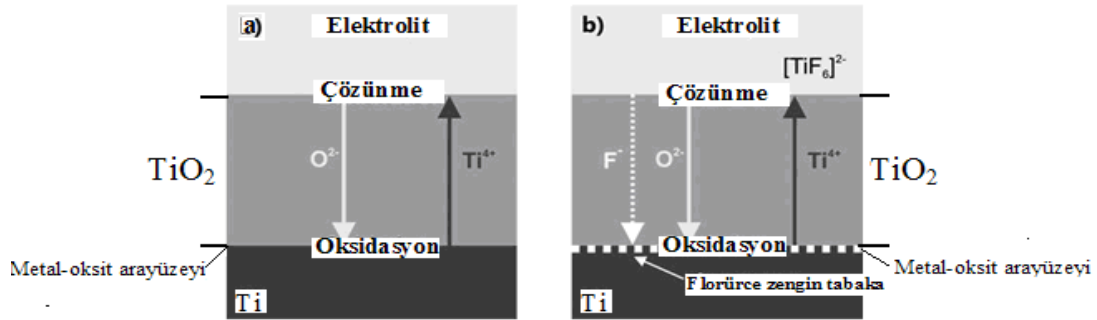
Florür iyonu içermeyen çözeltilerde, metalin O²⁻ veya OH⁻ iyonlarıyla etkileşiminden dolayı metal yüzeyinde oksit büyümesi meydana gelir ve yüzeyde kompakt bir oksit tabaka oluşur. İlgili kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [11, 12]:



Eşzamanlı olarak, katotta da aşağıdaki reaksiyona göre hidrojen gazı açığa çıkmaktadır:

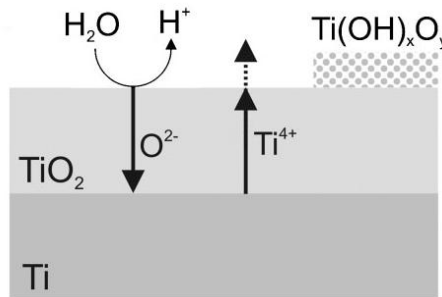


Anodizasyon işlemi başlatıldıktan sonra, anodik oksit tabakasının büyümesi, hareketli iyonların elektrik alan yardımıyla taşınmasıyla meydana gelir (Şekil 3.2a) ve bu tabaka yüzey boyunca uniform bir şekilde görülür [11, 12].



Şekil 3.2. a) Florür iyonu içermeyen ve b) Florür iyonu içeren elektrolitlerde oksit tabaka boyunca hareketli iyonların yer değiştirmesi, şematik. Florür iyonlarının hızlı yer değiştirmesi sonucu metal-oksit arayüzeyinde florür birikintisi oluşumu [11]

Oksit tabaka büyümesinde elektrolitten metale O²⁻ iyon difüzyonu, kompakt TiO₂ tabakasının oluşumuna sebep olur. Metalden elektrolite Ti⁴⁺ iyon difüzyonu, oksit yüzey üzerinde daha az yoğun hidroksit içeren bir tabaka eldesiyle sonuçlanır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Florür iyonları içermeyen elektrolitlerde kompakt oksit tabaka oluşumu sırasında iyon taşınımı [13]

O^{2-} ve Ti^{4+} iyonlarının difüzyon hızına bağlı olarak oksit büyümesi ya metal-oksit arayüzeyinde, ya da oksit-elektrolit arayüzeyinde devam eder. Kompakt anodik TiO_2 tabakaları prensipte her iki arayüzeyde de büyüebilir fakat çoğu deneysel koşullarda oksidin metal-oksit arayüzeyinde büyüdüğü görülmüştür. Genel olarak, metal-oksit arayüzeyindeki tabaka yoğun ve kararlı TiO_2 'den oluşurken, oksit-elektrolit arayüzeyinde büyüyen tabaka oksihidroksitler içeren daha az yoğun oksitten meydana gelir [11, 13].

Literatürde, TiO_2 'nin yüzeyde büyüme hızı yaklaşık 2,5 nm/V olarak verilmektedir [10]. Elektrik alan, oksit içinden geçerek iyonları hareket ettirmeye yetecek değerde olduğu sürece akım deveren edecek ve oksit tabakası büyümeye devam edecektir. Sabit bir voltajda (U), artan oksit film kalınlığı d ile elektrik alan (F) sürekli olarak azalır.

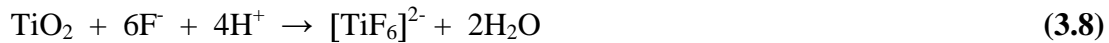
$$F= U/d \quad (3.5)$$

Sonuç olarak, elektrik alan etkisi kaybolana kadar anodik akımda zamanla bir düşüş meydana gelir (Şekil 3.4). Bu noktada, aslında anodizasyon voltajına bağlı olan sınırlı bir kalınlığa ulaşılır. Birçok geçiş metali için nihai oksit kalınlığı d, uygulanan voltaj U'ya hemen hemen doğru orantılı olarak bağlıdır ve

$$d=fU \quad (3.6)$$

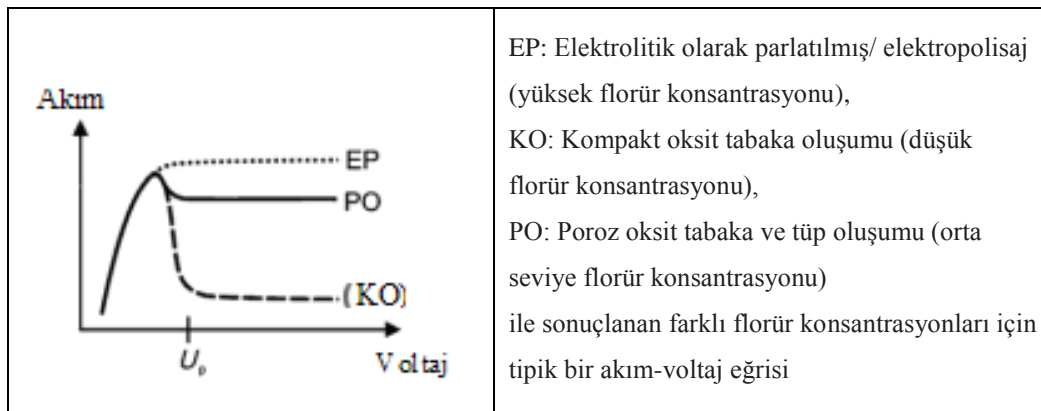
bağıntısıyla verilir. Burada f, oksit büyüme faktörü olarak tanımlanan ve tipik olarak 2-4 nm/V aralığında (bazı kaynaklarda 1,5-3 nm/V aralığında) bir sabittir [1, 11].

Elektrolitin florür iyonları içermesi anodizasyon prosesini önemli bir şekilde etkilemektedir (Şekil 3.2b). Bunun sebebi, florür iyonlarının suda çözünen $[TiF_6]^{2-}$ türünde olmalarıdır. Bu bileşikler, bir taraftan elektrik alan etkisiyle metal altlıktan ayrılan Ti^{4+} iyonlarının oksit film içerisinden geçerek elektrolite doğru difüze olup, oksit-elektrolit arayüzeyinde dışarı atılması sonucu elektrolitteki F^- iyonlarıyla bileşik oluşturmasıyla (eşitlik 3.7) ve diğer taraftan da, oluşan TiO_2 tabaka yüzeyinin kimyasal olarak aşınmasıyla meydana gelir (eşitlik 3.8), [11].



Eşitlik (3.1)-(3.3) reaksiyonları sonucu metal yüzeyinde oluşan TiO_2 bariyer oksit tabakası florür iyonları varlığında lokal olarak çözünür (eşitlik 3.8). Por oluşum merkezleri gibi davranan bu reaksiyon sonucunda, oksidin lokal çözünmesiyle küçük çukurlar oluşur. Bu küçük çukurların porlara dönüşümünden sonra artan por yoğunluğuyla yüzey boyunca uniform por yapısı meydana gelir [9, 12].

Anodizasyon prosesi gibi elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle akım-voltaj eğrileriyle karakterize edilir (Şekil 3.4).

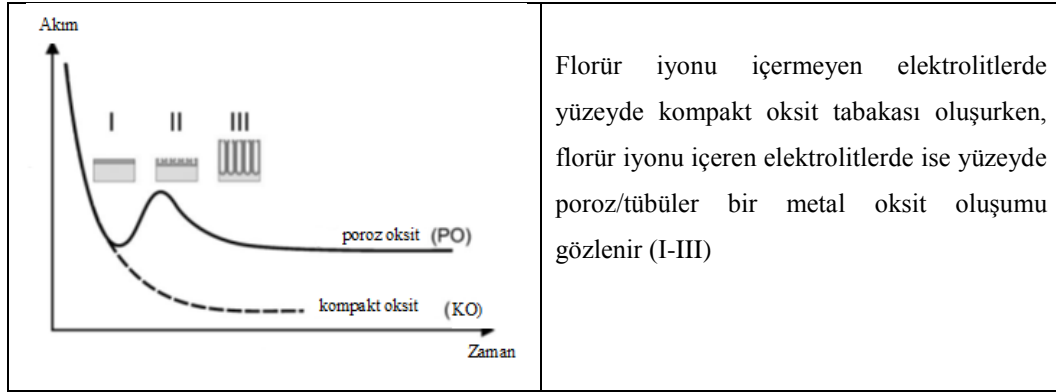


Şekil 3.4. Anodizasyon sürecinde farklı florür konsantrasyonları için tipik bir akım-voltaj eğrisi [11]

Bu eğrilerden, oksit oluşumu için gerekli eşik (alt sınır) voltajı (U_p) veya iyon difüzyon hızı gibi elektrokimyasal proses hızları belirlenebilir. Florür iyonu içermeyen elektrolitlerde oksit oluşumu için tipik bir aktif-pasif davranış gözlemlenebilir. Florür konsantrasyonuna bağlı olarak, 3 farklı elektrokimyasal karakteristik gözlemlenmektedir. Florür içeriği çok düşük ise (ağ. ≤ 0.05) U_p (nanotüp oluşumu için gerekli eşik voltajı) değerinin üzerindeki bir voltajda florür iyonu içermeyen kararlı kompakt oksit tabaka yapısı oluşur. Florür konsantrasyonu yüksek ise (yaklaşık ağ. %1), ayrılan tüm Ti^{4+} hızlı bir şekilde florürle reaksiyona girip suda çözünebilir yapıya sahip olan $[\text{TiF}_6]^{2-}$ oluşturacağından oksit tabaka yapısı gözlemlenmeyebilir. Bunun yerine elektropolisaj meydana gelebilir. Orta düzeyde (ağ. %0,1-1) florür konsantrasyonu içeren elektrolitler kullanıldığında, oksit oluşumu

ve Ti^{4+} çözünürlüğü arasında bir yarış vardır ve poroz oksit ya da nanotüp oluşumu gözlemlenebilir [11].

Oksit büyümesinin akım-zaman karakteristiklerine göre değişimi Şekil 3.5’de görülmektedir [11].



Şekil 3.5. Tipik bir akım-zaman grafiği ----- florür iyonu içermeyen, — ise florür iyonu içeren elektrolitler için durum [11]

Florür içeren elektrolitlerde nanotüp oluşumunu sağlayan şartlar için verilen III aşamalı tipik akım-zaman grafiğine (Şekil 3.5) göre;

- I) Anodizasyonun ilk aşamasında, yüzeyde yoğun oksit tabakasının oluşumuyla başlangıçta akım gitgide hızlanarak düşer. İlk safhada oluşan bu oksit tabaka florür içermez. Eğer numune bu aşamada elektrolitten alınırsa yüzeyde kompakt bir oksit tabaka görüntüsü sergiler.
- II) İkinci aşamada, oluşan bu TiO_2 kompakt oksit tabakasının florür etkisiyle çözünmesi nedeniyle oksit tabaka yüzeyinde düzensiz nano ölçekli porlar oluşur ve bir akım artışı meydana gelir (reaktif alan arttığı için akım artar).
- III) Üçüncü aşamada düzenli bir nanopor veya nanotüp tabakası oluştuğu için akım tekrar düşer. TiO_2 nanotüplerin büyüme ve çözünmesi arasında denge durumu olduğundan, sabit büyüme koşullarına ulaşılır [11, 13, 14] ve akım sabit değerlerde kalır.

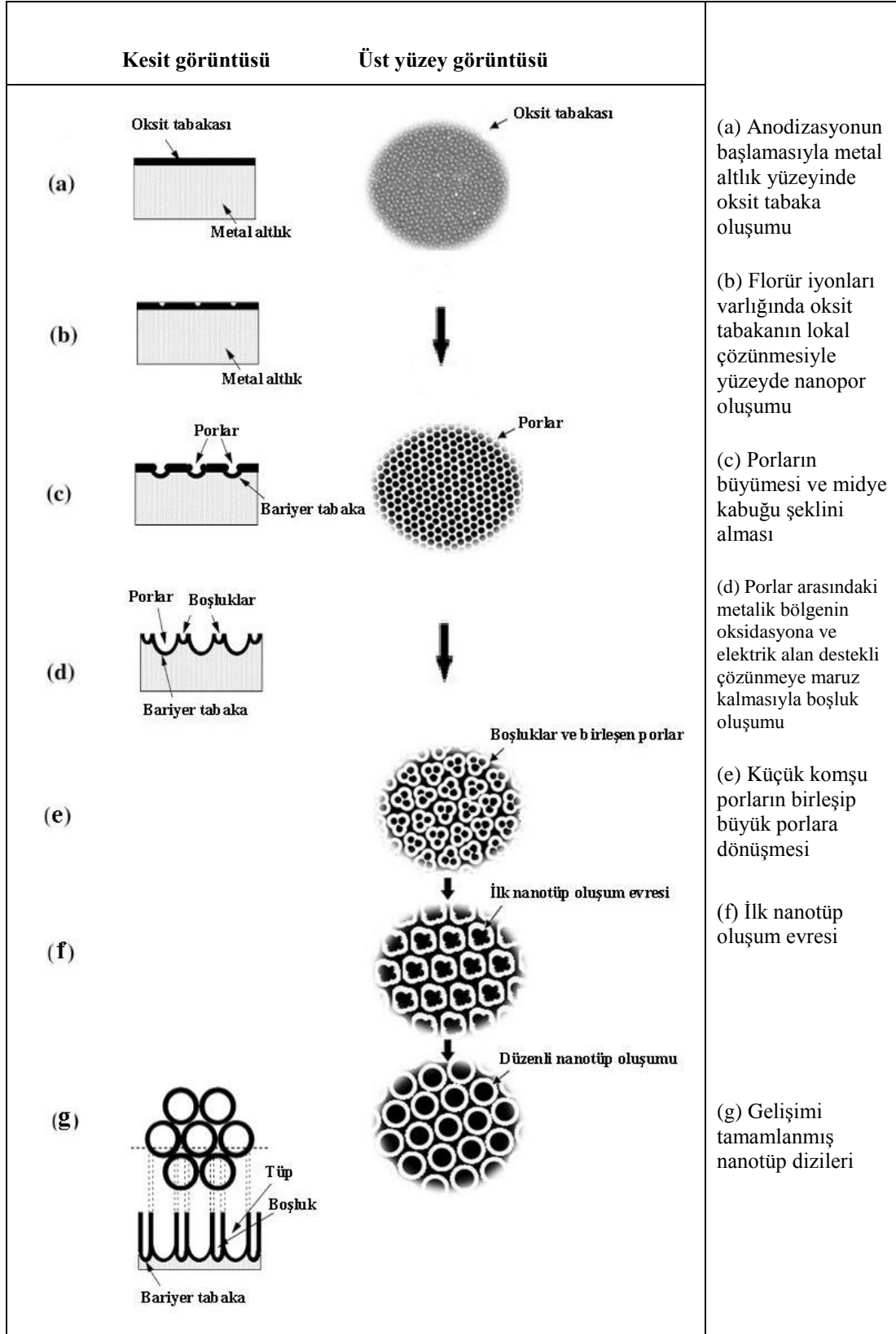
Grimes ve ark., nanotüplerin oluşum aşamasında Ti folyo yüzeyinde por ve boşlukların oluşumunu gözlemlemişlerdir. Buna göre tüp yapısının nano ölçekli porların derinleşmesinin ve genişlemesinin bir sonucu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Florür iyonu varlığında TiO_2 nanotüp dizilerinin oluşum süreçleri şu şekildedir [9, 14]:

Anodizasyonun başlamasıyla, metalin elektrolitteki O_2^- veya OH^- iyonlarıyla etkileşimi sonucu titanyum yüzey üzerinde ince bir oksit tabakası oluşur (Şekil 3.6a). Bu ilk oksit tabaka oluşumundan sonra O_2^-/OH^- anyonları oksit tabaka içinden geçerek metal-oksit arayüzeyine ulaşırlar ve burada metal ile reaksiyona girerler (bkz. eşitlik 3.1-3.3). Bu şekilde oksit tabaka büyümeye devam eder. Elektrik alan uygulaması altında, Ti^{+4} katyonları metalden metal-oksit arayüzeyine doğru hareket eder ve metal-oksit arayüzeyinde dışarı atılıp oksit tabakayı geçerek oksit-elektrolit arayüzeyine doğru ilerlerler (bkz. Şekil 3.2b).

Oksit-elektrolit arayüzeyinde oksidin florür iyonları nedeniyle lokal olarak çözünmesinden dolayı oksit tabakada nano ölçekli porlar meydana gelir (Şekil 3.6b). Por oluşumuyla oksit tabaka, por tabanlarında nispeten inceler ve dolayısıyla bu bölgelerde elektrik alan yoğunluğu artar. Bu durum porun daha fazla büyümesiyle sonuçlanır. Porun eğimli taban yüzeyindeki elektrik alan dağılımı porun derinleşmesine sebep olduğu kadar genişlemesine de sebep olurken, por girişi elektrik alan yardımıyla çözünmeden etkilenmez ve dolayısıyla nispeten dar kalır. Bunun sonucu olarak por, midye kabuğu şeklini alır (Şekil 3.6c), [9,12].

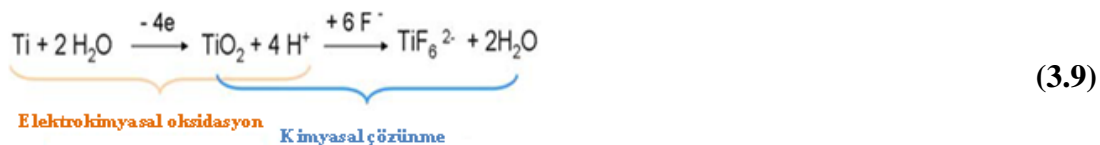
Ti-O bağ enerjisi yüksek olduğu için (323 kJ/mol) nispeten düşük iyon mobilitesi ve oksidin elektrolitte nispeten yüksek kimyasal çözünürlüğünden dolayı sadece ince duvarlı porlar şekil alabilir ve bu nedenle başlangıçta, porlar arasında anodize olmayan metalik kısımlar olabilir. Porlar derinleşirken, elektrik alan da çıkıntı yapan bu metalik bölgelerde artar. Dolayısıyla bu bölgelerde de elektrik alan yardımıyla oksit büyümesi ve oksit çözünmesi meydana gelir ve böylece eşzamanlı olarak porlarla birlikte porlar arası boşluklar da oluşmaya başlar (Şekil 3.6d). Diğer taraftan, por içindeki HF asit konsantrasyonu hızla artar. Yüksek HF konsantrasyonu por duvarlarını çözer ve bu durum bitişik por duvarları gözden kayboluncaya kadar

devam eder. Küçük porlar bu şekilde birleşerek, daha büyük porları oluştururlar (Şekil 3.6e). Porların büyümesi ve derinleşmesiyle küçük tüpler oluşmaya başlar (Şekil 3.6f) ve boşluklar ve tüpler birbiriyle dengeli bir şekilde büyür. Bu şekilde temel tüp yapısı meydana gelir. Sonunda tübüler yapı kademeli olarak en uygun şekle getirilir ve neticede oldukça düzenli TiO_2 nanotüp dizileri elde edilir (Şekil 3.6g) [9, 14, 15].



Şekil 3.6. Sabit anodizasyon voltajında nanotüp oluşumunun şematik diyagramı [9, 14]

Nanotüpün uzunluğu, tüp tabanındaki elektrokimyasal aşınma hızı ile tüp tepesindeki kimyasal çözünme hızı eşitleninceye kadar artar. Bu noktadan sonra ulaşılan tüp uzunluğu anodizasyon süresinden bağımsızdır [9, 15].



Elektrokimyasal aşınma hızı elektrolit konsantrasyonu kadar anodizasyon voltajına da bağlıdır. Kimyasal çözünme hızı elektrolitin F^- konsantrasyonuna ve pH değerine bağlı olup, artan F^- ve H^+ konsantrasyonları kimyasal çözünmeyi artırır. Kimyasal çözünme hızı çok yüksek ya da çok düşükse nanotüp oluşumu gözlenmeyebilir [9]. Araştırmalar, sulu elektrolitler için, sadece belli bir F^- konsantrasyonu aralığında nanotüp elde edilebileceğini göstermiştir. Bu aralıkta, potansiyel arttıkça F^- konsantrasyonu da artırılmalıdır [9].

Anodizasyon prosesinin ilk safhalarında elektrik alan etkisiyle çözünme (elektrokimyasal aşınma), kimyasal çözünmeye baskındır. Nedeni, nispeten büyük elektrik alanın ince oksit tabakayı boydan boya geçmesidir [9]. Tüp oluşumunda; uygulanan voltaj, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler, tüplerin çapını, boyunu, duvar kalınlığını hatta tüplerin kristal yapısını dahi etkileyen parametrelerdir [7]. Tüp çapı uygulanan voltajla doğrusal olarak kontrol edilirken, anodizasyon süresi ve aşınma hızı tüp boyunu belirler. Reaksiyon ürünleri anodizasyon süresiyle oluştuğu için zamanla elektrolitin iletkenliği değişir ve bu nedenle daha uzun anodizasyon sürelerinde tüp çapında çeşitlilik gözlenir [11].

Metal-oksit arayüzeyindeki oksit büyüme hızı ile por tabanı-elektrolit arayüzeyindeki oksit çözünme hızı nihayetinde eşit duruma gelir. Bundan sonra bariyer tabaka kalınlığı değişmeden kalır. Tübüler yapının kalınlığı yani nanotüp uzunluğu ise, tüpün ağız kısmındaki kimyasal çözünme hızı tüp tabanındaki elektrokimyasal çözünme hızına eşitlendiğinde durur. Daha yüksek anodizasyon voltajları,

oksidasyonu ve elektrik alan yardımıyla çözünmeyi artırır. Böylece, kimyasal çözünmeyle dengelenme öncesi daha kalın bir nanotüp tabakası elde edilebilir [9].

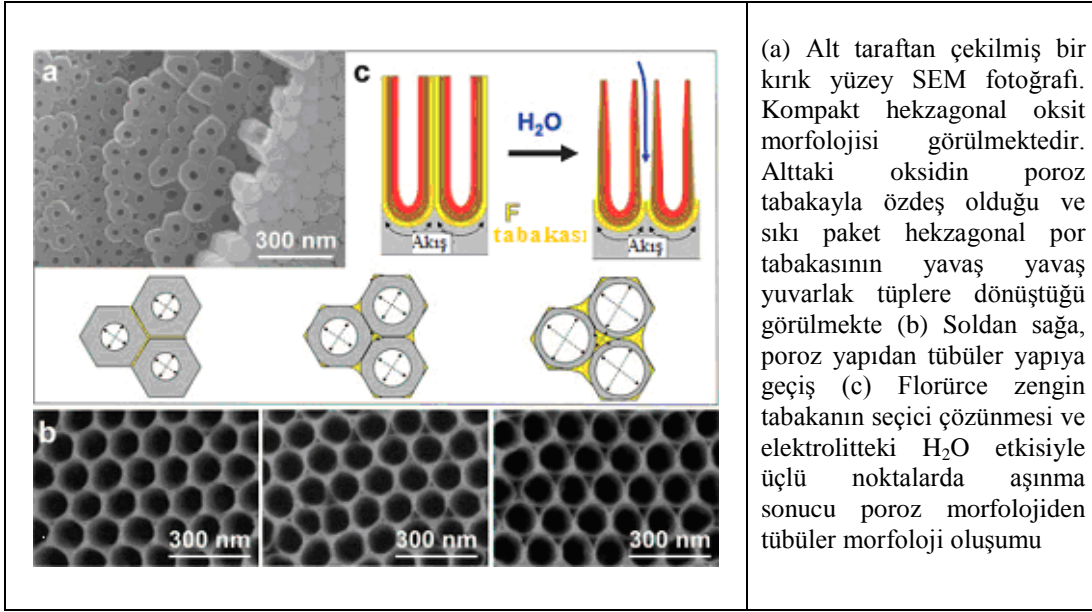
3.3. Anodizasyon ile Nanotüp Oluşum Morfolojisi

Şekil 3.7, florür içeren elektrolitlerde nanotüp oluşumu sırasındaki iyon taşınımını gösterir. Burada çok önemli iki farklı durum gözlemlenir: Bir taraftan florür, $[\text{TiF}_6]^{2-}$ bileşiğini oluşturmak için Ti iyonlarını tutabilir (bkz. eşitlik 3.7) veya oluşan TiO_2 'yi çözebilir (bkz. eşitlik 3.8). Diğer taraftan F^- iyonları O^{2-} iyonlarıyla rekabet eder ve oksit-metal arayüzeyine doğru difüze olur. Bu bağlamda, F^- difüzyon hızının O^{2-} difüzyon hızının iki katı olduğu öngörülür. F^- iyonlarının hızlı difüzyonu sonucunda metal-oksid arayüzeyinde florürce zengin bir tabaka oluşur [13].



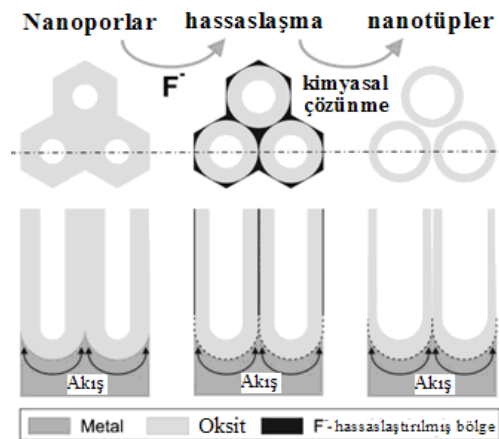
Şekil 3.7. Florür iyonu içeren (nanotüp büyümesiyle sonuçlanır) elektrolitlerde anodizasyonun şematik gösterimi [7]

Oksit büyümesi sırasında hücre sınırlarında oluşan florür birikintisi Şekil 3.8c'de şematize edilmiştir. Oluşan florürce zengin tabaka nedeniyle bu bölgeler kimyasal çözünmeye karşı duyarlı hale gelir. Böylelikle, florürce zengin tabakanın tüp sınırlarının dış tarafındaki bu seçici kimyasal çözünmesiyle (sulu çözeltilerde) tüp sınırları aşınır ve bireysel (ayrık) tüpler şekillenir [11].



Şekil 3.8. Por yapısından tüp oluşumu [11]

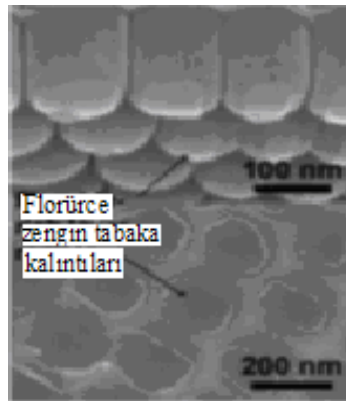
Florürce zengin tabaka, nanotüplerin altında ve örneğin tüpler arası bölgeler gibi, tüp içermeyen diğer tüm bölgelerde bulunur. Tüpler arasındaki florürce zengin bölgeler kimyasal olarak çözülmeye eğilimli olduğundan, bunun bir sonucu olarak, Al gibi florür bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü çok az olan elementler için poroz tabaka oluşurken, florür bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü yüksek olan Ti gibi elementler için başlangıçtaki poroz morfoloji tübüler morfolojiye dönüşür. Bu değişim Ti için Şekil 3.9'da şematik olarak verilmiştir [13].



Şekil 3.9. Por yapısından tüp yapısına geçişin şematik gösterimi [13]

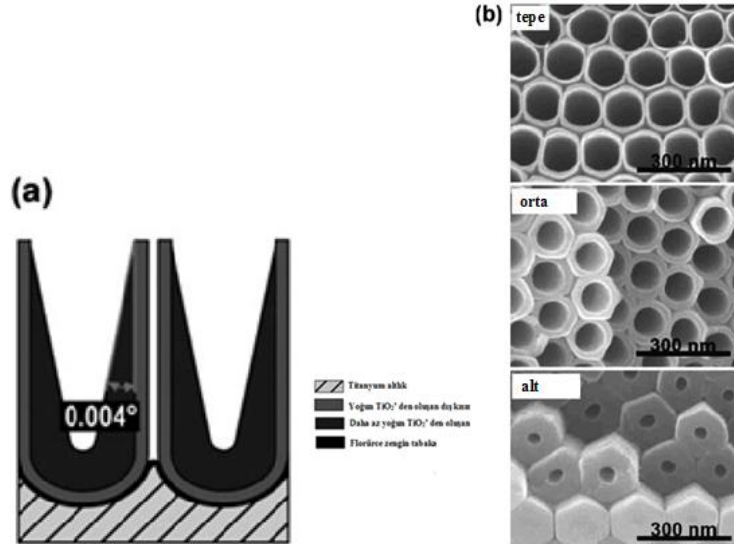
Bununla birlikte, anodizasyon voltajı da por yapısından tüp yapısına geçişi tetiklemektedir. Bu durum; 1) florür iyon taşınımında, florürlerin daha hızlı veya daha yavaş birikmesi açısından bir elektrik alan etkisine ve 2) elektrik alan altında mekanik deformasyondan kaynaklanan ve florür tabakasını etkileyen gerilime dayandırılabilir [11].

Florürce zengin tabakanın varlığı Albu ve ark. tarafından XPS ve SEM analizleriyle gösterilmiştir. Şekil 3.10'daki SEM görüntüsünde, TiO_2 tabakanın kaldırılmasıyla titanyum yüzeyindeki çukurlarda birikmiş florürce zengin tabaka görülmektedir [11].



Şekil 3.10. Nanotüp tabakasının kaldırılması sonrası titanyum yüzeyinde birikmiş ve nanotüp diplerinde artakalmış, pul şeklinde görülen florürce zengin tabakanın SEM görüntüsü [11]

Nanotüp tabakaları florür içeren elektrolitlerde büyürken, aşındırma etkisi ve tüplerin tabanıyla (dip kısmıyla) tepesi arasındaki asidite farkı nedeniyle tüp içlerinde V şekilli bir yan duvar kalınlık profili gösterirler (Şekil 3.11a), [7, 11]. Tüplerin tepelerindeki duvar kalınlığı, tüp tabanına göre belirgin bir şekilde daha incedir [8].

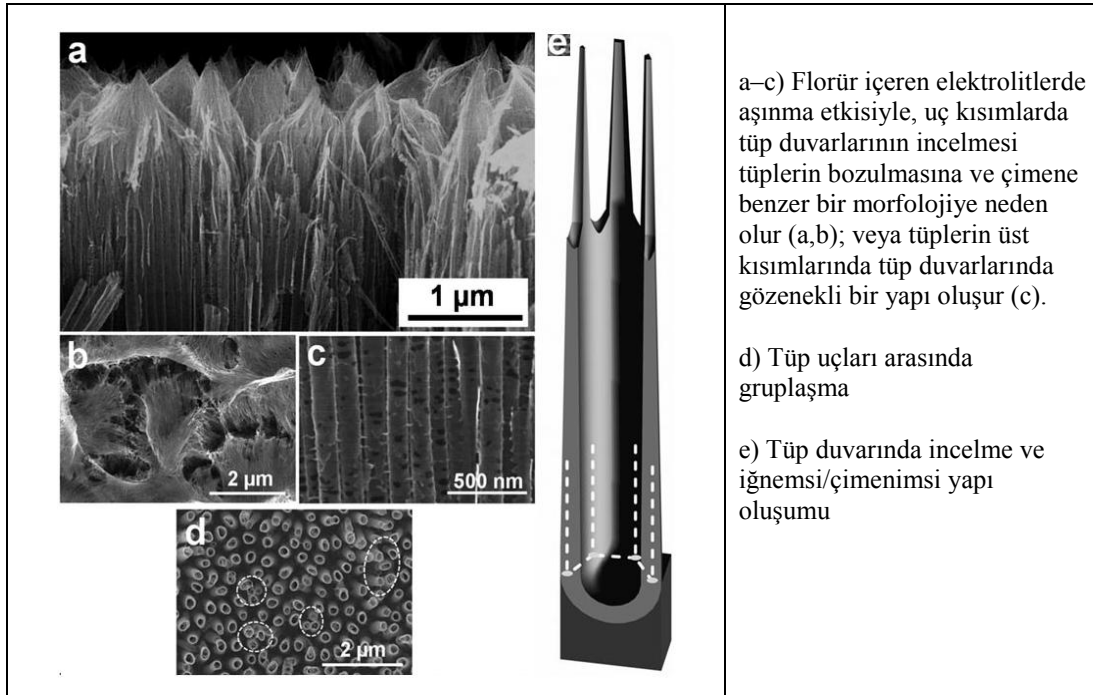


Şekil 3.11. a) Tüpün bir TiO₂ nanotüp yapısı b) TiO₂ nanotüpün tepe, orta ve alt kısımlarından alınan ve tüp boyunca duvar kalınlık profilini gösteren SEM resimleri [11]

Şekil 3.11a'da görülen tüp yapısında, dış kısım yoğun ve oldukça saf TiO₂ olup, iç kısım ise daha az yoğundur ve elektrolitin bünyesinde bulunan bileşenleri içerir. İç kısımdaki TiO₂ tabakasının kimyasal çözünmesi daha hızlıdır. Detaylı SEM çalışmaları nanotüplerin uç kısımlarına doğru duvarın incelmesi gerçeğine katkıda bulunmuştur. TiO₂ nanotüpün tepe, orta ve alt kısımlarından alınan ve tüp boyunca duvar kalınlık profilini gösteren SEM resimleri Şekil 3.11b'de verilmiştir. Tüp tabakaları bir uçtan bir uca önemli ölçüde florür iyonu içerir, fakat florür içeriği menevişlemeyle (florür gaz olarak uçar ve ortamdan uzaklaşır) ciddi şekilde azaltılabilir [11].

Denge durumu şartlarında, nanotübüler oksit tabaka kalınlığı anodizasyon süresine doğru orantılı bağlıdır. Elektrolitin aşındırma hızı eşitlik 3.8'e göre asidik elektrolitlerde daha hızlı olsa bile, düşük pH değerlerinde tüp boyu 500-600nm aralığında sınırlıdır. Nötr elektrolit sistemlerinde düşük kimyasal çözünme nedeniyle tabaka kalınlıklarının 2-4µm'ye kadar çıktığı gözlemlenmiştir.

Tüplerin tepe kısımlarından aşınması, uzun anodizasyon sürelerinde homojen olmayan bir tepe yapısına sebep olmaktadır (Şekil 3.12a-c). Tüp uçlarında iğnemsî veya çimene benzeyen morfolojiler gözlemlenmektedir. Şekil 3.12d'de görüldüğü gibi bazı tüp uçları, tüp duvarlarının tüpün kendi ağırlığını taşımak veya kapiler etkiye karşı koymak için çok ince olmasından dolayı gruplaşabilir [11].



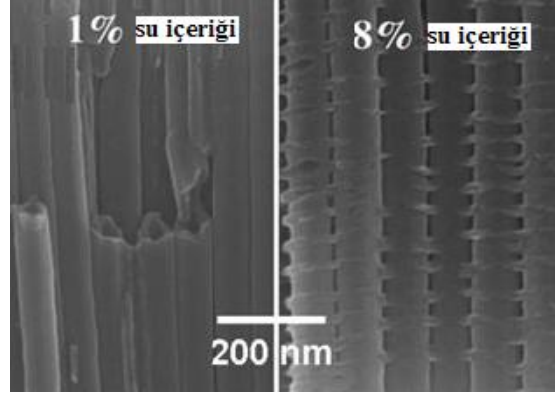
Şekil 3.12. Nanotüp tabakalarında gözlemlenen tipik aşınma etkileri [11]

Benzer anodizasyon şartlarında, alumina için düzenli poroz yapı elde edilirken, titanya için tübüler morfoloji elde edilmiştir. Bu durum, Ti-F veya Ti-O-F bileşiklerinin sulu ortamda yüksek çözünürlüğüne bağlanabilir. Al-F türlerinin çözünürlüğü çok daha düşüktür. Başka bir deyişle tüplere ayırma ve aşınma hızı başlıca, elektrolitin su içeriği ve florür konsantrasyonu tarafından belirlenir [11].

Organik elektrolitlerde pürüzsüz tüp duvarı gözlemlenebilir. Bunun nedeni, tüp duvarlarının birbirinden ayrılmasını kontrol eden su içeriğinin daha az olmasıdır. Organik elektrolitlerde (Formamid (FA), N-Metilformamid (NMF), DMSO, EG gibi) anodizasyon işlemi, elektrolite eklenen su genellikle oksijen kaynağıdır [9, 11].

Su içeriği, nanotüplerin büyüme hızı ve kimyasal çözünme hızını etkiler. Diğer bir deyişle su içeriği etkisi iki aşamalıdır: 1) tüp tabanında oksit oluşumu için gereklidir, 2) fakat ayrıca nanotüp tabakasının çözünmesini hızlandırır (eğer oluşan metal florürler suda çözünebilir türde ise). Düşük su içeriğine sahip elektrolitlerde pürüzsüz tüp duvarı gözlemlenir. Oysa duvar dalgaları daha yüksek su içeriğinde görülür. Çünkü daha yüksek su içeriğinde, tüpler arasındaki florürce zengin tabakanın sebep olduğu kimyasal aşınma hızı, tüplerin büyüme hızından daha

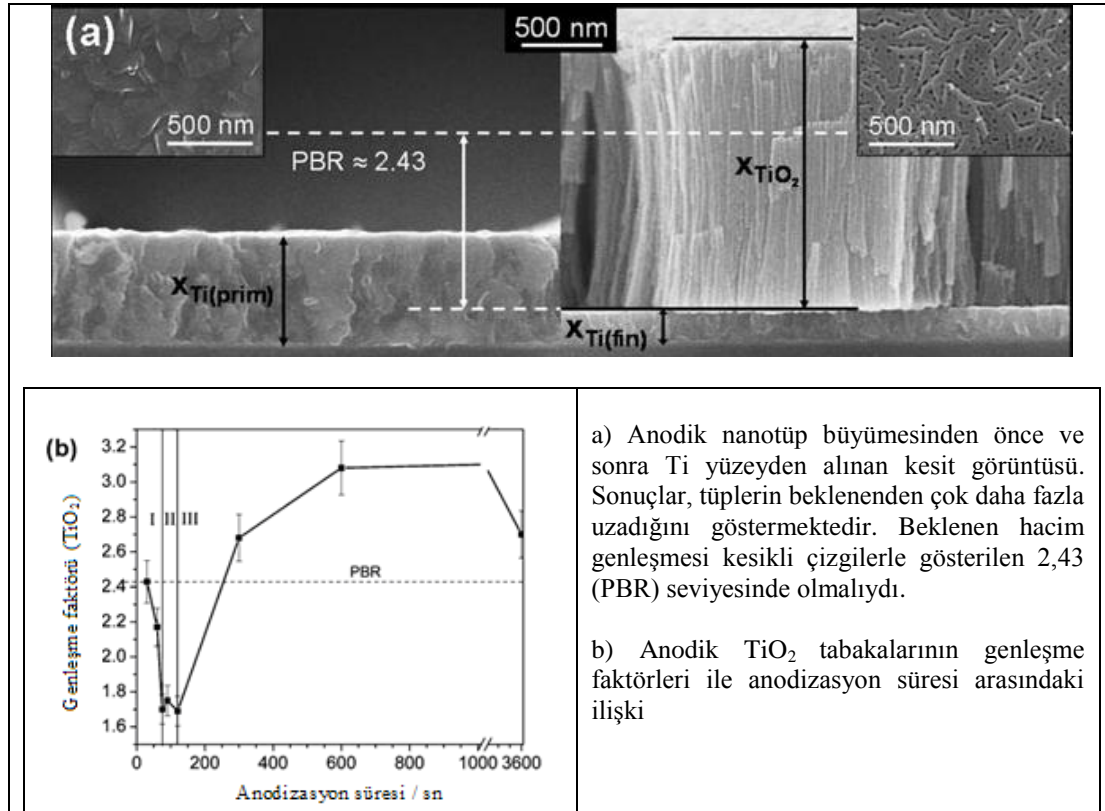
fazladır. Tüp duvarlarındaki dalgalı görünüm, sürekli aşınma ve sınır bölgelerindeki pasivasyona yorulabilir (Şekil 3.13), [11].



Şekil 3.13. Elektrolitin su içeriğindeki değişimle pürüzsüz duvar yapısından bambu duvar yapısına geçiş [11]

Metalin okside dönüşmesiyle beklenen genişleme faktörü, oluşan oksit hacminin harcanan metal hacmine oranıyla verilir ve bu bağıntı Pilling-Bedworth oranı olarak adlandırılır (PBR). Şekil 3.14a’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 büyümüştür ve büyüme faktörü yaklaşık 3 civarındadır (Şekil 3.14b). Bu beklenmedik hacim artışı, iyon taşınımının sebep olduğu plastik deformasyonla tüplerin fazladan uzatılmasına bağlanır

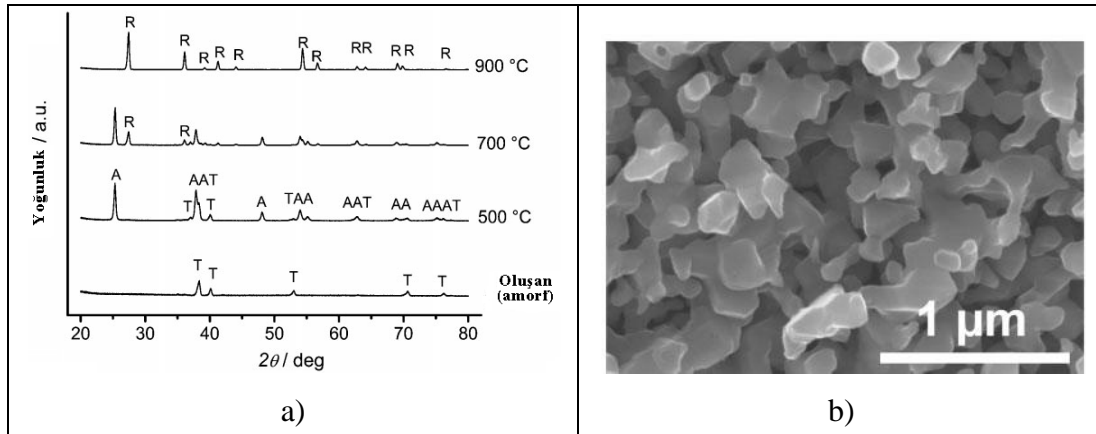
Şekil 3.14b, oksit genişleme faktörünün zamanla değişimini göstermektedir. Başlangıç safhasında yani ilk oksit oluşum evresinde genişleme faktörü kompakt anodik oksit için beklendiği gibi 2,4’tür. Bir düşüşten sonra, kararlı seviyeye (~ 3 seviyesine) gelene kadar artar. Uzun anodizasyon sürelerinden sonra (~ 1000 sn) tüp tepelerinde meydana gelen dikkate değer aşınma etkisiyle tekrar düşer [11]. (Tüp tepelerinin aşınmasıyla tüplerin boyu kısalınca, genişleyen miktar da azaldığı/kısalacağı için, uzun anodizasyon sürelerinden sonra genişleme faktörü düşmektedir).



Şekil 3.14. Anodizasyon sonrası genleşme ve genleşme faktörü-süre arasındaki ilişki [11]

TiO₂'nin kendine has özellikleriyle nanoyapı geometrisinin kombinasyonu, olağanüstü özelliklere ve performansa sahip bir malzeme sınıfı yaratır [13]. Anodizasyon sonrası yüzeyde oluşan oksit; uygulanan potansiyel ve anodizasyon süresi gibi elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak, amorf ya da kristalin yapıda olabilir. Ti yüzeyinde oluşan oksit film yapısı tipik olarak, düşük voltaj değerleri (20V'un altında) için amorf, daha yüksek voltaj değerleri için kristalin olarak rapor edilmiştir. Yine, anodizasyon parametrelerine bağlı olarak kristal yapı anataz, anataz ve rutil karışımı veya rutil olarak bildirilmiştir [8]. Pek çok fonksiyonel uygulama için anataz kristal yapısı istenir. Amorf malzeme uygun bir menevişleme ısı işlemiyle kolayca kristalin yapıya dönüşebilir. TiO₂ nanotüpler için 280°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda anataz oluşumunun başladığı gözlenir ve artan sıcaklıklarda oluşum artar. 500°C civarındaki sıcaklıklarda rutil fazı belirir ve daha yüksek sıcaklıklarda da artan bir şekilde rutil oluşumu gözlenir. Anataz, sayısız uygulama için tercih edilen faz olduğundan amorf TiO₂ nanotüplere genellikle 450°C'de menevişleme uygulanır. Şekil 3.15a, amorf nanotüp tabakalarının 500°C, 700°C ve 900°C'de menevişleme sonrası karşılaştırmalı XRD ölçümlerini göstermektedir.

Fakat $\sim 700-800^{\circ}\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan menevişlemeyle tüplerin yapısal bütünlüğü kaybolmuştur. Şekil 3.15b, 900°C 'de menevişleme sonrası tamamen zarar görmüş tüplerin SEM görüntüsünü vermektedir.



Şekil 3.15. a) TiO_2 nanotüp tabakasından menevişleme öncesi ve sonrası alınan XRD paternleri T: Ti (altlık), A: Anataz, R: Rutil b) 900°C 'de menevişleme sonrası çökmüş TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüsü [13]

Elektrolite bağlı olarak, farklı iyonlar tüp yapısına katılırlar. Bu şekilde, florür içeren elektrolitlerden önemli miktarda florür tüp yapısına girer. 300°C civarındaki sıcaklıklarda yapılan menevişleme işlemi, yapıdaki hemen hemen tüm florürün yok olmasına sebep olmaktadır [13].

3.4. Anodizasyona Etki Eden Parametreler

Genellikle poroz tabakanın morfolojisi ve yapısı, anodizasyon voltajı başta olmak üzere, elektrokimyasal parametrelerden ve özellikle elektrolitin HF konsantrasyonu, pH'ı ve su içeriği gibi elektrolit parametrelerinden önemli şekilde etkilenir [13]. Anodizasyon sürecinde etkili olan en önemli parametreler, anodizasyon voltajı ve süresi, akım, kullanılan katod malzemesinin cinsi, kullanılan elektrolitin sıcaklığı ve cinsi olarak sayılabilir.

3.4.1. Voltaj ve süre etkisi

Tüp çapını kontrol eden başlıca faktör anodizasyon voltajıdır. Tüp çapı, uygulanan voltajla doğrusal olarak kontrol edilebilmektedir

TiO₂ nanotüp tabaka kalınlığı, başka bir deyişle nanotüp uzunluğu, anodizasyon voltajına ve anodizasyon süresine (denge durumu şartları sağlanıncaya kadar) bağlıdır. Max. nanotüp uzunluğuna, tüp tepelerindeki aşınma hızı ile tüp tabanında tüp oluşum hızı eşitlendiğinde ulaşılır [8, 11, 13]. Nanotüp uzunluğu, tüp tepesindeki kimyasal aşınma hızı ile tüp tabanındaki elektrokimyasal aşınma hızı eşitleninceye kadar artar. (Bu durum denge durumu şartlarıdır). Bu noktadan sonra ulaşılan tüp uzunluğu anodizasyon süresinden bağımsızdır [9, 15].

Voltaj, elektrik alan etkisiyle tüp çapını (dış çap) artırırken; süre, denge şartları sağlanana kadar nanotüp boyunun artmasına neden olurken, diğer taraftan da V şekilli iç duvar morfolojisi nedeniyle iç çapı artırır. (Süre artışıyla tüp boyu artarken bir taraftan da aşınma etkisiyle duvar kalınlığı azalır.)

3.4.2. Farklı katot malzemelerinin etkisi

Aşırı gerilim/voltaj, elektrot üzerinde bir iyonun taşınımı için gereken potansiyelin aşımı durumudur. Katot aşırı gerilimi/voltajı; Ti anodun çözünme kinetiklerini, elektrolitin aktivitesini, oluşan yapının morfolojisini, büyüme hızını ve boyutlarını etkileyen kritik bir faktördür. Yüksek stabilitesine ilave olarak, yüksek katalitik aktivitesi ve bu nedenle de düşük aşırı gerilim kayıpları nedeniyle katot malzemesi olarak genellikle Pt kullanılmasına rağmen, Pt katot kullanımı arzu edilen nanotüp morfolojisini sağlamayabilir [9, 16].

Allam ve ark., hem sulu hem de NH₄F ve H₃PO₄ içeren etilen glikol elektrolitlerinde çeşitli katot malzemeleri kullanarak, bunların TiO₂ nanotüp morfolojisi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Anodizasyon, Ti folyonun anot olarak kullanıldığı iki elektrotlu bir hücrede 20V sabit voltajda, oda sıcaklığında (~22°C'de) yapılmıştır. Katot olarak Pt, Pd, Ni, Fe, Co, Cu, Ta, W, Sn, Al folyoları ve bir karbon (C) çubuk kullanılmıştır. Bütün deneyler a) 0,2M NH₄F + 0,1M H₃PO₄ içeren sulu elektrolit ve b) 0,2M NH₄F + 0,1M H₃PO₄ + %2 H₂O içeren etilen glikol (EG) elektroliti olmak üzere iki farklı elektrolitte yapılmıştır. Araştırmacıların elde ettiği sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Test edilen katot malzemeleri periyodik tablodaki pozisyonlarına göre gruplanmış olup, 10 s sulu ve EG elektrolitlerinde yapılan anodizasyonlar sonrası oluşan nanotüplerin boyut ölçüleri [16]

Grup	Katot malzemesi	Sulu elektrolitte üretilen		EG elektrolitinde üretilen	
		Ortalama çap \pm 5-7 (nm)	Ortalama uzunluk \pm 10 (nm)	Ortalama çap \pm 5 (nm)	Ortalama uzunluk \pm 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

Ni ve Pd, Pt grubu metalleri olup Pt katot kullanımında gözlenen yapıya benzer bir yapı oluşturmuşlardır.

Pt dışı geçiş metalleri içinde Fe, Co ve Cu katotlar kullanıldığında düzgün dizilmiş ve sırayla 2,5-1,9 ve 1,27 μ m uzunluklarında nanotüp dizileri elde edilmiştir. Por çapları ise: Fe katotta 99nm, Co katotta 135nm ve Cu katotta 81nm olup, tüp uzunluğuyla ilişkili değildir. Bu grup metaller içerisinde en büyük por çapı Ta katot ile elde edilmiş olup 140nm'dir. En kısa nanotüp dizileri ise W ile elde edilmiştir.

Tablo 3.1'deki üçüncü grup diğer metaller içinde C ve Sn katot kullanılarak elde edilen diziler karşılaştırıldığında C kullanılarak elde edilen dizilerin daha uniform bir şekilde sıralandığı görülmüştür. Bu grup elementler içinde Al katot ile nispeten az uniform ve 0,57 μ m boyunda en kısa nanotüpler elde edilmiştir.

Katot malzemesinin türü yüzeyde çökelti oluşmasında belirgin bir rol oynar. Bahsedildiği gibi, katodun aşırı gerilimi Ti anodun çözünme kinetiklerini ve dolayısıyla elektrolitin aktivitesini ve nanotüp yapıların morfolojisini etkileyen kritik bir faktördür. Farklı katot malzemeleri elektrolit içindeki aşırı gerilimden kaynaklandığı izlenimi veren farklı morfolojilere neden olmaktadır [16].

3.4.3. Elektrolit sıcaklığının etkisi

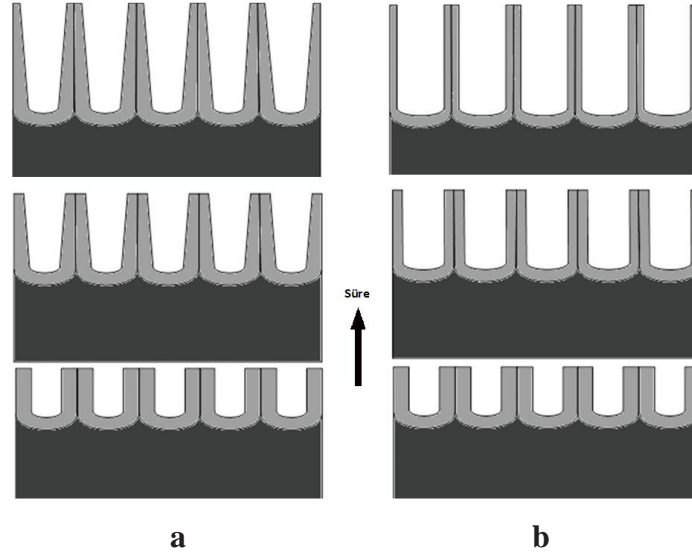
Titanyum anodik oksidasyonu ile nanotüp dizilerinin oluşumunda, kimyasal çözünme ve elektrokimyasal aşınma kritik faktörlerdir. Elektrolitin sıcaklığı her iki aşınma prosesini de etkiler. Mor ve ark. yaptığı çalışmada, Ti folyo 10V sabit potansiyelde asetik asit ve %0,5 HF'in 1:7 oranında karışımından oluşan elektrolit içerisinde 5-25-35-50°C'lik çeşitli banyo sıcaklıklarında anodize edilmiş ve nanotüp dizileri elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklar için tüp çapının 10V'da 22nm olduğu fakat duvar kalınlığının ve tüp boyunun değiştiği görülmüştür. Artan anodizasyon sıcaklığı ile duvar kalınlığı ve tüp boyu azalmıştır (Tablo 3.2), [9].

Tablo 3.2. Elektrolit sıcaklığına bağlı olarak elde edilen TiO₂ nanotüplerin duvar kalınlığı ve tüp uzunluğu (10V, HF sulu çözeltisi), [9]

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

Chen ve ark. yaptığı çalışmada, elektrolit sıcaklığının nanotüp morfolojisi üzerine etkileri araştırılmış ve elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırılarak V şekilli genel duvar morfolojisinden U şekilli duvar morfolojisine geçiş sağlanmıştır. Artan anodizasyon sıcaklığı ile tüplerin iç çapı artmaktadır.

V şekilli duvar morfolojisinde, nanotüpün iç çapı tüp boyunca tüp tabanından tüp tepesine/ağızına doğru artar. Anodizasyon sıcaklığı kontrol edilerek U şekilli duvar morfolojisi elde edilebilmiştir (Şekil 3.16). U şekilli duvar morfolojisi, tüp boyunca nanotüp iç çapının uniform olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3.16. a) Sabit bir elektrolit sıcaklığında V şekilli nanotüp duvar morfolojisi, b) Elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırıldığında oluşan U şekilli duvar morfolojisi [17]

Anodizasyon prosesinde oksit büyümesi, elektrik alan yardımlı iyon taşınımı ve oluşan TiO_2 'nin F^- iyonları varlığında kimyasal çözünmesi ile kontrol edilmektedir.

Stokes-Einstein bağıntısına göre,

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

Burada,

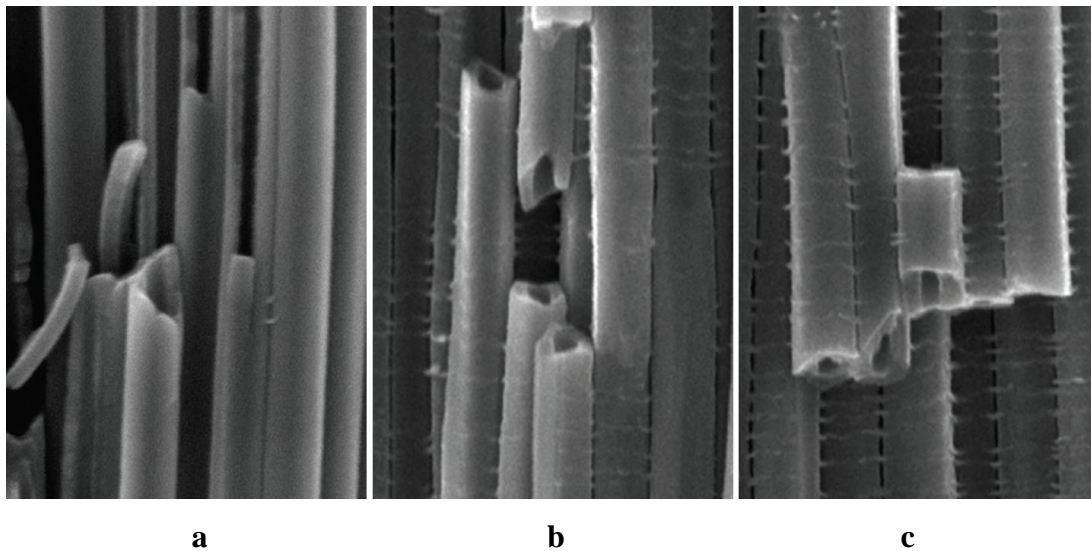
- D: Difüzyon katsayısı
- k_B : Boltzman sabiti
- T: Mutlak sıcaklık
- η : Çözelti viskozitesi
- σ : Çözünmüş iyon yarıçapı

Artan sıcaklık ile elektrolitin viskozitesi azalmaktadır. Bunun sonucunda difüzyon katsayısı (D), sıcaklıkla artar. Difüzyon katsayısının artışı, tüp tabanında daha hızlı F^- birikmesine neden olur. Diğer bir deyişle difüzyon katsayısının artışı, tüp tabanında F^- birikmesini hızlandırır. Sonuç olarak, tüp tabanında oksit çözünümü hızlanır ve artan çözünme hızıyla tüp tabanında çap artar.

Diğer taraftan, elektrolit sıcaklığının artmasıyla akım yoğunluğunda artış gözlenmektedir. Bu da difüzyon katsayısındaki artışla uyusmaktadır [17].

Yapılan iki basamaklı anodizasyon çalışmalarında [17], %99,6 saflığında ve 0,2 mm kalınlığında Ti folyo yüzeyinde; ağı. %0,5 NH_4F + hacimce %3 deiyonize su içeren etilen glikol elektroliti ve Pt katot kullanılarak, 60 V sabit voltaj değerinde 30 dk süren anodizasyon işlemi ile V şekilli duvar morfolojisine sahip nanotüpler elde edildikten sonra ikinci basamağa geçilmiş ve elektrolit sıcaklığı kademe kademe artırılarak V şekilli morfoloji U şekilli morfolojiye dönüştürülmüştür.

Elektrolit sıcaklığı başlangıçta 15°C 'de sabit tutulmuş ve 2 saatlik anodizasyon süresince sıcaklık 15°C 'den 27°C 'ye artırılmıştır. Anodizasyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen tüp uzunluğu $\sim 22,5 \mu\text{m}$ olup, tepe/ağız kısmına yaklaşık $3 \mu\text{m}$ mesafede alınan ortalama çap $\sim 60 \text{ nm}$, orta kısımda 58 nm ve tabana yaklaşık $3 \mu\text{m}$ mesafede alınan ortalama çap ise $\sim 56 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 3.17). Buradan çıkan sonuç, elektrolit sıcaklığını kontrol ederek U şekilli duvar morfolojisi elde edilebileceğidir [17].



Şekil 3.17. Elektrolit sıcaklığı artırılarak elde edilen nanotüp yapısı a) Tepe/ağız kısmına $\sim 3 \mu\text{m}$ mesafede alınan görüntü (çap $\sim 60 \text{ nm}$), b) Orta kısım (çap $\sim 58 \text{ nm}$), c) Tabana $\sim 3 \mu\text{m}$ mesafede alınan görüntü (çap $\sim 56 \text{ nm}$), [17]

3.4.4. Farklı elektrolit türlerinin etkisi

Elektrolit türleri genel olarak 4 grup altında toplanabilir; bunlar: I. Nesil Elektrolitler-sulu elektrolitler, II. Nesil-tampon elektrolitler, III. Nesil-polar organik elektrolitler ve IV. Nesil-florür içermeyen elektrolitlerdir.

3.4.4.1. Birinci nesil elektrolitler

Birinci nesil elektrolitler kendi içerisinde de alt gruplara ayrılmaktadır. Bu elektrolitlerin bünyesinde su bulunmaktadır. Bu elektrolit grubu içerisinde en önemlisi ve kullanımı fazla olan HF esaslı elektrolitler açıklanmıştır.

3.4.4.1.1. HF esaslı elektrolitler

Literatürde, HF esaslı elektrolitlerle yapılan deneylerde Ti folyolar ağ. %0,5 HF sulu çözeltisinde, Pt folyo katot kullanılarak iki elektrodlu elektrokimyasal bir hücrede 3V, 5V, 10V, 14V ve 20V'luk sabit voltajlarda anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış ve anodizasyon sırasında elektrolit magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi metal-elektrolit arayüzeyinde çift tabaka kalınlığını azaltır ve Ti elektrod yüzeyinde uniform lokal akım yoğunluğu ve uniform bir sıcaklık dağılımı sağlar.

Düşük anodizasyon voltajlarında (10V'a kadar) film morfolojisi süngerimsi poroz aluminaya benzer bir yapı sergilemiştir. Por çapı tipik olarak 15-30 nm aralığındadır. Fakat voltaj 10V'a artırıldığında ayrık, içi boş, silindirik, tüp benzeri yapılar oluşmaya başlamıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 3.3'deki gibidir:

Tablo 3.3. Farklı anodizasyon potansiyellerinde elde edilen nanotüp ölçüleri (%0,5 HF sulu çözeltisi ve Pt folyo katot), [9]

Anodizasyon potansiyeli	İç çap	Duvar kalınlığı	Uzunluk
10 V	22 nm	13 nm	200 nm
14 V	53 nm	17 nm	260 nm
20 V	76 nm	27 nm	400 nm

Anodizasyon potansiyelinin 23V'dan büyük olması durumunda nanotüp yapısı kaybolmuş ve bunun yerini süngerimsi, rastgele poroz bir yapı almıştır. Ağırılıkça %0,5 HF elektrolitine 1:7 oranında asetik asit ilavesi ile boyut ya da biçimde değişme olmaksızın mekanik olarak daha sağlam nanotüpler elde edilmiştir [9].

Asitlik derecesi yüksek, su bazlı HF elektrolitinde nanotüplerin tepesindeki kimyasal çözünme hızı, tabandaki nanotüp büyüme hızı ile denge durumuna geldikten sonra nanotüp uzunluğu zamandan bağımsızdır. Bu şartlar altında anodizasyon süresinin daha da artması nanotüp uzunluğunu arttırmamaktadır [18].

3.4.4.2. İkinci nesil elektrolitler (Tampon elektrolitler)

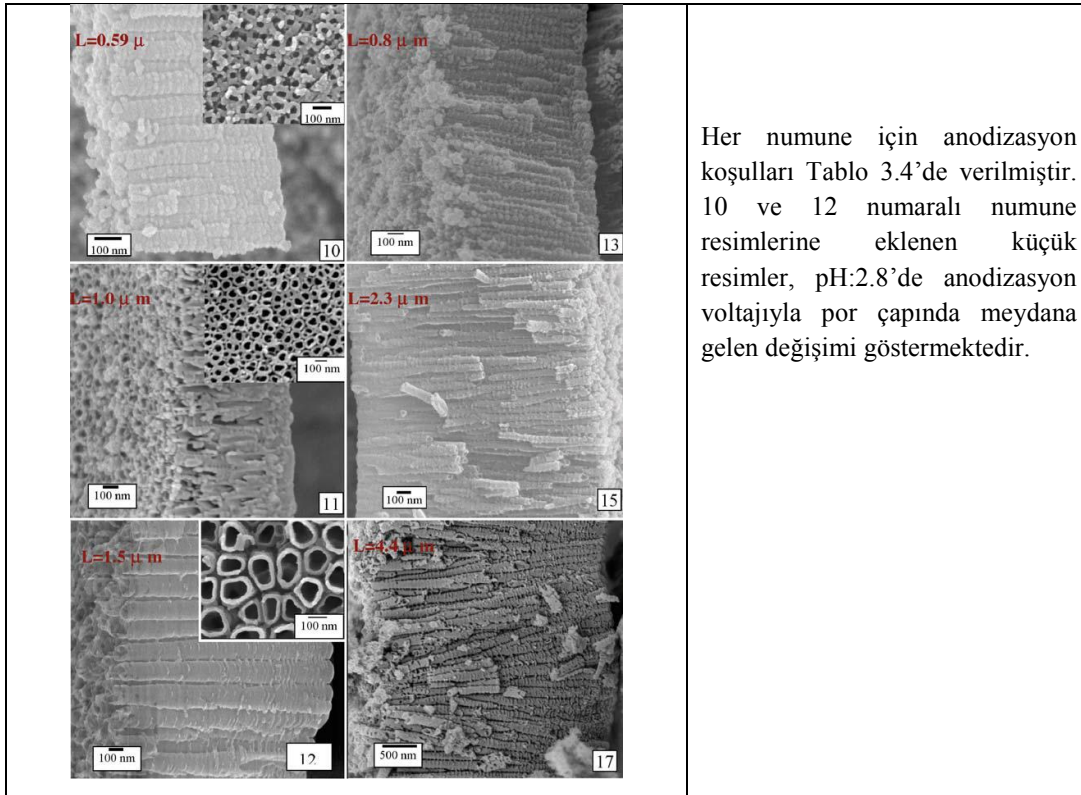
Cai ve ark., değişken pH değerlerine sahip KF ya da NaF elektrolitleri kullanarak birkaç mikron uzunluğunda nanotüp dizileri elde etmişlerdir. Toplam 20 adet numune ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 3.4'de özetlenmiştir. Elektrolitin pH'ının Ti iyonlarının hidrolizi nedeniyle hem elektrokimyasal aşınma hem de kimyasal çözünme davranışlarını etkilediği bilinmektedir. Artan pH ile hidroliz içeriği artar ve dolayısıyla bu da kimyasal çözünme hızını yavaşlatır. Tablo 3.4 ve Şekil 3.18'de görüldüğü gibi (numune No10 ve No13 10V'da, No12 ve No17 25V'da) daha uzun nanotüpler daha yüksek pH değerine sahip asidik çözeltilerde elde edilmiştir [19, 20].

Tablo 3.4. Elektrolitin pH'ı, bileşimi, anodizasyon koşulları ve elde edilen nanotüplerin ölçüleri [19]

Numune No	Elektrolit ^a				pH ^b	Voltaj	Süre (saat)	İç çap (nm)	Uzunluk (µm)	Sonuç
	F ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cit						
01	0,1	1,0	---	---	<1	5	1	10 ± 2	---	NY
02	0,1	1,0	---	---	<1	10	1	40 ± 5	0,28 ± 0,02	NT
03	0,1	1,0	---	---	<1	15	1	80 ± 9	---	NT
04	0,1	1,0	---	---	<1	20	1	100 ± 11	0,48 ± 0,03	NT
05	0,1	1,0	---	---	<1	25	1	110 ± 12	0,56 ± 0,04	NT
06	0,1	1,0	---	---	<1	30	1	---	---	NY
07	0,1	1,0	---	---	<1	20	6,5	100 ± 11	0,43 ± 0,03	NT
08	0,1	2,0	---	---	<1	20	1	100 ± 11	0,45 ± 0,03	NT
09	0,1	1,0	---	0,2	1,3	10	20	30 ± 5	0,32 ± 0,03	NT
10	0,1	1,0	---	0,2	2,8	10	20	30 ± 5	0,59 ± 0,05	NT
11	0,1	1,0	---	0,2	2,8	15	20	50 ± 5	1,00 ± 0,05	NT
12	0,1	1,0	---	0,2	2,8	25	20	115 ± 10	1,50 ± 0,04	NT
13	0,1	1,0	---	0,2	3,8	10	20	30 ± 5	0,80 ± 0,06	NT
14	0,1	1,0	---	0,2	3,8	10	60	30 ± 5	1,80 ± 0,06	NT
15	0,1	1,0	---	0,2	3,8	10	90	30 ± 5	2,30 ± 0,08	NT
16	0,1	1,0	---	0,2	4,5	10	20	30 ± 5	1,05 ± 0,04	NT
17	0,1	1,0	---	0,2	4,5	25	20	115 ± 5	4,40 ± 0,10	NT
18	0,1	1,0	---	0,2	5,0	10	20	30 ± 5	1,40 ± 0,06	NT
19	0,1	1,0	0,1	0,2	6,4	10	24	---	---	NY
20	---	2,0	---	---	<1	10	24	---	---	NY

SO₄²⁻ : H₂SO₄ veya NaHSO₄'den, PO₄³⁻ : Potasyum hidrojen fosfat (K₂HP₃O₄)'den gelen bileşenler. Cit: Sitrik asit tuzlarından (HO(CO₂Na)(CH₂CO₂Na)₂.2H₂O) gelen sitrik asidi ifade eder. a: Elektrolit bileşenleri mol/L'dir. b: pH<1, 1.0 veya 2.0 mol/L H₂SO₄ ortamını temsil eder. NT: Yüzey boyunca uniform nanotüp yapısı. NY: Nanotüp yok veya kısmen oluşmuş / poroz yapı.

Belli bir pH değerinde nanotüp çapı anodizasyon voltajıyla artar. Fakat bununla beraber, por çapı belli bir potansiyel değerinde pH'dan bağımsızdır [19].



Her numune için anodizasyon koşulları Tablo 3.4'de verilmiştir. 10 ve 12 numaralı numune resimlerine eklenen küçük resimler, pH:2.8'de anodizasyon voltajıyla por çapında meydana gelen değişimi göstermektedir.

Şekil 3.18. Farklı pH ($pH > 1$) değerlerindeki elektrolitlerde elde edilmiş nanotüplerin SEM görüntüleri [19]

3.4.4.3. Üçüncü nesil elektrolitler

Sulu elektrolitlere kıyasla organik elektrolitlerde, düşük oksijen muhteiyatı nedeniyle oksit oluşumu azdır. Aynı zamanda, florür içeren elektrolitlerde düşük su içeriği, oksidin kimyasal çözünmesini azaltır ve böylece daha uzun nanotüpler oluşmasına yardımcı olur. Düşük anodizasyon voltajları genellikle daha kısa daha küçük çaplı nanotüp eldesi sağlar. Anodizasyon voltajıyla nanotüp uzunluğunun artması, por tabanındaki bariyer tabaka boyunca iyon taşınımı için gerekli itici gücün artmasına ve dolayısıyla metal-oksit arayüzeyinin altlığına içine doğru daha hızlı hareketine bağlanabilir. Sulu ve sulu tampon çözeltiler için por çapı, anodizasyon voltajıyla artar [9].

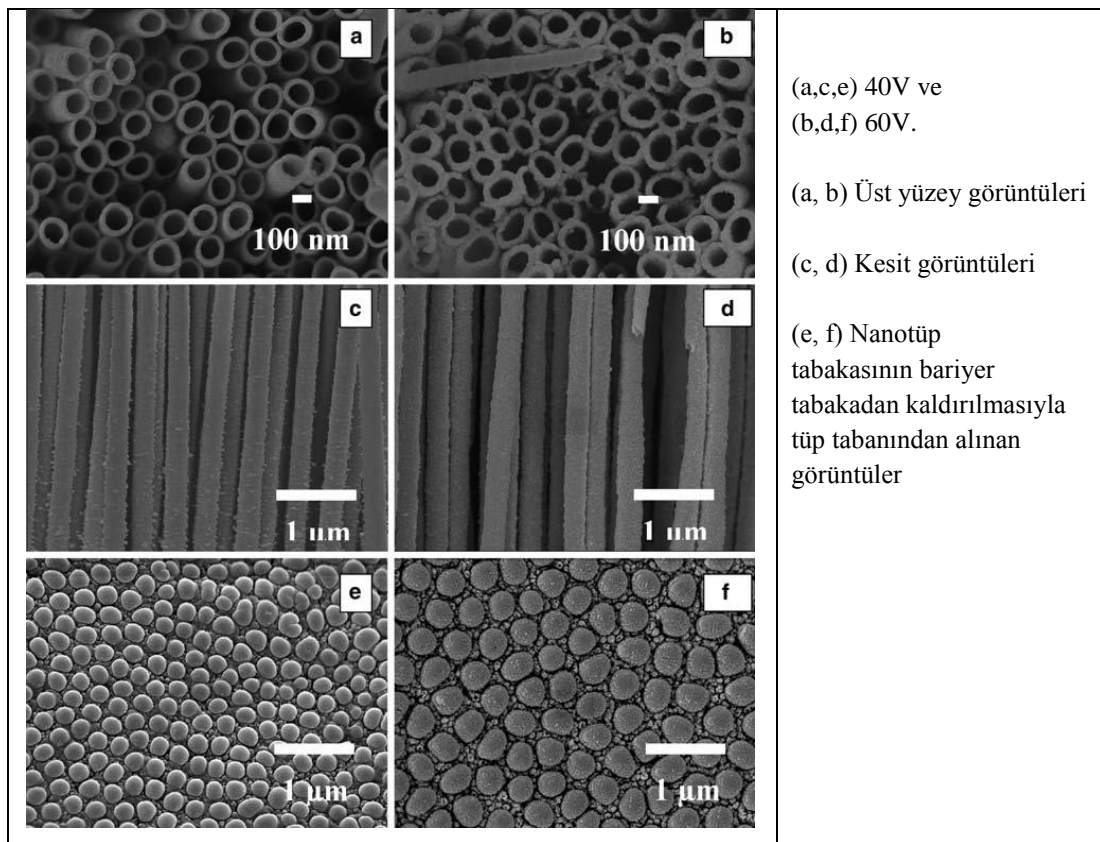
3.4.4.3.1. Dimetil sülfoksit elektrolitleri

DMSO elektrolitinde yapılan anodizasyonda voltajın por çapı, duvar kalınlığı ve nanotüp uzunluğunu etkilediği görülür (Tablo 3.5), [21].

Tablo 3.5. Anodizasyon voltajının TiO₂ nanotüp dizilerinin morfolojisi üzerine etkisi (%2 HF-DMSO elektroliti, 70 saat), [21]

	40V'da anodize edilen numune	60V'da anodize edilen numune
Por çapı (nm)	~120	~150
Duvar kalınlığı (nm)	~15	~50
Uzunluk (µm)	45 (sonikasyon sonrası)	93

Tablo 3.5'de ölçüleri verilen nanotüplere ait FE-SEM görüntüleri Şekil 3.19'daki gibidir.



Şekil 3.19. %2 HF-DMSO elektrolitinde 70 saat anodizasyon sonrası elde edilen nanotüplerin FE-SEM görüntüleri [21]

Anodizasyon voltajı, HF konsantrasyonu, elektrolitin su içeriği ve anodizasyon süresi gibi anodizasyon parametrelerinden her biri, oluşan nanotüplerin uzunluklarının belirlenmesinde anahtar rol oynar. Nanotüp boyunu artırmak için tüp dibinde büyüme mekanizmasını aktif tutarken, tüp ağzında kimyasal çözünmeyi azaltmak gerekmektedir [9].

3.4.4.3.2. Etilen glikol elektrolitleri

Tablo 3.6, ağı. %0,25-0,50 NH_4F ve hacimce %1-3 H_2O konsantrasyonuna sahip etilen glikol (EG) çözeltilerinde, 60V'da 17 saat süreyle yapılan anodizasyon işlemlerine ait sonuçları özetlemektedir. İlk kez kullanılan (yeni) ve daha önce bir kez kullanılmış olmak üzere her elektrolitten iki farklı tip kullanılmıştır [22].

Tablo 3.6. Hacimce %1-3 aralığında H_2O ve ağı. %0,1-0,5 aralığında NH_4F içeren etilen glikol elektrolitlerinde elde edilen nanotüplerin uzunlukları, μm [22]

		Nanotüp uzunlukları (μm)		
		0,1% NH_4F	0,3% NH_4F	0,5% NH_4F
%1 H_2O	Yeni çözelti	54	67	47
	Kullanılmış Çözelti	70	156	115
%2 H_2O	Yeni çözelti	85	165	106
	Kullanılmış Çözelti	105	220	45
%3 H_2O	Yeni çözelti	-	136	85
	Kullanılmış Çözelti	-	100	66

Kullanılmış elektrolitlerin iletkenliği daha yüksektir. Kullanılmış elektrolitler 60V ve üzerindeki anodizasyon potansiyellerinde hızlı bir şekilde büyümeye sebep olurken, 20-40V gibi daha düşük anodizasyon potansiyellerinde ise daha önce kullanılmış ve kullanılmamış elektrolitlerdeki büyüme hızlarının benzer olduğu görülmüştür [9]. Artan voltaj, nanotüplerin çap ve uzunluklarının artmasına yol açmıştır.

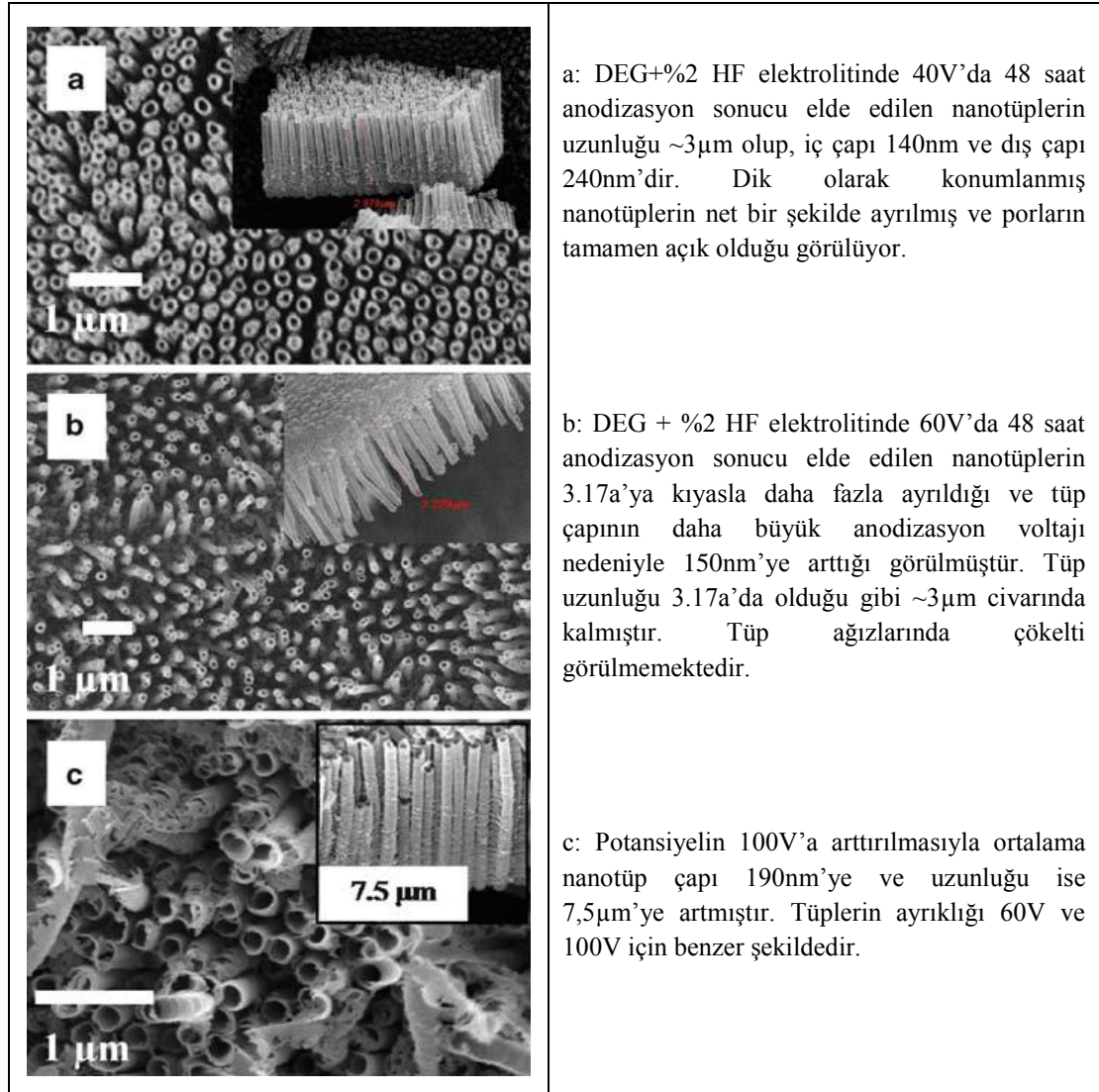
Tablo 3.7. Etilen glikol elektrolitinde farklı voltajlarda 17 s anodizasyon sonrası elde edilen nanotüplerin ölçüleri (Hacimce %2 H_2O ve ağı. %0,3 NH_4F içeren ve ilk kullanım), [22]

Voltaj (V)	İç çap (nm)	Dış çap (nm)	Uzunluk (μm)
20	45	65	5
40	70	115	30
50	90	140	45
60	105	155	165
65	135	185	105

3.4.4.3.3. Dietilen glikol elektrolitleri

Yoriya ve ark. düzgün, gruplaşma ve yüzeyde çökelti olmaksızın tamamen bağımsız ayrıntı nanotüp dizileri elde edebilmek için elektrolit olarak dietilen glikol (DEG) kullanımını incelemişlerdir [23].

Şekil 3.20'de DEG+%2 HF elektrolitinde 40V, 60V ve 100V'da 48 saat süreyle yapılan anodizasyon işlemleri sonucu elde edilen nanotüp dizilerinin üst yüzey ve kesit FE-SEM resimleri görülmektedir.

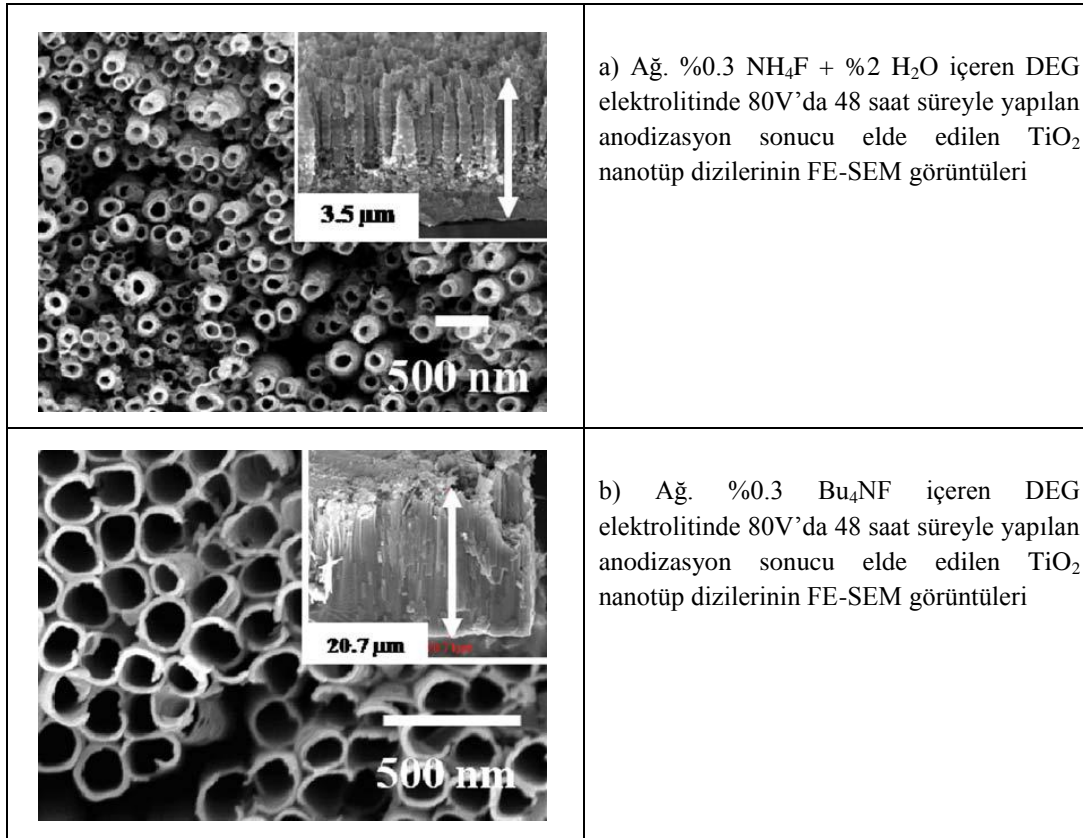


Şekil 3.20. DEG+%2 HF elektrolitinde a) 40V b) 60V ve c) 100V'da 48 saat süreli anodizasyon sonucu büyüyen TiO_2 nanotüp dizilerinin FE-SEM görüntüleri [23]

Florür iyon türlerindeki değişim, nihai nanotüp topolojisini etkiler. Şekil 3.21a, ağ. %0,3 NH_4F + %2 H_2O içeren DEG elektrolitinde 80V’da 48 saat süreyle elde edilen nanotüplerin FE-SEM gorntsn vermektedir. Tüpler belirgin olarak piramit Şeklinde olup tüp uzunluğu yaklaşık $3,5\mu\text{m}$ ve tüp tepelerinde ortalama tüp çapı 120nm civarındadır. HF ve NH_4F içeren DEG elektrolitlerinde sentezlenen nanotüpler farkedilebilir bir piramit Şekilli yapı sergilerler. Piramit Őekli, anodizasyon sırasında florür iyon (F^-) konsantrasyonundaki değişime ve dolayısıyla değişen elektrolit iletkenliğine bağlanmaktadır.

Tipik olarak, titanyumun hem elektrik alan yardımlı hem de kimyasal olarak oznmesinden dolayı anodizasyon süresiyle elektrolitin F^- konsantrasyonu azalır ve elektrolit iletkenliği artar. Anodizasyon süresiyle elektrolit iletkenliği arttığı için, uygulanan doğru akım (DC) potansiyelinin (gittikçe) daha büyük bir kısmı oksit tabakadan geçer. Bu nedenle, oksit tabakasından geçen gerçek potansiyel değeri anodizasyon süresiyle artar. Uygulanan potansiyelin artmasıyla tüp çapı arttığı için, tüpler başlangıçta nispeten küçük ve anodizasyon süresiyle artan bir tüp çapı sergilerler.

Şekil 3.21b, ağ. %0.3 Bu_4NF (Tetrabutil amonyum florür)+DEG elektrolitinde 80V’da 48 saat süreyle yapılan anodizasyon sonucu elde edilen $\sim 21\mu\text{m}$ uzunluğunda nanotüp dizilerini göstermektedir. Tüp apı 136-151nm ve duvar kalınlığı 14-19,6nm aralığındadır. Genel olarak tüp ağızları açık, pürüzsüz ve sıkıca paketlenmiş nanotüpler, etilen glikol elektrolitlerinde elde edilen nanotüplere benzerdir.



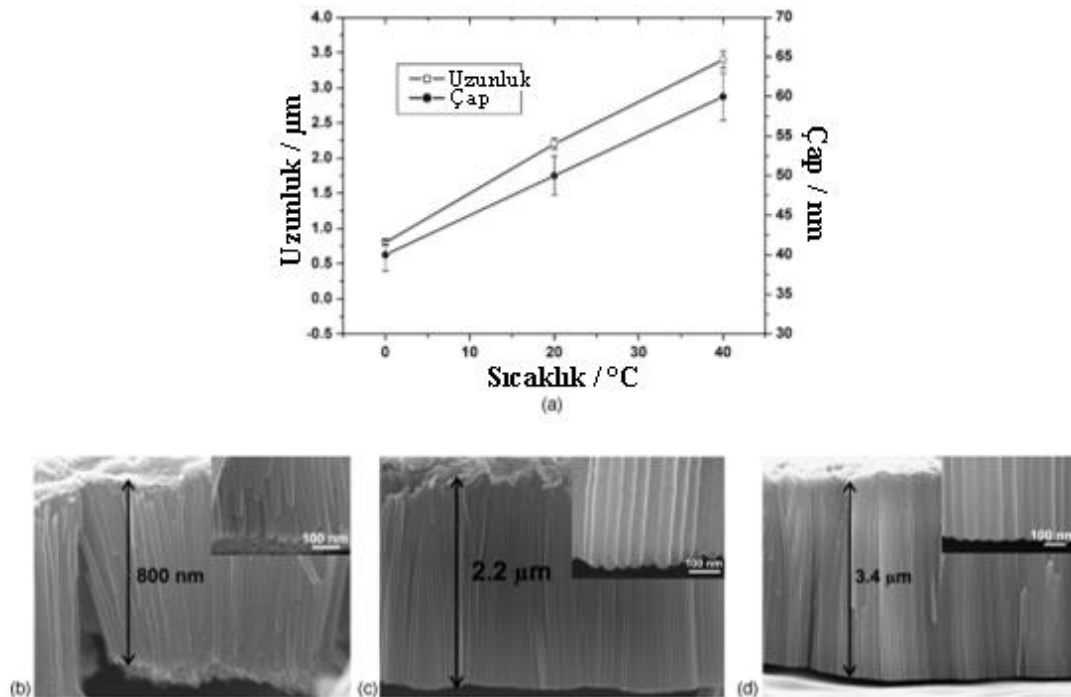
Şekil 3.21. Çeşitli DEG elektrolitlerinde yapılan anodizasyon sonrası elde edilen TiO_2 nanotüp dizilerinin FE-SEM görüntüleri [9]

Elektrolitteki büyük katyon (Bu_4N^+) içeriği uzun nanotüpler elde edilmesini sağlar. Daha kısa nanotüpler NH_4^+ ve H^+ gibi daha küçük katyonlar kullanılmasının bir sonucu olarak meydana gelir. Büyük katyonların daha zayıf yüzey yükünden dolayı, ortamda büyük katyonlar kullanıldığında katyon-anyon etkileşimi daha az olur ve bu nedenle büyük katyonlar anodizasyon süresince iyon taşınımı için daha uygundur. Ayrıca, NH_4^+ ve H^+ 'e kıyasla Bu_4N^+ katyonuyla kimyasal aşınma daha düşüktür. Çünkü Bu_4N^+ 'nin aşınma prosesine proton verebilirliği düşüktür. Büyük Bu_4N^+ katyonu, tüpler arası mesafeyi net bir biçimde etkiler ve bu durum sıkıca paketlenmiş tüp morfolojisiyle sonuçlanır (Şekil 3.21b).

Nanotüplerin şekil, yüzey pürüzlülüğü, uzunluk ve tüp ayrıklığı gibi ayırt edici morfolojisi; katyon boyutu ve bunların solvent etkileşimleri, elektrolit kompozisyonu, anodizasyon potansiyeli ve sıcaklık gibi çeşitli sentezleme değişkenleri ile kontrol edilebilir [9].

3.4.4.3.4. Gliserol ve NH_4F elektrolitleri

Ti folyonun sulu elektrolitlerde (I. nesil) ve tampon çözeltilerde (II. nesil) anodizasyonu süresince düzenli akım dalgalanması meydana gelir ve bu durum nanotüp duvarlarındaki periyodik dairesel çıkıntılarla ilişkilendirilir. Oldukça viskoz, gliserol esaslı elektrolitler kullanarak sağlanan düşük difüzyon hızı, akım dalgalanmalarını azaltır ve tüp duvarlarında daha pürüzsüz bir yapı sağlar. Macak ve ark., ağırlık %0,5 NH_4F içeren gliserol elektroliti kullanarak, 6-7 μm uzunluğunda, iç çapı ortalama 40-50nm olan pürüzsüz duvar yapısına sahip TiO_2 nanotüpler elde ettiler [9]. Şekil 3.22a'da görüldüğü gibi, belli bir sıcaklık değerine kadar (40°C), sıcaklık arttıkça tüp çapı ve uzunluğu artmaktadır. Fakat 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Ti yüzey üzerinde sadece kararsız tüp yığınları oluşmuş, düzenli ve mekanik olarak kararlı nanotüp yapıları gözlenmemiştir. 0°C, 20°C, 40°C elektrolit sıcaklıklarında yapılan anodizasyonlar sonrası kesitten alınan SEM görüntüleri Şekil 3.22b, c ve d'de verilmiştir [24].



Şekil 3.22. a) Gliserol elektrolitlerinde tüp çapı ve uzunluğunun sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gelişimi. 0°C, 20°C ve 40°C için ortalama tüp çapı sırayla 40 \pm 5, 50 \pm 6 ve 60 \pm 7nm ve uzunluğu sırayla 800 \pm 50nm, 2.2 \pm 0.1 μm and 3.4 \pm 0.1 μm b) 0°C, c) 20°C ve d) 40°C'de yapılan anodizasyonlar sonrası kesitten alınan SEM görüntüleri [24]

Tablo 3.8’de NH_4F ve gliserol elektrolitleri kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları görülmektedir [25].

Tablo 3.8. Anodizasyon koşulları ve oluşan nanotüplerin çap ve duvar kalınlıkları [25]

Elektrolit	Pulse süresi	Voltaj ve toplam süre	Nanotüp çapı	Nanotüp uzunluğu	Duvar kalınlığı
0,36M NH_4F	Sabit voltaj	20 V, 3 saat	Nanoporoz	Veri yok	Veri yok
0,36M NH_4F	3 dk, 30 sn	20 V/ -4 V, 3 saat	67 ± 2 nm	300 ± 10 nm	$19 \pm 0,5$ nm
0,36M NH_4F , gliserol	Sabit voltaj	20 V, 3 saat	68 ± 2 nm	607 ± 10 nm	$13 \pm 0,5$ nm
0,36M NH_4F , gliserol	3 dk, 30 sn	20 V/ -4 V, 3 saat	60 ± 2 nm	389 ± 10 nm	$20,6 \pm 0,5$ nm

Genelde elektrolitlerde su içeriğinin çok düşük olması ya da olmaması durumunda, H^+ iyonu yokluğu ve ayrıca elektrolitin sadece Ti oksit tabaka oluşumuna öncülük eden yüksek vizkozitesi nedeniyle anodizasyon prosesinde sıkıntı yaşanır. Raja ve ark. yaptığı çalışmalarda, içinde az bir miktar su bulunan organik elektrolitin nanotübüler yapı oluşumu için çok önemli olduğu tesbit edilmiştir. Tablo 3.9’da, farklı miktarlardaki su içeriğinin nanotüp dizilerinin oluşumuna etkisi gösterilmektedir. (20V, pH:6, anodizasyon süresi 1,5 saat ağ.%0,5 NH_4F elektroliti).

Tablo 3.9. Su içeriğinin nanotüp dizilerinin oluşumuna ve nanoyapıya etkisi (20V, pH:6, süre 1,5 saat, ağ.%0,5 NH_4F elektroliti), [18]

Su içeriği, ağ. %	0	2	5	16	30	50	70	90	100
Por çapı (nm)	uygun değil	uygun değil	38	64	76	72	48	43	40
Duvar kalınlığı (nm)	uygun değil	uygun değil	18	20	20	18	13	12	14
Uzunluk (nm)	uygun değil	uygun değil	-	250	512	900	533	460	424

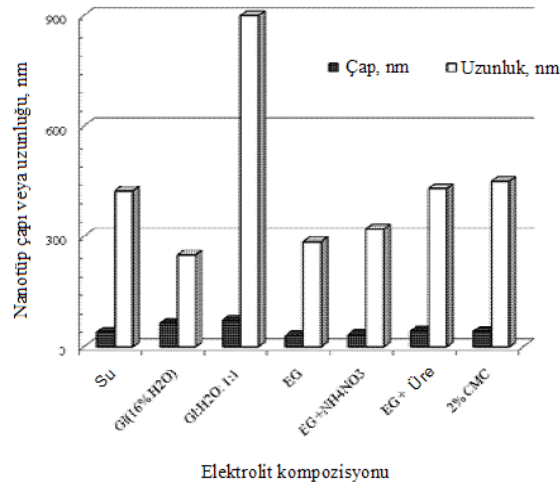
Ağ. % 0 veya %2 H_2O içeriğinde, nanotüp dizileri oluşmamıştır. Nanotüp dizileri oluşmaya, ağ.%5 su içeriğinde başlamış ve ağ. %5’den %50’ye artan su miktarı nano mimariyi etkilemiştir. Ağ. %16’dan %50’ye artan su içeriğiyle nanotüp çapı 38nm’den 77nm’ye ve nanotüp uzunluğu 250nm’den 900nm’ye artmıştır. Su içeriğinin ağ. %99,5’a artırılmasıyla (%0 gliserol) çap ve uzunluk sırasıyla 40nm ve 424nm’ye düşmüştür. Çap ve uzunluğun ağ. %5 ila %50 aralığındaki su içeriğiyle artışı, elektrolit vizkozitesinin rolüyle açıklanabilir. Tüp büyümesini yöneten iki proses vardır; 1) tüp büyümesi tüp tabanında olur, 2) tüpün kimyasal çözünümü

tüpün tepesinde olur. Her iki proses de elektrolit vizkozitesi ve farklı iyonların difüzyon hızı tarafından etkilenir. Düşük su içeriğinde vizkozite çok yüksektir ve bu nedenle nanotüpün tepesiyle tabanı arasında H^+ iyonu konsantrasyon farkı yüksektir. Nanotüp tabanındaki yüksek H^+ konsantrasyonu oksidasyon hızını ve sonuç olarak nanotüp oluşum hızını artırır. Nanotüplerin tepesindeki düşük H^+ iyonu konsantrasyonu nedeniyle de nanotüp duvarlarının çözünme hızı yavaştır. Bu şekilde uzun nanotüpler elde edilebilir.

Macak ve Schmuki, 1) gliserol+ağ. %0,5 NH_4F ve 2) 1M NH_4SO_4 +ağ. %0,5 NH_4F olmak üzere iki farklı elektrolit banyosu kullanarak zamanın nanotüp uzunluğuna etkileri üzerine çalışmışlardır. İlk elektrolit için, 18 saat sonunda tüp uzunluğu $6\mu m$ 'ye ulaşmaya kadar uzunluğun zamanla hemen hemen doğru orantılı arttığını buldular. İkinci elektrolitte ise nanotüp uzunluğunun 2 saat sonunda $2,5\mu m$ civarındaki maksimum değerine eriştiğini ve bundan sonra 18 saati tamamlayana kadar geçen süre içinde zamandan bağımsız olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca, ilk 2 saat içinde nanotüp uzunluğunun artma hızının, su bazlı elektrolitlerde gliserol bazlı elektrolitlere göre daha hızlı olduğunu buldular. Bu durum gliserol bazlı elektrolitin yüksek vizkozitesine dayandırılabilir.

Şekil 3.23, ağ. %0,5 NH_4F elektrolitinde, pH:6, 20V ve 1,5 saat anodizasyon süresi koşullarında elde edilen nanotüp dizilerinin uzunluk ve çap bakımından 7 farklı elektrolit kompozisyonu arasındaki karşılaştırmayı gösterir. Elektrolit kompozisyonları şöyledir:

- a. Su: ağ. %0,5 NH_4F içeren su
- b. Gliserol (Gl): ağ. %16 su içeren gliserol
- c. Gliserol (Gl): ağ. Gl: H_2O oranı 1:1
- d. Etilen glikol (EG)
- e. Ağ. %2 amonyum nitrat içeren EG
- f. Ağ. %2 üre içeren EG
- g. Ağ. %2 CMC sulu çözeltisi (CMC: Karboksimetil selüloz)



Şekil 3.23. Farklı elektrolit türlerinin, nanotüplerin çapı ve uzunluğu açısından karşılaştırması [18]

Bu grafikten kolayca görülebileceği gibi, max nanotüp uzunluğu ve çapı ağırlıkça max %50 su içeren gliserol elektrolitinde elde edilmiştir.

CMC elektrolitinde, ağırlıkça %2 üre içeren etilen glikol (EG) elektrolitinde ve sulu elektrolitte (%0 gliserol) anodizasyon sonrası elde edilen nanotüpler hemen hemen aynı çapa sahiptir. Fakat CMC nanotüplerinin uzunluğu, diğer iki elektrolitte elde edilen nanotüplerin uzunluğundan biraz daha fazladır. Ayrıca CMC nanotüpleri, ağırlıkça %16 su içeren gliserol elektrolitinde elde edilen nanotüplerden %80 daha uzundur [18].

3.5. Anodizasyon Sonrası Yüzey Modifikasyonları

Nüfuz edilen kompakt oksit tabakası çoğu kez anodizasyon sonrası tüplerin tepe kısmında kalıntı olarak arta kalır. Tüplerin içine taşınmasına engel olmak ya da tüp çapının genişlemesine izin vermek için bu kalıntı tabakalarını gidermeye yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [11].

Bahsedildiği üzere, anodizasyon prosesi başlıca iki önemli olayı kapsar; 1) TiO_2 oluşumu (oksidasyon) (bkz. eşitlik 3.1-3.3); 2) TiO_2 çözünmesi (bkz. eşitlik 3.8).

Çözünme prosesi sırasında, yüzey üzerinde sürekli bir çökelti/tortu tabakası oluşur. Nanotüp dizileri üzerine gelişigüzel çökelmiş olan bu tabakayı gidermek için anodizasyon sonrası yapılan işlemlerden biri Ultrasonik titreşim (US)'dir. Manole ve

ark. yapmış olduğu çalışmada, sulu ortamda ultrasonik titreşimin nanoyapı üzerine yüzey etkisi incelenmiştir.

Buna göre, 20 kHz–50 mHz aralığındaki ses frekanslarıyla ultrason enerjisi oluşturularak, sıvı içerisinde ultrasonik bir balon meydana getirilmiş ve çöküntü tabaka üzerinde kavitasyon meydana getiren yüksek enerjiler açığa çıkarılmıştır.

Çeşitli ultrasonik titreşim süreleri ve kavitasyon etkisiyle, nanopor yüzey görüntüsünün nanotüp yüzey görüntüsüne dönüşümü sağlanarak TiO₂ matriks yüzeyde önemli değişiklikler elde edilmiştir.

Aşağıdaki deney şartlarında yapılan anodizasyon sonrasında, numuneler US işleme tabi tutulmuştur:

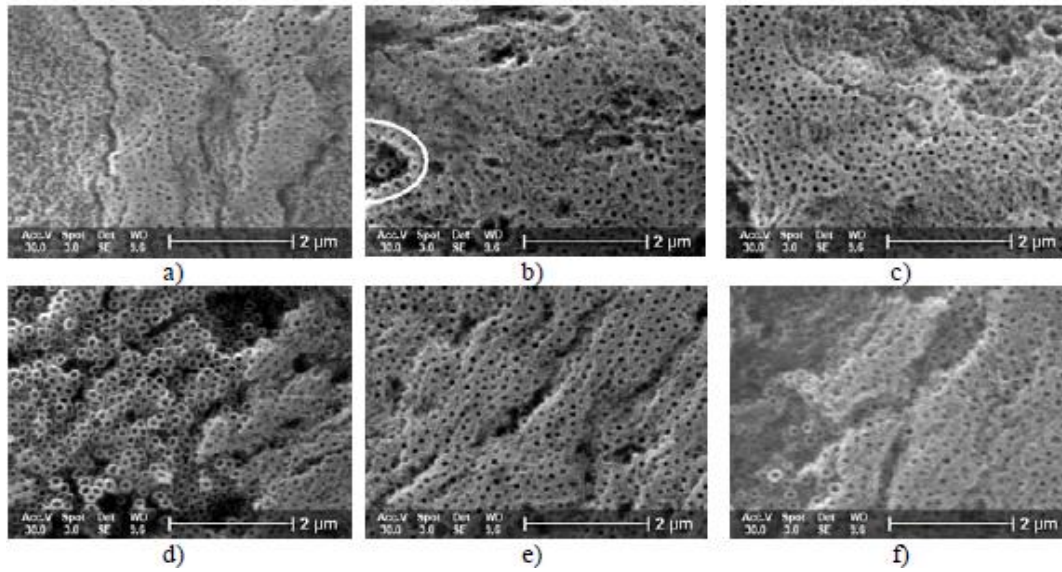
Anot: %99,6 saflıkta titanyum, SiC ile parlatılarak ayna yüzey elde edilmiştir.

Anodizasyon öncesi distile suda ultrasonik temizleyici ile 5dk temizlenmiştir,

Katot: Grafit ; Elektrolit: %4 ultrasaf su içeren gliserol solüsyonu ve 0,36M NH₄F

Anodizasyon. potansiyeli:60V; Anodizasyon Süresi: 2 saat

Ti anot, anodizasyon sonrası saf suda durulanmış ve 80°C'lik fırında 2 saat kurutulmuştur. Bu işlemlerden sonra TiO₂ nanoyapılar 15-35dk aralığında değişen sürelerde distile su ortamında ultrasonik titreşim işlemine tabi tutulmuş ve US uygulamasından sonra elde edilen önemli morfolojik değişimler Şekil 3.24'deki SEM görüntüleriyle verilmiştir.



Şekil 3.24. a) 0dk US, b) 15dk US, c) 20dk US, d) 25dk US, e) 30dk US f) 35dk US uygulamasından sonra yüzeyde beliren TiO₂ nanoyapıların SEM görüntüleri [26]

Ultrasonik titreşim uygulanmayan yüzeyde (Şekil 3.24a), çökelti tabakası olarak tanımlanan gelişigüzel bir oksit tabakası gözlenebilir. Şekil 3.24b’de 15dk ultrasonik titreşim uygulanmış yüzeyde, resimdeki işaretli alanda görüldüğü gibi nanopor kaplı yüzeyden nanotüp açığa çıkmıştır. 20dk ultrasonik titreşim uygulanmış olan Şekil 3.24c’deki yüzeyde nanotüp yapısının daha belirginleştiği görülüyor. Şekil 3.24d’de 25dk US ile başlıca nanotüp yapısı ortaya çıkmıştır. Şekil 3.24e ve 3.24f’de sırasıyla 30dk ve 35dk ultrasonik titreşime tabi tutulmuş yüzeylerin görüntüleri mevcuttur.

US işleminin nanotüp oluşan yüzey alanının büyüklüğü üzerine bir etkisi vardır. Başlangıçta yüzeydeki çökeltilerden dolayı üzeri kapandığı için görülmeyen veya küçük bir alan olarak görülen nanotüplü bölge, US işlemi sonrası yüzeyde birikmiş olan çökelti tabakasının giderilmesiyle açığa çıkmaya başlar ve artan US süreleriyle gittikçe belirginleşir. Uzun US süreleri ise tüp tepelerinde aşınma ve dolayısıyla nanotüplerin zamanla aşınıp yok olmasına sebebiyet verdiği için, uzun süre US işlemine tabi tutulmuş yüzeylerde nanotüplü alanın ebatları tekrar küçülmeye başlar (Tablo 3.10).

Tablo 3.10. Ultrasonik titreşim (US) süresi ile açığa çıkan por alanı değişimi [26]

US Süresi (dk)	0	15	20	25	30	35
Por alanı (μm^2)	8,0 μm^2	~11,5 μm^2	~11,5 μm^2	~11,5 μm^2	10,5 μm^2	8,5 μm^2

Buna göre;

Ultrasonik titreşim uygulanmamış yüzeydeki max por alanı 8,0 μm^2 ,

15-20-25dk ultrasonik titreşim uygulanmış yüzeylerdeki max por alanı ~11,5 μm^2 ,

30dk ultrasonik titreşim uygulanmış yüzeydeki max por alanı 10,5 μm^2 ,

35dk ultrasonik titreşim uygulanmış yüzeydeki max por alanı 8,5 μm^2 'dir.

Ultrasonik titreşim uygulanmamış yüzey üzerindeki ilk TiO₂ çökelti tabakası ortalama 59,7nm değerinde bir yüzey pürüzlülüğü sergiler. Bu, Şekil 3.24a'daki SEM görüntüsüyle de teyit edilmiştir. US, yüzeyde kavitasyon etkisi yarattığı için, 15dk US'ye tabi tutulmuş yüzeydeki yüzey pürüzlülüğü 131,6nm'ye artmıştır. Daha uzun US süreleri, yüzeyin düzleşmesine sebep olur. Buna göre 20-25-30-35dk US süreleri için tespit edilen Rz yüzey pürüzlülükleri sırasıyla şöyledir: 115,8nm, 69,6nm, 41,4nm, 24,3nm (Tablo 3.11).

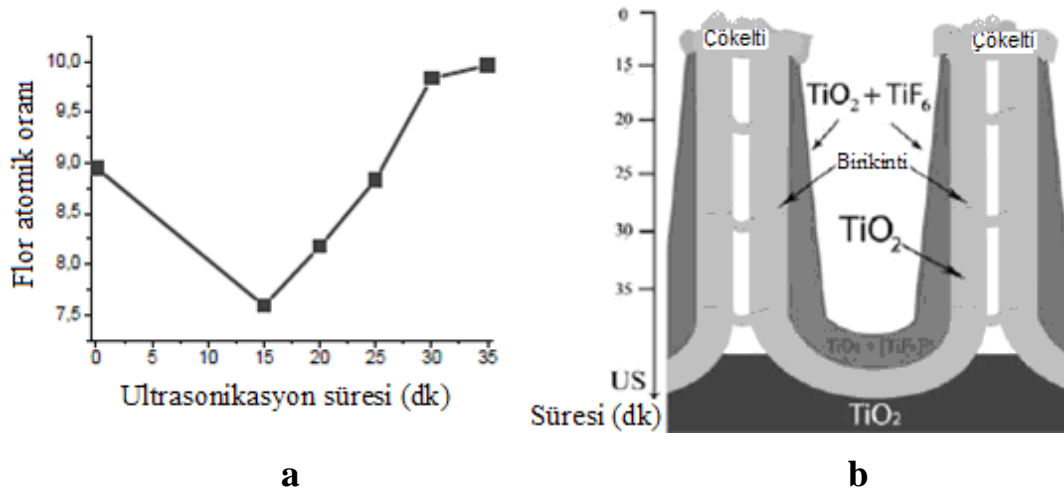
Tablo 3.11. Ultrasonik titreşim (US) süresi ile yüzey pürüzlülüğü değişimi [26]

US Süresi (dk)	0	15	20	25	30	35
Yüzey pürüzlülüğü , Rz (nm)	59,7 nm	131,6 nm	115,8 nm	69,6 nm	41,4 nm	24,3 nm

Burada, titanyum altlık iki ayrı işleme tabi tutulmuştur; 1) nanoyapı eldesi amacıyla anodizasyon, 2) yüzey modifikasyonu amacıyla ultrasonik titreşim (US) işlemi.

Şekil 3.25a'da görüldüğü gibi EDS ölçümleri ilk aşamada %9 gibi yüksek bir flor miktarını gösterir. Bunun, başlangıçtaki florca zengin bir çökelti tabakasının varlığından ileri geldiği muhtemeldir. Bu oran, 15dk US sonrasında %7,6'ya düşmüş ve sonrasında istikrarlı bir şekilde %10'a artmıştır. Bunun muhtemel nedeni, devam eden US işleminin zaman içinde çökelti tabakasını biriktirmesiyle yüzeyde florür içeriğinin artmasıdır (Şekil 3.25b). EDS ölçümleriyle ilişkilendirilen tüp

duvarlarındaki kalınlaşma, nanoyapının iç kısmını kaplayan florürce zengin bir TiO_2 alanın var olduğu sonucunu açığa çıkarır. Şekil 3.25b’de görüleceği gibi bu astar tüp dibine doğru, tüp duvarı çapının artmasına nazaran artmıştır.



Şekil 3.25. a) Farklı US sürelerinden sonra florür atomik oranı b) Ultrasonik titreşimin nanoyapı üzerine zamanla bıraktığı etkinin şematik gösterimi [26]

35dk US sonrasında TiO_2 nanoyapıların dibine doğru florür bileşiklerinin miktarında bir artış saptanabileceği sonucuna varılabilir [26].

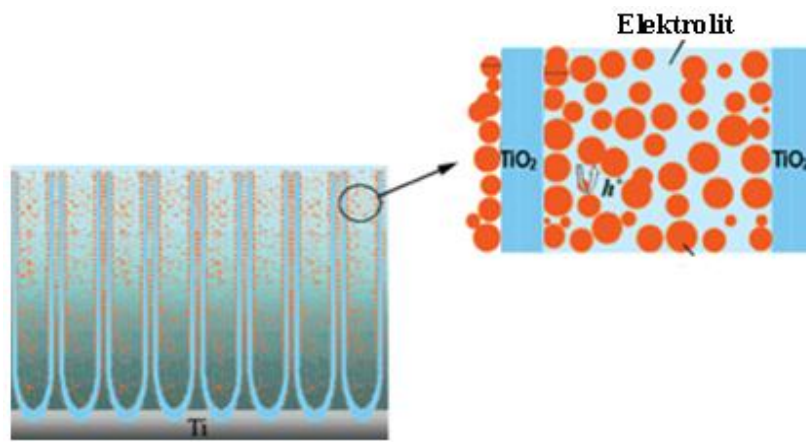
3.6. Katkılı TiO_2 Nanotüp Sentezi

Katkılı TiO_2 nanoyapılar tipik olarak şu şekilde üretilebilir [10].

- 1) TiO_2 nanomalzemelerin, katkılandırma yapılacak malzemeyi içeren bir solüsyonda veya katkılandırılacak metal eriyiğinde işleme tabi tutulması ile: Bu yaklaşım çoğunlukla çöktürme, hidrotermal ya da sol-jel proseslerinde başarılı bir şekilde kullanılır. Sol-jel prosesleri nanoboyutlu malzeme hazırlamada çok yönlü metodlardan biridir. N (azot) katkılı TiO_2 nanopartiküller hazırlamada oldukça başarılı bir tekniktir.
- 2) TiO_2 nanomalzemelerin, katkılandırılacak malzeme ile gaz atmosferinde termal işleme tabi tutulması ile
- 3) Sputtering (sıçratma) yöntemi ile
- 4) Yüksek enerjili iyon implantasyonu yöntemi ile

- 5) Katkılandırılacak metali içeren uygun alaşım altlıkları kullanılarak
- 6) Etkin elektrolit türlerini birleştirip anodizasyonu bu elektrolitlerde gerçekleştirerek

Anodizasyon sürecinde üretilen nanotüplere gümüş katkılandırılmasının şematik gösterimi Şekil 3.26'da görülmektedir. Anodizasyon sırasında elektrolite AgNO_3 katkısı ve daldırma yöntemiyle yapılan katkılandırma çalışmalarında Ag partikülleri hem nanotüplerinin içine-duvarlarına hem de üst yüzeyine birikmektedir [27].



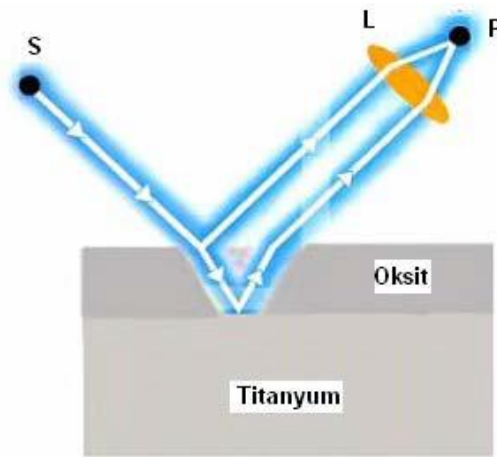
Şekil 3.26. Anodizasyon elektrolitinde veya daldırma solüsyonunda bulunan katkılandırma partiküllerinin TiO_2 nanotüplerinin içini doldurmasını gösteren şematik çizim [27]

3.7. Titanyumun Anodizasyon ile Renklendirilmesi

Yüzeyi renklendirmek amacıyla uygulanan anodizasyon ile mekanik özellikleri iyileştirmek için uygulanan anodizasyon işlemleri birbirinden farklıdır. Renklendirme amacıyla yapılan titanyum anodizasyonu boya kullanmaksızın oldukça geniş bir renk aralığı sunar. Titanyum anodizasyonu malzeme yüzeyi renklendirilerek, ürün tanımlama ve estetik görünüm amacıyla medikal cihaz ve mücevher endüstrisinde kullanılır. Medikal alanda, kemik vidaları gibi parçalara uygulanarak, ürünlerin birbirinden ayırt edilmesini kolaylaştırılır. Örneğin cerrahide, ölçüleri birbirine çok yakın olup göz ile farklılığı seçilemeyen parçalar bu şekilde tanımlanıp birbirinden ayırt edilebilir [28, 29].

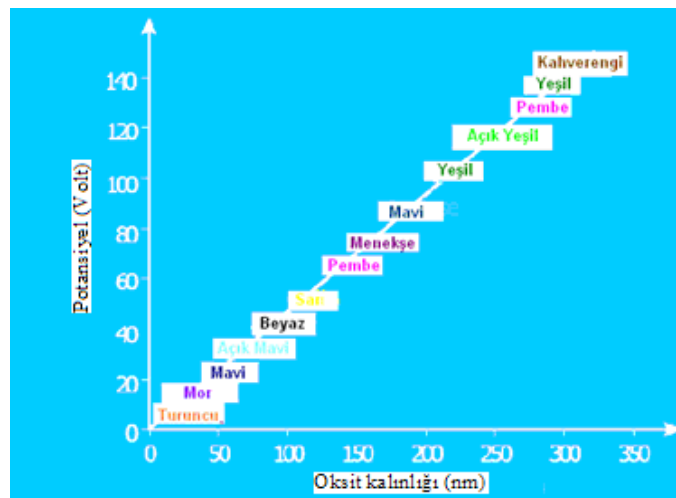
Uygulanan anodizasyon voltajına bağlı olarak yüzeyde oluşan oksit kalınlığı, yüzey rengini belirler. Voltaj değeri arttıkça yüzeyde büyütülen oksidin kalınlığı artmakta bu da farklı renklerin gözlenmesine neden olmaktadır. Yüzey renginin değişimi şu şekilde açıklanabilir:

Oksit tabakası oluşturulmuş titanyumun yüzeyine gelen ışınların bir kısmı oksit tabakasının yüzeyinden yansırken bir kısmı da oksit tabakasının içine girerek metal-oksit ara yüzeyinden yansımaya uğrar (Şekil 3.27), [7, 30].



Şekil 3.27. Titanyum altlık yüzeyinden ve yüzeydeki oksit tabakasından yansıyan ışık [7]

Yansıyan bu ışınlar arasında oluşan dalga boyu farkı, görülen rengin dalga boyuna karşılık gelmektedir. Uygulanan potansiyel ve buna bağlı oluşan oksit kalınlığına istinaden görülen renkler Şekil 3.28’de verilmiştir [7].



Şekil 3.28. Uygulanan gerilime karşılık oluşan oksit tabakasının kalınlığına bağlı renk skalası [7]

Şekil 3.29’da, anodizasyon ile renklendirilmiş bazı Ti ortopedik parçalar görülmektedir.



Şekil 3.29. Anodizasyonla renklendirilmiş Ti kemik vidaları [28]

Sul ve ark. Ti anodizasyonu üzerine yapmış olduğu çalışmalarda, elektrokimyasal parametreler ve bu parametrelere bağlı olarak oluşan yüzey rengi Tablo 3.12’deki gibi rapor edilmiştir [31].

Tablo 3.12. Elektrokimyasal parametreler ve bunlara bağlı oluşan yüzey rengi [31]

Elektrolit	Volt (V)	Süre (sn)	Oksit kalınlığı (nm)	Gözlemlenen renk
Sülfirik asit, 1.0M, 15 mA/cm ²	22	2,5	54,3	Koyu mor
	36	4	68	Mavimsi mor
	40	5	81,9	Mavi
	50	7,5	93	Parlak mavi
	60	10	109,1	Mavimsi sarı
	70	13,5	124,3	Sarı
	80	18,5	147,7	Parlak turuncu
	90	26,5	174	Kırmızı
	100	44,5	242,4	Yeşil
	130	156	361,5	Gri
Asetik asit, 0.1M, 5 mA/cm ²	22	2	51,8	Koyu turuncu
	40	7	80,2	Sarımsak mavimsi
	60	16	102	-
	80	28	117,5	Parlak sarı
	100	52	140,4	Sarı + kırmızı
Asetik asit, 1.0M, 5 mA/cm ²	40	11,5	71	Mavi
	60	27	112,6	Parlak yeşil
	80	47	148,4	Sarı
	100	97	234,5	Mor
Asetik asit, 1.0M, 10 mA/cm ²	60	9	86,6	Parlak mavi
	80	17,5	134,9	Parlak sarı
	100	31,5	191	Parlak kırmızı
Fosforik asit, 1.0M, 5 mA/cm ²	20	6,5	45,7	Turuncu
	40	9,5	67,3	Yeşilimsi lacivert
	60	12,5	96,7	Mavi + gri
	80	17	120	Parlak sarı yeşil
	100	23	154	Kırmızımsı sarı
Kalsiyum hidroksit, 1.0M, 5 mA/cm ²	20	7	43,9	Koyu turuncu
	40	28	77,9	Lacivert
	60	101	100,4	Mavimsi yeşil
Sodyum hidroksit, 0.1M, 5 mA/cm ²	20	8	42,6	Koyu yeşilimsi kırmızı
	40	28	67,6	Parlak mavi
	60	236	140,6	Açık yeşil

3.8. Anodizasyon Yöntemi ile Üretilmiş TiO₂ Nanotüplerin Biomedikal Özelliklerinin Araştırılmasına Yönelik Literatür Çalışmaları

Titanyum ve alaşımları, komşu kemik yüzeyi ile direkt fiziksel bağlanma sağlayabilen implantasyon malzemesi olarak ortopedik ve dental cerrahide geniş çapta kullanılmaktadır.

Saf Ti metali, istenen biyoaktif özelliklerden (kemik büyümesi gibi) yoksun kalırken, Ti yüzey üzerinde oluşan ince bir TiO₂ pasivasyon tabakası, biyoaktivite ve kemikle kimyasal bağlanma özelliklerini iyileştirmektedir. Bununla beraber bu tip bir tabaka, düzgün/pürüzsüz ve yoğun TiO₂'den ibarettir ve osteoblastik hücrelerin kararlı bir şekilde yüzeye bağlanmasını imkansızlaştıran ve implantın gevşemesine ve iltihaplanmaya neden olabilecek bağ dokusu oluşumuna elverişlidir.

Titanyum yüzeyini daha biyoaktif hale getirmek için yüzeye hidroksiapatit ve kalsiyum fosfat gibi biyoaktif malzemelerin kaplanması, sıkça kullanılan bir tekniktir. Halihazırda kullanılan kaplama tekniklerinin ölümcül dezavantajı, düz yüzey ve kesintisiz kaplamaların implant ve kemik arayüzeyinde çatlama, kırılma veya kalkmasıyla başarısız sonuç vermesidir.

Oh ve ark. yaptığı çalışmada, titanyum yüzeyinde dikey hizalanmış, yanal aralıklı TiO₂ nanotüpler üretilmiş ve MC3T3-E1 osteoblast hücrelerinin (genç kemik hücresi/ kemik dokusunu meydana getiren öncü hücre) nanotüp yüzeyinde büyümeleri araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, in vitro (canlı organizma dışı) ortamda osteoblast kültür hücrelerinin dikey hizalanmış TiO₂ nanotüp yapısı yüzeyindeki davranışlarının incelenmesi ve bu tip yapıların osteoblast hücre morfolojisi ve hücre çoğalma kinetikleri üzerine etkisinin araştırılmasıdır.

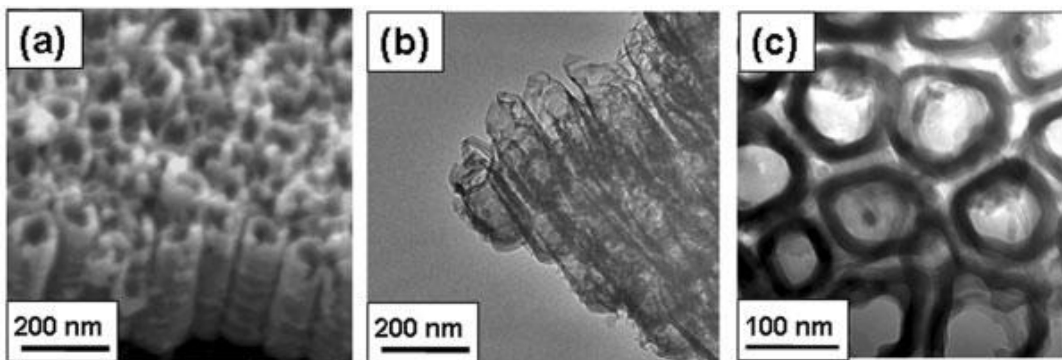
Nanotüp yapısıyla, osteoblast hücrelerinin implant yüzeyine bağlanması ve yayılması büyük ölçüde geliştirilmiştir. Nanotüplerin içine giren ve burada büyüyen hücrelerin filopodyaları (filopodya: hücre kültürlerinde, hücrelerin birbirlerine veya zemine yapışmasını sağlayan ince ipliksi uzantılar) ile birbirine kenetlenmiş bir hücre yapısı

elde edilmiştir. Nanotüp yapısının varlığı, osteoblast hücrelerinin büyüme hızında ~%300-400 gibi dikkate değer bir artışa neden olmuştur.

Hızlandırılmış hücre büyümesi, biomedikal tanı ve tedavi edici uygulamaların çeşitliliği için olduğu kadar, dental ve ortopedik hastaların daha hızlı tedavisi için de faydalıdır.

Yapılan çalışmada; %0,5 HF elektroliti ve Pt katot kullanılarak, 20V-30dk anodizasyon şartlarında ve oda sıcaklığında, 5*5*2,5mm (en*boy*kalınlık) ebatlarında %99,5 saflığında Ti metal levha yüzeyinde anodizasyon yöntemiyle dikey hizalanmış TiO₂ nanotüp tabakası üretilmiştir. Anodizasyon sonrasında numuneler 500°C'de (havada) 2 saat ısıtılma tabi tutularak amorf yapıdaki TiO₂ nanotüplerin kristalizasyonu sağlanmıştır. Hücrelerin yüzeye yapışma/tutunma karakterizasyonlarının incelenmesi için fare osteoblast hücreleri kullanılmıştır. Hücre bağlanmasını/tutunmasını analiz etmek için kullanılan tüm numuneler otoklavlama ile sterilize edilmiştir. Kontrol grubu numunesi olarak, SiC zımpara kağıdı (No: 600 grit) ile parlatılmış saf Ti levha kullanılmıştır.

Ti yüzey üzerinde anodizasyonla üretilen TiO₂ nanotüplerin mikroyapıları Şekil 3.30'da gösterilmektedir.

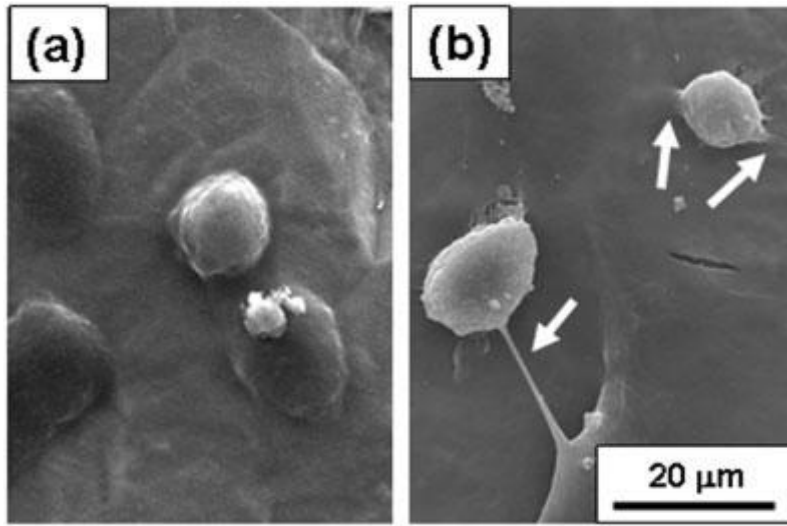


Şekil 3.30. Ti yüzey üzerinde üretilen nanotüpler a) SEM görüntüsü b) TEM görüntüsü c) Kesit TEM görüntüsü [32]

Nanotüplerin ortalama dış çapı ~100nm, iç çapı ~70nm olup duvar kalınlığı ~15nm ve uzunlukları ~250nm'dir. Isıl işleme, amorf yapıdan kristalin faza dönüşüm sağlanarak anataz kristalin faz yapısı elde edilmiştir. Anataz fazının, hidroksiapatitle

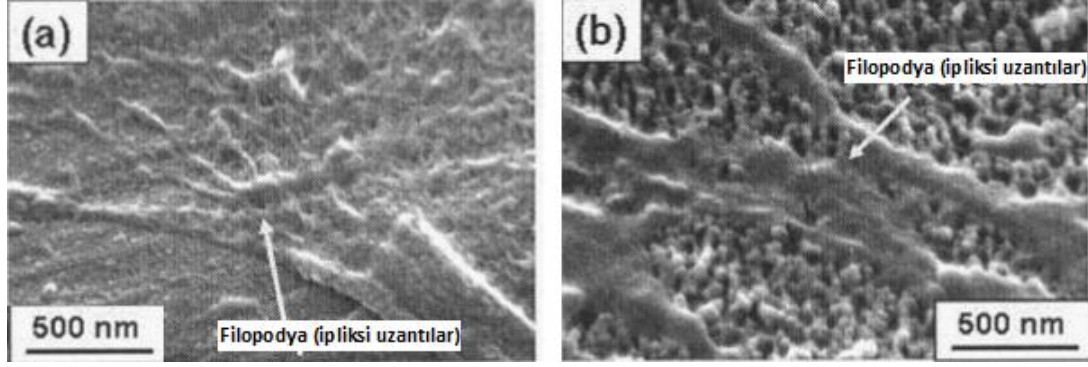
daha iyi latis uyumundan dolayı kemik büyümesi açısından TiO_2 'nin Rutil gibi diğer fazlarına göre çok daha faydalı olduğu bilinmektedir.

Şekil 3.31, MC3T3-E1 kültür hücrelerinin saf Ti ve TiO_2 nanotüp yapısı üzerinde 2 saat kuluçka döneminden sonra alınan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Osteoblast kültür hücreleri Ti yüzeyinde 2 saat sonunda hala kendi orjinal yuvarlak şekillerinde kalırken, TiO_2 nanotüp yapısı üzerindeki kültür hücreleri yüzeye bağlanmış/tutunmuş ve filopodya/ipliksi uzantılarla yayılmaya/çoğalmaya başlamıştır (Şekil 3.31b, ok işareti ile gösterilmiştir).



Şekil 3.31. MC3T3-E1 osteoblast hücrelerinin a) saf Ti yüzeyinde, b) TiO_2 nanotüp yüzeyinde 2 saat kuluçka döneminden sonra alınan SEM fotoğrafları [32]

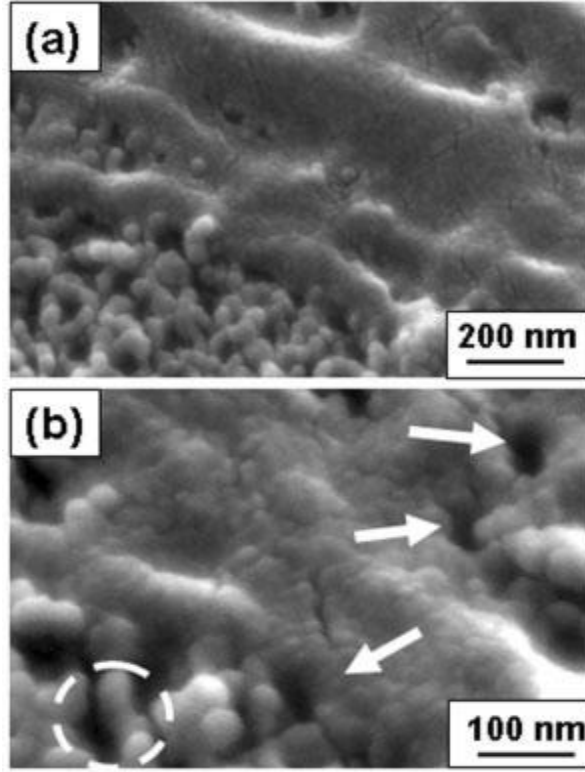
Saf Ti yüzeyinde birkaç nm kalınlığında doğal TiO_2 pasivasyon tabakası olduğu iyi bilinmektedir (bu tabaka titanyumun korozyon direncini iyileştirir). Oluşan bu pasivasyon/oksit film tabakası, nanotüp yapısı üzerinde olduğundan çok daha yavaş hızda olsa da eninde sonunda osteoblastik hücrelerin bağlanmasını başlatır. Saf Ti yüzeyinde dikkate değer bir bağlanma ve yayılma/çoğalma 12 saatlik bir süre almıştır. Şekil 3.32'de osteoblast hücrelerinin Ti yüzey üzerinde ve TiO_2 nanotüp yapısı üzerinde yayılması/çoğalması görülmektedir. Hücre büyümesi ve ipliksi uzantıların yayılımı Ti ve TiO_2 nanotüp yüzeyler için sırayla 12 saat ve 2 saat kuluçka döneminden sonra karşılaştırılmıştır. Şekil 3.31 ve Şekil 3.32, ipliksi uzantıların bölünme ya da çoğalmayla değil, tek bir hücreden yayıldığını göstermektedir.



Şekil 3.32. Osteoblast filopodya/ipliksi uzantılarının büyümesini gösteren SEM fotoğrafları a) saf Ti yüzeyinde (12 saat kuluçka döneminden sonra), b) TiO₂ nanotüp yüzeyinde (2 saat kuluçka döneminden sonra), [32]

Mikrometre boyutlu biyoaktif malzemeler (Ti yüzeyine kaplanmış hidroksiapatit tabakası gibi), doku-implant arayüzeyinde arayüzeysel hatalar sergileyebilir. Nanoyapılı hidroksiapatit veya TiO₂ nanoyapılar gibi nano boyutlu biyoaktif malzemeler, implant yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanmış ve kararlı nanoporoz tabakası oluşturduğundan, bu tip malzemelerin kullanılmasıyla doku-implant arayüzeyinde implantta meydana gelebilecek arayüzeysel çatlaklar azaltılabilir. Bağ dokusu (fibroblast) hücrelerinin, pürüzlü yüzeye iyi bağlanabilen/tutunabilen osteoblast hücrelere kıyasla, düzgün/pürüzsüz yüzeye tutunmasının daha mümkün olduğu iyi bilinmektedir. İmplant-büyüyen kemik arayüzeyinde bağ dokusu oluşumu için gerekli süre içerisinde bağ dokusu, Ti yüzeyinde bağlanan/tutunan osteoblast hücrelerini tutar. Bu durum, Ti implantın gevşemesine sebep olur. Bu nedenle, osteoblast hücrelerinin implant yüzeyine hızlı ve güçlü bir şekilde bağlanması, başarılı bir kemik büyümesi için esas faktördür. Doğal kemik, kolojen matriks içinde hidroksiapatit nanofazından (~100nm) oluşmuştur. Doğal kemik gibi nanoyapılı bir malzeme, mikro boyutlu kaplama tabakasından daha büyük bir yüzey alanına sahiptir ve bu nedenle, bağ dokusu hücrelerinin arayüzeyde kemik hücrelerinin büyümesine engel olma ihtimalini büyük ölçüde azaltır.

Şekil 3.33a ve 3.33b'de, osteoblast hücrelerinin TiO₂ nanotüp yüzeyinde (2 saat kuluçka döneminden sonra) büyümesini ve tutunmasını gösteren SEM fotoğrafları verilmiştir.

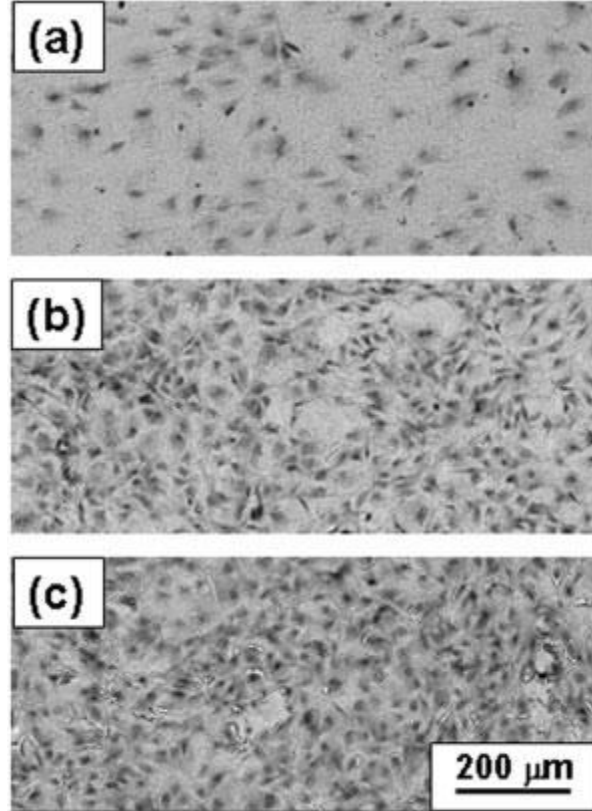


Şekil 3.33. Osteoblast hücrelerinin TiO_2 nanotüp yüzeyinde (2 saat kuluçka döneminden sonra) büyümesini ve tutunmasını gösteren SEM fotoğrafları a) Genel, b) Detay fotoğraf, yüksek büyütme. Daire, TiO_2 nanotüpleri; oklar, nanotüplerin içine doğru hücre büyümesini gösterir [32]

Fotoğraflarda, yüzeyde yayılan/çoğalan osteoblast hücre filopodyalarının/ipliksi uzantılarının nanotüplerin içine girdiğine işaret edilmektedir. Osteoblastik hücre kültürünün TiO_2 nanotüp yüzeyine hızlıca tutunma/bağlanma ve yayılması şu 3 nedene bağlanabilir:

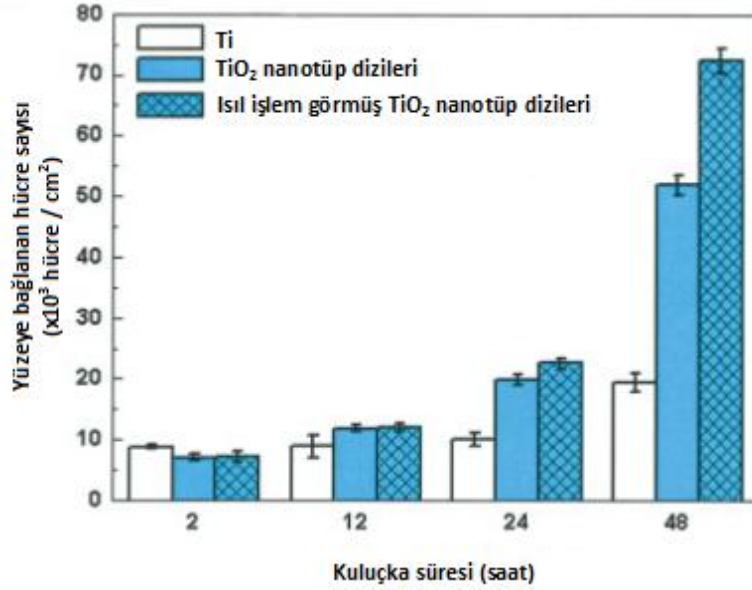
1. Birincisi, dikey hizalanmış TiO_2 nanotüp yapısı, düz Ti yüzeye göre son derece büyük bir yüzey alanına sahiptir.
2. İkincisi, belirgin dikey topoloji, kenetlenmiş hücre yapılanmasına katkıda bulunur.
3. Üçüncü olarak, TiO_2 nanotüplerin arasındaki boşlukların, vücut sıvısı akışına izin verebileceği ve hücre büyümesi için gerekli biyolojik besinler için bir depo gibi davranabileceği tahmin edilmektedir.

Şekil 3.34, kültür hücrelerinin saf Ti, amorf TiO_2 nanotüp yapısı ve anataz TiO_2 nanotüp yapısı yüzeyinde 48 saat kuluçka süresinden sonra alınan karşılaştırmalı back-scattered SEM fotoğraflarını göstermektedir. MC3T3-E1 hücrelerinin yüzeye bağlanma ve büyümelerinin/çoğalmalarının, TiO_2 nanotüp yüzeyinde önemli derecede hızlandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 3.34. a) Ti, b) TiO_2 nanotüplerin, c) Anataz TiO_2 nanotüplerin yüzeyinde 48 saat kuluçka süresi sonrası büyüyen osteoblast hücrelerinin karşılaştırmalı back-scattered SEM fotoğrafları [32]

Şekil 3.35’de görüleceği gibi, yüzeye bağlanan hücre sayısı kültür periyodununun bir fonksiyonudur.



Şekil 3.35. Ti, amorf TiO₂ nanotüp dizileri ve ısıl işlem görmüş (anataz) TiO₂ nanotüp dizileri yüzeyinde, kuluçka periyodunun bir fonksiyonu olarak yüzeye bağlanan hücre sayısı [32]

Anataz TiO₂ nanotüplerin yüzeyinde hücre bağlanma ve büyüme hızı, 48 saat kültür süresinden sonra önemli ölçüde artmıştır (Ti yüzeye göre ~%300-400 daha fazladır). 2-12 saatlik kuluçka sürelerinden sonra, yüzeye bağlanan hücre sayısı bakımından 3 yüzey arasında belirgin bir fark olmamıştır. Başka bir deyişle, ilk 12 saat içinde farkedilebilir bir osteoblast hücre çoğalması gözlenmemiştir. Ancak, kültür süresi 24 saat ve 48 saate çıkarıldığında TiO₂ nanotüplerin yüzeyinde bağlanan/tutunan hücre sayısı belirgin şekilde artmıştır. Amorf TiO₂ nanotüp yüzeyindeki hücre çoğalması, anataz TiO₂ nanotüp yüzeyindeki hücre çoğalmasına göre biraz daha azdır. Bunun kesin sebebi bilinmemekle beraber; HF elektrolitinde anodizasyon nedeniyle, menevişlenmemiş amorf TiO₂ nanotüp yapısında bulunan florür kalıntılarının bu durumun bir sebebi olabileceği düşünülmektedir [32].

Tüp yapısında bulunan florür içeriğinin, menevişlemeyle ciddi ölçüde azaltılabileceği “3.3. Anodizasyon ile Nanotüp Oluşum Morfolojisi” başlığı altında belirtilmiştir [11].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmada, %99,99 saflığında ticari olarak satılan Cp Ti tel levhalar ve %99,92 saflığında Cp Ti plakalar, ağı. %0,5 HF sulu elektrolitinde farklı potansiyel (10V, 20V, 30V ve 40V) ve sürelerde (10dk, 20dk, 30dk ve 40dk) anodize edilmiş, deneyler sonrası yapılan karakterizasyon işlemleriyle (SEM/HR-SEM, EDX) optimum üretim parametreleri tespit edilmiştir. Optimum parametrelerde yapılan anodizasyon işlemleri sonucu elde edilen numuneler, gümüş katkısı amacıyla Ag içeren ortamlarda çeşitli işlemlere tabi tutulmuş ve nanotüplerin Ag ile katkılanırılmasına diğler bir ifadeyle doldurulmasına çalışılmıştır.

4.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlık işlemleri, ön işlemler: numune yüzeylerinin temizlenmesi ve kaplama işlemleri olarak iki grupta gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Ön işlemler

Deneylerde 5mm eninde, 5cm uzunluğunda %99,99 saflığında Cp Ti tel levhalar ve 1x10 cm ebatlarında, %99,92 saflığında Cp Ti plakalar kullanılmıştır. Anodizasyon öncesi numuneler, saf su ve aseton ile temizlenip hava üflenerek kurutulduktan sonra elektropolisaj işlemiyle parlatılmıştır. Titanyum yüzeyinin ayna parlaklığına sahip olmasına çalışılmıştır (Şekil 4.1).

Elektropolisaj işleminde kullanılan parlatma banyosunun bileşimi; %11,1 HF, %59 Laktik asit, %24,6 Sülfirik asit, %3,6 Dimetil sülfoksit ve %1,7 Gliserinden oluşmaktadır.

Hazırlanan solüsyona 24V gerilim uygulanarak elektropolisaj işlemi gerçekleştirilmiştir. Polisaj işlem süresi ortalama 5dk seçilmiştir.

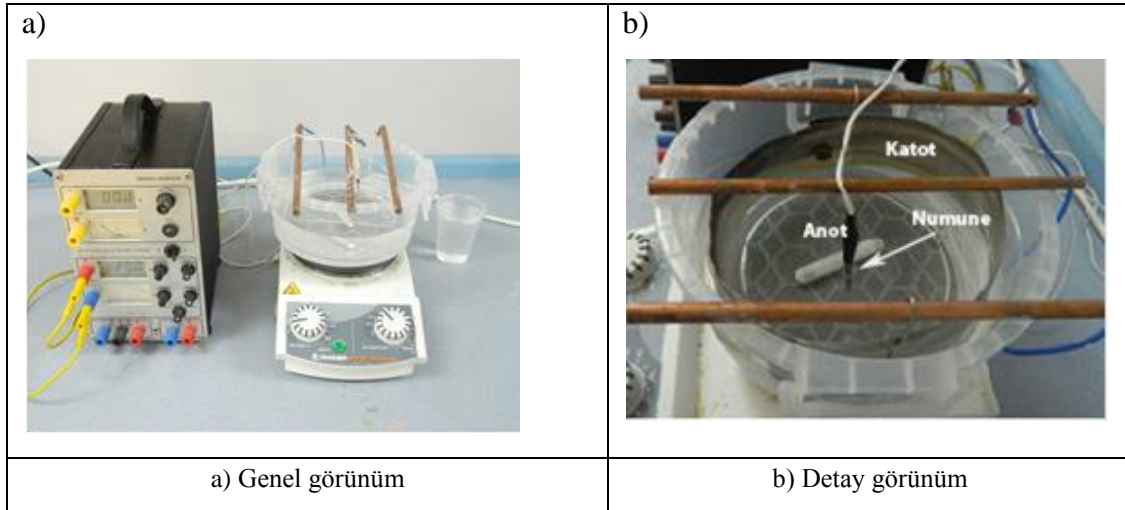


Şekil 4.1. Elektropolisaj yöntemiyle parlatılmış titanyum tel numuneleri

Elektropolisaj işlemi sonrası tüm numuneler, yine saf su ve aseton ile temizlenip hava üflenerek kurutulmuştur. Hazırlanan numuneler doğrudan anodizasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

4.2.2. Titanyumun anodizasyonu

Bir doğru akım (DC) kaynağı, %0,5 HF sulu elektroliti ve magnetik karıştırıcıdan oluşan deney düzeneğinde (Şekil 4.2), Ti levhalar ve plakalar anot, paslanmaz çelik sac levha ise katot olarak kullanılmıştır. Hazırlanan anodizasyon elektroliti için pH:2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.2. Anodizasyon deney düzeneği

Anodizasyon işlemleri, 25°C’de ve ağı. %0,5 HF sulu elektroliti kullanılarak yapılmıştır. İşlem süresince elektrolit bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Anodizasyon sonrasında numuneler saf su ve asetonla temizlenip basınçlı hava yardımıyla kurutulmuştur.

Uygulanan potansiyel ve süre değiştirilerek çeşitli şartlarda yapılan anodizasyon deneyleriyle, tüp oluşumu için optimum parametreler tespit edilmeye çalışılmış ve en uygun parametreler 20V-30dk olarak belirlenmiştir. Çalışılan deney şartları ve seçilen parametreler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Numunelerin kodlandırılması ve anodizasyon parametreleri

Numune No	Elektrolit Bileşimi	Anodizasyon Potansiyeli	Anodizasyon Süresi
N-10/30*	Ağı. %0,5 HF sulu elektroliti	10 Volt	30 dk
N-20/30		20 Volt	
N-30/30		30 Volt	
N-40/30		40 Volt	10 dk
N-20/10		20 Volt	
N-20/20		20 Volt	
N-20/40		20 Volt	

*N-10/30: 10V, 30dk parametrelerinde anodize edilen numuneyi temsil etmektedir.

Parlatılmış olan titanyum tel levhalar, belirlenen anodizasyon süresi sonunda parlaklığını kaybetmiştir. Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası kalınlığına bağlı olarak maviden yeşile doğru değişen bir renk paletinde renklenme olmuştur. Deney süresi tamamlandığında elektrolit çözeltisinde herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir.

Anodizasyon işlemleri öncelikle yüzeyde TiO₂ nanotüp oluşturulması, sonrasında ise üretilen nanotüplere gümüş doldurulması amacıyla kullanılmıştır.

4.2.3. Nanotüplere Ag katkısı

Optimum parametrelerde, 20V-30dk, elde edilen TiO₂ nanotüplerin yüzeyine/içerisine Ag katkısı amacıyla çeşitli yöntemler denenmiştir. Bunlar;

- Anodizasyon işlemi başlangıcında elektrolite AgNO₃ ilave edilerek iki farklı deney yapılmıştır. Buna göre, kullanılan elektrolitlerin içeriği şöyledir:

1. 0,25 gr/lt AgNO₃ + ağı.%0,5 HF sulu elektroliti + 5 ml/lt Tween 20 (ticari isimli kimyasal)
2. 0,50 gr/lt AgNO₃ + ağı.%0,5 HF sulu elektroliti + 5 ml/lt Tween 20

Anodizasyon işlemleri başlatıldıktan sonra çözeltilerde renk değişimi gözlenmiş olup, renk açık griden zamanla koyu griye dönmüştür. Elektrolitte bir miktar Ag çökmesi ve çelik katot yüzeyinde de Ag birikmesi gözlenmiştir.

- Daldırma yöntemiyle Ag katkısı amacıyla, yine iki farklı solüsyon hazırlanmış ve önceden 20V, 30dk şartlarında anodize edilerek elde edilen numuneler bu solüsyonlarda 30dk süre ile magnetik karıştırıcıda karıştırılarak işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan daldırma solüsyonları şöyledir:

1. 0,0125 gr AgNO₃ + 1 ml saf su + 25 ml aseton + 1 ml PDMS (ticari kim.)
2. 0,0250 gr AgNO₃ + 1 ml saf su + 25 ml aseton + 1 ml PDMS

- Son olarak bir fiziksel buhar biriktirme cihazında, manyetik alanda sıçratma (sputtering) yöntemiyle, daha önce 20V ve 30dk şartlarında anodize edilerek elde edilen numuneler 10 mA’de, 10sn ve 30sn süre ile gümüş sıçratılarak nanotüplerin içinde ve yüzeyinde Ag biriktirilmesine çalışılmıştır.

Nanotüplere Ag katkısı amacıyla yapılan çalışmaların parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Ag katkılanmasında yöntemler ve parametreleri

Numune No	Uygulanan İşlem	AgNO ₃ katkısı	Uygulanan Enerji	İşlem süresi	Açıklama
N-0,25	Anodizasyon	0,25 gr/lt	20 V	30 dk	AgNO ₃ elektrolite eklenmiştir. Anot olarak parlatılmış Ti levha, katot olarak paslanmaz çelik sac kullanılmıştır.
N-0,50	Anodizasyon	0,50 gr/lt	20 V	30 dk	AgNO ₃ elektrolite eklenmiştir. Anot olarak parlatılmış Ti levha, katot olarak paslanmaz çelik sac kullanılmıştır.
D-125/30	Daldırma	0,0125 gr	-	30 dk	AgNO ₃ daldırma solüsyonuna eklenmiştir. Önceden optimum parametreler olan 20 V, 30 dk’da anodize edilmiş numune kullanılmıştır.
D-250/30	Daldırma	0,0250 gr	-	30 dk	AgNO ₃ daldırma solüsyonuna eklenmiştir. Önceden optimum parametreler olan 20 V, 30 dk’da anodize edilmiş numune kullanılmıştır.
S-10/10	Sputtering	Ag target	10 mA	10 sn	Önceden optimum parametreler olan 20 V, 30 dk’da anodize edilmiş numune kullanılmıştır.
S-10/30	Sputtering	Ag target	10 mA	30 sn	Önceden optimum parametreler olan 20 V, 30 dk’da anodize edilmiş numune kullanılmıştır.

4.3. Yüzey Yapılarının Karakterizasyonu

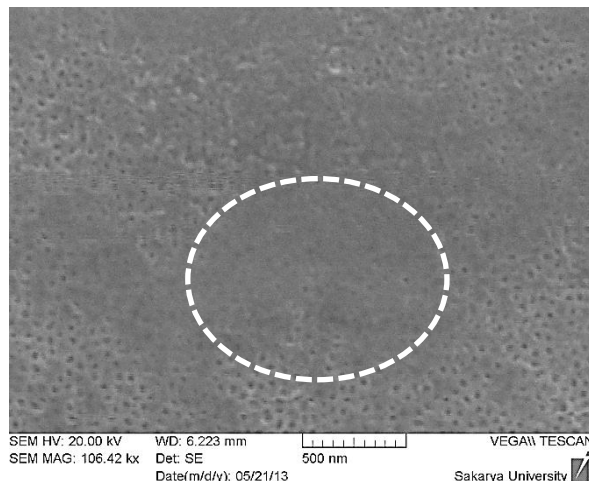
Ti altlık yüzeyinde oluşturulan tüplerin, nano boyutta olması nedeniyle karakterizasyon ve analiz işlemlerinde SEM ve yüksek çözünürlük SEM (HR-SEM) kullanılmış ve elementel analizler ise EDX ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. TiO₂ nanotüplerin karakterizasyonu

Farklı anodizasyon süresi ve voltaj değerlerinde üretilen TiO₂ nanotüplerin SEM/HR-SEM görüntüleri Şekil 4.3 ila Şekil 4.10 arasında verilmiştir.

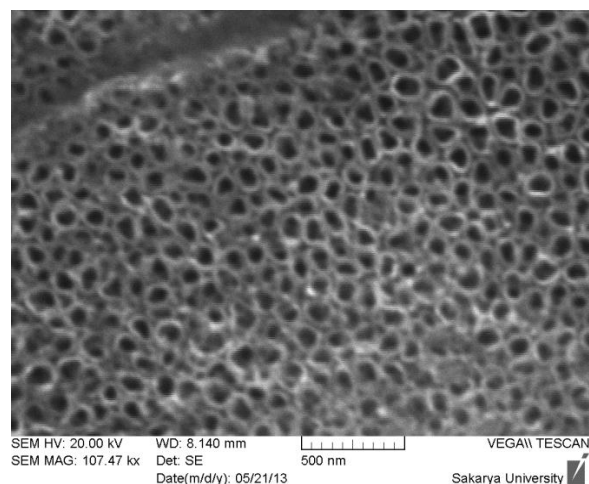
4.3.1.1. Sabit süre, farklı voltaj değerlerinde yapılan anodizasyon çalışmaları

HF (ağ. %0,5) elektrolitinde 10V, 30dk süreyle anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü Şekil 4.3'de verilmiştir. Genel olarak, numune yüzeyinde nanoporoz bir yapının lokal olarak geliştiği fakat nanotüp yapısına dönüşümün tamamlanmadığı, oluşan nanoporların birbirine yakın çaplara sahip olduğu görülmektedir. Nanoporların çap aralığı 30-50nm aralığında değişmektedir. 500x500nm ebatlarındaki birim karede 22 adet nanopor sayılmıştır. SEM görüntüsünde beyaz daire içindeki bölgede (ve buna benzer diğer bölgelerde) ağırlıklı olarak oksit tabakasını çağrıştıran (bkz. Şekil 3.6a,b) bir oluşum gözlenmiştir. Bu durum, seçilen voltaj ve/veya süre parametrelerinin nanotüp oluşumu için yeterli olmamasından kaynaklanmış olabilir. Bu nedenle, yüzeydeki nanotüp oluşumunun tespit edilmesi amacıyla artan voltaj (20V, 30V ve 40V) ve sürelerde anodizasyon deneyleri yapılmıştır.



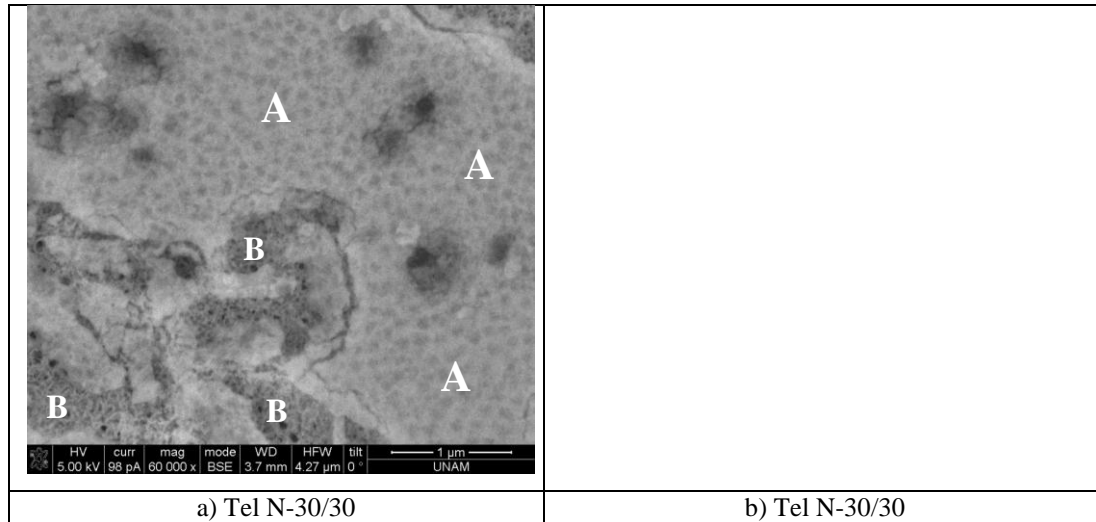
Şekil 4.3. HF elektrolitinde 10V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-10/30)

20V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM resmi incelendiğinde, nanotüp dizilerinin düzenli bir şekilde oluştuğu, nanotüplerin yüzeyde lokal olarak değil, homojen bir şekilde meydana geldiği, tüp ağzlarının düzgün ve açık olduğu görülmüştür (Şekil 4.4). Nanotüplerin çap aralığı 75-100nm aralığında olup, 500x500nm ebatlarındaki birim karede 12 adet nanotüp sayılmıştır. Artan anodizasyon voltajına (20V) bağlı olarak titanyum yüzeyinde elde edilen nanotüplerin çaplarının büyüdüğü ve buna bağlı olarak yüzeyde oluşan nanotüp sayısının azaldığı söylenebilir.



Şekil 4.4. HF elektrolitinde 20V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-20/30)

30V, 30dk şartlarında anodize edilen numune yüzeyinde üretilen nanotüplerin SEM görüntüsü Şekil 4.5’de verilmiştir.

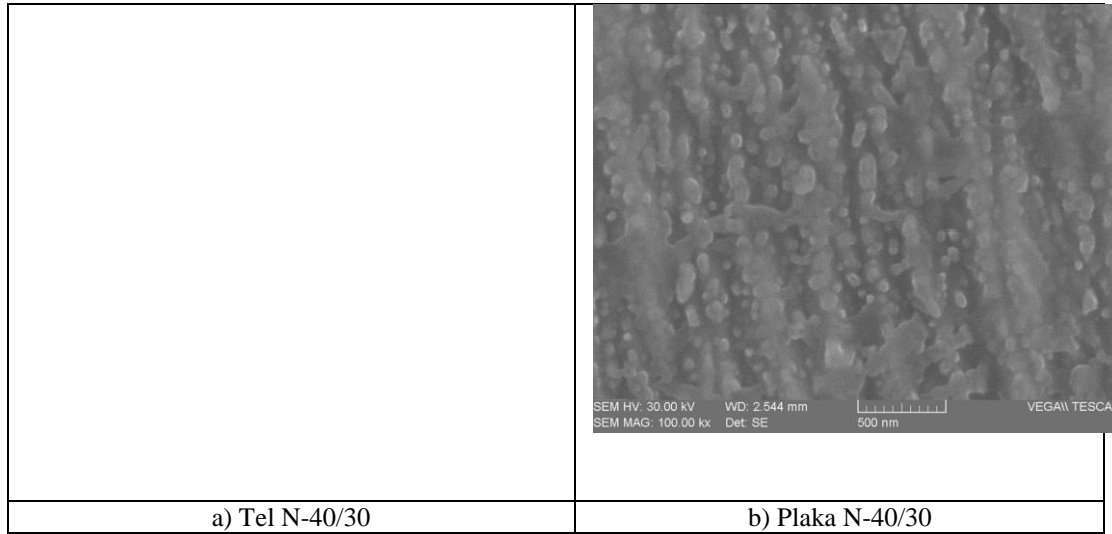


Şekil 4.5. HF elektrolitinde 30V, 30dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey HR-SEM/SEM görüntüleri, tel (N-30/30)

Üst yüzey HR-SEM analizinde (Şekil 4.5a), numune yüzeyinde iki farklı/katmanlı bölgeden, A ve B olarak, söz edilebilir. Bu bölgeler, anodizasyon işlemine bağlı olarak gelişmiştir. A bölgesi ilk oluşan nanotüp tabakası/katmanı olup, bu bölgede yüksek voltaja bağlı olarak yüzeyde hızla oluşan nanotüp dizilerinin, homojen yapılı olmasına rağmen dökülmeye uğradığı görülmektedir. B bölgesi ise, A bölgesinde görülen ilk nanotüp oluşumu/tabakası döküldükten sonra oluşan yeni nanotüp tabakasını göstermektedir. Kısaca tabakalı yapı; voltajın artmasıyla yüzeyde hızlı bir şekilde ilk nanotüp tabakası oluştuğundan sonra, dökülüp alttan yeni bir nanotüp tabakasının oluşması şeklinde yorumlanabilir. Sağlıksız iki tabakalı yapıdan dolayı, nanotüp çapı ölçülemedi ve birim karedeki nanotüp adedi sayılamamıştır. Şekil 4.5b’de nanotüp ağzlarında yayılma ve birleşme ve yer yer nanotüp tabakasının ortadan kalktığı görülmektedir (C bölgesi).

Titanyum tel ve plakadan hazırlanan iki numune 40V, 30dk süreyle anodizasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir. SEM resimlerinde numune özelliğine bağlı olarak yüzeyde farklı oluşumlar söz konusudur. Her iki numune yüzeyinde de nanotüp yapısına benzer bir oluşum gözlenmemiştir. Bu durum, her iki numune için de artan voltaj etkisiyle tüp çaplarında büyüme ve

buna bağılı olarak tüp ağızlarında bozulma/yayıma ve birleşme sonucu tüp yapısının yavaş yavaş/tamamen yok olmasına yorulabilir. Tel formu titanyum numunesi yüzeyinde, nanotüp ağızlarında birleşmeler açıkça görülmektedir. D ile gösterilen bölgelerde nanotüp ağızlarında birleşmeler sonucu nanotüp yapısının ortadan kalktığı açıktır. Plaka formundaki numunenin yüzeyinde de nanotüp yapısına benzer herhangi bir oluşum görülmemektedir.

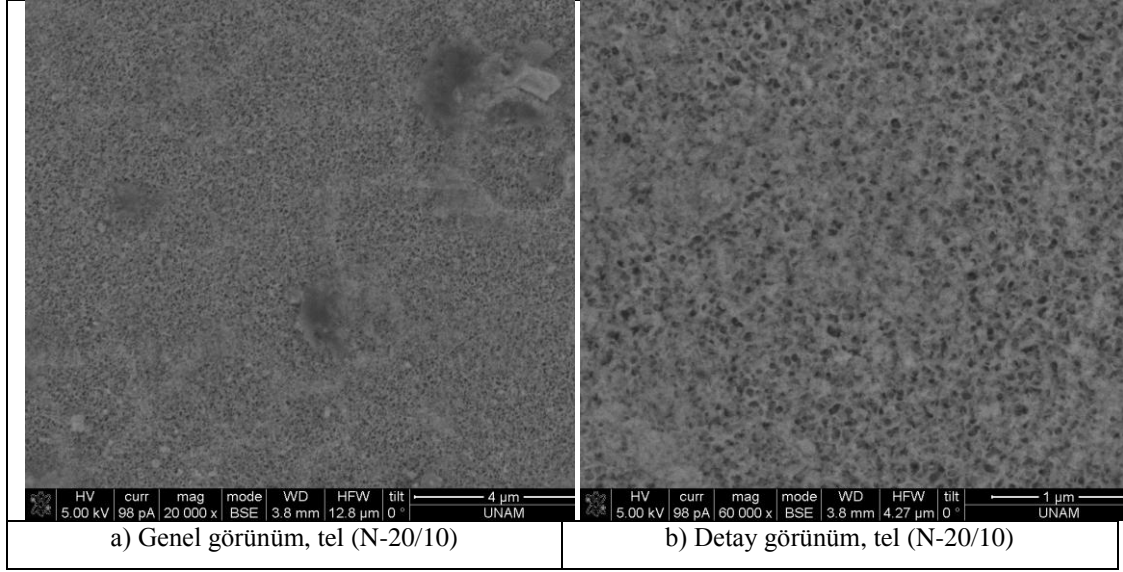


Şekil 4.6. HF elektrolitinde 40V, 30dk şartlarında anodize edilmiş Ti tel ve plaka numunelerinin üst yüzey SEM görüntüleri (N-40/30)

4.3.1.2. Sabit voltaj, farklı sürelerde yapılan anodizasyon çalışmaları

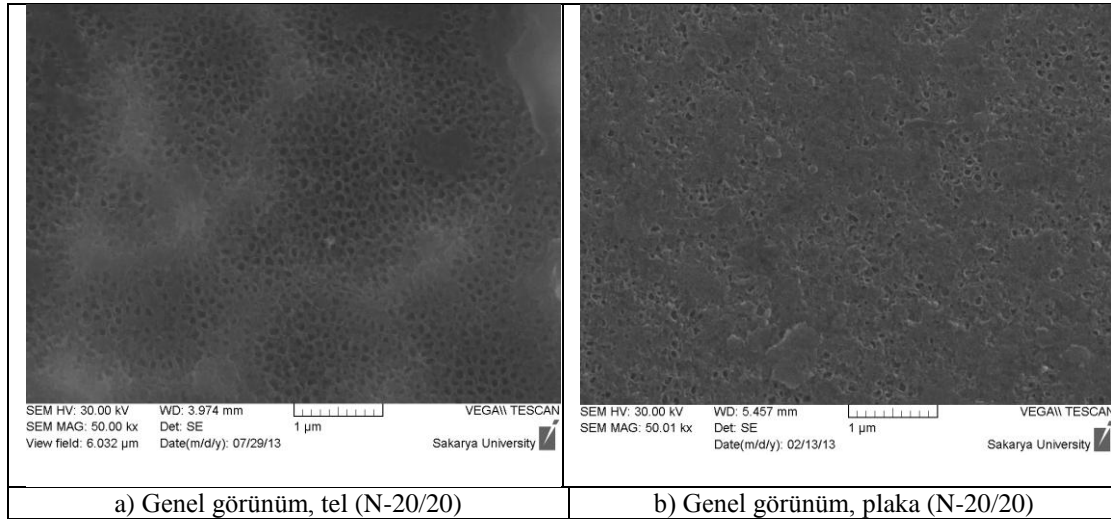
Anodizasyon prosesi ile titanyum yüzeyinde sürenin etkisini belirlemek amacıyla 10dk, 20dk ve 40dk süre ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda voltaj 20V olarak sabit tutulmuştur.

Şekil 4.7'deki SEM incelemesinde, 20V-10dk şartlarında yapılan anodizasyon sonucunda, nanotüp oluşumunun ilk evresi (bkz. Şekil 3.6c) görülmektedir. Yüzeyde poroz bir yapı gözlenmiştir. Seçilen anodizasyon süresinin tüp oluşumu için yeterli olmadığı sonucuna varılabilir.



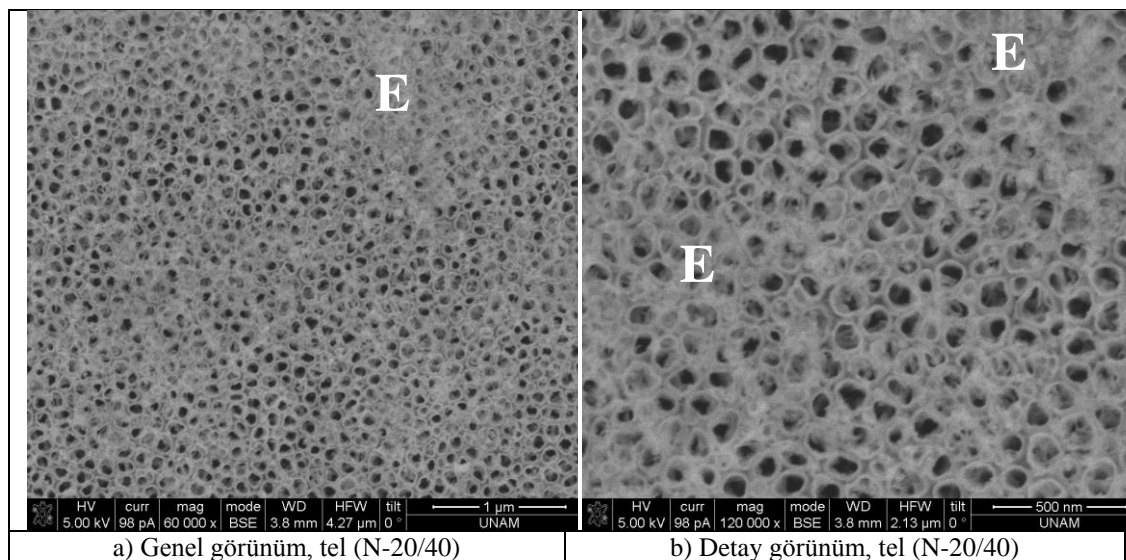
Şekil 4.7. HF elektrolitinde 20V, 10dk şartlarında anodize edilmiş numunenin üst yüzey SEM görüntüsü, tel (N-20/10)

Anodizasyon süresinin 20 dakikaya çıkarılmasıyla tel ve plaka numunelerinin yüzeylerinde elde edilen yapılar Şekil 4.8’de verilmiştir. Anodizasyonun 20V-20dk şartlarında yapılması durumunda, tel numunesinin yüzeyinde nanotüp oluşumunun başladığı, ancak tatmin edici, düzgün dizinimli bir nanotüp yapısının tamamlanmadığı görülüyor. Plaka numunesinde ise yüzeyde poroz bir yapı görülmektedir. Aradaki bu farkın tel ve plaka numuneleri arasındaki yüzey alanı farkından kaynaklandığı düşünülebilir. Her iki numune için de, uygulanan anodizasyon parametrelerinin nanotüp oluşumu için yeterli olmadığı söylenebilir.



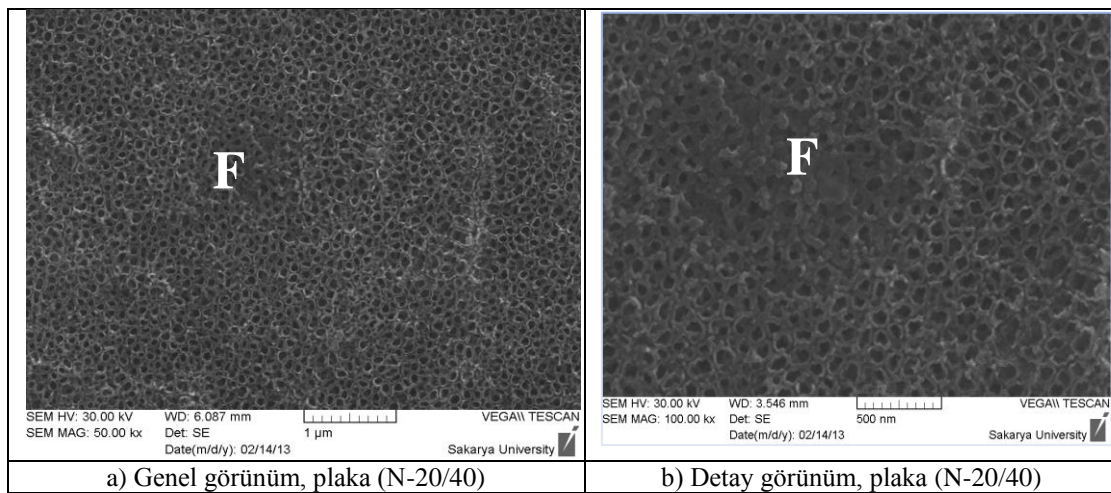
Şekil 4.8. HF elektrolitinde 20V, 20dk şartlarında anodize edilmiş Ti tel ve plaka numunelerinin SEM görüntüleri (N-20/20)

Anodizasyon şartlarının 20V-40dk olarak seçilmesi durumunda, tel formundaki numuneden alınan yüzey SEM görüntülerinde nanotüp oluşumu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.9). Numunenin tüm yüzeyinde nanotüp oluşumu gerçekleşmiştir. Tüp çapı 90-125nm aralığındadır. Optimum parametreler olarak saptanan 20V-30dk şartları ile karşılaştırıldığında artan süre ile tüp çapında artış olduğu açıktır. (20V-30dk şartlarında tüp çapı 75-100nm olarak ölçülmüştür). E ile gösterilen bölgelerde tüp çapında artış nedeniyle nanotüp ağzlarında birleşmeler ve nanotüp yapısının gözden kaybolduğu görülüyor.



Şekil 4.9. HF elektrolitinde 20V, 40dk şartlarında anodize edilmiş telin genel ve detay HR-SEM görüntüleri (N-20/40)

Şekil 4.10'da, plaka formundaki numuneden 20V-40dk şartlarında anodizasyon sonrası alınan yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Tüm numune yüzeyinde nanotüp oluşumu gözlenmiştir. Tüp ağzlarında bozulmalar olduğu, hatta bazı bölgelerde tüp ağzlarının birleştiği ve nanotüp yapısının gözden kaybolmaya başladığı görülmektedir (F ile gösterilen bölgeler). Bu durumun, artan süre ile büyüyen nanotüp çapının etkisi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.10. HF elektrolitinde 20V, 40dk şartlarında anodize edilmiş Ti plakanın genel ve detay SEM görüntüleri (N-20/40)

20V-40dk anodizasyon şartlarında, tel numune ile plaka numune arasında gözlenen fark, plaka yüzeyinde üretilen nanotüplerin ağız yapılarının tel yüzeyinde üretilen nanotüplerin ağız yapılarına göre daha düzensiz olmasıdır (homojen değildir).

artan anodizasyon süresine bağlı olarak elde edilen nanotüplerin ağız çapları artarken, birim alanda elde edilen nanotüp sayısı ise azalma göstermektedir. bu durum, (süre ile nanotüplerin boyu artarken), nanotüplerin iç duvarlarının “v” şeklinde büyümesinin bir sonucu olarak, tüplerin iç çapında zamanla artış ve süreye bağlı olarak tüp tepelerinde aşınma etkisiyle tüplerin zamanla birbiri ile birleştiğinin bir göstergesidir.

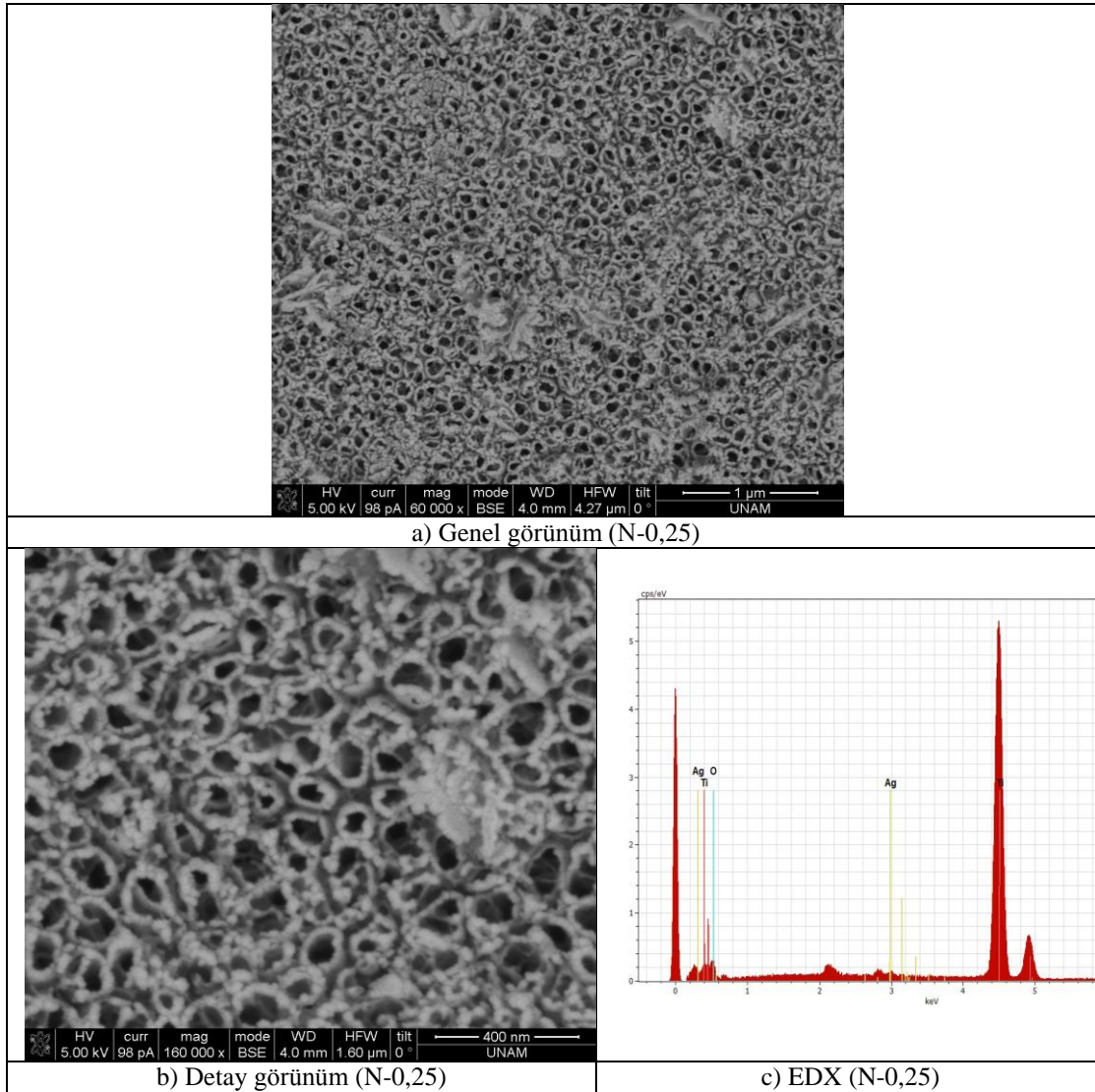
4.3.2. Ag katkısı yapılmış numunelerin yüzey karakterizasyonu

Farklı anodizasyon şartlarında üretilen nanotüp yapılarının içinin Ag katkısı ile doldurulması amacıyla aşağıdaki gibi 3 farklı çalışma yapılmıştır. İşlemler sonrasında numuneler, SEM ve HR-SEM incelemesine tabi tutulmuştur.

4.3.2.1. AgNO₃ ilave edilmiş anodizasyon elektrolitinde işlem gören yüzeylerin karakterizasyonu

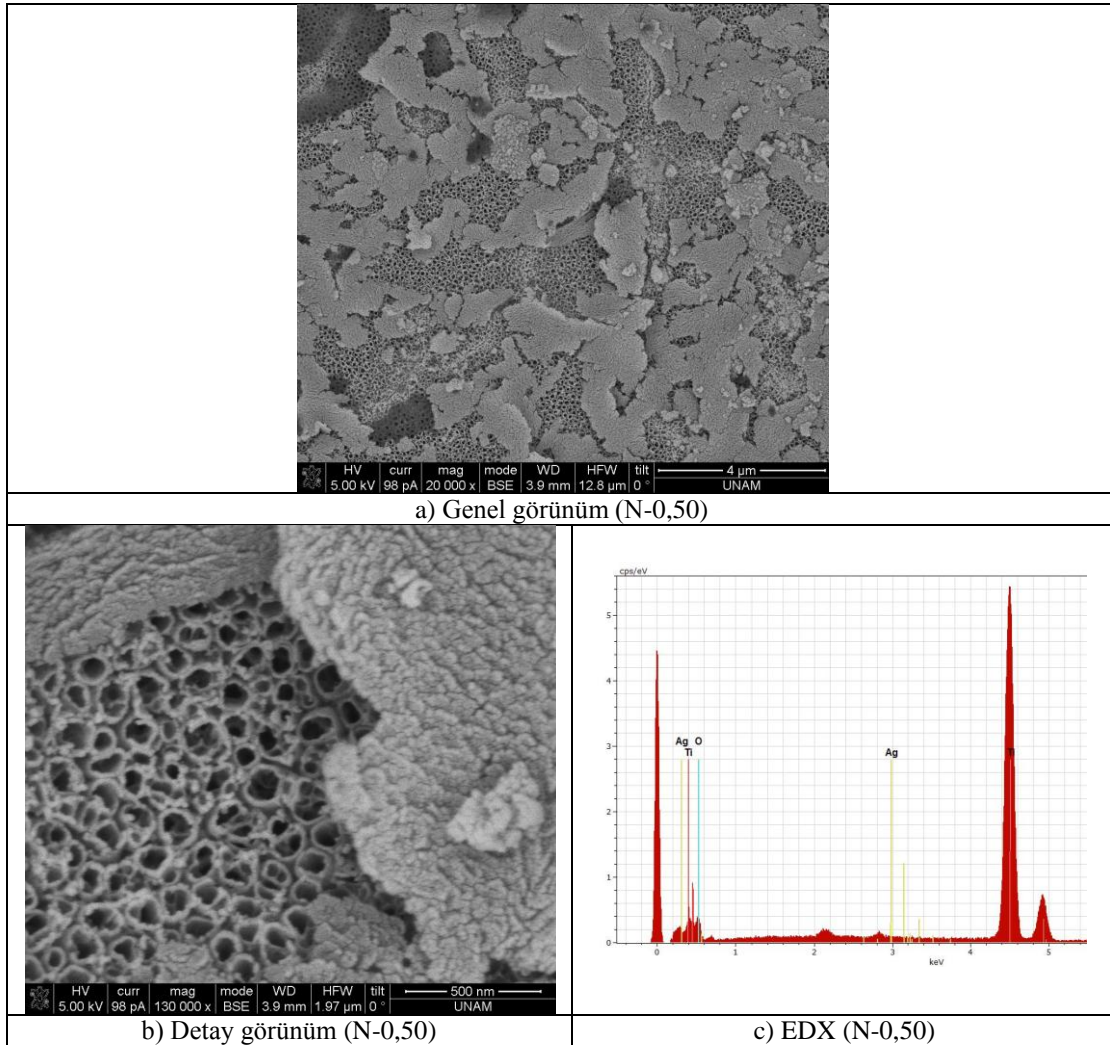
Anodizasyon süreci sırasında elektrolit içerisine farklı oranlarda AgNO₃ çözeltisi ilave edilmiş ve nanotüplerin büyütülmesi sırasında tüp içlerinin Ag ile katkılanmasına çalışılmıştır. Anodizasyon işlemleri, optimum parametreler olan 20V-30dk'da yapılmıştır.

Anodizasyon elektrolitine 0,25 gr/lt AgNO₃ ilave edilerek 20V-30dk optimum parametrelerde anodize edilen numuneler incelendiğinde, tüplerin ağızlarındaki açık renkli gümüş birikintileri bariz bir şekilde görülmektedir. Nanotüplerin ağız kısımlarındaki kalınlaşma diğer bir ifadeyle daralma da dikkat çekmektedir. Bu görsel farklılık ağız kısımlarında biriken Ag'den kaynaklanmıştır. SEM fotoğrafında numune yüzeyinde adacıklar şeklinde Ag birikintileri de görülmektedir. Bu nedenle yer yer nanotüp ağızları kapanmıştır. Numune yüzeyinden alınan EDX ölçümlerinde Ag pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Anodizasyon elektroliti içerisine 0,25 gr/lit AgNO_3 ilave edilerek anodize edilen numuneden alınan HR-SEM görüntüsü ve EDX analizi (N-0,25)

Anodizasyon elektrolitine 0,50 gr/lit AgNO_3 ilavesi ile 20V, 30dk optimum parametrelerde anodize edilen numuneden alınan HR-SEM fotoğraflarında da tüplerin ağızlarında ve yüzeyde Ag birikintileri net bir şekilde görülmektedir. Anodizasyon elektrolitine katılan AgNO_3 miktarı 0,25 gr/lit'den 0,50 gr/lit'ye artırıldığı için, yüzeyde biriken Ag adacıkları N-0,25 numaralı numuneye göre daha büyük ve daha fazladır ve bu adacıklar geniş bir alanda nanotüp ağızlarını kapatmıştır. Alınan EDX ölçümlerinde Ag pikleri dedekte edilmiştir (Şekil 4.12).

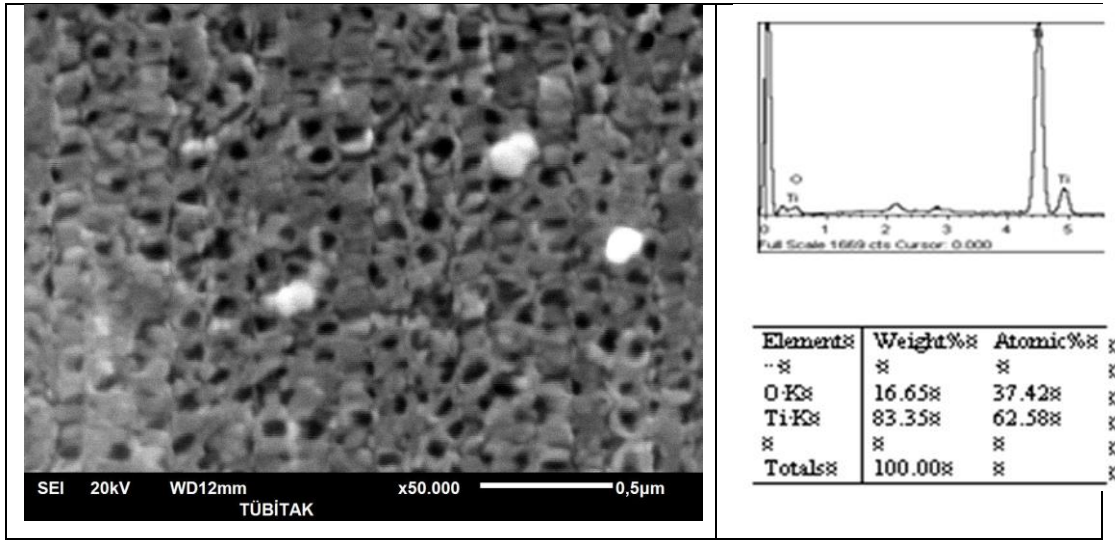


Şekil 4.12. Anodizasyon elektroliti içerisine 0,50 gr/lt AgNO_3 ilave edilerek anodize edilen numuneden alınan HR-SEM görüntüsü ve EDX analizi (N-0,50)

4.3.2.2. AgNO_3 ilave edilmiş daldırma solüsyonunda işlem gören yüzeylerin karakterizasyonu

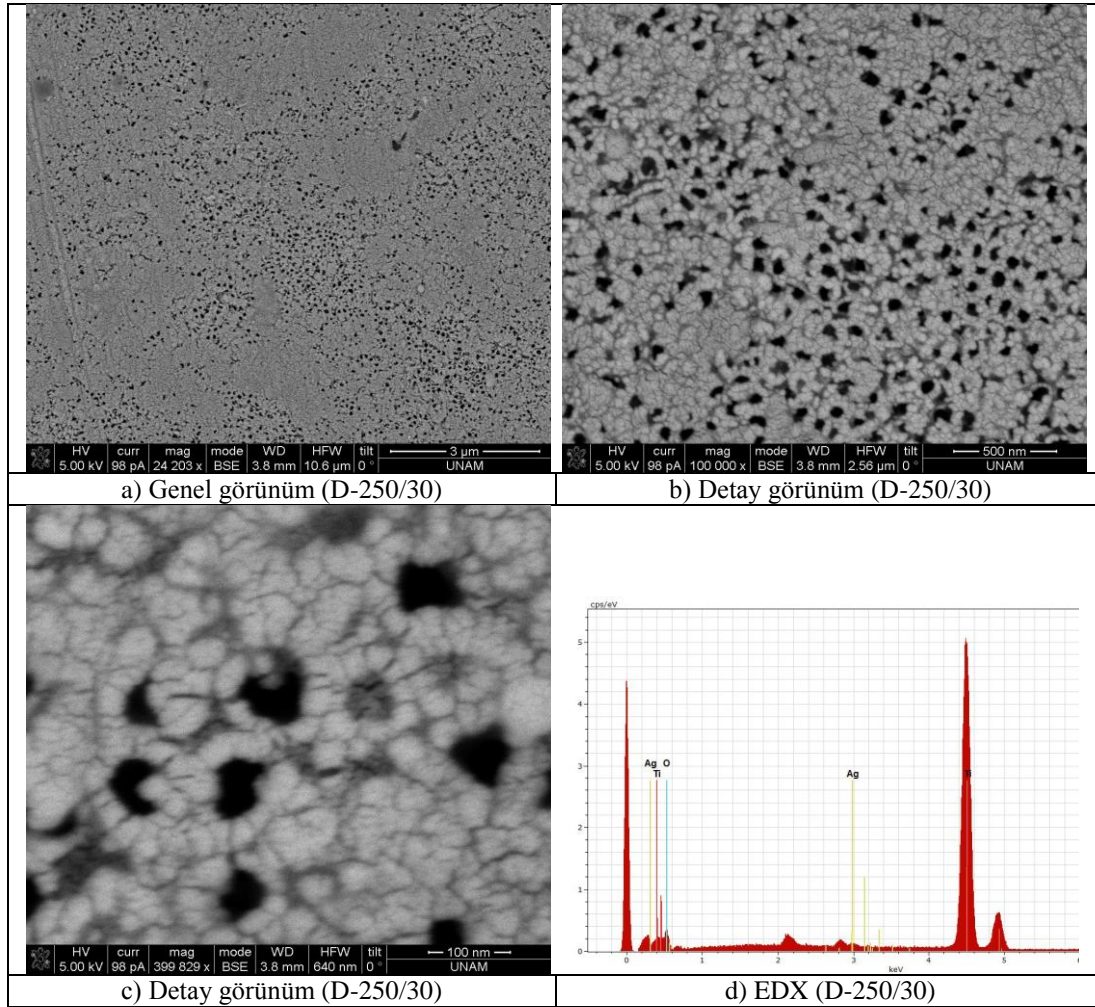
Titanyum altlık yüzeyinde oluşturulan nanotüplerin içlerinin gümüş ile doldurulmasına yönelik olarak daldırma yöntemi de kullanılmıştır. Optimum parametreler olan 20V, 30dk şartlarında daha önce anodize edilen numune yüzeylerinde üretilen nanotüplerin içlerinin, daldırma yöntemi kullanılarak Ag ile katkılандırılmasına çalışılmıştır.

Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra numune, 0,0125 gr AgNO_3 ilave edilerek hazırlanan daldırma solüsyonuna bırakılmıştır. İşlem süresi 30dk olup bu süre boyunca solüsyon manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daldırma işlemi sonrası, numune yüzeyi SEM ve EDX analizlerine tabi tutulmuştur. SEM incelemesinde numune yüzeyinde nanotüp oluşumu gözlenmiş olup yapılan EDX analizinde Ag elementi dedekte edilmemiştir (Şekil 4.13). Bu durum elektrolit içerisine ilave edilen AgNO_3 miktarının az olmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.13. Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra 0,0125 gr AgNO_3 ihtiva eden daldırma solüsyonunda 30dk daldırma işlemine tabi tutulan numune yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı ve EDX analizi (D-125/30)

Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra, 0,0250 gr AgNO_3 katılarak hazırlanan daldırma solüsyonunda 30dk süre ile magnetik karıştırıcı kullanılarak yapılan daldırma işlemine tabi tutulan numune yüzeyinden alınan HR-SEM fotoğraflarında, numune yüzeyinde Ag birikintilerinin geniş alanlara yayıldığı görülmektedir. Bu birikintiler bazı bölgelerde nanotüpleri kapatmış ve nanotüp yapısı gözden kaybolmuştur (Şekil 4.14). Detay HR-SEM görüntülerinde ve EDX analizinde gümüş varlığı belirgindir.



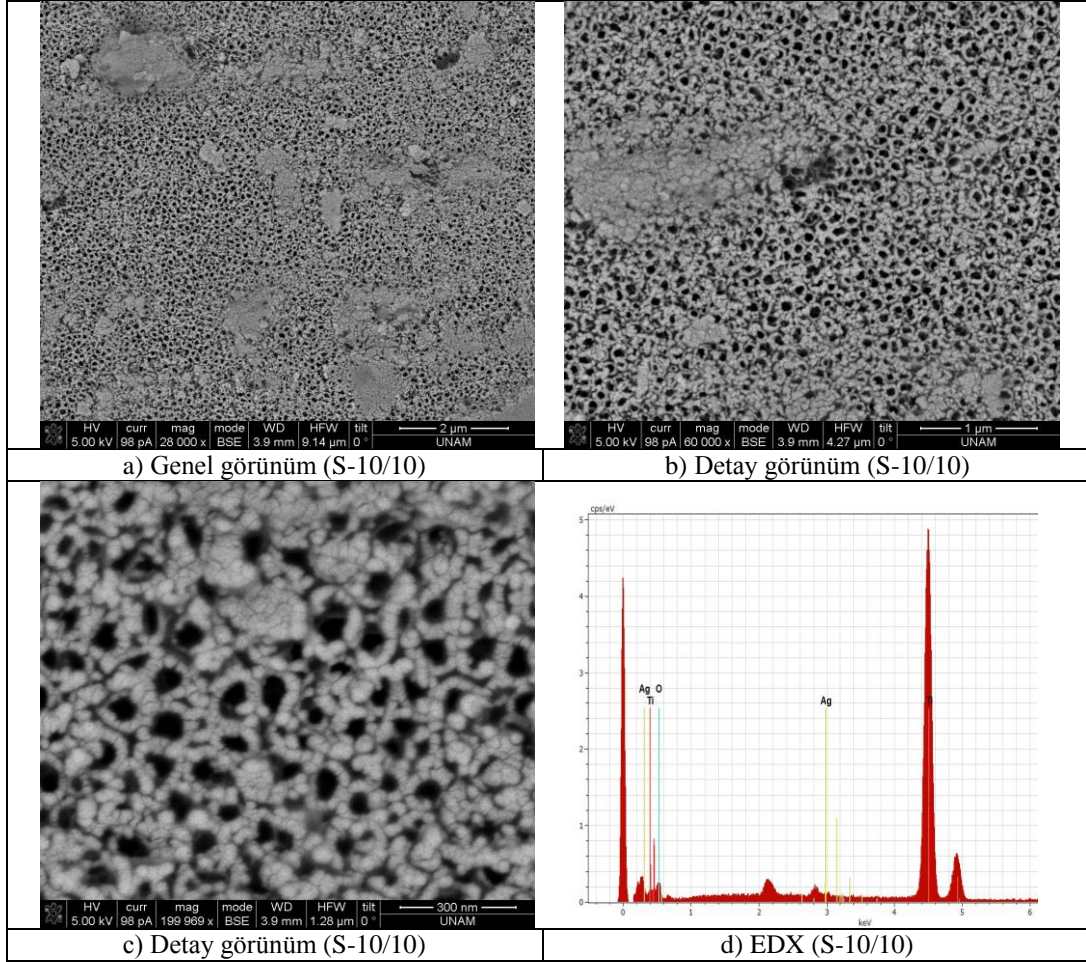
Şekil 4.14. Optimum parametrelerde anodize edildikten sonra 0,0250 gr AgNO_3 ihtiva eden daldırma solüsyonunda 30dk daldırma işlemine tabi tutulan numune yüzeyinden alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi (D-250/30)

4.3.2.3. Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle Ag katkılandırılan yüzeylerin karakterizasyonu

Nanotüplerin Ag ile katkılandırılması için uygulanan tekniklerden bir tanesi de manyetik alanda sıçratma yöntemi ile nanotüplerin atomik seviyede gümüş ile doldurulmasıdır. Vakum ortamında gümüş target kullanılarak argon bombardımanı altında 10sn ve 30sn süre ile gümüşün numune yüzeyine sıçratılması gerçekleştirilmiştir. Sıçratma sırasında, 5cm çapında, 1mm kalınlığında ve %99,9 saflığında gümüş target kullanılarak titanyum yüzeyine kaplama yapılmıştır.

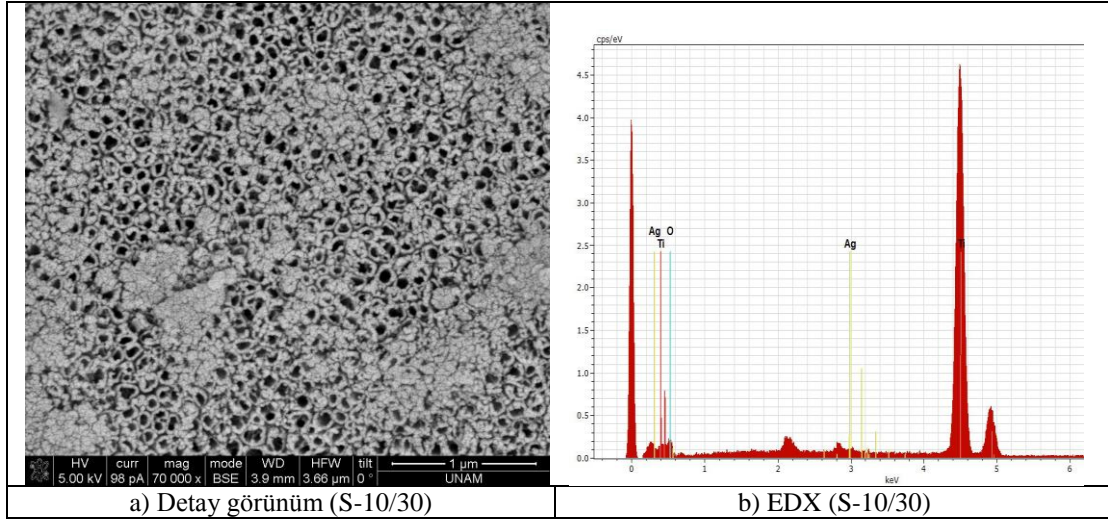
Optimum parametrelerde anodize edilmiş numune yüzeyine manyetik alanda 10sn süreyle gümüş biriktirilmesinden sonra alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi

Şekil 4.15'te verilmiştir. Numune yüzeyinin ve nanotüp ağzlarının gümüş ile kaplandığı görülmektedir. Üst yüzey incelemesinde tüp içlerine gümüşün girdiğine dair bir belirti yoktur. Numune yüzeyinde bölgesel olarak gümüş adacıkları mevcuttur.



Şekil 4.15. Optimum parametrelerde anodize edilmiş numune yüzeyine manyetik alanda 10sn süreyle gümüş biriktirilmesinden sonra alınan HR-SEM fotoğrafları ve EDX analizi (S-10/10)

Artan sıçratma süresine bağlı olarak (30sn), numune yüzeyinde daha fazla miktarda gümüş birikintisi görülmüştür (Şekil 4.16). Nanotüp ağzlarında açık renkli Ag birikintileri ve yüzeyde biriken gümüş adacıkları nedeniyle nanotüp ağzlarının yer yer kapandığı açıkça görülmektedir. EDX analizinde Ag dedekte edilmiştir.



Şekil 4.16. Optimum parametrelerde anodize edilmiş numune yüzeyine manyetik alanda 30sn süreyle gümüş biriktirilmesinden sonra alınan HR-SEM fotoğrafı ve EDX analizi (S-10/30)

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Medikal implant ve protez uygulamalarının temel malzemesi olan titanyum malzemesi yüzeyinde nanotüp oluşturulmasının araştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu tez kapsamında, Ti yüzeyinde nanoyapılı titanyum dioksit (TiO₂) tüpleri oluşturulmuş ve elde edilen nanotüplerin yüzey ve tüp içlerinin farklı tekniklerle Ag ile katkılandırılması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu şekilde Ti yüzeyinde nanotüp üretimine ek olarak antibakteriyel özellik kazandırılmasına yönelik yüzey modifikasyonu yapılmıştır.

Titanyum tel ve plaka yüzeylerinde nanotüp oluşumu için anodizasyon işlemleri HF esaslı elektrolit içerisinde, değişen süre ve voltaj değerlerinde gerçekleştirilerek optimum parametreler belirlenmiştir. Optimum parametrelerde üretilen numunelere farklı tekniklerle gümüş katkılandırması yapılmıştır.

1. Voltajın Etkisi

Anodizasyon işlemlerinde voltaj ve sürenin değiştirilmesiyle, elde edilen titanyum dioksit nanotüp yapılarının özellikleri (çap, boy vb.) değişmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda süre sabit tutularak, uygulanan voltajın/gerilimin etkisi araştırılmıştır.

Seçilen 10V, 20V, 30V ve 40V gerilim değerlerinde ve 30dk sabit sürede, uygulanan voltaj/gerilim artışına bağlı olarak nanotüp çaplarında artış tespit edilmiştir.

Buna göre;

- Düşük gerilim değerinde, 10V gibi, titanyum yüzeyinde nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Yüzeyde lokal olarak nanopor yapısı oluşmuştur.

- Gerilim 20V olarak uygulandığında, oluşan düzgün dizinimli tüp yapısından dolayı 20V-30dk, optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, yüzeyde oldukça düzgün sıralanmış, ağız kısımları muntazam ve açık, homojen dağılımlı nanotüp yapısı elde edilmiştir.
- 30V gerilim altında, ilk oluşan nanotüp tabakası ve bu ilk oluşan tabaka kabuklanarak döküldükten sonra ardından ikinci oluşan nanotüp tabakası olmak üzere yüzeyde çift tabakalı bir yapı meydana gelmiştir.
- 40V gerilim uygulandığında ise, yüzeyde nanotüp yapısını andıran bir oluşum görülmemiştir. Uygulanan gerilim artışına bağlı olarak nanotüp çaplarında artış meydana geldiğinden, bunun bir sonucu olarak tüp ağızları birleşmiş ve nanotüp yapısı ortadan kalkmıştır.

2. Sürenin Etkisi

Anodizasyon süresinin nanotüp oluşumu üzerine etkisinin ortaya koyulması amacıyla 20V sabit potansiyelde, 10, 20, 30 ve 40dk sürelerde yapılan deneylerde yüzeyde nanotüp oluşumu araştırılmıştır.

- Kısa süreli, 10dk, anodizasyon işlemlerinde titanyum yüzeyinde nanotüp oluşumu görülmemiştir. Yüzeyde poroz bir yapı meydana gelmiştir.
- 20dk anodizasyon süresi sonunda yüzeyde tatmin edici bir nanotüp yapısı oluşmamıştır.
- 30dk anodizasyon süresi ise optimum parametre olarak belirlenmiştir (20V, 30dk). Yüzeyde oldukça düzgün sıralanmış, ağız kısımları muntazam ve açık, homojen dağılımlı nanotüp yapısı elde edilmiştir.
- Sürenin 40dk uygulanması durumunda gerek tel gerekse plaka titanyum altlık yüzeyinde homojen dağılımlı bir nanotüp yapısı elde edilmiştir. fakat bununla beraber, uygulanan süre artışına bağlı olarak, v şekilli iç duvar morfolojisi

dolayısıyla tüp ağızlarında duvar kalınlığının gittikçe azalıp zamanla nanotüplerin iç çapında artış meydana gelmesi ve süreye bağlı olarak tüp tepelerinde aşınma nedeniyle, 40dk süre sonunda tüp ağızlarının birleşmeye başladığı görülmüştür. Yüzeyde bazı bölgelerde tüp ağızlarında bozulmalar/yayılmalar açıkça görülebilmektedir. Sonuç olarak, zamanla nanotüp ağızlarının birleşmesiyle nanotüp yapısı yer yer gözden kaybolmuştur.

3. Ag Katkılandırma

Nanotüp yapılarının Ag ile katkılandırılması amacıyla 3 farklı yöntem denenmiş olup bunlar sırasıyla: Anodizasyon işleminde kullanılan elektrolite $AgNO_3$ ilave edilerek, anodizasyon sırasında tüp oluşumuyla birlikte, oluşan tüplerin içine Ag biriktirilmesi; önce anodizasyon sonra daldırma yoluyla nanotüp yüzeylerine/içine Ag biriktirilmesi ve son olarak, önce anodizasyon sonrasında ise manyetik alanda sıçratma yöntemiyle nanotüplere Ag biriktirilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

a) Anodizasyon işlemi ile eş zamanlı Ag katkılandırması

Optimum anodizasyon parametrelerinde (20V-30dk) anodize edilen numune, katkılandırma elektroliti içerisine 0,25 gr/lt $AgNO_3$ ilavesi ile yapılan Ag biriktirme işlemi sonrasında, nanotüp ağızlarında ve numune yüzeyinin tamamında Ag birikmesi görülmüştür. Artan konsantrasyona bağlı olarak (0,50 gr/lt $AgNO_3$), nanotüp ağızlarında daha yoğun birikme görülmekle beraber, yüzeyde de yoğun şekilde gümüş birikintilerine rastlanmıştır. Yapılan EDX analizlerinde Ag varlığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, numune yüzeyinde oluşturulan tüm nanotüp yapısının yüzeyinde gümüş biriktirilmiştir.

b) Anodizasyon sonrası daldırma işlemi yardımıyla Ag katkılandırması

Optimum anodizasyon parametrelerinde (20V, 30dk) üretilen nanotüpler, iki farklı konsantrasyonda hazırlanan $AgNO_3$ solüsyonuna daldırılıp, 30dk karıştırılarak

bekletilmiş ve nanotüp yüzeyinin tamamında yoğun bir şekilde birikme gerçekleşmiştir. Bu süre sonunda neredeyse tüm nanotüplerin ağızları kapanmıştır.

c) Anodizasyon sonrası manyetik alanda sıçratma ile Ag katkılanması

Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile, titanyum yüzeyinde oluşturulmuş nanotüplerin yüzeyine/içine Ag katkılanması amacıyla 10sn ve 30sn'de yapılan çalışmalarda nanotüp yüzeyleri Ag ile kaplanmıştır. Seçilen 10sn sıçratma süresinde numune yüzeyinde gümüş birikintisi adacıkları lokal olarak görülmüştür. Ayrıca nanotüp yüzeyleri ve tüp ağızları başarıyla gümüş kaplanmıştır. Sıçratma yöntemiyle 30sn süreyle gümüş sıçratılarak kaplanmış numunede, 10sn süreyle kaplanmış olan numuneye göre herhangi bir bariz farklılık görülmemiştir.

HF elektrolitinde titanyum yüzeyinde nanotüp oluşturulması ve elde edilen yapılar gümüş katkılanmaya yönelik öneriler aşağıda verilmiştir:

Nanotüp üretim süreçlerine dair öneriler;

Nanotüp oluşumunda, elektrolitin florür konsantrasyonu, sıcaklığı, su içeriği vb gibi parametrelerin kontrolüyle, farklı elektrolit türleri (su içermeyen) kullanılarak, ve anodizasyon sürecinde akım parametresi kontrol edilerek daha farklı özellikte nanotüp yapıları elde edilebilir (nanotüp çapı, boyu vb. kontrol edilebileceği gibi, düzgün dizinimli nanotüp yapıları üretilebilir).

Yapısal, mekanik özelliklerin geliştirilmesine yönelik öneriler;

- 1) Isıl işlem yardımıyla amorf karakterli olan nanotüp yapılarının kristalin faz yapıya dönüşümü sağlanabileceği gibi, anataz-rutil faz oranı da değiştirilebilir.
- 2) Isıl işlem ile üretilen nanotüpler daha düzgün bir şekilde hizalanabilir ve tüp dizinimleri düzenlenebilir.

Yüzey modifikasyonu ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik öneriler;

- 1) Nanotüp yapılarının içerisine ve yüzeyinde gümüş katkılandırması yerine antibiyotik, hidroksiapatit katkısı yapılabilir.
- 2) Gümüş ile katkılandırılmış nanotüp yapılarının antibakteriyel özelliği araştırılabilir ve bu amaçla biyolojik/bakteri testleri yapılabilir.
- 3) Hidroksiapatit içeren solüsyonlarda nanotüp yapılarının yüzeyinde hidroksiapatit biriktirilebilir. Bu şekilde yapılara biyolojik özellik kazandırılabilir ve osseointegrasyon (kemik bütünleşmesi) özellikleri iyileştirilebilir.
- 4) Sentetik vücut solüsyonunda (SBF) nanotüp üzerinde doku büyütülebilir ve osseointegrasyon (kemik bütünleşmesi) özellikleri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] XUANYONG, L., PAUL, KC., CHUANXIAN, D., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R* 47 49–121, 2004.
- [2] UZUN, İH., BAYINDIR, F., Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri, *Atatürk Üniv. Dis Hek. Fak. Derg.*, Cilt:20, Sayı: 2, Sayfa: 213-220, 2010.
- [3] <http://web.itu.edu.tr/~dikicioglu/titanyumkaynak.pdf>, Erişim Tarihi: 01.11.2012.
- [4] <http://akyaymetal.com/node/2>, Erişim Tarihi: 15.12.2012.
- [5] www.aysunigneli.com/dental_implant_dis_titanyum_neden_titanium.html, Erişim Tarihi: 15.11.2012.
- [6] <http://www.supraalloys.com/medical-titanium.php>, Erişim Tarihi: 10.10.2012.
- [7] ÇOLAK, Z., Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Üretilen Tityum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [8] MACAK, JM., TSUCHIYA, H., GHICOV, A., YASUDA, K., HAHN, R., BAUER, S., SCHMUKI, P., TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3–18, 2007.
- [9] GRIMES, CA., MOR, GK., TiO₂ Nanotube Arrays, DOI 10.1007/978-1-4419-0068-5_1, # Springer Science+Business Media, LLC 2009.
- [10] NAH, Y-C., PARAMASIVAM, I., SCHMUKI, P., Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *ChemPhysChem*, 11, 2698 – 2713, 2010.
- [11] ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P., TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 – 2939, 2011.

- [12] MOR, GK, VARGHESE, OK., PAULOSE, M., SHANKAR, K., GRIMES, CA., A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 2011–2075, 2006.
- [13] BERGER, S., HAHN, R., ROY, P., SCHMUKI, P., Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties, *Phys. Status Solidi B* 247, No. 10, 2424–2435, 2010.
- [14] 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.
- [15] HU, MZ., LAI, P., BHUIYAN, MS., TSOURIS, C., GU, B., PARANTHAMAN, MP., GABITTO, J., HARRISON, L., Synthesis and characterization of anodized titanium-oxide nanotube arrays, *J Mater Sci*, 44:2820–2827, 2009.
- [16] ALLAM, NK., GRIMES, CA., Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:1468–1475, 2008.
- [17] CHEN, J., LIN, J., CHEN, X., Self-Assembled TiO₂ Nanotube Arrays with U-Shaped Profile by Controlling Anodization Temperature, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials* Volume 2010, Article ID 753253, 4 pages doi:10.1155/2010/753253, 2010.
- [18] MOHAMED, AER., ROHANI, S., Synthesis of titania nanotube arrays by anodization, *AIDIC Conference Series*, Vol. 9, 2009.
- [19] CAI, Q., PAULOSE, M., VARGHESE, OK., GRIMES CA., The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *J Mater Res* 20:230–236, 2005.
- [20] CAI, Q., YANG, L., YU, Y., Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization. *Thin Solid Films* 515:1802–1806, 2006.
- [21] YORIYA, S., PAULOSE, M., VARGHESE, OK., MOR, GK., GRIMES, CA., Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. *J Phys Chem C* 111:13770–13776, 2007.
- [22] PRAKASAM, HE., SHANKAR K., PAULOSE, M., GRIMES, CA., A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *J Phys Chem C* 111:7235–7241, 2007.
- [23] YORIYA, S., MOR, GK., SHARMA, S., GRIMES, CA, Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes. *J Mater Chem* 18:3332–3336, 2008.

- [24] MACAK, JM., SCHMUKI, P., Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes, *Electrochimica Acta* 52, 1258–1264, 2006.
- [25] CHANMANEE, W., WATCHARENWONG, A., CHENTHAMARAKSHAN, CR., KAJITVICHYANUKUL, P., TACCONI, NR., RAJESHWAR, K., Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils, *Electrochemistry Communications* 9, 2145–2149, 2007.
- [26] MANOLE, CC., STOIAN, AB., PÎRVU, C., Surface perspective of TiO₂ nanoarchitecture, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 72, Iss. 4, 2010.
- [27] SUN, W-T., YU, Y., PAN, H-Y., GAO, X-F, CHEN, Q., PENG, L-M., CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotube-Array Photoelectrodes, *J. AM. CHEM. SOC.* 9 VOL. 130, NO. 4, P 1124-1125, 2008.
- [28] http://anodicprocesstech.net/titanium_anodizing.html, Erişim Tarihi: 15.10.2012.
- [29] <http://www.electrohio.com/Finishing/TiAnodizing/TiAnodizing.htm>, Erişim Tarihi: 20.10.2012.
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/Anodizing#Sulfuric_acid_anodizing_.28Type_II, Erişim Tarihi: 10.10.2012.
- [31] SUL, YT., JOHANSSON, CB., JEONG, Y., ALBREKTSSON, T., The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering & Physics* 23, 329–346, 2001.
- [32] OH, S., DARAIIO, C., CHEN, L-H., PISANIC, TR., FINONES, RR., JIN, S., Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes, *Wiley InterScience* DOI: 10.1002/jbm.a.30722, Published online 6 April 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Hale ARSLAN 1978 Bandırma'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bandırma'da tamamladıktan sonra 1997 yılında Sakarya Üniversitesi'nde lisans eğitimine başladı. 1997-2001 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamlayıp özel sektörde iş hayatına atıldı. Halen İstanbul'da özel bir firmada Metalurji Mühendisi olarak görev yapmaktadır.