

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ti6Al4V YÜZEYİNDE ANODİK OKSİDASYONLA TİTANYUM DİOKSİT
NANOTÜP BÜYÜTÜLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL VE GRAFEN OKSİT İLE GELİŞTİRİLMESİ

İrem Cemre TÜRÜ

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Aralık, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ti6Al4V YÜZEYİNDE ANODİK OKSİDASYONLA TİTANYUM DİOKSİT
NANOTÜP BÜYÜTÜLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN
GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL VE GRAFEN OKSİT İLE GELİŞTİRİLMESİ**

İrem Cemre TÜRÜ tarafından hazırlanan tez çalışması 20.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU, Üye

Türk-Alman Üniversitesi

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Servet İbrahim TİMUR, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nurhan CANSEVER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan ‘Ti6Al4V Yüzeyinde Anodik Oksidasyonla Titanyum Dioksit Nanotüp Büyütülmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Gümüş Nanopartikül ve Grafen Oksit ile Geliştirilmesi’ başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

İrem Cemre TÜRÜ

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2019-3744 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Bu tezin her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile bana destek olan ve yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Nurhan CANSEVER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımnda emeği geçen İstanbul Gedik Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Murat DANIŞMAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarımın bir bölümü olan in-vitro testlerden antibakteriyel testlerin gerçekleştirilmesini sağlayan İstanbul Üniversitesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Esra İLHAN SUNGUR'a ve yüksek lisans öğrencisi Semih BAYRAKTAR'a; biyouyumluluk testlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Emrah Şefik ABAMOR'a ve doktora öğrencisi Büşra AKGÜL'e sundukları imkân ve gösterdikleri emeklerden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca sağladıkları teknik imkân ve gösterdikleri manevi destek için; Doç. Dr. Hale BERBER, Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Dr. Öğr. Üyesi Rıdvan GECÜ, Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer DUYGULU, Arş. Gör. Dr. Aylin BEKEM, Arş. Gör. Zekeriya CÖMERT, Arş. Gör. Oğul SAZCI, Arş. Gör. Mücahid ÖZCAN, doktora öğrencisi Zeynep ÖZCAN ve teknisyen Şaban CEYLAN başta olmak üzere Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma; Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ'a, İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Melih Beşir ARVAS'a, Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ÖZER'e ve İstanbul Teknik Üniversitesi Arş. Gör. Fatih KIRBIYIK'a çok teşekkür ederim.

FDK-2019-3744 kodlu proje ile araştırmama sağladıkları maddi imkân ve desteklerden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Ve her zaman yanımda olan sevgili aileme gösterdikleri sonsuz destek için çok teşekkür ederim.

İrem Cemre TÜRÜ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xx
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
2 TİTANYUM VE ALAŞIMLARI	6
2.1 α Alaşımları.....	8
2.2 β Alaşımları.....	8
2.3 $\alpha + \beta$ Alaşımları.....	8
2.4 Biyomedikal Amaçla Kullanılan Titanyum Alaşımları.....	9
2.5 Ti6Al4V Alaşımı ve Özellikleri.....	9
2.6 Ti6Al4V Alaşımına Biyomedikal Amaçla Uygulanan Yüzey İşlemleri	10
2.6.1 Morfolojik Modifikasyonlar	11
2.6.2 Kaplamalar	11
2.6.3 Morfolojik Modifikasyon ve Kaplamaların Birlikte Uygulandığı Çalışmalar	12
3 TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLER	13
3.1 Titanyum Dioksit Kristal Yapıları	13
3.2 Altlık Üzerinde Titanyum Dioksit Nanotüp Oluşturma Yöntemleri.....	14
3.3 Anodik Oksidasyon Yöntemiyle TiO ₂ Nanotüp Üretimi	16
3.3.1 Anodik Oksidasyon İşlemiyle TiO ₂ Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler	22
3.4 Titanyum Dioksit Nanotüplere Uygulanan Isıl İşlem	33
3.5 Titanyum Dioksit Nanotüplerin Biyomedikal Amaçla Fonksiyonelleştirilmesi	34
3.5.1 Gümüş Nanopartiküller ile Fonksiyonelleştirme	36
3.5.2 Grafen Oksit ile Fonksiyonelleştirme	37

3.6 Elektroforetik Biriktirme Yöntemi	38
3.6.1 Elektroforetik Biriktirme Yöntemiyle TiO ₂ Nanotüplere Biriktirilen Nano Parçacıklar	39
3.6.2 Elektroforetik Biriktirme Yöntemine Etki Eden Parametreler	40
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler	43
4.2 Anodik Oksidasyon İşlemi	45
4.2.1 Anodik Oksidasyon İşlemi Öncesi Numune Hazırlığı	45
4.2.2 Anodik Oksidasyon İşlemlerinde Kullanılan Çözelti Bileşimleri	45
4.2.3 Anodik Oksidasyon İşlem Koşulları	47
4.2.4 Anodik Oksidasyon İşlemlerinin Uygulanması	47
4.2.5 Anodik Oksidasyon Sonrası Temizleme İşlemleri	48
4.2.6 Anodik Oksidasyon Sonrası Uygulanan Isıl İşlem	49
4.3 Karakterizasyon İşlemleri	49
4.4 Numunelerin Ringer Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışları	50
4.4.1 Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan Numune Koşulları	50
4.4.2 Elektrokimyasal Deneylerin Yapılışı	51
4.5 Elektroforetik Biriktirme Deneyleri	52
4.5.1 Elektroforetik Biriktirme Deneyleri İçin Yapılan Hazırlıklar	52
4.5.2 Elektroforetik Biriktirme Deneylerinin Yapılışı	58
4.6 In Vitro Deneyler	59
4.6.1 Antibakteriyel Test Çalışmaları	59
4.6.2 Biyouyumluluk Deneyleri	60
5 DENEYLERDE ELDE EDİLEN BULGULAR	63
5.1 Ön Çalışmalarda Elde Edilen Bulgular	63
5.1.1 Anodik Oksidasyon Deneylerinde Elde Edilen Bulgular	63
5.1.2 Ön Çalışmalarda Elde Edilen XRD Bulguları	68
5.1.3 Ön Çalışmalarda Ringer Çözeltisinde Elde Edilen Elektrokimyasal Deney Bulguları	69
5.2 Ti6Al4V-ELI Numunede Deney Bulguları	71
5.2.1 Ti6Al4V-ELI Numunelerdeki Anodik Oksidasyon Bulguları	71
5.2.2 Isıl İşlem Etkisi	86
5.2.3 Ti6Al4V-ELI XRD Bulguları	88
5.2.4 Ti6Al4V-ELI ile Ringer Çözeltisinde Elektrokimyasal Deney Bulguları	91

5.3 Elektroforetik Yöntemle Nanopartikül Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular	97
5.3.1 Gümüş Nanopartikül Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular	97
5.3.2 İndirgenmiş Grafen Oksit Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular	99
5.4 In-Vitro Deneylerde Elde Edilen Bulgular	102
5.4.1 Antibakteriyel Testlerde Elde Edilen Bulgular	102
5.4.2 Biyouyumluluk Deneylerinde Elde Edilen Bulgular	107
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	110
6.1 Genel Sonuçlar.....	110
6.2 Öneriler.....	113
KAYNAKÇA	114
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	132

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
β	Beta
rpm	Dakikada Devir Sayısı
ΔG_{298}	Gibb's serbest enerjisi (oda sıcaklığında, 298 K)
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
mA	Miliamper
mL	Mililitre
nm	Nanometre
R_a	Ortalama Pürüzlülük
E	Potansiyel
sa	Saat
s	Saniye
$^{\circ}C$	Santigrad Derece
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

AgNO ₃	Gümüş Nitrat
AgNP	Gümüş Nanopartikül
Al	Alüminyum
AO	Anodik Oksidasyon
ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
C	Karbon
CNT	Karbon Nanotüp
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DMEM-F12	Dulbecco's Modified Eagle Medium F-12
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EG	Etilen Glikol
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ELI	Extra Low Interstitials
FBS	Fetal Bovine Serum
Fe	Demir
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopisi
GO	Grafen Oksit
HA	Hidroksiapatit
HF	Hidroflorik Asit
HMK	Hacim Merkezli Kübik
hMSC	İnsan Mezenşimal Kök Hücresi
HOb	İnsan Osteblast Hücresi
HSP	Hegzagonal Sıkı Paket
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
L929	Fibroblast Hücre Hattı
MTT	3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür
N	Azot
NH ₂	Amino Fonksiyonel Grubu
NH ₄ F	Amonyum Florür
O	Oksijen

OCP	Açık Devre Potansiyeli
PBS	Fosfat Tampon Çözeltisi
PPAAm	Plazma polimerize alilamin
PSN	Poli(stiren-ko-N-izopropilakrilamid)
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM-FEG	Taramalı Elektron Mikroskopisi-Alan Emisyonlu Tabanca
SiC	Silisyum Karbür
TSB	Triptik Soy Buyyon
Ti	Titanyum
Ti6Al4V	Titanyum-6 Alüminyum-4 Vanadyum
TiCl ₄	Titanyum Klorür
[TiF ₆] ²⁻	Titanyum Hegzaflorür
TiO ₂	Titanyum Dioksit
Ti(OPr) ₄	Titanyum İzopropoksit
V	Vanadyum
XRD	X-Işını Kırınımı
XTT	Sodyum 3'-[1-(fenilaminokarbonil)-3,4-tetrazolyum]

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Titanyumun kristal yapıları a) HSP, α , b) HMK, β [26]	7
Şekil 3.1	TiO ₂ kristal kafes yapıları [61]	13
Şekil 3.2	Atomik tabaka biriktirme yöntemiyle nanotüp oluşumunun şematik gösterimi [71].....	15
Şekil 3.3	Anodik oksidasyon düzeneği	15
Şekil 3.4	TiO ₂ nanotüp oluşumunda serbest iyonların elektrik alan destekli taşınımı	18
Şekil 3.5	TiO ₂ nanotüplerin kompakt oksit tabakasına kıyasla üç aşamada gerçekleşen oluşum mekanizmasına ait akım yoğunluğu-zaman eğrisi: (I) bariyer oksit tabakası oluşumu, (II) yüzeyde rastgele por yapılarının oluşmaya başlaması (III) kendiliğinden düzenlenen nanotüp yapısının oluşumu.....	18
Şekil 3.6	TiO ₂ nanotüp oluşumunun şematik gösterimi: a) bariyer oksit oluşumu, b) bariyer oksit üzerinde çukur bölgelerin oluşumu, c) çukur bölgelerin büyüyerek porlara dönüşümü, d) porlar arası mesafelerin oluşumu, e) oksit oluşumu ve çözünmenin devam etmesiyle porlardan tüp oluşumu ve tüplerin üstten görünümü [78]	20
Şekil 3.7	Viskoz/plastik akış modeline göre oksidin yukarı doğru ilerleyişi [68]..	21
Şekil 3.8	a) HF içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilen 1. jenerasyon nanotüpler b) F ⁻ tuzları içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilen 2. jenerasyon nanotüpler, c) F ⁻ tuzları içeren organik elektrolitlerde elde edilen 3. jenerasyon nanotüpler ve d) F ⁻ tuzları içeren organik elektrolitlerde anodizasyon parametrelerinin kontrolüyle elde edilen 4. jenerasyon nanotüpler	23
Şekil 3.9	Farklı potansiyel ve sürelerde hazırlanan TiO ₂ nanotüplerin yüzey ve enine kesit görüntüleri: a) 40 V-2 sa, b) 40 V-4 sa, c) 40 V-6 sa, d) 60 V-2 sa, e) 60 V-4 sa, f) 60 V-6 sa, g) 80 V-2 sa, h) 80 V-4 sa, i) 80 V-6 sa [93]	26
Şekil 3.10	AO işleminde a) su bazlı, b) organik elektrolitlerin kullanılmasıyla elde edilen TiO ₂ nanotüplerin yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri [76] ...	28
Şekil 3.11	F ⁻ açısından zengin katmanların elektrolit içindeki H ₂ O'da tercihli çözünmesi yoluyla gözenekli bir yapıdan tüp şeklinde bir yapının oluşumu [70]	30
Şekil 3.12	0,135 M NH ₄ F ve a) %1, b) %2, c) %4, d) %6, e) %8 ve f) %10 H ₂ O içeren EG'de oluşan TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri [110]	31
Şekil 3.13	Anodik oksidasyon sonrası a) 400°C, b) 500°C, c) 550°C ve d) 600°C'de ısı işlem uygulanan TiO ₂ nanotüplerin SEM görüntüleri [121]	34
Şekil 3.14	Elektroforetik biriktirme hücresinin şematik gösterimi.....	38

Şekil 3.15 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [151]	41
Şekil 4.1 Deneylerde kullanılan a) Ti6Al4V ve b) Ti6Al4V-ELI numuneler	44
Şekil 4.2 Deneylerde kullanılan a) Ti6Al4V ve b) Ti6Al4V-ELI numunelerin mikroyapısı	44
Şekil 4.3 Anodik oksidasyon deney düzeneği.....	48
Şekil 4.4 Elektrokimyasal deney düzeneği	51
Şekil 4.5 AgNP SEM görüntüsü	53
Şekil 4.6 2 mg/100 ml AgNP-ultra saf su süspansiyonu	53
Şekil 4.7 AgNP-ultra saf su UV-Vis spektrumu	54
Şekil 4.8 Ultra saf su içinde Ag nanopartiküllerin ortalama tane boyutu ölçüm sonuçları	54
Şekil 4.9 Ultra saf su içinde Ag nanopartiküllerin zeta potansiyeli ölçüm sonuçları	55
Şekil 4.10 rGO SEM görüntüsü	55
Şekil 4.11 rGO tozlarına ait FTIR spektrumu	56
Şekil 4.12 10 mg/100 ml rGO-ultra saf su süspansiyonu	56
Şekil 4.13 rGO-ultra saf su süspansiyonuna ait UV-görünür bölge spektrumu	57
Şekil 4.14 rGO-ultra saf su süspansiyonuna ait zeta potansiyeli-pH grafiği	57
Şekil 4.15 Elektroforetik biriktirme deneylerinde kullanılan düzenek	58
Şekil 5.1 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 10 dk AO ile elde edilen nano yapıların FESEM görüntüleri a) 20000X, b) 100000X.....	63
Şekil 5.2 Ti6Al4V numunenin a bölgeleri üzerinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 10 dk AO ile elde edilen nanoporöz yapı a) 50000X, b) 100000X	64
Şekil 5.3 Ti6Al4V numune yüzeyinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 60 dk AO ile elde edilen FESEM görüntüleri a) 20000X, b) 100000X	65
Şekil 5.4 Ti6Al4V numune yüzeyinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 180 dk AO yapılan numunenin FESEM görüntüleri a) 20000X, b) 100000X.....	65
Şekil 5.5 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 10 dk, 60 dk ve 180 dk süreyle yapılan AO deneylerine ait I-t eğrileri	66
Şekil 5.6 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F ve a,b) %2,5 H ₂ O, c,d) %5 H ₂ O, e,f) %10 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 30 V, 180 dk AO ile elde edilen yüzey görüntüleri.....	67

Şekil 5.7 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H ₂ O içeren %0,25 NH ₄ F içerikli EG çözeltisinde 30 V, 180 dk'da elde edilen TiO ₂ nanotüplerin kristal yapıları	68
Şekil 5.8 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H ₂ O içeren çözeltilerde AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri	69
Şekil 5.9 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H ₂ O içeren çözeltilerde AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri	70
Şekil 5.10 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %2,5 H ₂ O ve a,b) %0,1 NH ₄ F, c,d) %0,25 NH ₄ F, e,f) %0,5 NH ₄ F, g,h) %0,75 NH ₄ F, ı,j) %1 NH ₄ F içeren EG çözeltilerinde 30 V, 30 dk'da elde edilen TiO ₂ nano yapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri.....	73
Şekil 5.11 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltilerinde NH ₄ F içeriğine bağlı olarak 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanotüp parametreleri	75
Şekil 5.12 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde, 30 V, a,b) 30 dk, c,d) 60 dk, e,f) 90 dk, g,h) 180 dk AO ile elde edilen FESEM görüntüleri	77
Şekil 5.13 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F ve %2,5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde, 30 V ve farklı sürelerde AO ile elde edilen TiO ₂ nanotüp parametreleri	78
Şekil 5.14 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F; a,b) %1 H ₂ O, c,d) %2,5 H ₂ O, e,f) %5 H ₂ O ve g,h) %10 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 30V, 30 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri.....	79
Şekil 5.15 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde farklı H ₂ O yüzdelerinde 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanotüp parametreleri	80
Şekil 5.16 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH ₄ F; a,b) %1 H ₂ O; c,d) %2,5 H ₂ O; e,f) %5 H ₂ O ve g,h) %10 H ₂ O içeren EG çözeltilerinde 30V, 30 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri.....	82
Şekil 5.17 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH ₄ F içeren elektrolitte H ₂ O yüzdesine bağlı olarak 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanotüp parametreleri	83
Şekil 5.18 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH ₄ F; a,b) %1 H ₂ O; c,d) %2,5 H ₂ O; e,f) %5 H ₂ O ve g,h) %10 H ₂ O içeren EG çözeltilerinde 30V, 60 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri.....	84
Şekil 5.19 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH ₄ F içeren elektrolitte H ₂ O yüzdesine bağlı olarak 30 V, 60 dk AO ile elde edilen TiO ₂ nanotüp parametreleri	85

Şekil 5.20 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH ₄ F; a,b) %2,5 H ₂ O, c,d) %5 H ₂ O ve e,f) %10 H ₂ O içeren elektrolitlerde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen sırasıyla ısılsız ve ısılsız numunelerin yüzey görüntüleri.....	87
Şekil 5.21 Ti6Al4V-ELI altlık, %0,5 NH ₄ F ve %5 H ₂ O içeren EG çözeltisinde 30V, 60 dk'da elde edilen TiO ₂ nanotüpler ve bu nanotüplerin ısılsız işlem sonrasındaki kristal yapıları.....	88
Şekil 5.22 Ti6Al4V-ELI altlık ve farklı miktarlarda H ₂ O içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk'da elde edilen TiO ₂ numunelerin ısılsız işlem sonrası kristal yapıları	90
Şekil 5.23 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri.....	91
Şekil 5.24 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.....	92
Şekil 5.25 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki Nyquist eğrileri.....	94
Şekil 5.26 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısılsız işlemli numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri	95
Şekil 5.27 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısılsız işlemli numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri	95
Şekil 5.28 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısılsız işlemli numunelerin Ringer çözeltisindeki Nyquist eğrileri .	97
Şekil 5.29 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait FESEM görüntüleri a) 50000X, b) 100000X.....	98
Şekil 5.30 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait FESEM-EDX nokta analizi sonuçları.....	98
Şekil 5.31 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait O, Ag ve Ti elementlerinin dağılımını gösteren FESEM-EDX haritalama sonuçları	99
Şekil 5.32 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneye ait FESEM görüntüleri a) 50000X, b) 500000X.....	100
Şekil 5.33 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneye ait FESEM-EDX nokta analizi sonuçları.....	100
Şekil 5.34 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneye ait C, O ve Ti elementlerinin dağılımını gösteren FESEM-EDX haritalama sonuçları	101
Şekil 5.35 Numune yüzeylerinde farklı süreler sonundaki canlı <i>S. aureus</i> bakteri miktarının değişimi.....	102
Şekil 5.36 Numunelerin 96. sa sonunda alınan iki farklı büyütme oranındaki (10000X, 50000X) yüzey FESEM görüntüleri a,b) Ti6Al4V-ELI, c,d) TiO ₂ NT, e,f) TiO ₂ NT-AgNP, g,h) TiO ₂ NT-rGO	105

Şekil 5.37 Numune yüzeylerinde zamana bağlı olarak % hücre canlılık değerleri	107
Şekil 5.38 72 sa inkübasyon sonunda a) Ti6Al4V-ELI, b) TiO ₂ NT, c) TiO ₂ NT-AgNP ve d) TiO ₂ NT-rGO numune yüzeylerindeki L929-fibroblast hücrelerinin yoğunluğunu gösteren FESEM görüntüleri	108



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Cp-Ti saflık dereceleri ve bazı mekanik özellikleri [23], [25]	7
Tablo 2.2 Biyomedikal amaçla kullanılan bazı titanyum alaşımları [24], [31]	9
Tablo 3.1 TiO ₂ kristal yapılarına ait parametreler [62]	14
Tablo 3.2 Literatürde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde anodik oksidasyon ile TiO ₂ nanotüp eldesi için kullanılan çözeltiler ve işlem parametreleri	27
Tablo 3.3 Literatürde biyomedikal amaçla TiO ₂ NT yapısına katılan bileşik ve partiküller	35
Tablo 4.1 Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin kimyasal bileşimi ve sertlik değerleri	43
Tablo 4.2 Anodik oksidasyon işlemlerinde kullanılan elektrolit bileşimleri.....	46
Tablo 4.3 EG çözeltilerinin pH ve viskozite değerleri.....	46
Tablo 4.4 Anodik oksidasyon işlemlerinde uygulanan deney koşulları	47
Tablo 4.5 Anodik oksidasyon sonrasında yüzeylere uygulanan ultrasonik temizleme işlemleri	48
Tablo 4.6 Elektrokimyasal deneyleri gerçekleştirilen Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin anodik oksidasyon koşulları.....	50
Tablo 4.7 Elektrokimyasal deneylerde kullanılan Ringer çözeltisinin bileşimi ...	51
Tablo 5.1 Ti6Al4V altlık ve farklı H ₂ O içerikli çözeltilerde elde edilen nanotüplü numunelerin elektrokimyasal deney verileri	71
Tablo 5.2 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal bulguları ..	93
Tablo 5.3 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH ₄ F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin ısıtma işlem sonrasında Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deney verileri	96
Tablo 5.4 Ti6Al4V-ELI, TiO ₂ NT, TiO ₂ NT-AgNP ve TiO ₂ NT-rGO numune yüzeylerinde zamana bağlı canlı bakteri sayıları.....	103

Ti6Al4V Yüzeyinde Anodik Oksidasyonla Titanyum Dioksit Nanotüp Büyütülmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Gümüş Nanopartikül ve Grafen Oksit ile Geliştirilmesi

İrem Cemre TÜRÜ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Ortopedide implant uygulamalarında kullanılan Ti6Al4V alaşımının vücut içindeki yapılarla uyumunu geliştirmek ve alaşıma antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla çeşitli yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Alaşım yüzeyinde TiO₂ nanotüplerin oluşturulması; bu nanotüplerin biyoinert yapıda olmaları, pürüzlü bir yüzey ve geniş yüzey alanı sağlayarak vücut içi etkileşimleri arttırmaları ve iç boşluklarının tüplere ek özellik kazandırmak amacıyla doldurulabilmesi nedeniyle en çok tercih edilen yüzey işlemlerinden biridir. İmplant uygulamalarında sıklıkla karşılaşılan bakteri nedenli enfeksiyonları engellemek amacıyla ise, alaşım yüzeylerine antibakteriyel özellikte bileşik veya partiküller ilave edilmektedir. Gümüş nanopartiküller, insan vücuduna olan toksik etkisinin mikroorganizmalara olan etkisine kıyasla daha düşük olması; grafen oksit ise, antibakteriyel özellik kazandırırken aynı zamanda biyouyumluluğu da geliştirmesi sebebiyle antibakteriyel uygulamalarda dikkat çekici olmuştur. Bu doktora tezi kapsamında; Ti6Al4V-ELI (Grade 23) biyomedikal alaşımının ortopedik uygulamalarda implant

olarak kullanılması amacıyla biyouyumluluğunun iyileştirilmesi ve yüzeylere antibakteriyel özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, farklı NH_4F (%0,1-1 w/w) ve H_2O (%1-10 v/v) miktarları içeren etilen glikol çözeltilerinde, farklı sürelerde (30-180 dk) 30 V potansiyelde gerçekleştirilen anodik oksidasyon deneyleri ile alaşım yüzeyinde farklı uzunluk ve por çaplarına sahip TiO_2 nanotüpler oluşturulmuştur. Bu nanotüplerin karakterizasyonu için FESEM ve XRD analizleri ve ayrıca Ringer çözeltisinde elektrokimyasal deneyler yapılmıştır. İşlem süresi ve elektrolit bileşiminin oluşan TiO_2 nanotüplerin morfolojisini ve yapısını büyük ölçüde etkilediği ortaya konmuştur. 30 V-60 dk-%0,5 NH_4F ve %5 H_2O içeren EG çözeltisi koşullarında yüzeyde tüp yapısının belirgin olduğu, por çapının ort. 57,8 nm ve tüp uzunluklarının eş dağılımlı olması ile nanopartikül biriktirme işlemine uygun bir yüzeyin elde edildiği görülmüştür. Bu koşullarda elde edilen TiO_2 nanotüplere gümüş nano partikül ve indirgenmiş grafen oksit elektroforetik yöntemle biriktirilmiştir. Alaşım yüzeyinde oluşturulan TiO_2 nanotüplerin ve bu nanotüplerin yüzeylerine biriktirilen nanopartiküllerin; *S. aureus* bakterileri ile 96 sa süreyle yapılan antibakteriyel testler sonucunda alaşımın antibakteriyel etkisini geliştirdiği, L929 fibroblast hücreleri ile 72 sa süreyle yapılan MTT testi sonucunda ise hücre canlılığı üzerinde olumlu etki gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V-ELI , anodik oksidasyon, etilen glikol, TiO_2 nanotüp, biyouyumluluk.

Growth of Titanium Dioxide Nanotubes by Anodic Oxidation on Ti6Al4V Surface and Improvement of Antibacterial Properties with Silver Nanoparticle and Graphene Oxide

İrem Cemre TÜRÜ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Various surface treatments are applied in order to improve the compatibility of the Ti6Al4V alloy, which is used in implant applications in orthopedics, with the structures in the body and to give the alloy antibacterial properties. Formation of TiO₂ nanotubes on the alloy surface is one of the most preferred surface treatments because these nanotubes are bioinert, increase intra-body interactions by providing a rough surface and large surface area, and can be filled in order to add additional properties to the surface. In order to prevent bacterial infections, which are frequently encountered in implant applications, antibacterial compounds or particles are added to the alloy surfaces. Silver nanoparticles have a lower toxic effect on the human body compared to the effect on microorganisms; graphene oxide, on the other hand, has attracted attention in antibacterial applications because it provides antibacterial properties and also improves biocompatibility. Within the scope of this doctoral thesis; in order to use Ti6Al4V-ELI (Grade 23) biomedical alloy as an implant in orthopedic applications, it was aimed to improve

the biocompatibility and to provide antibacterial properties to the surfaces. For this purpose, firstly, anodic oxidation experiments were carried out in ethylene glycol solutions containing different amounts of NH_4F (0.1-1 wt.%) and H_2O (1-10 vol.%) at different durations (30-180 min) by applying 30 V potential. FESEM and XRD analyzes as well as electrochemical experiments in Ringer solution were performed to characterize these nanotubes. It was revealed that the anodization time and electrolyte composition greatly affect the structure and morphology of the formed TiO_2 nanotubes. In the conditions of 30 V-60 min-0.5 wt.% NH_4F and 5 vol.% H_2O containing EG solution conditions, it was observed that the tube structure was evident on the surface, the pore diameter was 57,8 nm and the tube lengths were uniform, resulting in a surface suitable for nanoparticle deposition. Silver nanoparticles and reduced graphene oxide were deposited on the TiO_2 nanotubes obtained under these conditions by electrophoretic method. TiO_2 nanotubes formed on the alloy surface and silver nanoparticles and graphene oxide deposited on these nanotubes were found to improve the antibacterial effect of the alloy as a result of antibacterial tests performed with *S. aureus* bacteria for 96 hours. Also, they had a positive effect on cell viability as a result of the MTT test performed with L929 fibroblast cells for 72 hours.

Keywords: Ti6Al4V-ELI, anodic oxidation, ethylene glycol, TiO_2 nanotube, biocompatibility.

1.1 Literatür Özeti

Titanyum ve alaşımları, üstün mekanik özellikleri, yüksek korozyon direnci ve canlı dokularla iyi derecede biyouyumlulukları sayesinde, piyasaya sürüldüğü elli yıldan daha uzun bir süreden beri biyomalzeme olarak başarıyla kullanılmaktadır. Dental implantlarda ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti), kullanımı daha yaygın iken, ortopedide implantasyon amacıyla daha çok mekanik özellikleri daha iyi olan Ti6Al4V alaşımı tercih edilmektedir.

Ti6Al4V alaşımının ortopedik implant olarak kullanımındaki eksiklik, bu malzemelerin “osseointegrasyon” olarak isimlendirilen, implant ve kemik arasında doğrudan bir arayüz oluşturma kabiliyetlerinin zayıf olmasıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan çalışmalarda, implant yüzeyinin bileşimi ve topografyası değiştirilmektedir. Bu amaçla en çok uygulanan işlem, alaşım yüzeyinde nano ölçekte yapılar oluşturmaktır [1], [2]. Nano ölçekte yapıların hücre aktivitesini arttırması, böyle yüzeylerde hücre etkileşimi için daha fazla yüzey alanı mevcut olmasından ileri gelmektedir. Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan nano ölçekteki yapıların yüzeylere hücre-hücre, hücre-protein ve hücre-doku etkileşimleri kazandırarak, kemik-implant uyumunu güçlendirdiği ve implantın klinik performansını arttırdığı görülmüştür [2]. Ti6Al4V yüzeylerindeki nanoyapıların boyut ve morfolojisi ise, biyoaktif bir arayüzey oluşturmak açısından büyük önem taşımaktadır [1]. Anodik oksidasyon yöntemi, işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle malzeme yüzeyinde istenen özellikte nano yapılar oluşturulabilmesi sayesinde özel bir ilgi görmektedir. Son zamanlarda, titanyum bazlı altlıklar üzerinde anodizasyon ile elde edilen nanotübüler yapıların, in vitro çalışmalar sonucunda osteoblastların tutunmasını ve proliferasyonunu arttırarak, kemik dokusunda stabil fiksasyonu ve aktif kemik oluşumunu desteklediği belirtilmiştir [3]–[5].

İmplant malzemeleri söz konusu olduğunda, biyouyumluluk dışında göz önünde bulundurulması gereken bir diğer nokta, antibakteriyel özellik olmaktadır. Ortopedik implantlar, patojenlerin (hastalık yapıcı organizmalar) tutunabileceği ve ardından komşu kemik ve yumuşak dokuda kolonize olabileceği uygun bir yüzey ortamı sağladığından, yüksek enfeksiyon riski taşımaktadır. İmplantların neden olduğu enfeksiyonlar implant başarısızlığına yol açarak, kronik hastalığa neden olmakta ve implantın değişimini gerektirmektedir [6]. İmplantla ilişkili enfeksiyonların tedavileri; teşhislerinin zor olması, karmaşık cerrahi prosedürler gerektirmesi ve uzun süreli antibiyotik tedavisine ihtiyaç duyulması nedeniyle oldukça zor olmaktadır. Bu nedenle, implantın vücuda yerleştirilmesinden önce, olası enfeksiyonları önlemek amacıyla implant yüzeyindeki bakteri aktivitesini azaltacak yöntemlere giderek artan bir ilgi vardır [6], [7].

İmplant cerrahisindeki enfeksiyonlar büyük çoğunlukla ameliyat esnasında görülürken, sonrasında yaşanan kaza vb. durumlarda da görülmektedir [7]. İmplant kaynaklı enfeksiyonlar, ameliyattan sonraki başlangıç zamanına göre; erken (<3 ay), gecikmiş (3-24 ay) ve geç (>24 ay) enfeksiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Erken ve gecikmiş başlangıçlı enfeksiyonların, ameliyatta gerçekleşen doğrudan bir enfeksiyon sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Erken başlangıçlı enfeksiyona *S. aureus* gibi daha hızlı yayılan mikroorganizmaların, gecikmiş ve geç başlangıçlı enfeksiyona ise daha yavaş yayılan türlerin neden olduğu bilinmektedir [8], [9]. *S. aureus*, implant kaynaklı enfeksiyonların başlıca sebeplerinden biridir [6], [7], [10], [11].

Literatürde anodik oksidasyon işlemiyle Ti6Al4V yüzeyinde nano gözenekli oksit tabaka elde edilmesinden sonra bu yüzeylere biyoaktivite ve antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla çeşitli bileşik ve partiküller ilave edilmiştir. Bunlar; hidroksiapatit [12], gümüş nanopartikül [13]–[15], hidroksiapatit/TiO₂ nanopartikül [16], gümüş nanopartikül/hidroksiapatit [14], kitosan/gümüş nanopartikül [17], Ag₂O [18], fibroin, [19], kurkumin [20], bandronat [21], vankomisin [22] gibi çeşitli bileşik ve partiküller biriktirilmiştir. Bunlardan gümüş nanopartikül antibakteriyel özellik amacıyla biriktirilirken, diğerleri biyouyumluluğu ve biyoaktiviteyi geliştirmek amacıyla kullanılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

İmplant olarak kullanılması planlanan malzemelerin yüzeyinde oluşturulan nanoyapıların boyut ve morfolojisi biyoaktif bir arayüzey oluşturmak açısından büyük önem taşımaktadır. Literatürde titanyum bazlı ortopedik implantların kemik ile uyumunu desteklemek amacıyla yapılan çalışmalar mevcuttur. Anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyinde nano gözenekli TiO_2 yapılar oluşturulan Ti6Al4V alaşımının, kemik hücreleri ile yapılan in vitro çalışmalar sonucunda, hücre tutunması ve çoğalmasını desteklediği belirtilmiştir. Nano gözenekli yapıya sahip TiO_2 'nin, kompakt TiO_2 ile kıyaslandığında, implant yüzeyinde kemiğin inorganik bileşeni olan hidroksiapatit oluşumunu hızlandırdığı ve böylece kemik ile uyumu geliştirdiği yapılan in vitro çalışmalarla ortaya konulmuştur. Ayrıca, implant olarak kullanılacak Ti6Al4V alaşımının kemik ile entegrasyonunun hızlandırılması ve geliştirilmesi amacıyla, yüzeyleri bazı partikül veya bileşikler ile kaplanmaktadır.

Bu doktora tez çalışmasının amacı; Ti6Al4V-ELI biyomedikal alaşımının ortopedik uygulamalarda implant olarak kullanımı amacıyla, biyoyumluluğunu geliştirmek ve yüzeylere antibakteriyel özellik kazandırmaktır. Bu amaçla, öncelikle, farklı NH_4F (%0,1-1 w/w) ve H_2O (%1-10 v/v) miktarları içeren etilen glikol çözeltilerinde, farklı sürelerde (30-180 dk) gerçekleştirilen anodik oksidasyon deneyleri ile alaşım yüzeyinde farklı uzunluk ve por çaplarına sahip TiO_2 nanotüpler oluşturulmuştur. Bu nanotüplerin FESEM ve XRD analizleriyle morfolojik ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullarda oluşturulan nanotüplerin yapay vücut sıvısı olarak seçilen Ringer çözeltilisinde elektrokimyasal korozyon davranışları belirlenmiştir. Numunelerin FESEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre, 30 V-60 dk-%0,5 NH_4F ve %5 H_2O içeren EG çözeltisi koşullarında yüzeyde tüp yapısının belirgin olduğu, por çapının ort. 57,8 nm ve tüp uzunluklarının benzer olması ile nanopartikül biriktirme işlemine uygun bir yüzeyin elde edildiği görülmüştür. Bu koşullarda elde edilen TiO_2 nanotüplere gümüş nano partikül ve indirgenmiş grafen oksit elektroforetik yöntemle biriktirilmiştir. Bu nano parçacıkların biriktirildiği numunelerin antibakteriyel özellikleri ve biyoyumlulukları, nanotüplü ve

işlemsiz numunelere kıyasla in-vitro çalışmalar ile incelenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Bu tez çalışmasının özgün yanı, Ti6Al4V-ELI alaşım yüzeyinin antibakteriyel özelliğinin ve biyouyumluluğunun geliştirilmesi amacıyla öncelikle yüzeylerinde TiO₂ nanotüplerin büyütülmesi, daha sonra bu nanotüplerin içine/yüzeyine elektroforetik yöntemle gümüş nanopartikül ve indirgenmiş grafen oksit biriktirilmesiyle elde edilen yüzeylerin işlemsiz ve nanotüplü numunelere kıyasla *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel etkisi ve L929 fibroblast hücrelerine olan sitotoksik etkisi hakkında değerlendirmelerin ortaya konulmasıdır. Literatürde TiO₂ nanotüplere gümüş nanopartikül ve grafen oksit biriktirilerek bu iki nano partikülün antibakteriyel etkisinin ve biyouyumluluğunun kıyaslandığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar; Ti6Al4V-ELI alaşımının yüzeyinde anodik oksidasyon ile büyütülen TiO₂ nanotüplerin oluşumuna işlem süresi ve elektrolitin NH₄F ve H₂O içeriğinin etkisi, nanotüplü yüzeylere antibakteriyel amaçla biriktirilen gümüş nanopartikül ve indirgenmiş grafen oksidin *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel özelliği ve fibroblast hücrelerine olan toksik etkisiyle ilgili literatüre katkı sağlayacaktır.

1.3 Hipotez

Ti6Al4V alaşımının biyomedikal uygulamalarda implant malzemesi olarak kullanımlarında kemik ile uyumluluğunun geliştirilmesi amacıyla, yüzeylerde nano boyutta pürüzlülük sağlayan yöntemler ilgi çekici olmaktadır. Biyomedikal amaçla nano boyutta pürüzlülük eldesi, zımparalama, kumlama gibi tekniklerle yapılabildiği gibi; yüzeyde TiO₂ nanotüplerin oluşturulması da geniş yüzey alanı sağlamaları, inert yapıda olmaları ve bu nanotüplerin iç boşluklarının tüplere ek özellikler kazandırmak amacıyla doldurulabilmesi sayesinde giderek artan bir ilgi görmektedir. Anodik oksidasyon yöntemi, işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle vücuttaki hücre ve bakteri etkileşimleri için tercih edilen boyut ve morfolojide nanotüp elde edilebilmesi sayesinde TiO₂ nanotüplerin oluşturulmasında en çok kullanılan yöntem olmaktadır. Nanotüplerin por çapları, yüzeylerin

pürüzlülüğünü ters orantılı bir şekilde etkilemektedir. Hücreler pürüzlü yüzeylere daha fazla tutunacağından, nanotüplerin por çaplarının nispeten küçük olması hücre tutunması açısından olumlu iken, pürüzlü yüzeylere bakterilerin tutunması da daha fazla olacağından, antibakteriyel davranış açısından olumsuz etki gösterebilmektedir. Bu nedenle yüzeylerin hem sitotoksik etki hem de antibakteriyel etki açısından optimum davranış göstereceği yüzey koşullarının elde edilmesi önemli olmaktadır. Ayrıca, antibakteriyel amaçla TiO_2 nanotüplere ilave edilen partikül veya bileşiklerin de yüzeylere antibakteriyel özellik kazandırırken, hücreler üzerinde toksik etkiye yol açmaması önemli bir husustur.

Ti6Al4V-ELI alaşımının yüzeyinde büyütülen TiO_2 nanotüplerin antibakteriyel amaçla katkılandırılmasında gümüş nanopartiküller ve/veya indirgenmiş grafen oksit kullanımının, yüzeylere antibakteriyel etki kazandırıp biyouyumluluğu da olumsuz şekilde etkilemediği in-vitro çalışmalarla açığa çıkarılırsa, ve ayrıca vücut sıvılarındaki korozyon dayanımı da daha iyileşmiş hale gelirse, bu şekilde elde edilen malzemenin vücut içinde kullanımının işlemsiz Ti6Al4V-ELI alaşıma kıyasla daha avantajlı olacağı öngörülmektedir.

TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

Titanyum, yerkabuğunda en bol bulunan dokuzuncu elementtir ve doğada büyük çoğunlukla oksitleri halinde bulunmaktadır. Mineral cevheri elde edildikten sonra titanyum, biyomedikal uygulamaya uygun hale gelmeden önce bir dizi işleminden geçmektedir. İlk olarak mineral cevheri, Kroll prosesiyle indirgenerek sünger elde edilir. Bu sünger eritilerek külçe oluşturulur ve külçe de kullanım alanına bağlı olarak öğütülüp çeşitli ürünlere dönüştürülmektedir. Üretim yöntemi, nihai ürünün endüstriyel kullanımı için istenen metalurjik özelliklere sahip olabilmesi amacıyla farklı şekillerde gerçekleştirilebilmektedir [23].

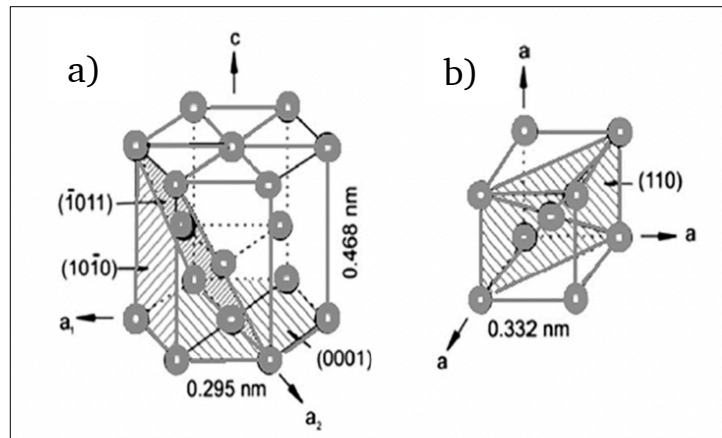
Titanyum farklı saflık derecelerinde üretilmektedir. Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) tarafından yalnızca birkaçı tanınmasına rağmen, yaklaşık kırk ila elli adet saflık derecesinde titanyum kullanımdadır. Ticari saflıftaki titanyum (Cp-Ti), %1'den daha düşük miktarda alaşım elementi içeren titanyum olarak tanımlanır. Cp-Ti, titanyumun ilk dört saflık derecesini oluşturmaktadır ve daha yüksek dereceler titanyum alaşımlarını temsil etmektedir. Cp-Ti saflık derecelerinin her biri, safsızlık içeriği bakımından farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar titanyumun mekanik özelliklerine büyük ölçüde etki etmektedir. Titanyumda yaygın olarak görülen safsızlıklar, üretim sürecinde ortaya çıkan karbon, demir, azot, hidrojen ve oksijendir [23]. Bunlardan; azot, hidrojen ve oksijen, titanyum içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı, karbon ise karbür oluşturma eğiliminden dolayı mekanik özelliklere etki etmektedir. Azot ve oksijenin, titanyum üzerinde dayanım artırıcı etkisi vardır. Ayrıca karbon elementi de belirli bir miktara kadar dayanımı arttırmaktadır [24]. Cp-Ti saflık derecelerinin safsızlık elementi içeriklerini ve bazı mekanik özelliklerini gösteren karşılaştırmalı bir tablo Tablo 2.1' de gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Cp-Ti saflık dereceleri ve bazı mekanik özellikleri [23], [25]

ASTM derecesi	Safsızlık İçeriği (maks. %ağ.)					Çekme dayanımı (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Uzama (%)
	N	C	H	Fe	O				
Grade-1	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	240	170	103-107	24
Grade-2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	345	275	103-107	20
Grade-3	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	450	380	103-107	18
Grade-4	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	550	483	103-107	15

Tablo 2.1’de, Cp-Ti içeriğindeki N, Fe ve O element yüzdeleri arttıkça çekme ve akma dayanımı gibi mekanik özelliklerde iyileşme olduğu görülmektedir. Ancak, genel olarak Cp-Ti, yüksek alaşım elementi içeriğine sahip olan titanyum alaşımlarına kıyasla daha düşük dayanıma sahiptir ve bu nedenle yüksek dayanım gerektirmeyen uygulamalarda tercih edilmektedir.

Saf titanyum allotropik özellik göstermektedir. Oda sıcaklığında hegzagonal sıkı paket (HSP, α) yapısında bulunurken, sıcaklık 883°C’ye yükseltildiğinde kristal yapısı hacim merkezli kübik yapıya (HMK, β) dönüşmektedir (Şekil 2.1)[23]. α fazından β fazına dönüşümün gerçekleştiği sıcaklığa ‘ β geçiş sıcaklığı’ denmektedir [23], [26], [27].



Şekil 2.1 Titanyumun kristal yapıları a) HSP, α , b) HMK, β [26]

Titanyuma ilave edilen alaşım elementlerinin β geçiş sıcaklığını düşürücü veya yükseltici etkiye sahip olması sebebiyle, titanyum alaşımları içerdiği alaşım

elementlerinin etkisiyle oda sıcaklığında farklı mikroyapılara sahip olmakta ve bu sayede farklı özellikler göstermektedir.

Titanyum alaşımları; α alaşımları, β alaşımları ve $\alpha+\beta$ alaşımları olmak üzere başlıca üç grupta incelenmektedir.

2.1 α Alaşımları

Tamamı α fazından oluşan bu alaşımlar, β geçiş sıcaklığını yükselterek oda sıcaklığında α fazını kararlı hale getiren Al, O, N, C elementlerini içermektedir. Temel alaşım elementi Al olan α fazı; iyi kaynaklanabilirlik, yüksek oksidasyon ve iyi derecede korozyon dayanımı sağlamaktadır [24], [28]. Yüksek sıcaklıklarda iyi derecede mekanik özellikleri ve sürünme dirençleri nedeniyle, yüksek sıcaklık uygulamaları için bu alaşımlar tercih edilmektedir. Ancak, ısıtılma işlemi tabii tutulamayan doğası nedeniyle bu alaşımların mikroyapısını ve dolayısıyla mekanik özelliklerini kontrol etme olanağı sınırlıdır [29]. CpTi ve Ti5Al2.5Sn alaşımları titanyumun α alaşımları kategorisindedir.

2.2 β Alaşımları

β geçiş sıcaklığını düşürerek oda sıcaklığında β fazının kararlı hale getiren Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H elementlerini içeren β alaşımları, yüksek dayanım, iyi şekillendirilebilirlik, yüksek sertleşebilirlik, düşük elastisite modülü ve üstün korozyon dayanımına sahiptir [28]–[30]. Bu alaşımlara örnek olarak; Ti13Nb13Zr, Ti15Mo, Ti10V2Fe3Al, Ti15V3Cr3Al3Sn alaşımları verilebilir.

2.3 $\alpha+\beta$ Alaşımları

Allotropik dönüşüm sıcaklığının altında ve β stabilizatörlerinin varlığında oda sıcaklığında α ve β fazlarını birlikte içeren $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, α ve β alaşımlarına kıyasla daha yüksek çekme dayanımı, kırılma tokluğu ve aşınma direnci sergilemekte, ve ısıtılma işlemi müsait yapıları sayesinde karmaşık geometrilerin üretilmesine izin vermektedir [26], [29]. Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti5Al3Mo4Zr, Ti6Al6V2Sn ve Ti6Al6V2Sn4Zr6Mo alaşımları titanyumun $\alpha+\beta$ alaşımlarındandır.

2.4 Biyomedikal Amaçla Kullanılan Titanyum Alaşımları

Titanyum ve alaşımları, yüksek biyouyumlulukları, iyi derecede özgül dayanımları ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için uygun özellikler sergilemekte, özellikle ortopedik ve ortodontik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [28]. Spesifik dayanım (dayanım/yoğunluk) açısından karşılaştırıldığında, titanyum alaşımları diğer implant malzemelerinden daha üstün durumdadır [24]. Biyomedikal amaçla kullanılan bazı titanyum alaşımları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Biyomedikal amaçla kullanılan bazı titanyum alaşımları [24], [31]

Alaşım	Grup
Cp-Ti	α
Ti-13Nb-13Zr	β
Ti-15Mo	β
Ti-15Mo-3Nb	β
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-3Mo-4Zr	$\alpha + \beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha + \beta$

Bu alaşımlardan en sık kullanılanı, $\alpha + \beta$ alaşımlarından olan Ti6Al4V olmuştur. Ti6Al4V alaşımının kullanımı, ticari olarak kullanılan tüm titanyum alaşımlarının %50'sinden fazlasını oluşturmaktadır [32].

2.5 Ti6Al4V Alaşımı ve Özellikleri

ASTM tarafından Grade-5 olarak sınıflandırılan Ti6Al4V alaşımı, bileşiminde α fazı kararlaştırıcı alüminyum ve β fazı kararlaştırıcı vanadyum elementi içermektedir. Bileşimindeki Al; iyi kaynaklanabilirlik, mükemmel dayanım ve oksidasyon direnci sağlarken, V ise alaşıma; iyi şekillendirilebilirlik, yüksek

sertleştirilebilirlik, düşük elastisite modülü ve üstün korozyon dayanımı gibi özellikler kazandırmaktadır [24].

Ti6Al4V alaşımı; üstün mekanik özellikleri (çekme dayanımı=860 MPa, akma dayanımı=795 MPa), düşük yoğunluk, görece düşük elastisite modülü (110-114 GPa), mükemmel korozyon dayanımı, iyi derecede biyouyumluluğu sayesinde, başta diz ve kalça protezi olmak üzere ortopedide implant uygulamalarında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Biyolojik olarak stabil/inert olmaları nedeniyle insan vücuduna implante edildiklerinde istenmeyen reaksiyonlara sebep olmazlar [1], [24], [25], [33], [34].

Yaygın kullanım alanına sahip olmasına rağmen bütün metalik malzemeler gibi Ti6Al4V alaşımı da vücut içinde kullanılması durumunda yeterli biyouyumluluğa ve biyoaktiviteye sahip değildir. Alaşımın biyouyumluluğunu ve biyoaktivitesini geliştirmek, kemik ile entegrasyonu güçlendirmek, vücut içi korozyon ve aşınma dayanımını iyileştirmek ve olası enfeksiyonların önlenmesi için antibakteriyel özellik kazanmasını sağlamak amacıyla çeşitli yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [1], [16], [35]–[40].

2.6 Ti6Al4V Alaşımına Biyomedikal Amaçla Uygulanan Yüzey İşlemleri

Ti6Al4V alaşımının biyomedikal alanda kullanımı için uygulanan yüzey işlemlerinde genel amaç, ilgili uygulamalar için alaşımın biyoaktivitesini, biyouyumluluğunu, vücut sıvıları ile uyumluluğunu, aşınma ve korozyon dayanımını iyileştirmektir. Literatürde Ti6Al4V alaşımına biyomedikal amaçla yapılan işlemler; morfolojik modifikasyonlar, kaplamalar, ve morfolojik modifikasyon ile kaplamaların birlikte uygulandığı çalışmalar şeklinde sınıflandırılabilir [1]. Bunlardan modifikasyon ile kaplamaların birlikte kullanıldığı çalışmalar, yüzeylere sinerjistik etki ile birden fazla özellik kazandırılmasını sağlamakta ve bu nedenle sıklıkla tercih edilmektedir [1], [39].

2.6.1 Morfolojik Modifikasyonlar

Ti6Al4V alaşımına biyomedikal amaçla yapılan morfolojik modifikasyonlar; fiziksel, kimyasal ve mekanik yöntemler kullanılarak pürüzlülüğün artırılması, topografyanın mikro ölçekten nano ölçeğe dönüştürülmesi ve nano ölçekte morfolojinin değiştirilmesi gibi işlemleri içermektedir [16], [38], [39], [41].

Ti6Al4V alaşımının implant olarak kullanımında, yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıyla implantın kemik dokusu ile entegrasyonu geliştirilmektedir. Bu sayede implantı çevreleyen dokunun bozulması engellenerek, implantın gevşeme problemi önlenmektedir [41]. Özellikle nano boyuttaki pürüzlülük, osteoblast hücrelerinin titanyum nanoyapılar üzerinde yapışmasını, yayılmasını ve çoğalmasını teşvik etmektedir [36], [39].

Yapılan in-vitro çalışmalar, vücut içerisinde kullanılacak olan Ti6Al4V yüzeylerinde oluşturulan nanoyapıların; hücre-hücre, hücre-protein ve hücre-doku etkileşimlerini taklit edeceğini göstermiştir [36], [42], [43]. Bu nedenle, nanoteknoloji bazlı yüzey modifikasyonları implant olarak kullanılacak Ti6Al4V alaşımlarının biyoyumluluklarını arttırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır [33], [36], [43].

2.6.2 Kaplamalar

İmplant olarak kullanılacak Ti6Al4V alaşımının kemik ile entegrasyonunun hızlandırılması ve geliştirilmesi amacıyla, yüzeyleri bazı bileşikler ile kaplanmaktadır. Bu bileşikler, kemik matrisinin temel bileşeni olan kalsiyum fosfat bazlı bir seramik (örn. hidroksiapatit) veya polimerik (örn. kitosan) yapıda olabileceği gibi ikisini birden içeren çalışmalar da mevcuttur [35], [44]–[50]. İkisini birden içeren seramik-polimer kompozit kaplamaların avantajı, implantın kemikle etkileşimini iyileştirmeye yardımcı olabilecek iskeleler oluşturmalarıdır [39].

Elektrobiriktirme, sol-jel ve biyomimetik yöntemleri, Ti6Al4V alaşımlarının biyomedikal amaçla kaplanması amacıyla en sık kullanılan yöntemlerdir [39], [45], [46].

Elektrobiriktirme yöntemi ile, Ti6Al4V alaşım yüzeyinin HA (hidroksiapatit) [47], [51], HA/TiO₂ nanopartikül, HA/CNT (karbon nanotüp) [51], HA/CNT/TiO₂ [51] ile kaplandığı çalışmalara rastlanmaktadır.

Sol-jel yöntemi, seramik/organik bileşiklerin özellikle hidroksiapatitin Ti6Al4V yüzeyine ince film ($<10\ \mu\text{m}$) şeklinde kaplanması amacıyla kullanılmaktadır [28], [52].

Biyomimetik yönteminde ise, alaşım yüzeyi, vücuttaki bileşenleri taklit ederek kemik ile arayüzeyinde hücrelerle etkileşimin uyarılmasını sağlayacak bazı bileşikler ile kaplanmaktadır. Bu amaçla, uç noktalarında amino fonksiyonel grubu (-NH₂) içeren ve bu sayede proteine benzer yapıda olan polimerler (PPAAm, PSN) plazma polimerizasyon tekniğiyle yüzeylere kaplanmaktadır [52].

2.6.3 Morfolojik Modifikasyon ve Kaplamaların Birlikte Uygulandığı Çalışmalar

Ti6Al4V malzemelerin biyomedikal amaçla yüzeylerini geliştirmek için morfolojik modifikasyon ile kaplamaların birlikte uygulandığı çalışmalarda ise, yüzeylere önce pürüzlülük kazandırılarak, sonrasında çeşitli nanopartikül veya bileşikler kaplanmaktadır [1], [39], [50], [53]–[56].

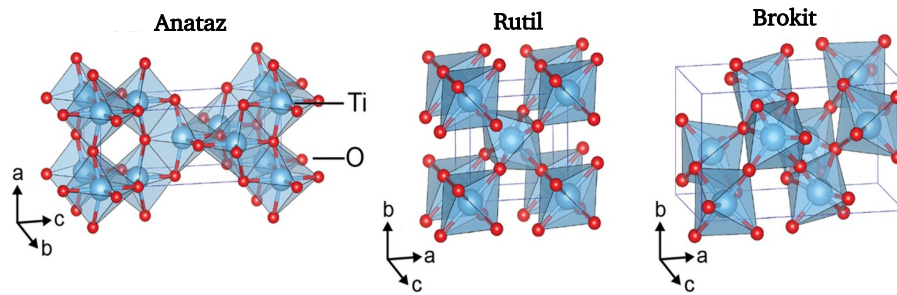
Bu çalışmalarda yüzeye pürüzlülük kazandırmak için seçilen yöntemin çoğunlukla yüzeylerde TiO₂ nanotüp oluşturmak olduğu görülmektedir [35], [57]. TiO₂ nanotüplerin ara katman olarak tercih edilmesinin sebebi; malzeme yüzeyine işlem parametreleri ile kontrol edilebilen nano boyutta pürüzlülük kazandırması, geniş yüzey alanı oluşturması, kaplamanın vücuttaki yüzeye entegrasyonunu kolaylaştırması ve tüplerin iç boşluklarının istenilen maddeyle doldurulabilmesidir. Literatürde Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan TiO₂ nanotüplere biyomedikal amaçla biriktirilen nanopartikül ve bileşiklerden ve bunların biriktirilme yöntemlerinden Bölüm 3'te bahsedilmektedir.

TİTANYUM DİOKSİT NANOTÜPLER

Biyomedikal uygulamalarda, geniş spesifik yüzey alanına sahip titanyum dioksit nanotüplerin kullanımı ilgi çekici olmuştur. Titanyum dioksit (TiO_2) nanotüpler, çözelti koşullarında serbest şekilde oluşturulabileceği gibi, bir altlık yüzeyinde de büyütülebilmektedir. Titanyum bazlı malzemelerin yüzeylerinde oluşturulan TiO_2 nanotüpler; hem altlık durumdaki titanyum bazlı malzemelerin biyolojik olarak inert olması, hem de yüzeylerindeki nanotüplerin kemik hücrelerinin tutunma ve farklılaşmasını desteklemesi nedeniyle implant uygulamalarına yönelik çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir [1], [17], [58], [59].

3.1 Titanyum Dioksit Kristal Yapıları

Titanyum dioksit (TiO_2); rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı polimorfik yapıya sahiptir (Şekil 3.1) [60], [61]. Bu yapıların her biri, bir titanyum atomunu altı adet oksijen atomunun çevrelediği temel TiO_6 oktahedral yapı birimlerinden oluşmaktadır [60].



Şekil 3.1 TiO_2 kristal kafes yapıları [61]

Anataz ve rutil tetragonal yapıya sahipken, brokit ise ortorombik yapıdadır [60]. Anataz ve rutil kristal yapıları, oktahedra zincirlerinin yerleşim şekline ve her bir oktahedronun distorsiyonuna göre farklılık göstermektedir. Oktahedron rutil yapısında hafif bir distorsiyon gösterirken, anataz yapısında önemli ölçüde

distorsiyona uğramıştır ve ortorombik yapıdan daha düşük bir simetriye sahiptir. TiO_2 kristal yapılarına ait parametreler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 TiO_2 kristal yapılarına ait parametreler [62]

TiO_2	Yoğunluk (g/cm ³)	Kristal sistem	Molekül/ birim hücre	Kafes parametreleri
Anataz	3,79	tetragonal	4	$a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$
Rutil	4,13	tetragonal	2	$a=b=4,584 \text{ \AA}$, $c=2,953 \text{ \AA}$
Brokit	3,99	ortorombik	8	$a=9,166 \text{ \AA}$, $b=5,436 \text{ \AA}$, $c=5,135 \text{ \AA}$

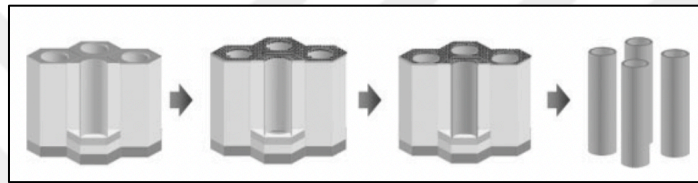
Anataz ve rutil kafes yapıları arasındaki farklılıklara bakıldığında, birim hücredeki molekül sayılarının farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca, anataz yapısında Ti-O mesafesi rutildekine kıyasla daha kısayken, Ti-Ti mesafesi daha uzundur. Kafes yapılarındaki farklılıklar, bu ikisinin yoğunluklarının farklı olmasına sebep olmaktadır. Rutil, TiO_2 ’nin yüksek sıcaklıklarda en kararlı polimorfudur. TiO_2 kristal yapılarının her biri fiziksel özelliklerinin sağladığı avantajlara göre farklı uygulamalarda tercih sebebi olmaktadır.

3.2 Altlık Üzerinde Titanyum Dioksit Nanotüp Oluşturma Yöntemleri

Literatürde titanyum dioksit nanotüp elde etmek için kullanılan yöntemler; sol-jel yöntemi [63], hidrotermal/solvotermal yöntem [64], atomik tabaka biriktirme yöntemi [65] ve anodik oksidasyon yöntemi [66]–[68] olmuştur. [69], [70]. Bu yöntemlerden sol-jel ve hidrotermal/solvotermal yöntemler çözelti içinde TiO_2 nanotüp eldesi sağlarken, atomik tabaka biriktirme ve anodik oksidasyon yöntemleri saf titanyum veya alaşımlarının yüzeyinde nanotüp elde etme imkânı sunmaktadır.

Atomik Tabaka Biriktirme Yöntemi:

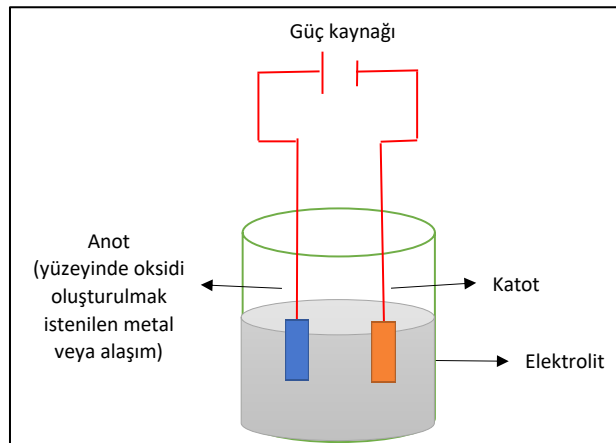
Atomik tabaka biriktirme yöntemi, bir gaz fazında ince film biriktirme yöntemidir [71]. Bu yöntemle nanotüp oluşumu Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Yöntemde, gözenekli bir şablondan (Al_2O_3 vs.) faydalanılmaktadır. TiO_2 nanotüp eldesi amacıyla, bu şablonun gözeneklerine, bir titanyum dioksit öncül çözeltisi (TiCl_4 (titanyum klorür), Ti(OPr)_4 (titanyum izopropoksit) vb.) uygulanır ve ardından gerçekleştirilen saflaştırma ve hidroliz işlemleriyle şablonların gözenekleri birbiri ardına atomik tabakalar şeklinde TiO_2 ile kaplanır. Daha sonra şablonun uzaklaştırılmasıyla altlığa dikey olarak hizalanmış nanotüp yapıları elde edilmektedir [70], [71].



Şekil 3.2 Atomik tabaka biriktirme yöntemiyle nanotüp oluşumunun şematik gösterimi [71]

Anodik Oksidasyon Yöntemi:

Bu tez çalışmasında tercih edilen anodik oksidasyon yöntemi, bir güç kaynağı yardımıyla sabit ya da değişken bir potansiyel uygulanarak, düzeneğe anot olarak bağlanan metal ya da alaşımların yüzeylerinde kontrollü oksit oluşturmaya yarayan bir yüzey modifikasyon yöntemidir. Bu yöneme ait düzenek Şekil 3.3’te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Anodik oksidasyon düzeneği

Anodik oksidasyon yöntemi; işlem kolaylığı, tekrarlanabilirliği ve parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen yapıların kontrol edilebilirliği sayesinde titanyum ve alaşımlarının üzerinde yüzeye dik şekilde hizalanmış, düzenli yapıda TiO₂ nanotüplerin üretilmesinde geniş çapta kabul görmüştür [40], [72], [73].

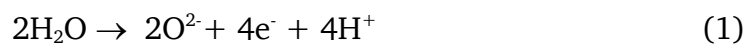
3.3 Anodik Oksidasyon Yöntemiyle TiO₂ Nanotüp Üretimi

Anodik oksidasyon yönteminin parametreleri kontrol edilerek, uygulama alanına uygun nanotüp yapıları elde etmek mümkündür. Anodik oksidasyonun en önemli avantajı, homojen dağılıma, kontrol edilebilir gözenek boyutuna ve büyük ölçüde düzenli gözenekli yapıya sahip TiO₂ nanotüpler üretilmesidir [1], [69], [74].

Anodik oksidasyon yöntemiyle TiO₂ nanotüp oluşumu için J.P. O'Sullivan tarafından önerilen elektrik alan destekli çözünme teorisi, özellikle organik elektrolitlerde nanotüp yapısının oluşum mekanizmasını incelemeye en etkili teori olmuştur [75]. Anodik oksidasyon yöntemiyle TiO₂ nanotüp üretimi, sıklıkla florür iyonu içeren elektrolitlerde gerçekleştirilmektedir. Böyle bir elektrolitte TiO₂ nanotüp oluşumu, elektrik alan etkisiyle bariyer oksit oluşumu ve bu bariyer oksidin elektrik alan ve kimyasal afinite destekli çözünme reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir. Aşağıda açıklanan bu reaksiyonlar, potansiyel uygulanmasından itibaren eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir.

Bariyer oksit oluşumu:

Anot olarak bağlanmış titanyum metali, uygulanan potansiyelin meydana getirdiği elektrik alanın etkisiyle yükseltgenerek iyon haline geçer (Ti⁴⁺) ve elektrolit içeriğindeki suyun elektrolizi ile oluşan O²⁻ iyonu ile etkileşime girer. Bu etkileşim sonucu metal yüzeyinde bariyer şeklinde TiO₂ kompakt oksit tabakası oluşumu gerçekleşir. Reaksiyon 1'de suyun elektrolizi, Reaksiyon 2'de titanyumun yükseltgenerek iyon haline gelmesi, Reaksiyon 3'te ise Ti⁴⁺ ve O²⁻ iyonlarının birleşmesiyle oksit oluşumu reaksiyonları verilmiştir.

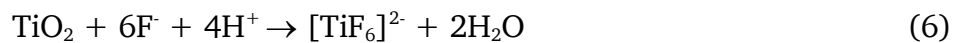


Cözünme ile nanotüp oluşumu:

Başlangıç oksit tabakasının oluşumuyla eş zamanlı olarak, bu oksidin çözünmesi ve F^- iyonu ile Ti^{4+} iyonlarının birleşmesiyle kompleks bileşik oluşumu gerçekleşmeye başlar. F^- iyonunun Ti^{4+} iyonları ile birleşmesi kimyasal afinite ve elektrik alan etkisiyle olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir.

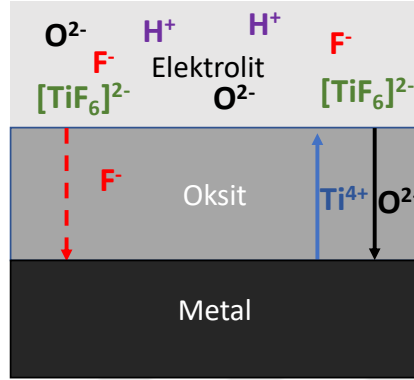
Elektrolitteki F^- iyonlarının varlığı, F atomunun Ti atomuna olan yüksek afinitesi nedeniyle floro-kompleks bileşiklerinin oluşumuna yol açmaktadır. Bu kompleks bileşiklerden en kararlı olanı, Gibb's serbest enerjisi en negatif olan, suda çözünür $[TiF_6]^{2-}$ kompleks bileşiğidir ($[TiF_6]^{2-}$ oluşum reaksiyonu için $\Delta G_{298}^0 = -2118,4$ kJ/mol). Bu bileşik TiO_2 bileşiğinden de kararlı yapıda olduğundan, elektrolitte bulunan F^- iyonları TiO_2 kompakt okside saldırarak oksit bileşimindeki Ti^{4+} iyonlarıyla birleşir ve $[TiF_6]^{2-}$ kompleks bileşiğini meydana getirir (TiO_2 oluşum reaksiyonu için $\Delta G_{298}^0 = -821,3$ kJ/mol) [76].

$[TiF_6]^{2-}$ bileşiğinin oluşumu ayrıca elektrik alan ile de desteklenmektedir. Uygulanan potansiyel ile meydana gelen elektrik alan, metalden çözünen Ti^{4+} iyonlarının altlıktan oksit boyunca ilerleyerek elektrolite ulaşmasını sağlar. Burada Ti^{4+} ve F^- iyonları reaksiyona girerek yine $[TiF_6]^{2-}$ kompleks bileşiğini oluşturur. Reaksiyon 4'te TiO_2 bariyer oksidin çözünmesi, Reaksiyon 5'te suyun elektrolizi, Reaksiyon 6'da kimyasal afinite etkisiyle $[TiF_6]^{2-}$ oluşumu, Reaksiyon 7'de ise elektrik alan etkisiyle $[TiF_6]^{2-}$ oluşumuna ait reaksiyonlar gösterilmiştir.



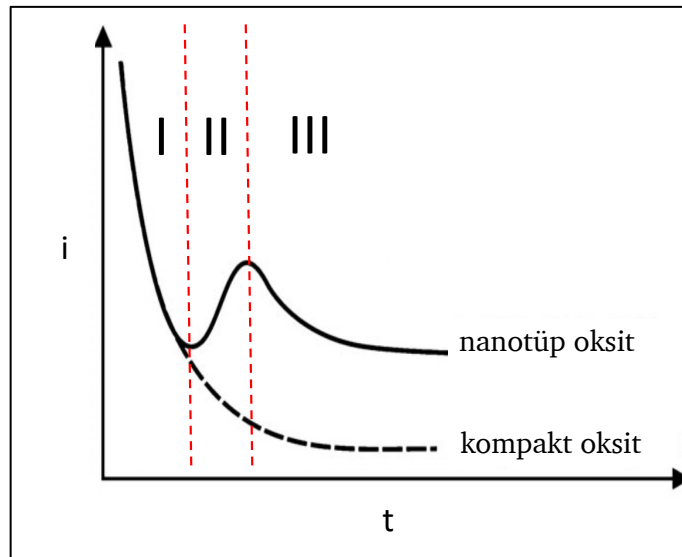
Reaksiyon 6 ve 7'deki çözünme reaksiyonları ile yüzeyde çukur bölgeler oluşmaya başlar. Elektrik alanın bu çukur kısımlarda yoğunlaşmasıyla, bu bölgelerde çözünme hızı artar ve nano boyutta porlar meydana gelir. Anodizasyon işlemi devam ederken, porlar, metal altlığa doğru büyüyen bariyer oksit tabakasının çözünmesiyle birlikte altlığa doğru ilerler ve bu sayede kendiliğinden düzenlenen bir nanotüp yapısı elde edilir [68], [72], [77]–[80].

Anodik oksidasyon yönteminde potansiyelin uygulandığı ilk andan itibaren anodik oksit oluşumu ve eş zamanlı gerçekleşen çözünme işlemi, serbest iyonların oksit katmanı boyunca elektrik alan yardımıyla taşınmasıyla gerçekleşir. Bu iyonların bulundukları yer ve hareketlerine ait şematik bir gösterim Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 TiO₂ nanotüp oluşumunda serbest iyonların elektrik alan destekli taşınımını

Anodizasyon işlemi gibi elektrokimyasal reaksiyonlar, genellikle akım/akım yoğunluğu-zaman eğrileri ile takip edilmektedir. Bu eğrilerden yola çıkılarak, yüzeyde hangi tür oksidin oluştuğu belirlenebilmektedir. TiO₂ nanotüp oluşumuna yol açan koşullar için tipik bir akım yoğunluğu-zaman (*i*-*t*) eğrisi, kompakt oksit tabakasının oluşumuna kıyasla Şekil 3.5'te verilmiştir.



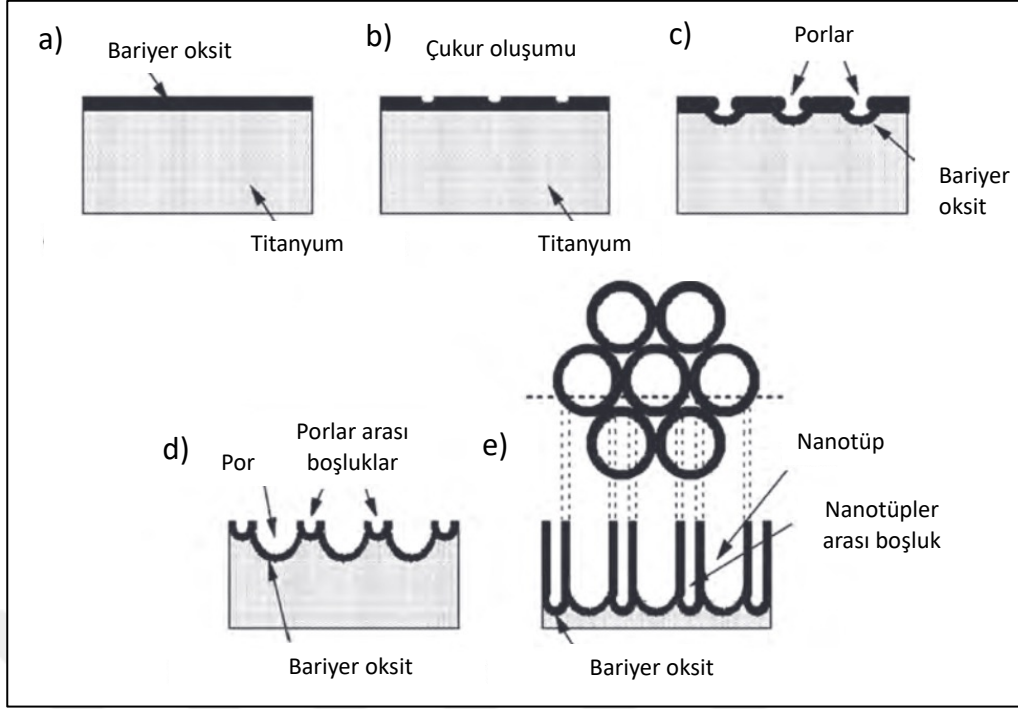
Şekil 3.5 TiO₂ nanotüplerin kompakt oksit tabakasına kıyasla üç aşamada gerçekleşen oluşum mekanizmasına ait akım yoğunluğu-zaman eğrisi: (I) bariyer oksit tabakası oluşumu, (II) yüzeyde rastgele por yapılarının oluşmaya başlaması (III) kendiliğinden düzenlenen nanotüp yapısının oluşumu

⇒ TiO_2 nanotüp oluşumunun ilk aşamasında (I), akım yoğunluğu F^- içermeyen elektrolitte olduğu gibi hızla düşer; bunun nedeni, her iki durumda da bariyer oksit tabakası oluşumuyla metalin elektrolit ile temasının kesilmeye başlamasıdır. Numuneler bu aşamadayken elektrolitten çıkarılırsa, yüzeylerinde kompakt oksit tabakası olduğu görülür.

⇒ II. aşamada, başlangıçta oluşan kompakt oksit tabakasında meydana gelen çözünmeler nedeniyle nano boyutta porlar oluşmaya başlar ve bu porların oluşumuyla metal yüzeyindeki reaktif alan arttıkça akımda bir miktar artış görülür.

⇒ III. aşamada ise, düzenli bir nanotüp tabakası oluşurken akımda tekrar azalış gözlenir ve süre ilerledikçe akım neredeyse sabit bir şekilde seyreder. Bu aşamada reaksiyonlar neredeyse dengeye gelmiş durumda olup, oksit oluşum hızının çözünme hızından yüksek olmasıyla nanotüplerin boyları uzamaktadır [70]. Metal-oksit arayüzeyinde oksit oluşum hızı, oksit-elektrolit arayüzeyinde kimyasal çözünme hızıyla eşitlenene kadar nanotüp uzunluğu zamana bağlı olarak artış göstermektedir [76], [78].

Bariyer oksit tabakasından başlayarak TiO_2 nanotüp oluşumunun detaylı şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6 TiO_2 nanotüp oluşumunun şematik gösterimi: **a)** bariyer oksit oluşumu, **b)** bariyer oksit üzerinde çukur bölgelerin oluşumu, **c)** çukur bölgelerin büyüyerek porlara dönüşümü, **d)** porlar arası mesafelerin oluşumu, **e)** oksit oluşumu ve çözünmenin devam etmesiyle porlardan tüp oluşumu ve tüplerin üstten görünümü [78]

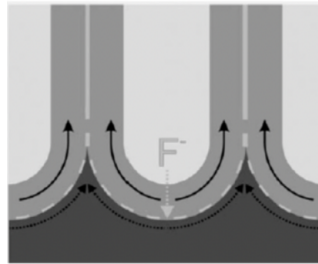
Şekilde 3.6 a'da, anodik oksidasyonun başlamasıyla titanyum yüzeyinde oluşan ince bariyer oksit tabakası görülmektedir. Şekilde 3.6 b'de, bariyer oksit tabakasındaki çözünmeler nedeniyle küçük çukurların oluşmaya başladığı ve Şekilde 3.6 c'de bu çukurların büyüyerek porları meydana getirdiği görülmektedir.

Porların üst kısmında elektrik alan destekli çözünmenin etkisi azalırken, en üst noktaları nispeten dar kalır; kavisli alt yüzeyindeki elektrik alan dağılımı, iç kısımda por genişlemesinin yanı sıra derinleşmesine de neden olur. Porlar derinleştikçe, bu çukur bölgelerdeki elektrik alan şiddeti artar; elektrik alan destekli oksit büyümesi ve oksit çözünmesi hızlanır, dolayısıyla por oluşumuyla eş zamanlı olarak porlar arası boşluklar oluşmaya başlar (Şekil 3.6 d). Ardından, hem boşlukların hem de tüplerin dengeli bir şekilde büyümesiyle belirgin tüp yapısı meydana gelir (Şekil 3.6 e). Oksit oluşum hızı nanotüplerin üst yüzeyindeki kimyasal çözünme hızına eşit olana kadar nanotüp uzunluğu artmaya devam eder. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra işlem süresi ne kadar uzun olursa olsun, nanotüp

uzunluğunda artış gözlenmeyecektir. Maksimum nanotüp uzunluğu, elektrolit bileşimi ve işlem potansiyeline bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [78].

TiO₂ nanotüplerin oluşturulmasında bazı deneysel sonuçlar elektrik alan destekli çözünme teorisiyle açıklanamadığından, araştırmacılar, iyonik akım-elektronik akım teorisini ileri sürmüşlerdir [75]. Literatürde ‘oksijen kabarcığı kalıp modeli’ ve ‘viskoz/plastik akış modeli’ gibi farklı isimler de verilen bu teori, daha çok su bazlı elektrolitlerde geçerli olmaktadır.

İyonik akım-elektronik akım teorisine göre, anodizasyondaki toplam akım, iyonik akım ve elektronik akım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Akım-zaman eğrisinde I. aşama olarak adlandırılan oksidasyonun ilk anlarında oluşan bariyer oksit tabakası, iyonik akımda hızlı bir azalmaya yol açar. Bu noktada, toplam akım yaklaşık olarak iyonik akıma eşittir. Bariyer tabaka belirli bir kritik kalınlığa yükseldiğinde, oksit parçalanır ve elektronik akım artmaya başlar. Artan elektronik akım, bariyer tabaka boyunca oksijen taşınımına yol açarak oksijen kabarcıkları oluşturur. Elektronik akımın artması, toplam akımın belirli bir dereceye kadar yükselmesine neden olur. Akım-zaman eğrisinin II. aşamasına karşılık gelen bu aşamada oksijen kabarcıkları nanotüplerin başlangıç porlarını oluşturur; porlar, taban kısımlarından duvar kısımlarına doğru viskoz oksit akışı ile büyüyüp genişledikçe (Şekil 3.7), oksijen bu porlardan uzaklaşmaya başlar. Akım-zaman eğrisinin III. aşamasında, porların metal yüzeyine doğru büyümesiyle nanotüp yapısı meydana gelir ve elektrolitin nanotüplerin dip kısımlarına ulaşmasıyla elektronik akım ve iyonik akım sabit kalacağından, toplam akım yoğunluğu da sabit kalır [68], [81].



Şekil 3.7 Viskoz/plastik akış modeline göre oksidin yukarı doğru ilerleyişi [68]

İyonik akım-elektronik akım teorisi, anodizasyon potansiyelinin çözünme hızının en yüksek olduğu kritik potansiyel değerinden daha düşük olduğu durumlarda geçerlidir. Bu teoriyle birlikte, oksit tabaka kalınlığının zamanın bir fonksiyonu olduğu, anodizasyon işleminde artan süre ile nanotüp duvarlarının parçalandığı ve elektrolitin nanotüp boşluklarına girmesiyle çatlakların meydana geldiği öne sürülmektedir [75].

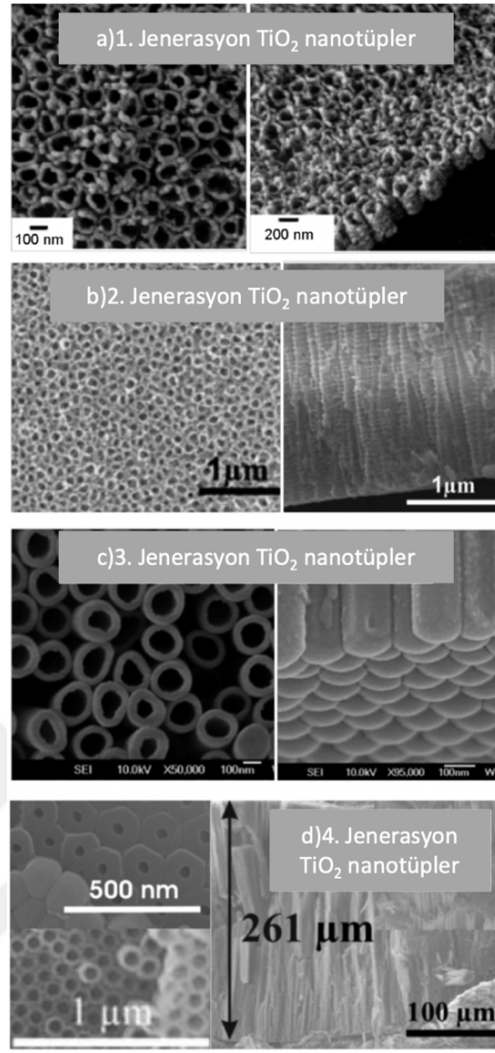
3.3.1 Anodik Oksidasyon İşlemiyle TiO₂ Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler

Anodik oksidasyon işlemiyle Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde TiO₂ nanotüp üretiminde etkili olan parametreler; uygulanan potansiyel, işlem süresi, elektrotlar arası mesafe, elektrolit cinsi ve bileşimi, sıcaklığı, viskozitesi ve pH'sı [69], [82] olarak belirlenmiştir [68], [83]–[86]. Anodizasyon işleminin koşulları, oluşacak nanotüplerin çap, uzunluk, duvar kalınlığı gibi özelliklerini belirlemektedir [1].

İşlem süresi, potansiyel, elektrolit sıcaklığı ve elektrolitin içerdiği F⁻ ve su miktarı nano yapılı titanyum dioksitlerin büyüme hızını, dolayısıyla çapını ve uzunluğunu kontrol eden ana parametrelerdir [68], [70], [84], [87].

Nanotüp oluşumunda meydana gelen reaksiyonlar incelendiğinde, nanotüp uzunluğunun çözeltideki iyonik yük miktarı ile yakından ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer yandan, yüzey morfolojisinin de elektronik akım ile ilişkili olduğu ve artan elektronik akımla birlikte nanotüp duvarlarının incelendiği tespit edilmiştir. İyonik akım ve elektronik akımın durumu, akım-zaman eğrilerinin anlaşılmasını sağlamakta ve anodizasyon işlemindeki parametreler ile yapısal özellikler arasındaki ilişkiyi göstermektedir [88], [89].

Regonini[68], anodik oksidasyon ile elde edilen TiO₂ nanotüpleri Şekil 3.8'de görüldüğü gibi 4 sınıfta incelemiştir.



Şekil 3.8 a) HF içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilen 1. jenerasyon nanotüpler b) F^- tuzları içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilen 2. jenerasyon nanotüpler, c) F^- tuzları içeren organik elektrolitlerde elde edilen 3. jenerasyon nanotüpler ve d) F^- tuzları içeren organik elektrolitlerde anodizasyon parametrelerinin kontrolüyle elde edilen 4. jenerasyon nanotüpler

1. jenerasyon nanotüpler HF içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilenler olup uzunlukları $0,5 \mu m$ 'yi geçmeyen, düzensiz ve yan duvarları girintili-çıkıntılı bir yapıya sahiptir. 2. jenerasyon nanotüpler, HF yerine F^- iyonunun tuzlarını içeren su bazlı elektrolitlerde elde edilenler olup, uzunlukları $5 \mu m$ 'yi bulan, düzenli ve yine yan duvarları girintili-çıkıntılı bir yapıya sahip olan nanotüplerdir. 3. jenerasyon nanotüpler, F^- tuzları ve az miktarda su içeren organik elektrolitlerde elde edilenlerdir. Bunların uzunluğu $100-1000 \mu m$ aralığında değişmekte olup, düzenli yapıda ve pürüzsüz yüzeylere sahiptir. 4. jenerasyon nanotüpler ise, yine F^- tuzları ve az miktarda su içeren organik elektrolitlerde, işlem parametreleri

kontrol edilerek elde edilen nanotüplerdir. Bir veya birkaç adımda gerçekleştirilen anodik oksidasyon işlemi sonucu elde edilen bu gruptaki nanotüpler, 100-1000 μm aralığında değişen uzunluklara ve büyük ölçüde düzenli bir yapıya sahip olmaktadır [68].

3.3.1.1 Anodizasyon Potansiyelinin Etkisi

Anodik oksidasyon işleminde uygulanan potansiyel, elde edilen nanoyapıların morfolojisi üzerinde çok önemli bir rol oynamaktadır [1], [90]. Anodizasyon potansiyelinin değiştirilmesiyle morfolojilerinde meydana gelen değişiklik, nanotüplerin farklı uygulamalarda (biyomedikal, fotokatalitik vb.) kullanımlarının artmasına yol açmıştır [1].

Uygulanan potansiyel, oluşan nanotüplerin kalınlığını, por çaplarını ve porlar arası mesafeyi büyük ölçüde etkilemektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, potansiyel değeri kritik bir değerin altında olduğunda TiO_2 nanotüp oluşumu gözlenmemiştir [91]. Artan anodizasyon potansiyellerinde ise; elde edilen nanotüplerin por çaplarında [1], [70], [91]–[93], uzunluklarında [91], [92], kristallik derecelerinde [92] ve nanotüpler arası mesafede artış gözlenmiştir [94].

Potansiyel değeri arttıkça, artan elektrik alan sayesinde bariyer tabaka boyunca iyon taşınımı için itici güç arttığından, F^- iyonlarının artan iyonik mobilitesi, bariyer yapıdaki oksidin daha fazla çözünmesine yol açmaktadır. Bu da oluşan nanotüplerin por çaplarının ve uzunluklarının artmasına neden olmaktadır [31], [90].

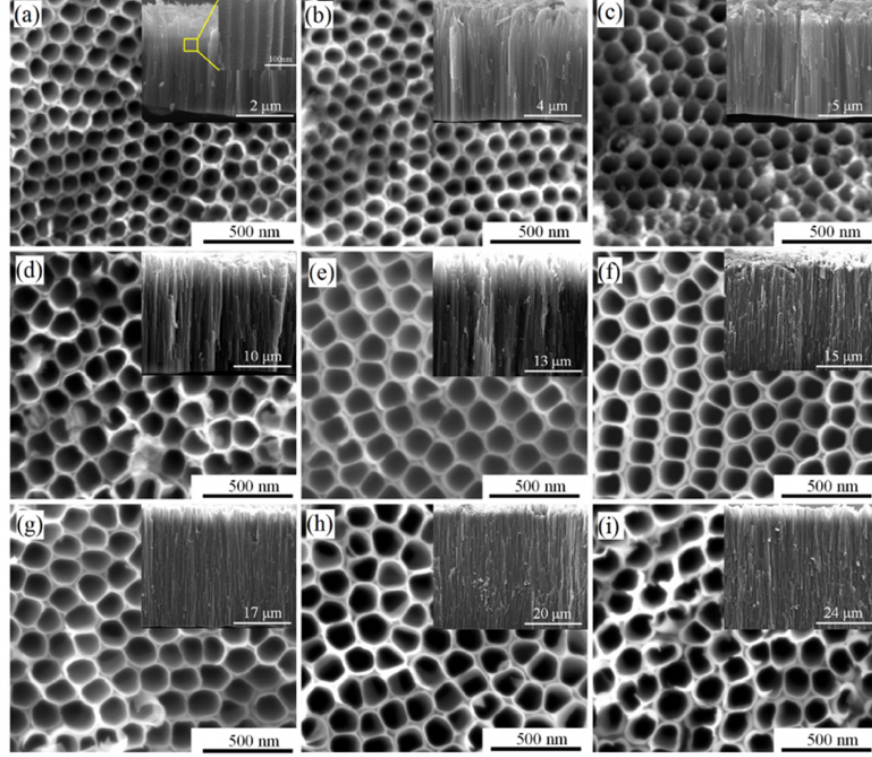
3.3.1.2 İşlem Süresinin Etkisi

Nanoyapıların morfolojisini etkileyen bir diğer önemli faktör anodizasyon süresidir. Anodizasyon süresi çok kısa olduğunda nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Li ve arkadaşları [92], TiO_2 nanotüp oluşumu için gereken minimum sürenin 15 dk olduğunu ve artan süreyle birlikte büyük ölçüde düzenli TiO_2 nanotüp yapılar oluşturulabileceğini bildirmiştir. Benzer şekilde, Regonini ve Clemens [74], 5 dk anodizasyon süresinde sadece nano gözenekli yapının oluştuğunu ve 10-20 dk sonra nanotüp yapısının net bir şekilde ortaya çıktığını gözlemlemişlerdir. Kısa süreli anodizasyon işleminde tüpler, birbirine yan

duvarlarındaki halkalar aracılığıyla bağlanırken, uzun süreli anodizasyon işlemi sonucunda ise bu halkaların çözünmesiyle tüplerin birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir [95].

Anodizasyon süresi arttıkça por çaplarında artış gözlenirken [93], [96], [97], gözenek dağılımının da daha homojen hale geldiği görülmüştür [96], [97]. Artan süreyle birlikte nanotüplerin uzunluğunda da artış gözlenmiştir [70], [93], [96], [98]. Ancak bu etki sınırlı olup, birkaç saatten fazla anodizasyon sürelerinde nanotüplerin üst kısımlarının kimyasal çözünmesi söz konusu olmuştur. İşlem süresi arttıkça, nanotüplerin üst kısmındaki kimyasal çözünme hızı nanotüp büyüme hızına baskın gelmekte, nanotüp uzunluğunda daha fazla artış gözlenmezken, aksine azalış gözlenmektedir. Bu süre, genellikle birkaç saat olup diğer parametrelere de bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [1], [74]. Ayrıca, anodizasyon süresi 1 saati aştığında, üst kısımlarının F^- iyonları tarafından kısmen kimyasal çözünmesi nedeniyle nanotüplerin uzunlu kısıltı olduğu görülmüştür [74], [95].

Wu ve arkadaşları [93] tarafından yapılan bir çalışmada, %0,3 NH_4F ve %2 H_2O içeren etilen glikolde, 40 V, 60 V ve 80 V potansiyelde 2 sa, 4 sa ve 6 sa yapılan anodik oksidasyon deneylerinde, potansiyel arttıkça artan por çapları, bütün potansiyel değerlerinde artan süre ile birlikte de artış göstermiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Farklı potansiyel ve sürelerde hazırlanan TiO_2 nanotüplerin yüzey ve enine kesit görüntüleri: **a)** 40 V-2 sa, **b)** 40 V-4 sa, **c)** 40 V-6 sa, **d)** 60 V-2 sa, **e)** 60 V-4 sa, **f)** 60 V-6 sa, **g)** 80 V-2 sa, **h)** 80 V-4 sa, **i)** 80 V-6 sa [93]

Anodizasyon süresi arttıkça, elde edilen TiO_2 nanotüplerin kristallik derecesinin de arttığı, amorf yapıdan anataz ve rutil yapısına dönüşümün daha fazla gerçekleştiği görülmüştür [92].

3.3.1.3 Elektrolit Bileşiminin Etkisi

TiO_2 nanoyapıların morfolojisini etkileyen önemli bir faktör elektrolit bileşimidir [1]. Nanotüp şeklinde oksit yapılar elde edilmek istendiğinde, elektrolit olarak kullanılacak çözeltinin sıklıkla F^- içerdiği daha önce belirtilmiştir. Bazı çalışmalar, TiO_2 nanotüplerin F^- içermeyen çözeltilerde de elde edilebileceğini göstermiştir, ancak bu koşulda elde edilen nanotüplerin kendiliğinden düzenlenmiş bir yapıya sahip olmadığı görülmüştür [1], [99].

Literatürde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde anodik oksidasyon ile TiO_2 nanotüp oluşturmak için kullanılan çözeltiler, su bazlı ve organik olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir [87]. $\text{HF} + \text{H}_3\text{PO}_4$ [100], $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ [101] çözeltileri TiO_2 nanotüp üretiminde en sık kullanılan su bazlı elektrolitlerdir. Organik elektrolitler

ise, etilen glikol (EG) [33], [37], gliserol [89], [102] gibi organik çözücülere amonyum florür (NH_4F) ve az miktarda distile/deiyonize su ilavesi ile hazırlanmaktadır.

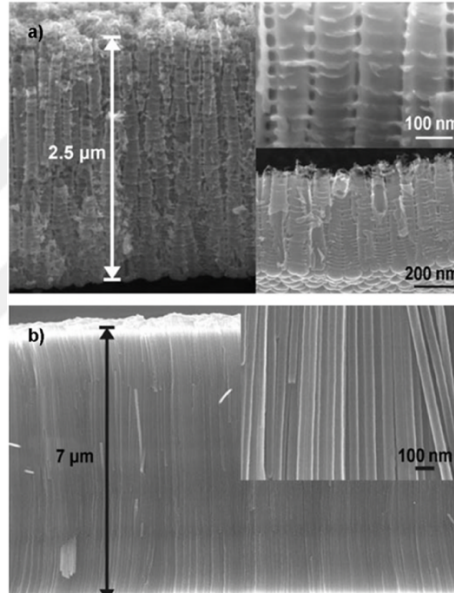
Literatürde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde anodik oksidasyon ile TiO_2 nanotüp oluşturmak için kullanılan çözeltiler ve uygulanan işlem parametreleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Literatürde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde anodik oksidasyon ile TiO_2 nanotüp eldesi için kullanılan çözeltiler ve işlem parametreleri

Çözelti	Uygulanan potansiyel (V)	İşlem süresi (dk)	Referans
%0,3 (w/w) HF + H_2O	3-20	20	[101]
1M H_3PO_4 + %0,5 (w/w) HF	20	30	[100]
%9,34 (v/v) H_3PO_4 + %0,4 (v/v) HF	30	30	[103]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NH_4F	30	30	[91]
0,3M NH_4F + %2 (w/w) H_2O	50	60	[102]
Gliserol + %1 (w/w) NH_4F + %20 (w/w) H_2O	20	60	[104]
%99 (v/v) EG + %0,5 (w/w) NH_4F + %1 (v/v) H_2O	40	30	[37]
%90 (v/v) EG + %0,35 (w/w) NH_4F + %10 (v/v) H_2O	60	60	[18]
%90 (v/v) EG + %0,25 (w/w) NH_4F + %10 (v/v) H_2O	20-40	180	[33]
EG + %0,6 (w/w) NH_4F + H_2O	20-25-30	180	[66]

Anodik oksidasyonda kullanılan elektrolitin su bazlı veya organik oluşu, viskoziteye bağlı olarak iyonik mobilite ve elektriksel iletkenliği belirlemektedir [1]. Organik elektrolitin viskozitesinin daha yüksek olması sebebiyle, bu ortamdaki anodizasyon işlemi su bazlı elektrolittekine göre daha yavaş ve

kontrollü olmaktadır [90], [105]. Organik elektrolitler; tüp boyunca üst kısımda inert, alt kısımda kimyasal olarak reaktif olmak üzere iki farklı ortam oluşmasına neden olurlar. Bu nedenle, üst kısımlarda oksit çözünmesini engelleyerek daha uzun TiO_2 nanotüp oluşumuna izin verirler. Organik elektrolitler kullanılarak birkaç yüz μm uzunluğunda nanotüp eldesi mümkün olmuştur [68], [70], [90]. Su bazlı elektrolitler ise, organik elektrolitlere göre daha saldırgan bir ortam oluşturdıklarından bu ortamlarda gerçekleştirilen anodik oksidasyon sonucu elde edilen nanotüplerin uzunluğu birkaç μm ile sınırlı kalmıştır [70]. Ayrıca, organik elektrolitlerde elde edilen nanotüpler, su bazlı elektrolitlerde elde edilenlere kıyasla daha pürüzsüz duvarlara sahip olma eğilimindedir (Şekil 3.10) [76], [90].



Şekil 3.10 AO işleminde **a)** su bazlı, **b)** organik elektrolitlerin kullanılmasıyla elde edilen TiO_2 nanotüplerin yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri [76]

Organik elektrolitler kendi içinde değerlendirildiğinde ise, bu elektrolitlerin arasındaki viskozite farkı, nanotüplerin oluşum kinetiğinde farklılığa sebep olmaktadır. Etilen glikolün viskozitesi gliserole kıyasla daha düşük olduğundan, EG kullanılarak elde edilen TiO_2 nanotüpler, gliserol ile elde edilenlerden daha uzun olmaktadır. Daha düşük viskoziteye sahip olan EG çözeltisi, anodizasyon işlemi sırasında F^- iyonlarının daha hızlı çözünmesine imkân tanır [106]. Viskozitenin iyonik mobilite ve elektriksel iletkenlik üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Viskozite arttıkça; akım yoğunluğu ve iyonik göç hızı düşmekte, bu nedenle oksidin kimyasal çözünmesi yavaşlamaktadır. Dolayısıyla, anodik

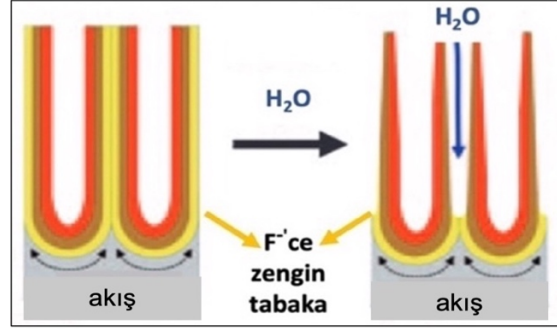
oksidasyon işleminde kullanılan organik elektrolitin viskozitesi arttıkça, elde edilen nanotüplerin çapı ve uzunluğu azalmaktadır [77].

Anodik oksidasyon işleminde oluşan TiO_2 'nin yapısını belirlemede oldukça önemli olan bir unsur, elektrolitin F^- iyonu içeriğidir (D. Regonini et al., 2013a; Roy et al., 2011; W. Wei et al., 2010). Elektrolitin içerdiği F^- iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak üç farklı yapıda oksit elde edilebilmektedir [70]. F^- içeriği çok düşük miktarda olduğunda ($<0,05$ (w/w)), malzeme yüzeyinde F^- içermeyen durumdaki gibi kararlı bir kompakt oksit tabakası oluşur. F^- miktarının fazla olduğu durumda ise (>1 (w/w)), tüplerin üst kısmındaki kimyasal çözünme hızının oksit oluşum hızından büyük olması neticesinde oluşan bütün Ti^{4+} iyonları çözeltide bol miktarda bulunan F^- iyonları ile birleşerek suda çözünebilen $[\text{TiF}_6]^{2-}$ bileşiği oluşturacağından, oksit oluşumu gözlenmez. Bu iki değer arasındaki F^- iyonu konsantrasyonları için ise, oksit oluşumu ve oluşan oksidin çözünmesinin eş zamanlı olarak gerçekleşmesiyle bu iki reaksiyonun rekabeti söz konusu olur ve sonuç olarak nanoporöz veya nanotüp oksit oluşumu gerçekleşir (Liang et al., 2011; D. Regonini et al., 2013a; Roy et al., 2011). Literatürde, kendiliğinden düzenlenmiş nanotüp yapısı elde edilebilmesi için F^- miktarının ağırlıkça $0,3-0,5$ aralığında olması gerektiği belirtilmiştir [68]. Yapılan bazı çalışmalarda elektrolitteki F^- miktarı arttıkça, nanotüp çapında artış gözlenirken [84], [86], [107], bazılarında ise değişiklik gözlenmemiştir [3], [108]. Nanotüp uzunluğunda ise artan F^- miktarı ile azalış gözlenmiştir [86].

Organik elektrolitlerde gerçekleştirilen anodik oksidasyon işleminde elde edilen TiO_2 , elektrolitin H_2O içeriğine göre de, nanoporöz veya nanotüp yapısında oluşmaktadır [1], [68], [70], [85]. Elektrolitte bulunan H_2O , TiO_2 nanotüp oluşumunda iki ayrı görev almaktadır; bir yandan nanotüplerin büyümesi için gerekli olan oksijenin kaynağıyken, diğer yandan, H^+ iyonu sağlayarak, oluşan nanotüplerin çözünme hızını da etkilemektedir [70].

Elektrolitteki H_2O içeriğine bağlı olarak nanotüplerin birbirinden ayrıldığı tespit edilmiştir [1]. Şekil 3.11'de H_2O 'nun etkisiyle nanotüplerin birbirinden ayrılmasına ait şematik bir gösterim yer almaktadır [70]. F^- iyonunun oksit tabakası içindeki mobilitesi, O^{2-} iyonunununkinden daha yüksek olduğundan, F^-

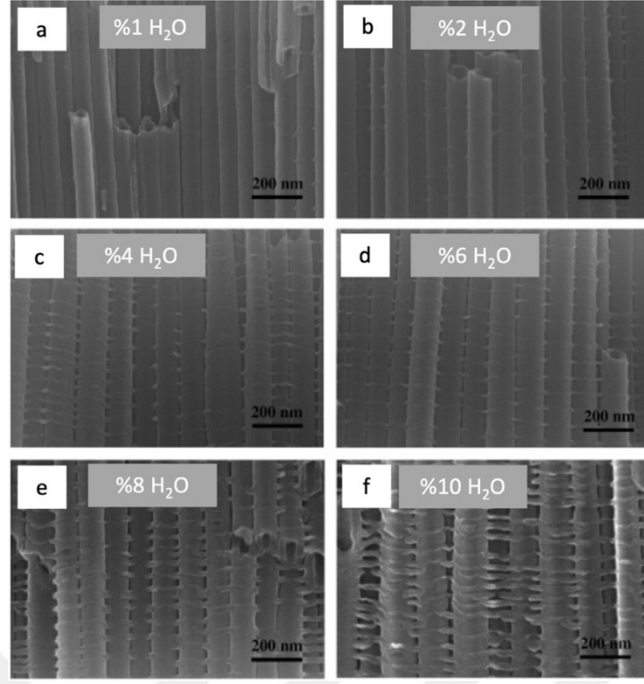
iyonları oksit tabakası boyunca ilerleyerek tüplerin kenar kısımlarında birikir ve bu kısımlarda F^- iyonu açısından zengin bir katman oluşur [108]. Bu katman boyunca F^- iyonunun Ti^{4+} ile oluşturduğu $[TiF_6]^{2-}$ kompleks bileşiğinin suda çözünürlüğü yüksek olduğundan, tüpler arasına giren suyun da etkisiyle bu kısımlarda çözünmeler gerçekleşir ve tüpler birbirinden ayrılır [70].



Şekil 3.11 F^- açısından zengin katmanların elektrolit içindeki H_2O 'da tercihli çözünmesi yoluyla gözenekli bir yapıdan tüp şeklinde bir yapının oluşumu [70]

EG elektrolitin içerdiği H_2O miktarı arttıkça nanotüplerin çapı da artış eğilimi göstermiştir [68], [85], [89], [109]. Stancheva ve Bojinov tarafından yapılan çalışmada nanotüp çaplarındaki artışın nedeninin, artan H_2O miktarı ile nanotüp tabakasının çevresinde yer alan elektrolitin iletkenliğinin azalması olduğu ileri sürülmüştür [109]. İletkenlikteki azalma, aynı zamanda nanotüplerin büyüme hızının da yavaşlamasına ve uzunluklarının azalmasına sebep olmaktadır. [68]. İyonik akım-elektronik akım teorisine göre ise, artan H_2O miktarı ile porların oluşumuna yardımcı olan oksijen kabarcıkları genişleyerek bitişik porların birbirini itmesine ve sonuç olarak nanotüp çaplarının artmasına neden olmaktadır [75].

Ayrıca, düşük H_2O içeriğinde pürüzsüz nanotüp duvarları elde edilirken, H_2O miktarı arttıkça tüp duvarlarında dalgalanmalar oluşmuştur (Şekil 3.12). Bunun nedeni, yüksek H_2O içeriklerinde nanotüplerin arasındaki F^- açısından zengin tabakanın, tüplerin büyüme hızından daha yüksek bir kimyasal çözünme hızına neden olarak nanotüp duvarlarını aşındırmasıdır [110].



Şekil 3.12 0,135 M NH_4F ve a) %1, b) %2, c) %4, d) %6, e) %8 ve f) %10 H_2O içeren EG'de oluşan TiO_2 nanotüplerin SEM görüntüleri [110]

Diğer yandan, organik çözeltide artan H_2O miktarı ile yüzeyde ‘nanograss’ denen uzunlukları değişkenlik gösteren nanotüplerden meydana gelen düzensiz bir yapı oluşumu gözlenmiştir (Naduvath et al., 2015; D. Regonini et al., 2013a).

3.3.1.4 Elektrolit Sıcaklığının Etkisi

Elektrolit sıcaklığının nanotüplerin morfolojisinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Elektrolit sıcaklığındaki artış, viskozitenin azalmasına ve iyonların hareketinin hızlanmasına yol açmakta ve böylece hem metal-oksit arayüzeyinde hem de oksit-elektrolit arayüzeyindeki çözünme hızını artırmaktadır. Bu da, nanotüplerin por çaplarında ve uzunluklarında artışa neden olmaktadır [1], [77], [86], [112].

Podar ve arkadaşları [77] tarafından elektrolit sıcaklığının nanotüplerin morfolojisine olan etkisini incelemek amacıyla, NH_4F içeren EG çözeltisinde, 30°C , 35°C ve 45°C 'de yapılan anodizasyon işlemlerinde, artan sıcaklığın por yoğunluğunda artışa, nanotüpler arası mesafede ise azalmaya yol açtığı görülmüştür. Araştırmacılar artan elektrolit sıcaklığı ile por yoğunluğundaki artışın sebebi olarak, F^- iyonunun artan hareketliliğinin daha fazla sayıda por oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir.

Kim ve Choi [86] tarafından yapılan çalışmada, anodik oksidasyon işlemleri, NH_4F içeren EG çözeltisinde, 0°C , 15°C ve 30°C elektrolit sıcaklıklarında gerçekleştirilmiş, sıcaklık arttıkça oluşan nanotüplerin çap ve uzunluk değerlerinin arttığı görülmüştür. Ocampo ve Echeverría [113] su bazlı çözeltide, 3 farklı sıcaklıkta (5°C , 25°C ve 60°C) gerçekleştirdikleri anodizasyon işleminde, 60°C 'de elektrolit viskozitesinin düştüğünü ve bu nedenle oksit çözünmesinin hızlı ve düzensiz bir şekilde gerçekleştiğini, 5°C 'de ise viskozitenin artmasıyla birlikte çözünmenin azaldığını ve sonuç olarak yüzeyde yine düzensiz por yapısına sahip bir TiO_2 tabakasının oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu bulgulardan yola çıkarak, araştırmacılar, TiO_2 nanotüp oluşumunda oksit oluşması ve çözünmesi arasındaki optimum dengenin oda sıcaklığında ($20\text{-}24^\circ\text{C}$) sağlandığını öne sürmüşlerdir [1], [113].

3.3.1.5 Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi

Nanotüp morfolojisini etkileyen önemli bir parametre de elektrotlar arası mesafedir. Anot-katot arasındaki mesafe, özellikle organik elektrolitlerde, elektrolit iletkenliğini ve konsantrasyonunu etkilemektedir [1], [90]. Elektrotlar arasındaki mesafenin azalması, elektrik alan şiddetini artırarak çözünmeyi hızlandırmakta ve bu nedenle titanyum iyonu konsantrasyonunu arttırmaktadır. Elektrotlar arasındaki mesafenin azalması, elektrolitin iletkenliğini de artırarak, nanotüp büyüme hızını arttırmakta ve böylece oluşan nanotüplerin por çapının, uzunluğunun ve aralarındaki mesafenin artmasına sebep olmaktadır [90], [93].

3.3.1.6 Elektrolit pH'sının Etkisi

TiO_2 tabakasının kimyasal çözünme hızı nanotüp oluşumunda çok önemli bir rol oynamaktadır. TiO_2 'nin kimyasal çözünme hızı ise, büyük ölçüde elektrolit pH'sına bağımlı bir süreçtir [68], [90]. $[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleks bileşiğinin oluşumu nedeniyle tüplerin taban kısımlarının asitliği nispeten yüksek olmakta (bölgesel asitleşme), bu sayede tüpler tercihi olarak metale doğru büyümeye devam ederek boru şeklinde yapıları oluşturmaktadır.

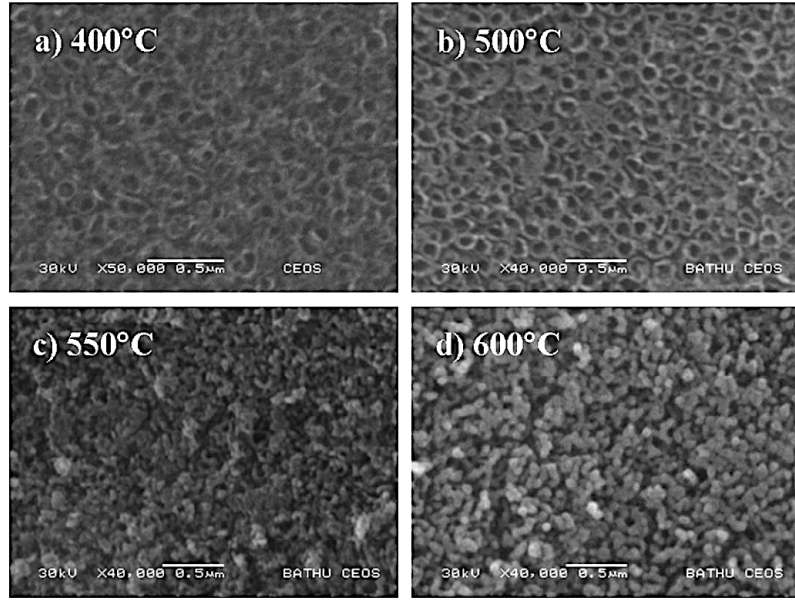
Asidik elektrolitlerde çözünme hızı, tüplerin taban kısmında daha fazla asitleşme nedeniyle, nötral ortamlara kıyasla daha yüksek olmaktadır. Elektrolitin asiditesi

çok yüksek olduğunda, bariyer oksit nanotüp yapılarının oluşmasına imkân vermeyecek hızla çözüneceğinden nanotüp yapısı gözlenmeyebilir. Bu nedenle, asidik çözeltilerle çalışırken oksidasyonun daha düşük potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmesi daha uygun olmaktadır [90].

3.4 Titanyum Dioksit Nanotüplere Uygulanan Isıl İşlem

Anodik oksidasyon sonrasında Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan TiO₂ oksit tabakasının genellikle amorf yapıda olduğu görülmüştür (Macak, Zlamal, et al., 2007; Sarraf et al., 2018; Yoo & Park, 2019; Zhao et al., 2009). Ancak, titanyum üzerindeki rutil ve/veya anataz fazlarından oluşan poröz yapıdaki anodik filmler amorf titanyum dioksit ile kıyaslandığında vücut sıvılarında gerçekleştirilen deneylerde daha yüksek bir apatit oluşturma yeteneği göstermiştir. Bu da kristal düzene sahip titanyum dioksit yapısının biyouyumluğunun daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle anodik oksidasyon sonrasında yüzeyinde TiO₂ nanotüp bulunan Ti6Al4V numunelere çeşitli süre ve sıcaklıklarda ısıtım işlemi uygulandığı literatürde sıklıkla görülmüştür [18], [85], [116], [117].

Regonini ve arkadaşları [118], ısıtım sıcaklığının değiştirilmesiyle, TiO₂ nanotüplerde anataz ve rutil fazlarının farklı oranlarda elde edilebildiğini göstermiştir. Sıcaklık 480°C civarına getirildiğinde rutil faz ortaya çıkmakta ve bu sıcaklığın üzerinde anataz fazı kademeli olarak rutil fazına dönüşmektedir [90]. Isıtım sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, rutil içeriğinin o kadar yüksek olduğu saptanmıştır [1]. Diğer yandan, 600°C'den daha yüksek ısıtım sıcaklıkları uygulanan TiO₂ nanotüplerde çökme vb. deformasyonlar gözlenmiştir [90], [119], [120]. Jaroenworarluck ve arkadaşları tarafından [121], Na₂SO₄ - NaF çözeltisinde gerçekleştirilen anodik oksidasyon işlemi sonrası 400°C, 500°C, 550°C ve 600°C'de ısıtım işlemi uygulanan TiO₂ nanotüplerin SEM incelemelerinde, 400°C ve 500°C'de nanotüp yapısının korunduğu, 550°C'de kısmen çöktüğü, 600°C'de ise tamamen bozulduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 3.13). Bu bozulmanın sebebinin, Ti altlık ile oksit arayüzeyinde oluşan rutil fazının altlık ile arasındaki çıkıntılar ya da faz dönüşümleri sırasında meydana gelen plastik deformasyonlar olabileceği düşünülmüştür [76], [120].



Şekil 3.13 Anodik oksidasyon sonrası a) 400°C, b) 500°C, c) 550°C ve d) 600°C'de ısıtıl işlem uygulanan TiO₂ nanotüplerin SEM görüntüleri [121]

Ayrıca, ısıtıl işlem esnasında, F⁻ iyonlarının oksit tabakadan kademeli olarak ayrıldığı tespit edilmiştir. 400°C'nin üzerinde ısıtıl işlem uygulanmış numunelerde oksit tabakadaki F miktarının ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür [83].

3.5 Titanyum Dioksit Nanotüplerin Biyomedikal Amaçla Fonksiyonelleştirilmesi

Yüzeylerinde TiO₂ nanotüp büyütülen titanyum bazlı malzemelerin iyi derecede biyouyumluluk ve kemikle bütünleşebilme yeteneklerine rağmen, implant olarak kullanımlarında, operasyon esnasında ve sonrasında gelişebilecek problemleri en aza indirmek amacıyla bazı ilave işlemler yapıldığı görülmektedir. Bu işlemler ile genellikle, kemik ile entegrasyonu geliştirmek ve olası enfeksiyonları engellemek amacıyla yüzeylere antibakteriyel özellikler kazandırmak amaçlanmaktadır [122].

Kemik ile entegrasyonu geliştirmek ve kemik büyümesini teşvik etmek amacıyla TiO₂ nanotüplere hidroksiapatit, karbon nanotüp, çeşitli polimerler, proteinler ve biyoaktif bileşikler biriktirilmektedir [19]–[21], [122], [123]. Antibakteriyel özellik kazandırmak için ise, genellikle yüzeylere antibakteriyel özelliğe sahip metalik nanopartiküller veya bileşikler dekore edilmektedir [1], [39], [53], [122]. TiO₂ nanotüplerin antibakteriyel aktivitesini arttırmak amacıyla uygulanan

metalik nanopartiküllere örnek olarak; gümüş [59], [124], altın, çinko ve bakır nanopartiküller verilebilir [122]. Antibakteriyel özellik için tercih edilen bileşiklere örnek olarak ise; gümüş oksit, çinko oksit, bakır oksit, grafen oksit [125] gibi metalik nanopartiküllerin oksit bileşikleri veya gentamisin, vankomisin gibi glikopeptit yapıdaki antibiyotik kimyasalların tek tek veya farklı kombinasyonlarda birlikte uygulandığı çalışmalara rastlanmaktadır [122].

Literatürde TiO_2 nanotüplerin biyomedikal kullanım için katkılandırılması amacıyla kullanılan bileşik ve partiküller ve bunların katkılandırma yöntemleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 Literatürde biyomedikal amaçla TiO_2 NT yapısına katılan bileşik ve partiküller

Yüzeyinde TiO_2 NT oluşturulan altlık	Katkılandırılan kimyasal	Yöntem	Ref.
Ti	GO	Elektroforetik biriktirme	[126]
	Ag	Elektrokimyasal indirgeme	[59]
	Ag	Daldırarak kaplama	[124]
	HA	Elektrobiriktirme	[56]
Ti13Zr13Nb	Kitosan/ AgNP	Elektroforetik biriktirme	[17]
Ti6Al4V	AgNP/HA	Daldırarak kaplama	[14]
	Ag_2O	Fiziksel buhar biriktirme	[18]
	HA/ TiO_2 NP	Elektrobiriktirme	[16]
	HA	Elektrobiriktirme	[12]
	İpek Fibroin	Elektroforetik biriktirme	[19]
	Kurkumin	Direkt damlatma metodu	[20]
	Bandronat	Daldırarak kaplama	[21]
	Vankomisin	Elektroforetik biriktirme	[22]

Antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla uygulanan kimyasalların biyouyumluluğu olumsuz yönde etkilememesi önemli bir husustur. İnsan vücudundaki hücrelere olan toksik etkisi çok düşük düzeyde olan hatta uygulanan doza bağlı olarak sitotoksik etki göstermeyen gümüş nanopartiküller ve antibakteriyel aktiviteyi sağlarken biyouyumluluğu da geliştiren grafen oksit, antibakteriyel uygulamalarda tercih edilmektedir [126]–[128].

3.5.1 Gümüş Nanopartiküller ile Fonksiyonelleştirme

Gümüş ve gümüş bazlı bileşiklerin antibakteriyel özellikleri uzun zamandır bilinmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarla gümüşün *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)’un da aralarında bulunduğu 16 farklı bakteri türüne karşı antiseptik özellikte olduğu belirlenmiştir. Gümüş nanopartiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki toksisitesi son derece yüksek, ancak insan dokuları için nispeten düşük olduğundan, uygun dozlarda kullanıldığında sitotoksik etki göstermemektedir [7]. Mikron boyuttaki muadilleriyle kıyaslandığında ise, artan yüzey alanları nedeniyle geniş ölçüde antimikrobiyal aktiviteye sahip olan gümüş nanopartiküller medikal uygulamalarda dikkat çekici olmaktadır [129].

Ticari saflıktaki titanyum yüzeyinde büyütülen TiO_2 nanotüplere gümüş nanopartikül biriktirilmesi sonucu elde edilen yüzeylerin periodontal patojenlere karşı önemli ölçüde antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur [59].

Gümüşün antimikrobiyal aktivitesi; kükürt, oksijen veya azot içeren biyolojik moleküllerdeki elektron donörü olan gruplara güçlü bir şekilde bağlanan gümüş katyonundan (Ag^+) kaynaklanmaktadır. Gümüşün antibakteriyel etki mekanizmasının, bakteri membranındaki sülfür içeren proteinlerle ve DNA gibi fosfor içeren bileşiklerle etkileşime girerek bakteri ölümüne yol açması (bakterisidal etki) olduğu düşünülmektedir [59], [130].

Literatürde TiO_2 nanotüplere gümüş nanopartiküllerin biyomedikal amaçla katkılandırılmasında çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Bunlar;

- gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisine daldırarak kimyasal indirgeme [14], [124], [131],
- elektron demeti buharlaştırma [132],

- foto-indirgeme metodu [133], [134],
- kimyasal buhar biriktirme (CVD) [13] ve
- anodik oksidasyon çözeltisine katılarak doplama [15], [59]
- elektrokimyasal biriktirme [135]

yöntemleridir.

3.5.2 Grafen Oksit ile Fonksiyonelleştirme

Biyomedikal uygulamalarda kullanılacak malzemelere antibakteriyel aktivite kazandırmak amacıyla biriktirilen diğer bir nano boyuttaki parçacık, grafen oksittir. Grafenin bir oksitleyici yardımıyla oksitlenmesi ile elde edilen grafen oksit (GO); ilaç taşıyıcı sistemler, biyolojik görüntüleme sistemleri, kanser tedavisi, doku iskeleleri üretimi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [125], [129].

Grafen oksit, içerdiği hidroksil, karbonil ve karboksil fonksiyonel grupları sayesinde osteoblast proliferasyonunu desteklemektedir [126]. Grafen oksidin antibakteriyel özelliğinin ise geniş yüzey alanı, iyi derecede elektronik iletkenliği ve güçlü mekanik özelliklerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Yapılan son çalışmalar, grafen oksidin antibakteriyel etkisinin reaktif oksijen bileşikleri oluşturarak hücre membranında yıkıcı etki meydana getirmesinden kaynaklandığını göstermiştir [129]. Ayrıca, grafen oksidin bakteriyle temasında, keskin kenarları nedeniyle ya da oksidatif stres oluşturması sayesinde antibakteriyel etki gösterdiği de düşünülmektedir [136].

Grafen oksidin diğer antibakteriyel malzemelere kıyasla avantajları; düşük dozda memeli hücrelerine olan sitotoksik etkisinin çok düşük olması ve antibakteriyel etki mekanizmasının hem fiziksel hem de kimyasal olmasıdır. Diğer karbon türevli nanomalzemelere kıyasla üstünlüğü ise, kolay işlenebilirliği, büyük miktarlarda üretilebilirliği ve düşük üretim maliyetidir [129].

Literatürde grafen oksit süspansiyonlarından ince film kaplamaların hazırlanması amacıyla; membran filtrasyonu, daldırmalı kaplama, tabaka-tabaka kaplama, püskürtmeli kaplama ve döndürmeli kaplama yöntemleri uygulanmıştır. Ancak bu yöntemler, filtrasyon işlemi için kullanılan membranların yüksek maliyeti,

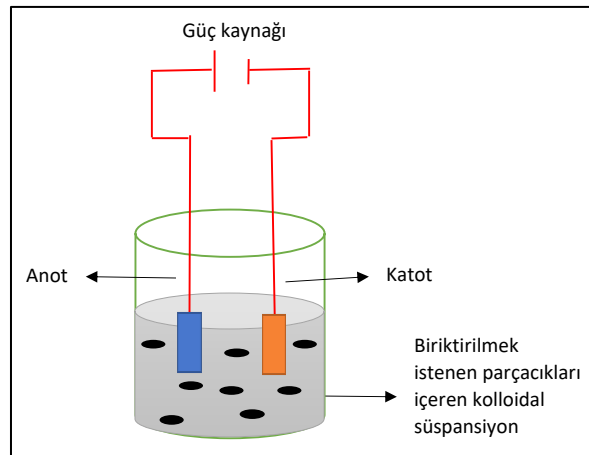
homojenliğin ve elde edilen filmlerin kalınlığının kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlar nedeniyle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle kontrol edilebilen özelliklere sahip filmler elde etmek için yeni yöntemler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Elektroforetik biriktirme yöntemi, kararlı GO veya indirgenmiş grafen oksit (rGO)-saf su süspansiyonlarından grafen bazlı kaplamalar elde etmek için ekonomik, ölçeklendirilebilir ve kontrol edilebilir bir teknik olarak ortaya çıkmıştır [137].

Literatürde TiO_2 nanotüplerin biyomedikal amaçla grafen oksit türevleriyle katkılandırılmasında ise, elektrobiriktirme [126], [135] ve ultrason destekli elektrobiriktirme [128] yöntemleri uygulanmıştır.

3.6 Elektroforetik Biriktirme Yöntemi

Malzeme yüzeylerine fonksiyonellik kazandırmak amacıyla uygulanan bir biriktirme tekniği olan elektroforetik biriktirme yöntemi, bir sıvı içerisinde askıda bulunan yüklü parçacıkların, elektrik alan yardımıyla zıt yüklü elektroda doğru hareket ettirilerek (elektroforez), yüklerinin negatif veya pozitif oluşu neticesinde anot veya katot durumundaki altlık üzerine biriktirilmesi (depozisyon) işlemidir [47], [138], [139].

Elektroforetik yöntem genellikle Şekil 3.14'teki gibi iki elektrotlu hücrede gerçekleştirilmektedir. Bir güç kaynağı yardımıyla elektrik alan uygulanan sistemde biriktirilmek istenen parçacıklar, sıvı içerisindeki yüküne zıt olan elektroda doğru hareket ederek, elektrot yüzeyinde birikmektedir.



Şekil 3.14 Elektroforetik biriktirme hücresinin şematik gösterimi

Elektroforetik yöntem, diğer biriktirme yöntemlerine kıyasla yüksek saflıkta parçacık birikmesine ve karmaşık yapılar üzerine kaplama yapılabilmesine olanak sağlaması nedeniyle, biyomedikal uygulamalar için tercih edilmektedir [140]. Bu yöntemle elde edilen kaplamanın morfolojisi, kalınlığı, gözenekliliği ve hidrofobikliği; uygulanan potansiyel, işlem süresi ve kullanılan süspansiyonun bileşimi gibi parametrelerin değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir. Bu yöntemin diğer avantajları, düşük maliyet ve basit ekipmanlar gerektirmesi ve oda sıcaklığında uygulanabilir olmasıdır [53], [125], [141]. Elektroforetik yöntem 30 μm 'den küçük boyuttaki parçacıklar ile oluşturulan herhangi bir kolloidal sisteme uygulanabilmektedir [142].

3.6.1 Elektroforetik Biriktirme Yöntemiyle TiO_2 Nanotüplere Biriktirilen Nano Parçacıklar

Literatürde elektroforetik biriktirme yöntemi uygulanarak TiO_2 nanotüpler üzerine nano boyuttaki kimyasalların biriktirildiği çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmaların bazılarında yüzeylere tek bir kimyasal biriktirilirken, bazı çalışmalarda birden fazla nano yapıdaki kimyasalın ardarda ya da tek adımda biriktirildiği kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

- nanopartikül, nanotüp ve nanotabaka şeklindeki TiO_2 parçacıklar [139], [143],
- gümüş nanopartikül [13], [144],
- nano hidroksiapatit [35],
- gümüş doplanmış hidroksiapatit [145],
- grafen [146],
- grafen oksit [147],
- karbon nanotüp [148], [149],
- kitosan-gümüş nanopartikül [17] ve
- hidroksiapatit/ TiO_2 /karbon nanotüp kompozit kaplamalar [150].

3.6.2 Elektroforetik Biriktirme Yöntemine Etki Eden Parametreler

Elektroforetik biriktirme yöntemine etki eden faktörler; elektriksel parametreler, işlem süresi ve kolloidal süspansiyon ilgili parametreler olarak gruplandırılabilir.

3.6.2.1 Elektriksel Parametreler

Elektroforetik yöntemle birikim, süspansiyona bir potansiyel uygulanmasıyla meydana gelmektedir. Uygulanan potansiyel ile elektrik alan oluşmakta ve elektrik alan yüklü parçacıkların zıt yüklü elektrotlara doğru hareket etmesini sağlamaktadır. Genel olarak, uygulanan potansiyel değeri arttıkça, birikim miktarı da artmaktadır. Ancak, yüksek potansiyel değerleri (>100 V), kaba parçacıkların birikmesine ve pürüzlülüğü yüksek olan gözenekli bir yapı oluşmasına neden olmakta ve kaplamanın kalitesini düşürmektedir [151], [152]. Elektrot üzerinde partikül film oluşumu kinetik bir olgu olduğundan, partiküllerin birikme hızı kaplamanın oluşum davranışını etkilemektedir [152].

Diğer yandan, optimum elektrolit bileşimini ve elektriksel parametreleri belirlemek amacıyla birçok değişkenin analizi gerekli olmaktadır.

3.6.2.2 İşlem Süresi

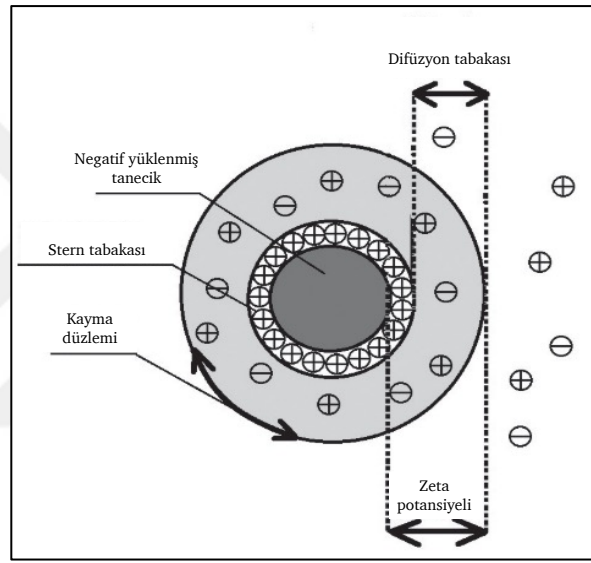
Elektroforetik biriktirme işleminin süresi, elektriksel parametrelere ek olarak, üretilen yapıların morfolojisini ve mekanik özelliklerini etkileyen temel değişkendir. Genel olarak, artan işlem süresi ile biriken kaplama kalınlığının arttığı görülmüştür, ancak bununla birlikte mekanik özellikler de zayıflamaktadır [151]. Yapılan çalışmalarda, kaplama kalınlığının, yalnızca biriktirme işleminin ilk dakikalarında arttığı ve biriktirme hızının, biriktirme süresinin doğrusal bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak daha uzun sürelerde, biriktirme hızının düştüğü ve devamında sabit bir değere ulaştığı görülmüştür [151].

3.6.2.3 Kolloidal Süspansiyon ile İlgili Parametreler

Elektroforetik biriktirme yönteminin verimliliği, diğer parametreler gibi kolloidal süspansiyonun özelliklerine de bağlıdır [151]. Elektroforetik biriktirme yönteminde kullanılan kolloidal süspansiyonlarda bulunan parçacıkların sıvı içinde gerçekten askıda kalan tanecikler olup olmadığını anlamak için zeta potansiyellerinin ölçülmesi büyük önem taşımaktadır [138], [153]. Zeta

potansiyeli; yüklü bir parçacığın içinde bulunduğu sıvı ile etkileşimiyle ilgili bir terim olup, parçacığın bu sıvı ortamındaki yükü hakkında bilgi vermektedir [151].

Şekil 3.15'te de görüldüğü gibi, yüklü bir parçacığın içinde bulunduğu sıvı ortamında etrafında iki tabaka oluştuğu farzedilmektedir. Parçacık yüzeyine en yakın olan tabakaya 'Stern tabakası' adı verilir ve bu tabaka parçacığa güçlü bir şekilde bağlı olan zıt yüklü iyonlardan oluşmaktadır. Bu tabakanın dış kısmında ise daha zayıf etkileşimlerin olduğu 'difüzyon tabakası' yer alır. Bu iki tabakaya birden elektriksel çift tabaka ve bu iki tabaka arasındaki potansiyele de zeta potansiyeli denmektedir [151].



Şekil 3.15 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [151]

Zeta potansiyeli büyük ölçüde süspansiyonun pH'sına bağlıdır ve pH'ya bağlı olarak -100 mV ve +100 mV arasında bir değer alabilmektedir [154]. Parçacıkların içinde bulunduğu sıvıda ölçülen zeta potansiyelleri -30 mV değerinden daha negatif ya da +30 mV değerinden daha pozitif olduğunda, sistem kararlı kolloidal durumda olup parçacıklar herhangi bir çökme eğilimi göstermemektedir [151], [154].

Biriktirilmek istenen parçacığın zeta potansiyelinin negatif veya pozitif oluşu elektroforetik yöntemin anodik veya katodik oluşunu belirlemektedir. Zeta potansiyeli negatif olan parçacıklar pozitif elektroda doğru yönleneceğinden, bu durumda yüzeyine partikül biriktirilecek altlık düzeneğe anot olarak bağlanır ve

yöntem anodik elektroforetik biriktirme yöntemi şeklinde adlandırılır. Aksi durumda ise altlık sisteme katot olarak bağlanmakta ve yöntem katodik elektroforetik biriktirme olarak adlandırılmaktadır [152].

Elektroforetik biriktirme işleminde partiküllerin boyutu ve şekli, süspansiyon içindeki parçacıkların hareketliliğini doğrudan etkilediğinden, kaplamanın özelliklerine büyük ölçüde etki etmektedir. Partikül boyutunun küçülmesi, daha ince ve pürüzsüz kaplamalar elde edilmesini sağlamaktadır. En çok tercih edilen toz parçacık şekli olan küresel parçacıklar; iğne şeklindeki ve pul şeklindeki parçacıklar ile karşılaştırıldığında, biriktirilen kaplamada daha yüksek homojenlik, yoğunluk ve sertliğin yanısıra, alt tabakaya daha iyi yapışma özelliği göstermektedir [151].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneylerde Kullanılan Numuneler

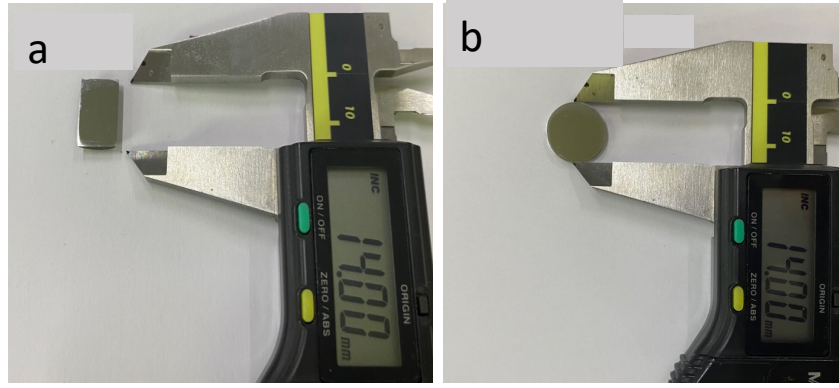
Ön çalışma deneylerine Ti6Al4V alaşımları ile başlanmış, daha sonra Ti6Al4V-ELI (Grade 23, Extra Low Interstitials) numunelerle devam edilmiştir. Ti6Al4V-ELI alaşımı, Ti6Al4V alaşımının özel bir saflık derecesi olup, ara yer atom içeriğinin (Fe, O, C, N) azaltılmış versiyonudur. Bu sayede daha yüksek süneklik ve kırılma tokluğuna sahip olan bu alaşım medikal uygulamalarda tercih edilmektedir.

Numunelerin kimyasal bileşimleri ve Rockwell metodu ile ölçülen sertlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Element içerik yüzdelerinde küçük farklılıklar olan bu numunelerden Ti6Al4V-ELI numunesinin sertlik değeri daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni Ti6Al4V numuneler ile kıyaslandığında Ti6Al4V-ELI numunelerin daha ince taneli bir yapıya sahip olmasıdır (Şekil 4.2).

Tablo 4.1 Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin kimyasal bileşimi ve sertlik değerleri

Numune	Kimyasal Bileşim (%)					Sertlik (HRC)
	Ti	Al	V	Fe	Diğerleri (O,C,N,H)	
Ti6Al4V	89,13	6,36	4,19	0,21	0,11	34,5 ±0,8
Ti6Al4V-ELI	89,87	6,00	3,88	0,10	0,15	40,8 ±0,6

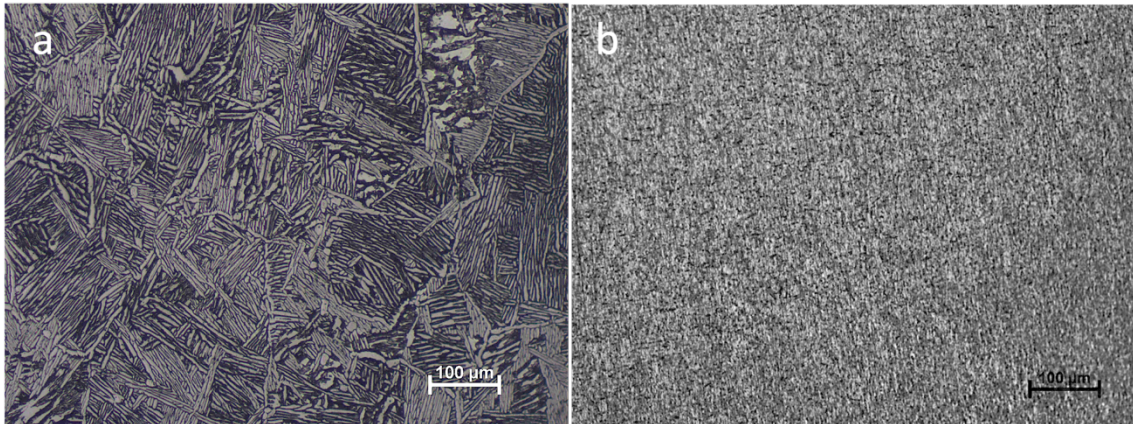
Ön denemelerde kullanılan Ti6Al4V numuneler (Şekil 4.1 a), tel erezyonu ile 140x95x30 mm boyutlarında kestirildikten sonra lehim yöntemiyle iletken tel ile birleştirilip, bu şekilde soğuk monteye alınmıştır. Ti6Al4V-ELI numuneler ise 14 mm çapındaki çubuktan tel erezyonu ile 2 mm kalınlığında dilim şeklinde kestirilmiştir (Şekil 4.1 b).



Şekil 4.1 Deneylerde kullanılan **a)** Ti6Al4V ve **b)** Ti6Al4V-ELI numuneler

Numuneler kesim sonrasında metalografik olarak hazırlanmıştır. 240 ve 320 numaralı SiC zımpara ile ve sonrasında Md-Largo (Struers) aşındırıcı diski üzerinde 9 μm DiaPro Allegro (Struers) süspansiyonu ile zımparalanmıştır. Ardından M-Chem (Struers) parlatma çuhasında 0.04 μm koloidal silika ile 5 dk parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatılan numuneler 3 ml HF, 6 ml HNO₃, 100 ml saf su içeren Kroll reaktifine yaklaşık 15 s daldırılarak dağlanmış ve mikroskop (Nikon Eclipse MA100 Metal Mikroskobu) yardımıyla görüntüleri alınmıştır (ASTM E407, no:192).

Deneylerde kullanılan Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Deneylerde kullanılan **a)** Ti6Al4V ve **b)** Ti6Al4V-ELI numunelerin mikroyapısı

Ti6Al4V alaşımının mikroyapısına bakıldığında, iğnesel yapıda α taneleri (açık renkli kısımlar) ve bunların sınır bölgelerinde β fazı (koyu renkli kısımlar)

görülmektedir. Ti6Al4V-ELI numunenin mikroyapısında ise ince ve eş eksenli α - β taneleri tespit edilmiştir.

4.2 Anodik Oksidasyon İşlemi

Tez çalışması kapsamında öncelikle yapılması hedeflenen TiO₂ nanotüpler, anodik oksidasyon yöntemi ile üretilmiştir.

Anodik oksidasyon işleminin ön çalışmaları Ti6Al4V numuneler ile yapılmıştır. Ti6Al4V alaşımının mikroyapısındaki β fazında oksijen çözünürlüğünün α fazına göre daha fazla olduğu bilinmektedir, bu da β fazı üzerinde oluşan nanotüplerin çözünme hızının α fazına kıyasla daha yüksek olmasına neden olmaktadır. [155]. Ön çalışmalarda kullanılan Ti6Al4V alaşımında görülen iğnesel yapıdaki α tanelerinin sınır bölgelerinde bulunan β fazı üzerinde oluşan nanotüplerin daha fazla çözünmesi nedeniyle bu kısımlarda oluşan daha kısa nanotüpler, oksit yapısında ince uzun aralıklara sebep olmuştur. Bu aralıkların oluşumunu engellemek ve daha homojen bir oksit dağılımı elde edebilmek için, anodik oksidasyon çalışmalarına eş eksenli α - β tanelerinden oluşan, ince taneli ve homojen mikroyapılı Ti6Al4V-ELI numuneler ile devam edilmiştir.

4.2.1 Anodik Oksidasyon İşlemi Öncesi Numune Hazırlığı

Anodik oksidasyon öncesi Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelere Bölüm 4.1’de verilen metalografik işlemler uygulanmıştır. Parlatılan numuneler anodik oksidasyon işlemi öncesinde 5 dk etanol ve 5 dk saf su ile ultrasonik temizleme sonrası yüzeylerindeki kirliliklerden arındırılmıştır.

4.2.2 Anodik Oksidasyon İşlemlerinde Kullanılan Çözelti Bileşimleri

Anodik oksidasyon ile elde edilen nanoyapılar, işlem koşullarına, özellikle de çözelti bileşimine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Literatürden de faydalanılarak çalışmamıza uygun olabilecek nanotüp üretiminde kullanılan çözelti bileşimleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, kütlece farklı yüzdelerde NH₄F ($\geq$ %99,99; Sigma-Aldrich), ve hacimce farklı yüzdelerde saf su (H₂O, 10,0 M Ω -cm (25°C)) içeren etilen glikol (EG) ($\geq$ %99,0; Isolab) çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan çözelti bileşimleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Anodik oksidasyon işlemlerinde kullanılan elektrolit bileşimleri

Ti6Al4V			Ti6Al4V-ELI		
% NH ₄ F (w/w)	% H ₂ O (v/v)	% EG (v/v)	% NH ₄ F (w/w)	% H ₂ O (v/v)	% EG (v/v)
0,25	2,5	97,5	0,1	2,5	97,5
	5	95	0,25-0,50	1	99
	10	90		2,5	97,5
				5	95
				10	90
			0,75	2,5	97,5
			1	2,5	97,5

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm anodik oksidasyon çalışmalarında elektrolitin EG ve H₂O içerikleri hacimce, NH₄F içeriği ise ağırlıkça yüzde şeklinde hesaplanmıştır.

Elektrolitin H₂O içeriği ile pH ve viskozitenin değişimini incelemek amacıyla; %0,25 ve %0,5 NH₄F içeren çözeltilerin % H₂O miktarlarına göre pH değerleri pH metre (HANNA, HI83141) ile, viskozite değerleri ise viskozimetre (Brookfield DV-E Viscometer, Spindle 3, 100 rpm) ile ölçülmüş ve değerler Tablo4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 EG çözeltilerinin pH ve viskozite değerleri

%0,25 NH ₄ F				%0,5 NH ₄ F			
% H ₂ O	% EG	pH	Viskozite (cP)	% H ₂ O	% EG	pH	Viskozite (cP)
1	99,0	7,46	2,91	1	99,0	7,32	2,90
2,5	97,5	7,41	2,63	2,5	97,5	7,28	2,61
5	95,0	7,36	2,53	5	95,0	7,26	2,55
10	90,0	7,16	2,35	10	90,0	7,09	2,36

4.2.3 Anodik Oksidasyon İşlem Koşulları

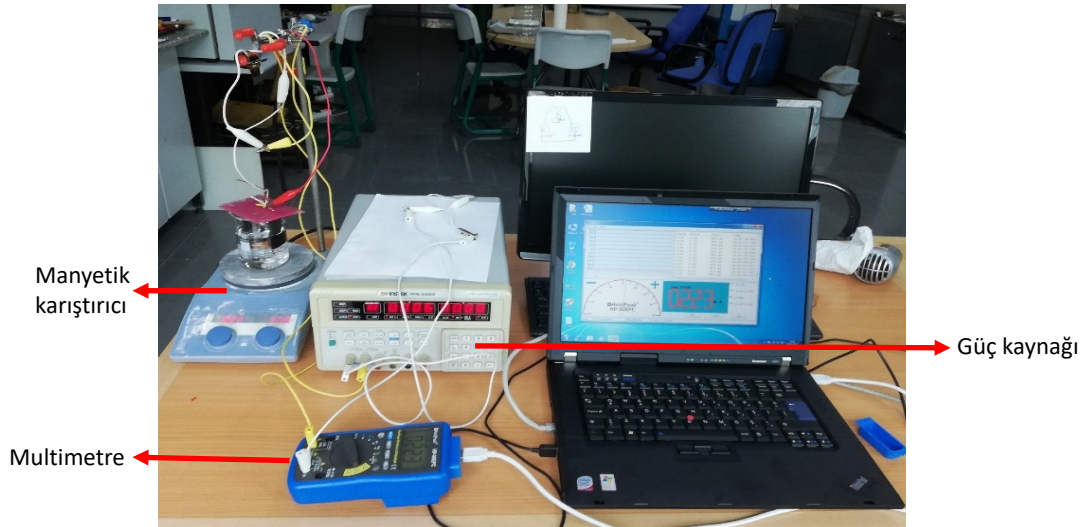
Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI alaşımlarıyla yapılan anodik oksidasyon işlemleri, Tablo 4.4'te de görüldüğü gibi birbirine göre farklılıklar içermektedir. Ön işlemlerde elde edilen verilerdeki sapmaları gidermek amacıyla, Ti6Al4V-ELI alaşımında daha farklı koşullarda oksidasyon çalışmaları yapılması hedeflenmiştir.

Tablo 4.4 Anodik oksidasyon işlemlerinde uygulanan deney koşulları

Numune	Anodik Oksidasyon Koşulları
Ti6Al4V	30 V, 10-60-180 dk, %0,25 NH ₄ F, %2,5 H ₂ O
	30 V, 180 dk, %0,25 NH ₄ F, %2,5-5-10 H ₂ O
Ti6Al4V-ELI	30 V, 30-60-90-180 dk, %0,25 NH ₄ F, %2,5 H ₂ O
	30 V, 30 dk, %0,1-0,25-0,5-0,75-1 NH ₄ F, %2,5 H ₂ O
	30 V, 30 dk, %0,25 NH ₄ F, %1-2,5-5-10 H ₂ O
	30 V, 30 dk, %0,5 NH ₄ F, %1-2,5-5-10 H ₂ O
	30 V, 60 dk, %0,5 NH ₄ F, %1-2,5-5-10 H ₂ O

4.2.4 Anodik Oksidasyon İşlemlerinin Uygulanması

Anodik oksidasyon işlemleri, GW INSTEK PPE-3323 marka güç kaynağına anot olarak altlık numune, katot olarak ise grafit levhalar bağlanarak gerçekleştirilmiştir. İşlemler sırasında devreden geçen akım, devreye seri olarak bağlanan bilgisayar bağlantılı bir multimetre aracılığıyla izlenerek, zamana bağlı akım değerleri kaydedilmiştir. Deneylerde numunelerin maruz kaldığı elektrolit bileşiminin sabit kalması için çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Her iki alaşım için aynı deney düzeneği kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Anodik oksidasyon deney düzeneği

4.2.5 Anodik Oksidasyon Sonrası Temizleme İşlemleri

Anodik oksidasyonda kullanılan organik elektrolit ve işlem süresince oluşan bileşiklerin etkisiyle nanotüplerin üst kısımlarında kirliliklerin oluşarak por yüzeylerini örttüğü gözlenmiştir. Görüntüyü bozan bu kirliliklerin yüzeylerden uzaklaştırılması amacıyla numunelere, farklı çözücüler kullanılarak, farklı sürelerde ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır. Yüzeylerinde aynı koşulda nanotüp büyütülen 6 adet numunenin her birine ayrı bir temizleme işlemi uygulanmış olup, bu işlemler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5 Anodik oksidasyon sonrasında yüzeylere uygulanan ultrasonik temizleme işlemleri

Numune	İşlem
1	Propanol ile 2 dk
2	Propanol ile 5 dk
3	Aseton ile 2 dk
4	Aseton ile 5 dk
5	Aseton ile 2 dk+Propanol ile 2 dk
6	Propanol ile 5 dk+Aseton ile 5 dk

Bu koşullarda gerçekleştirilen temizleme işlemleri sonucunda numune yüzeylerinin görüntüleri SEM ile incelenmiş olup, kirliliklerden en fazla arındırılmış yüzeylerin propanol içerisinde 2 dk ultrasonik olarak temizleme işlemi ile elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle anodik oksidasyon işlemlerinin ardından numuneler bu şekilde temizlenmiştir.

4.2.6 Anodik Oksidasyon Sonrası Uygulanan Isıl İşlem

Isıl işlemin numunelerin kristal yapısı ve korozyon dayanımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, Ti6Al4V-ELI numune ve bu numune ile farklı zlti koşullarında elde edilen oksidasyonlu numunelere 500°C, 6 sa ısı ışlem uygulanmıştır. Isıl işlem, Protherm marka (HLF 300-PC442) fırında, oksijen atmosferinde, 5°/dk ısınma hızı ile gerçekleştirilmiş olup, numuneler fırında soğumaya bırakılmıştır.

4.3 Karakterizasyon İşlemleri

Anodik oksidasyon işlemleri ile yüzeylerinde TiO₂ nanotüp oluşturulan Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numuneler Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Geliştirme Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Philips-FEI XL30 ESEM-FEG, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM)'nde bulunan FEI-QUANTA FEG 250 marka-model ve Arel Üniversitesi Polimer Teknolojiler ve Kompozit Uygulama ve Araştırma Merkezi (POTKAM)'nde bulunan FEI-QUANTA FEG 450 marka-model FESEM cihazları ile incelenmiştir.

Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin ve bu numune yüzeylerinde farklı H₂O miktarları içeren EG zltisinde gerçekleştirilen anodik oksidasyon işlemi ile elde edilen TiO₂ nano yapıların ısı ışlem öncesi ve sonrasında karakterizasyonu X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ile yapılmıştır. Anodik oksidasyonlu numunelerde elektrolitin içerdiği H₂O miktarının ve sonrasında uygulanan ısı ışlemin elde edilen oksidin kristal yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. XRD analizleri, YTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical X'pert PRO ve İT Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Philips PW3710 marka-model XRD cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Bütün analizler, ince film aparatı

kullanılarak, Cu-K α ışınları ile $2\theta=1^\circ$ geniş açıyla 20-100° tarama aralığında yapılmıştır.

4.4 Numunelerin Ringer Çözeltisindeki Elektrokimyasal Davranışları

Yüzeyinde nanotüp oluşturulan numuneler insan vücudunda kullanım için düşünüldüğünden, yapay vücut sıvısı içindeki davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bunun için Ringer çözeltisinde 37°C’de elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmıştır. Numunelerin korozyon davranışları, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri yapılarak incelenmiştir. Tüm deneyler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Elektrokimyasal Deneylerde Kullanılan Numune Koşulları

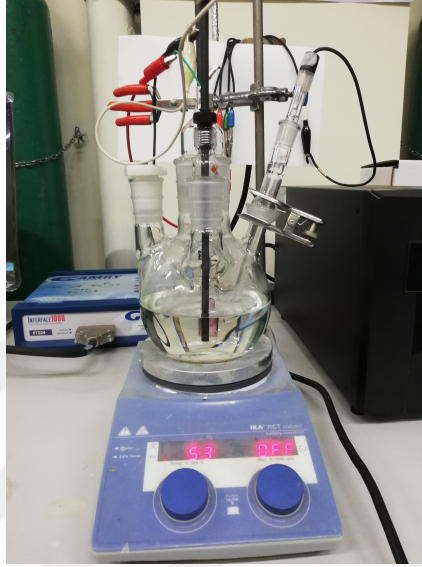
Elektrokimyasal deneyler, işlemsiz ve anodik oksidasyonlu Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numuneler ile yapılmıştır. Tablo 4.6’da, elektrokimyasal deneylerde kullanılan numunelerin anodik oksidasyon koşulları verilmiştir.

Tablo 4.6 Elektrokimyasal deneyleri gerçekleştirilen Ti6Al4V ve Ti6Al4V-ELI numunelerin anodik oksidasyon koşulları

Numune	Anodik Oksidasyon Koşulu			Isıl işlem (500°C, 6 sa)
	Potansiyel (V)	Süre (dk)	Elektrolit bileşimi	
Ti6Al4V	30	180	%0,25 NH ₄ F	%2,5 H ₂ O
				%5 H ₂ O
				%10 H ₂ O
Ti6Al4V-ELI	30	60	%0,5 NH ₄ F	%2,5 H ₂ O
				+
				%5 H ₂ O
				+
				%10 H ₂ O
				+

4.4.2 Elektrokimyasal Deneylerin Yapılışı

Elektrokimyasal korozyon deneyleri 3-elektrot tekniği ile potansiyostat sisteminde (Gamry-Interface 1000) yapılmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit çubuklar, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE)-Luggin kapiler ve çalışma elektrodu olarak ise numuneler hücreye yerleştirilmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği sistem Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4 Elektrokimyasal deney düzeneği

Elektrokimyasal deneylerde Tablo 4.6'da bileşimi verilen Ringer çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltinin pH'sı vücut sıvılarının pH değeri olan pH=7,4'e ayarlanmıştır. Bütün deneyler vücut ortamını simüle etmek amacıyla 37°C'de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.7 Elektrokimyasal deneylerde kullanılan Ringer çözeltisinin bileşimi

Kimyasal	Miktar (1L saf suda)
NaCl	8,6 g
KCl	0,3 g
CaCl ₂	0,33 g

Numunelerin açık devre potansiyeli ölçülmüş, EIS deneyleri yapılmış ve polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testleri,

numunenin açık devre potansiyeli değerinin 250 mV aşağısından başlanarak, 2 V değerine kadar 10 mV/s tarama hızıyla yapılmıştır. EIS deneyleri ise, 100000 Hz-0,01 Hz frekans aralığında, AC 10 mV potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

4.5 Elektroforetik Biriktirme Deneyleri

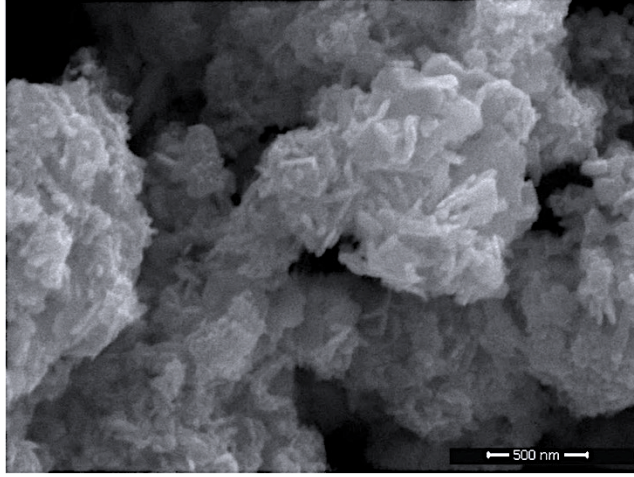
Elektroforetik biriktirme yönteminde, öncelikle biriktirilmek istenen nanopartiküllerin kararlı kolloidal süspansiyonlarının hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla, Ag ve rGO nanopartiküller karakterize edildikten sonra kolloidal süspansiyonlarının hazırlanmasında literatürde daha önceden belirlenmiş solventler [7], [142], [157]–[160] kullanılarak zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda nanopartiküllerin her ikisi için de en uygun solvent ultra saf su olarak belirlenmiştir. Ayrıca Ag nanopartiküllerin zeta-sizer cihazı ile tane boyutu ölçümleri yapılmıştır.

4.5.1 Elektroforetik Biriktirme Deneyleri İçin Yapılan Hazırlıklar

4.5.1.1 Gümüş Nanopartikül Süspansiyonunun Hazırlanması

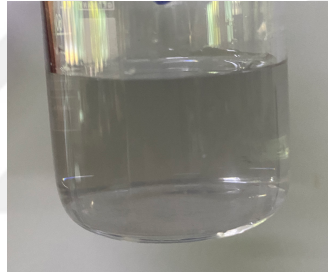
Toz halinde temin edilen gümüş nanopartiküllerin (28-48 nm, Nanografi, Türkiye), SEM incelemeleri ile görüntüleri alınmış, ultra saf su içinde hazırlanan süspansiyonunda 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 marka-model spektrofotometre cihazı ile yapılmış, Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, İngiltere) cihazı ile tane boyutu ölçülerek kolloidal süspansiyonun kararlılığının belirlenmesi için zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır.

Şekil 4.5'te verilen SEM görüntüsünde topaklanmış şekilde görünen gümüş nanopartiküllerin şekil ve boyutlarının değişken olduğu görülmektedir.



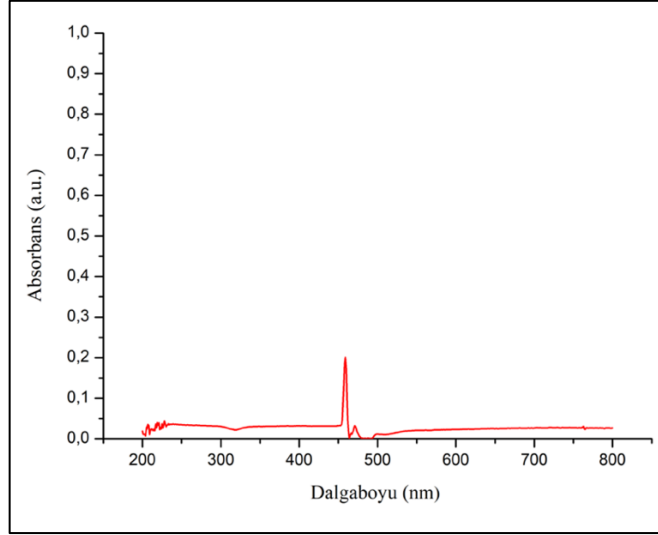
Şekil 4.5 AgNP SEM görüntüsü

Gümüş nanopartiküllerin kararlı kolloidal süspansiyonu (Şekil 4.6), ultra saf su içerisinde 2 mg/100 ml derişimde, sonikasyon cihazı (Sonics, Vibra Cell, 400W, %40) ile buz banyosu içerisinde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır.



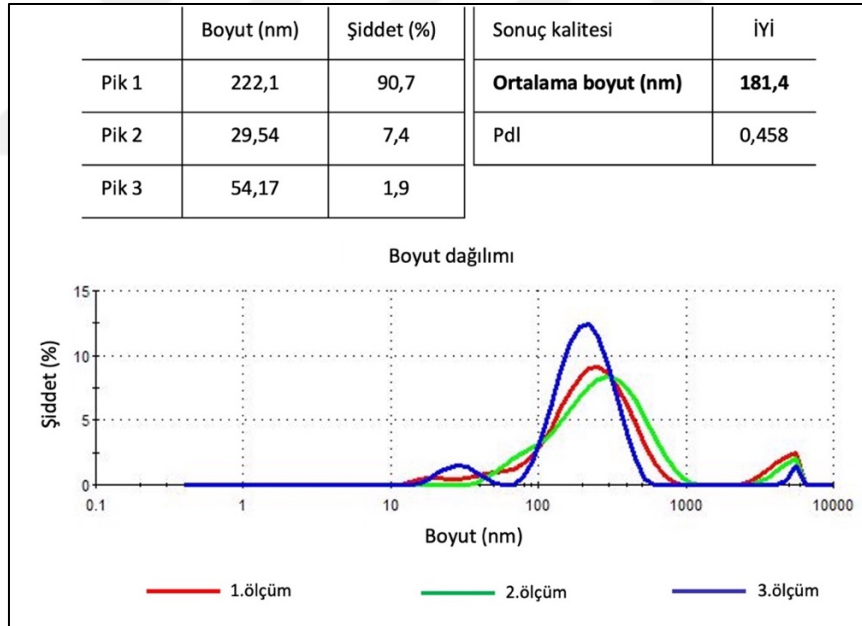
Şekil 4.6 2 mg/100 ml AgNP-ultra saf su süspansiyonu

Spektrofotometrik ölçümler sonucu elde edilen absorbans-dalgaboyu grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. 470 nm civarında elde edilen absorbans piki, süspansiyonda gümüş nanopartiküllerin varlığını kanıtlamaktadır [161].



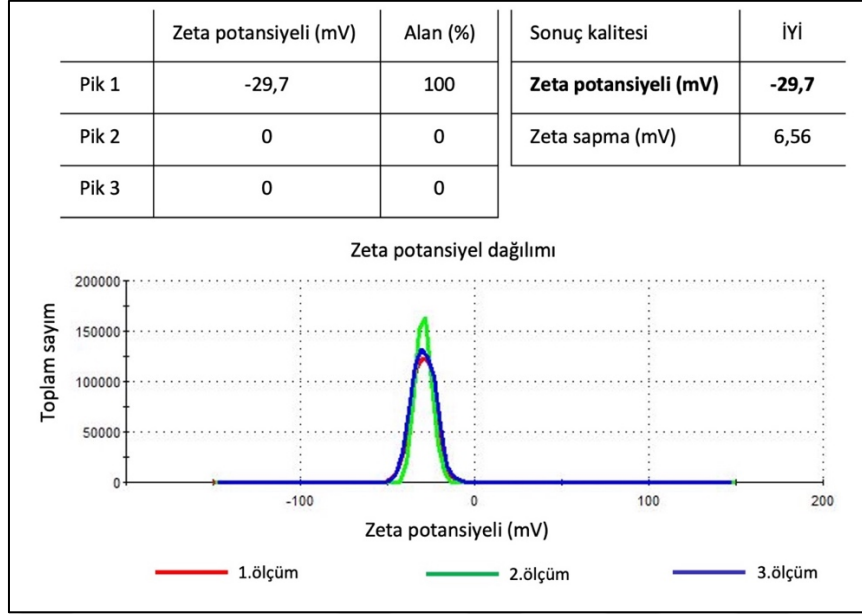
Şekil 4.7 AgNP-ultra saf su UV-Vis spektrumu

Ultra saf su içinde gümüş nanopartiküllerin hidrodinamik yarıçap değerini gösteren boyut dağılımı grafikleri Şekil 4.8’de verilmiş olup, ortalama tane boyutu 181,4 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8 Ultra saf su içinde Ag nanopartiküllerin ortalama tane boyutu ölçüm sonuçları

AgNP-ultra saf su süspansiyonunun zeta potansiyelinin ölçümüne ait grafik ise Şekil 4.9’da verilmiş olup ardarda yapılan üç ölçümde zeta potansiyeli %100 oranında -29,7 mV olarak bulunmuştur.

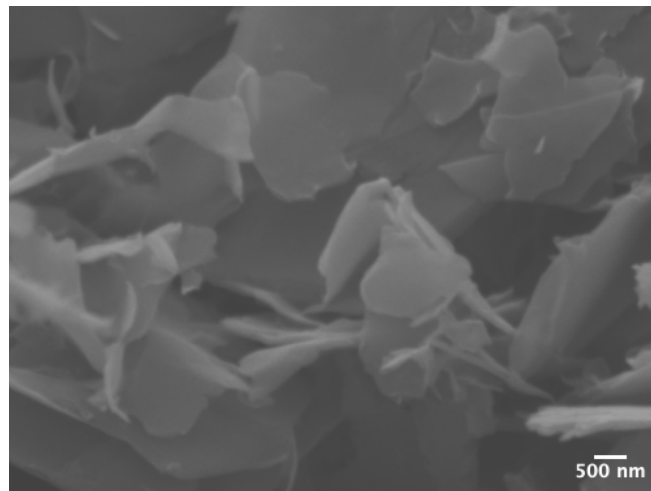


Şekil 4.9 Ultra saf su içinde Ag nanopartiküllerin zeta potansiyeli ölçüm sonuçları

Zeta potansiyeli yaklaşık -30 mV olduğundan, süspansiyonun bu şekilde kullanılması kararlılık açısından uygun bulunarak elektroforetik biriktirme deneyleri bu süspansiyonda yapılmıştır [151].

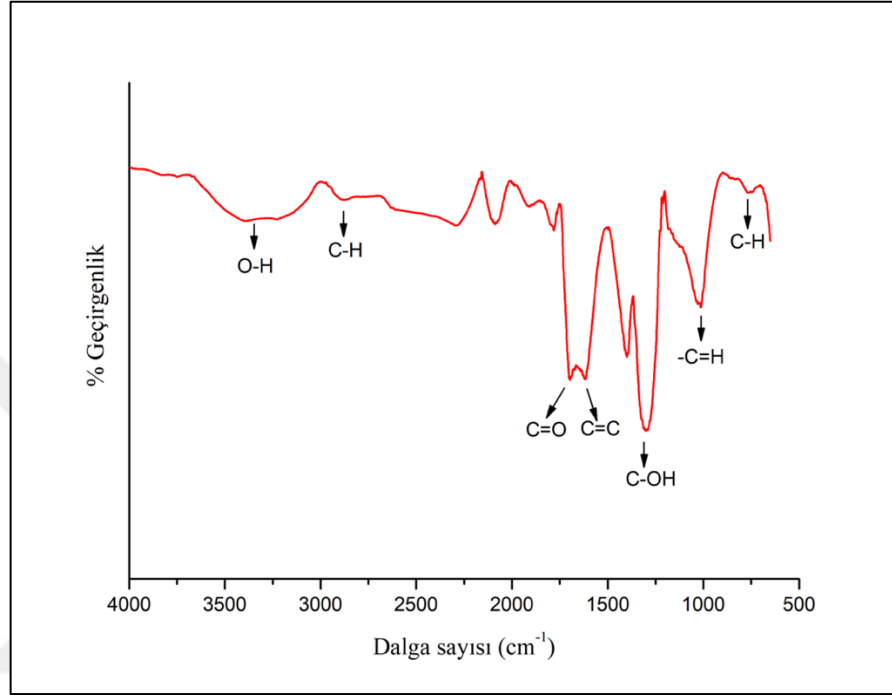
4.5.1.2 İndirgenmiş Grafen Oksit Süspansiyonunun Hazırlanması

Toz halde temin edilen indirgenmiş grafen oksit tozunun (rGO, 3-5 tabaka, Nanografi, Türkiye) SEM görüntüleri çekilmiş ve FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.10'daki SEM görüntüsünde rGO nano parçacıklarının uzunlukları birkaç μm ve kalınlıkları da 100 nm'yi geçmeyen tabakalar şeklinde olduğu görülmektedir.



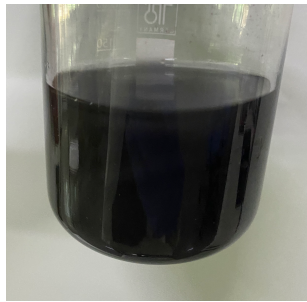
Şekil 4.10 rGO SEM görüntüsü

Şekil 4.11’de rGO tozlarının FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda, grafen oksit yapısında bulunan fonksiyonel gruplar olan 3430 cm^{-1} de O-H gerilme, 3430 cm^{-1} de C-H gerilme, 1723 cm^{-1} de C=O gerilme, 1620 cm^{-1} de C=C gerilme, 1226 cm^{-1} de C-OH, 1073 cm^{-1} de =C-H gerilme ve 748 cm^{-1} de C-H gerilmelere karşılık gelen pikler görülmektedir [160], [162].



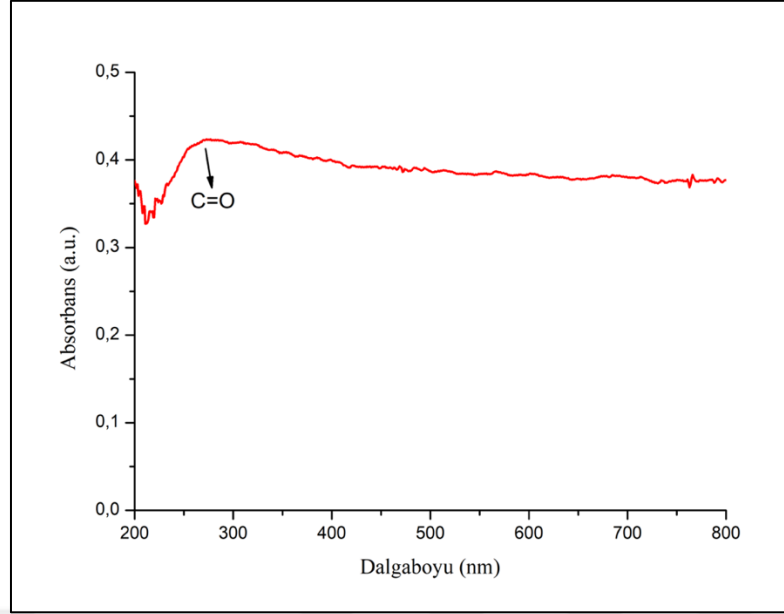
Şekil 4.11 rGO tozlarına ait FTIR spektrumu

10 mg/100 ml derişimdeki rGO-ultra saf su süspansiyonu, sonikasyon cihazı ile buz banyosu içerisinde 30 dk karıştırılarak hazırlanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 10 mg/100 ml rGO-ultra saf su süspansiyonu

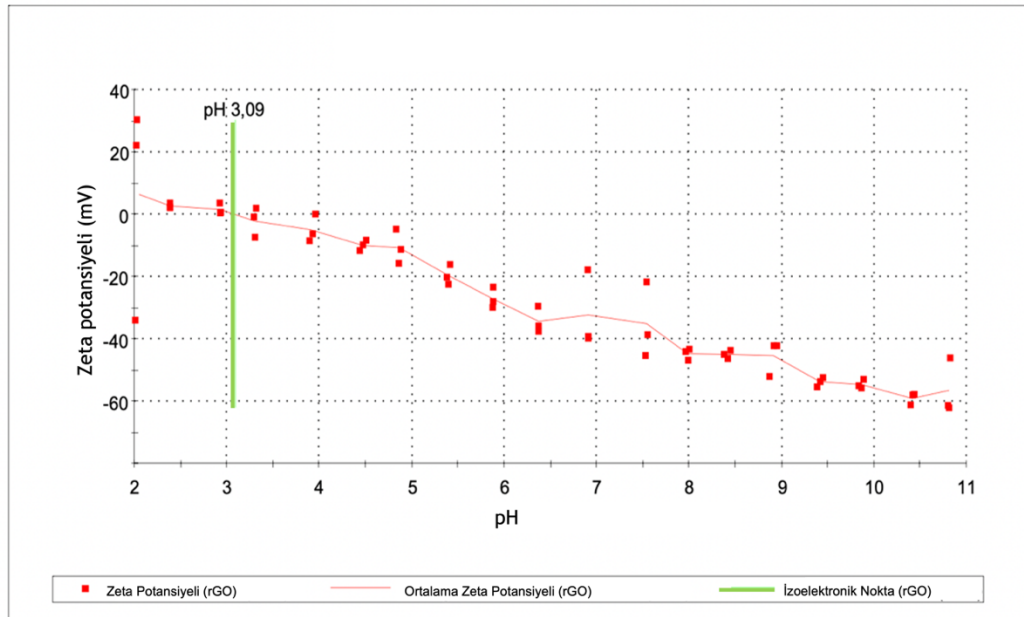
rGO-ultra saf su süspansiyonunun spektrofotometrik absorbansı 200-800 nm dalgaboyu aralığında ölçülerek rGO’nun süspansiyon içerisinde karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrum Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.13 rGO-ultra saf su süspansiyonuna ait UV-görünür bölge spektrumu

Spektrofotometrik absorbans grafiğine bakıldığında, 300 nm civarında grafen oksit içerisindeki C=O bağlarının $n-\pi^*$ geçişine denk gelen omuz şeklindeki pik gözlenmektedir [160].

rGO-ultra saf su süspansiyonun kararlılığının tespiti için, farklı pH değerlerinde zeta potansiyelleri ölçülerek pH'ya bağlı zeta potansiyeli eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 4.14).

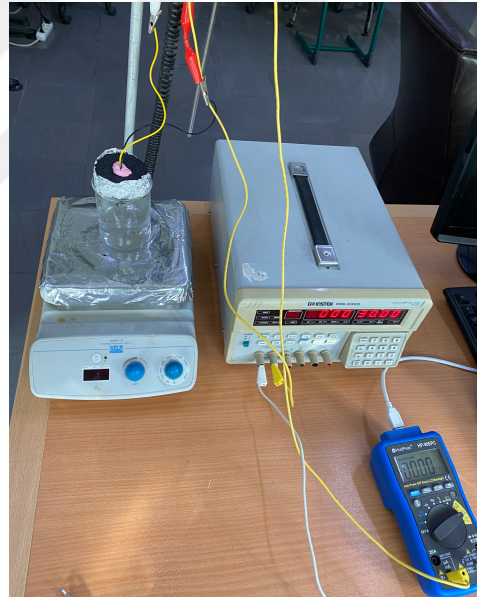


Şekil 4.14 rGO-ultra saf su süspansiyonuna ait zeta potansiyeli-pH grafiği

Bu eğriye göre pH=6-11 aralığında süspansiyonun zeta potansiyelinin -30'dan daha negatif bir değer olduğu görülmektedir ve bu pH aralığında hazırlanan bir süspansiyonun kararlı olacağı bilinmektedir [151]. Hazırlandığı şekilde pH'sı 8,32 olarak ölçülen rGO-ultra saf su süspansiyonunun zeta potansiyeli de grafiğe göre yaklaşık -43 mV olduğundan, süspansiyon herhangi bir pH ayarlama işlemi yapılmaksızın hazırlandığı pH değerinde kullanılmıştır.

4.5.2 Elektroforetik Biriktirme Deneylerinin Yapılışı

Elektroforetik biriktirme deneyleri, anodik oksidasyon işlemlerinde kullanılan güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında devreden geçen akım, anodik oksidasyon işleminde olduğu gibi güç kaynağı ile elektrotlar arasına bağlanan multimetre aracılığıyla izlenerek bilgisayarda kaydedilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 Elektroforetik biriktirme deneylerinde kullanılan düzenek

Gümüş nanopartiküllerin koloidal süspansiyonu, ultra saf su içerisinde 2 mg/100 ml derişimde, rGO nanopartiküllerin koloidal süspansiyonu ise yine ultra saf su içerisinde 10 mg/100 ml derişimde hazırlanmıştır.

Yapılan ön denemelerle her iki süspansiyon için de ortak bir elektroforetik biriktirme koşulu belirlenmiştir. 30 V potansiyel uygulanarak, anot olarak yüzeyinde TiO₂ nanotüp bulunan Ti6Al4V-ELI numune ve katot olarak da Pt levha kullanılarak, 0,5 cm elektrotlar arası mesafe ile, 5 dk süreyle elektroforetik

biriktirme deneyleri yapılmıştır. Elde edilen numuneler Türk-Alman Üniversitesi'nde bulunan Thermo Scientific Quatro S marka FESEM cihazı ile incelenmiştir.

4.6 In Vitro Deneyler

In vitro deneyler; işlem görmemiş Ti6Al4V-ELI, yüzeyinde 30 V-60 dk-0,5 NH₄F-%5 H₂O-EG koşullarında TiO₂ nanotüp büyütülmüş numuneler ve bu koşulda nanotüp büyütülen numunelere AgNP ve rGO biriktirilmesiyle elde edilen numunelerin *S. aureus* bakterileri ile yapılan antibakteriyel test çalışmaları ve L929 fibroblast hücre hattı ile yapılan hücre canlılığı testlerini içermektedir. Numuneler sırasıyla Ti6Al4V-ELI, TiO₂ NT, TiO₂ NT-AgNP ve TiO₂ NT-rGO şeklinde isimlendirilmiştir.

4.6.1 Antibakteriyel Test Çalışmaları

Antibakteriyel test çalışmaları kapsamında; Ti6Al4V-ELI, TiO₂ NT, TiO₂ NT-AgNP ve TiO₂ NT-rGO numunelerin implant malzemesi olarak kullanılması durumunda maruz kalacağı *S. aureus* bakterileri ile etkileşimindeki davranışının incelenmesini amaçlayan çalışmalar yapılmıştır.

İnsan vücudunda neredeyse her organ sisteminde enfeksiyona neden olan çok yönlü bir patojen olan *S. aureus*, implantlardaki en yaygın enfeksiyon nedenlerinden biridir [6], [7], [10], [11]. Enfeksiyon sonucunda gerçekleşen ve ortopedik cerrahide önemli bir problem olan kemik iltihabı, kemik dokusunun tahribatına ve bunun sonucunda implant gevşemesi problemine yol açmaktadır. Kemik iltihabı vakalarının yaklaşık %75'ine *Staphylococcus* cinsinin patojenleri neden olmaktadır ve bunlardan en yaygın tür *S. aureus*'tur [11]. *S. aureus*'un kemik iltihabına neden olmasındaki en önemli etken, implant üzerine biriken hücre dışı matrise ve plazma proteinlerine yapışma özelliğidir [163].

Antibakteriyel test çalışmaları, İstanbul Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Laboratuvarında, ilgili bölümdeki yüksek lisans öğrencisi tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın adımları aşağıda açıklanmıştır.

⇒ **S. aureus üreme eğrisinin çıkarılması:** Öncelikle zamana bağlı olarak *S. aureus* canlı bakteri sayısını gösteren üreme eğrisi çıkarılmıştır. Numuneler ile yapılacak antibakteriyel testler için ölçüm saatleri bu üreme eğrileri de göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

⇒ **Numunelerin hazırlanması:** 4 farklı yüzey koşulundaki Ti6Al4V-ELI numuneler, yüzeylerinde 1 cm² çalışma alanı kalacak şekilde silikon ile kaplanmıştır. Silikonlanan numunelerin her iki yüzeyi UV ışık altında 1'er sa steril edilmiştir. Daha sonra numuneler, steril şartlar altında 12'li plakalara yerleştirilmiştir.

⇒ **S. aureus 6538 bakteri süşunun hazırlanması:** *S. aureus* 6538 bakteri süşu, içerisinde TSB (triptik soy buyyon) bulunan 10 ml'lik cam deney tüplerine ekilmiş ve 37°C'de 1 gece inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda, deney tüpünden alınan bakteri süşunun 625 nm dalga boyunda spektrofotometrik ölçümü yapılmıştır. Bu absorbans değeri esas alınarak deneyler için kullanılacak olan stok bakteri süspansiyonu hazırlanmıştır.

⇒ **Testlerin yapılışı:** 12 kuyucuklu hücre kültür plakalarında bulunan numunelerin üzerine, hazırlanan bakteri süspansiyonundan 4 ml ekim yapılmış ve 37°C'de inkübasyona bırakılmıştır. Belirlenen örneklem saatlerinde (2, 12, 24, 48, 96 sa), inkübatörden 1'er plaka çıkarılarak bakteri sayımı [164] ve EPS analizi yapılmıştır. EPS analizi için fenol-sülfürik asit metodu ile toplam karbonhidrat içeriği belirlenmiştir [165].

⇒ **FESEM analizi için numunelerin hazırlanması:** 96. örneklem saatindeki numunelere FESEM analizi yapılmıştır. Bunun için, 96 sa sonunda 12'li plakadan çıkarılan numunelere, glutaraldehit ile biyofilm fiksasyonu yapılmıştır. Daha sonra numuneler altın-palladyum ile kaplanarak FESEM ile görüntülenmiştir.

4.6.2 Biyoyumluluk Deneyleri

Ti6Al4V-ELI, TiO₂ NT, TiO₂ NT-AgNP ve TiO₂ NT-rGO numunelerin biyoyumluluk testleri, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Hücre Kültürü ve Doku Mühendisliği Laboratuvarı'nda, ilgili bölümdeki doktora öğrencisi tarafından, fare fibroblast hücreleri (L929) kullanılarak MTT yöntemiyle 3 gün süreyle gerçekleştirilmiştir.

Biyouyumluluk deneyleri için aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

⇒ **Fibroblast hücrelerinin kültürünün oluşturulması:** Fibroblast hücrelerinin kültürü, %10 FBS (Capricorn), %1 penisilin streptomisin (Capricorn) içeren DMEM/F12 (Capricorn) büyüme ortamı ve %95 nem, 37°C sıcaklık ve %5 CO₂'ye ayarlanmış inkübatör (Binder) şartları kullanılarak devam ettirilmiştir. Hücreler ile ilgili çalışmalar steril koşullarda, laminar flow (Faster) kabinde gerçekleştirilmiştir [166].

⇒ **Numunelerin hazırlanması:** Numuneler, yüzeylerinde 1 cm² çalışma alanı bırakılacak şekilde silikonlanarak, her iki yüzeyi UV ışık altında 1'er sa steril edilmiştir [101].

⇒ **Hücrelerin ekimi:** Numuneler 12 kuyulu plakalara alınıp, her bir numune üzerine 20.000 hücre ekimi yapılmıştır. Kontrol grubu olarak, aynı miktarda hücre aynı şartlar altında numunesiz kuyuya ekilmiştir. Daha sonra numunelerin bulunduğu kuyulara büyüme ortamı eklenerek plakalar 24 ve 72 sa boyunca inkübasyona bırakılmıştır. Bu süreler sonunda hücrelerin numuneler üzerindeki canlılıkları MTT yöntemi ile analiz edilirken hücre tutunmasına etkileri SEM ile analiz edilmiştir [167].

⇒ **MTT testi:** MTT [3-(4,5-dimetiltiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür] testi, canlı hücrelerin metabolik aktivitesini değerlendirmek amacıyla kullanılan kolorimetrik bir yöntemdir. Canlı hücreler mitokondriyel aktivitelerle tetrazolyumu mor renkli formazan kristallerine indirger. Bu renkli çözeltinin absorbansının spektrofotometre ile ölçülmesiyle, hücre canlılığı yüzde olarak belirlenmektedir [168]. Hücreler numune yüzeylerine ekildikten 24 ve 72 sa sonra enzimatik olarak toplanarak 96 kuyulu plakalara ekilmiştir. Hücrelerin numune yüzeyine tutunması için plakalar 2 sa boyunca inkübasyon şartlarında tutulmuştur ve ardından hücre canlılık analizini gerçekleştirmek üzere MTT yöntemi uygulanmıştır. MTT testi için her bir kuyuya 10 mg/mL konsantrasyonunda 10 µL MTT (Biomatik) solüsyonu eklenmiştir ve plakalar karanlık ortamda 4 sa boyunca inkübe edilmiştir. Bu süre sonunda canlı hücrelerde meydana gelen ve suda çözünmeyen formazan kristallerini çözmek amacıyla her bir kuyuya 100 µL DMSO (Dimetil sülfoksit, Sigma Aldrich) eklenmiştir ve plakalar 30 dk karanlık ortamda

inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra kuyulardaki optik yoğunluk, mikropilaka okuyucuda (Multiskan™ FC) 570 nm dalga boyunda ölçülmüştür [169]. Her grup için üç tekrarlı çalışılmış ve ortalama değerler dikkate alınmıştır. 'A_c' kontrol absorbansını ve 'A_s' numune absorbansını temsil etmek üzere, hücre canlılık yüzdeleri Denklem 4.2'deki eşitlik kullanılarak elde edilmiş ve veri grafikleri oluşturulmuştur.

$$\text{Hücre canlılığı(\%)} = \left(\frac{A_s}{A_c} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Bu testlerde işlem görmemiş Ti6Al4V-ELI numune verileri kontrol grubu olarak kullanılırken, diğer numunelerin kontrol grubuna ve birbirlerine kıyasla hücre canlılık yüzdeleri değerlendirilmiştir.

⇒ **SEM ile görüntüleme:** Numune yüzeyine tutunan hücre yoğunluklarını incelemek için yüzeylerine hücre ekilmiş numuneler 72 sa sonunda SEM ile görüntülenmiştir. SEM analizi için yüzeylere tutunmuş hücreler gluteraldehit ile fikse edilmiştir. Numuneler analize kadar penisilin streptomisin içeren PBS çözeltisinde ve +4°C'de tutulmuştur. Analiz öncesi, numuneler etanolde bekletilerek susuzlaştırma işlemi yapılmış ve ardından çeker ocakta kurutulmuştur. Numune yüzeyleri altın-palladyum ile kaplanarak SEM ile görüntülenmiştir [170].

DENEYLERDE ELDE EDİLEN BULGULAR

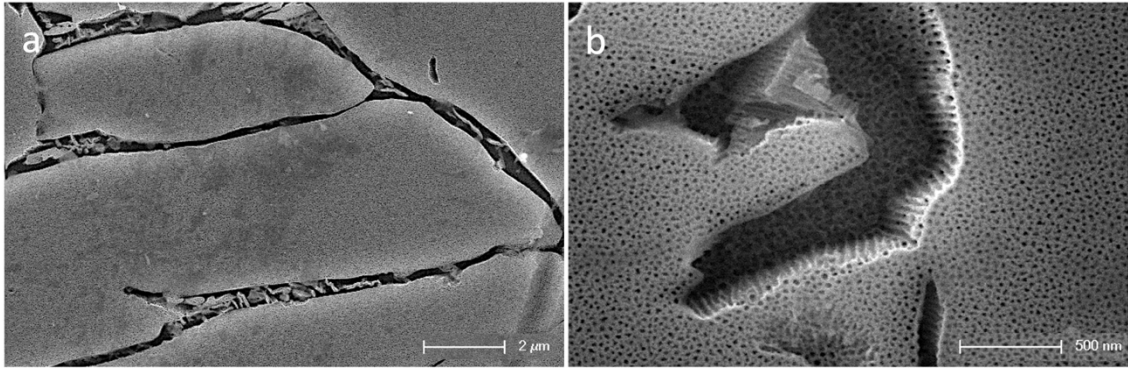
5.1 Ön Çalışmalarda Elde Edilen Bulgular

5.1.1 Anodik Oksidasyon Deneylerinde Elde Edilen Bulgular

Ön çalışmalarda Ti6Al4V numuneler kullanılmış ve 0,25 NH_4F içeren EG çözeltisinde büyütülen TiO_2 nanotüplerin oluşumuna, işlem süresinin ve elektrolitin H_2O içeriğinin etkileri FESEM görüntüleri ile açıklanmıştır.

5.1.1.1 İşlem Süresinin Nanotüp Oluşumuna Etkisi

İşlem süresinin nanotüp oluşumuna etkisi, %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde farklı sürelerde (10 dk, 60 dk, 180 dk) incelenmiştir. 10 dk süreli AO deneylerinde elde edilen yapılar Şekil 5.1’de verilmiştir.

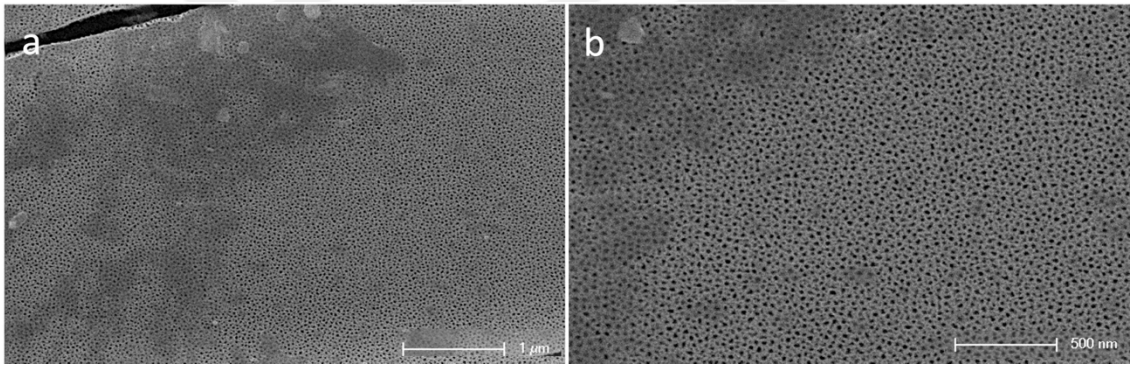


Şekil 5.1 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde 10 dk AO ile elde edilen nano yapıların FESEM görüntüleri
a) 20000X, b) 100000X

Şekilde iğnesel yapıdaki Ti6Al4V alaşımında, α ve β fazları üzerinde nanoporöz bir yapı oluştuğu görülmektedir. α bölgeleri arasındaki β fazında nanoporların çukur görünmesinin nedeni Ribeiro ve arkadaşları tarafından detaylıca incelenmiştir. Araştırmacılar, α fazındaki Al atomunun zayıf çözünürlüklü Al-F bileşikler oluşturmasıyla yeniden pasifleşmeye neden olabileceğini, diğer yandan, V açısından zengin β fazında, daha hızlı büyüyen V-oksitlerin çözünürlüğünün de

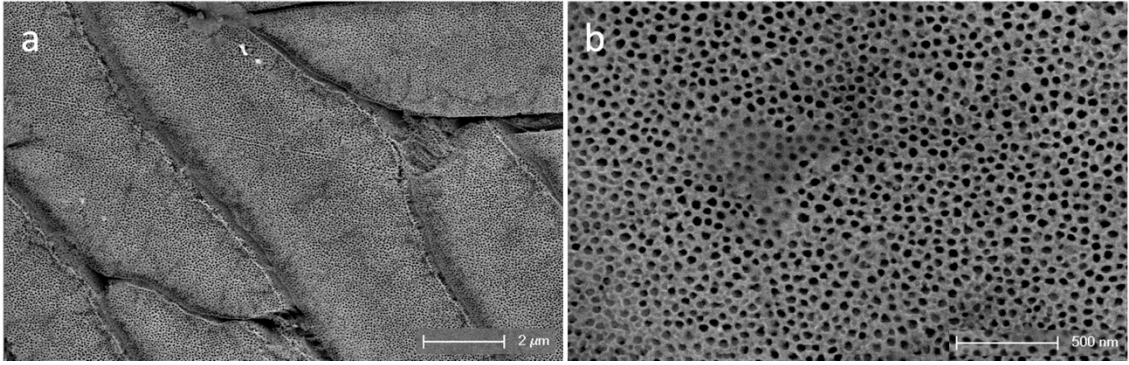
yüksek olmasının kararsız pasifliğe ve dolayısıyla daha erken gözenek oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir. V açısından zengin gözenekli bir oksit oluşumuna 40 s gibi kısa bir süre sonunda bile rastlanmıştır. Anodizasyonun ilk başlarında, β fazı üzerindeki oksit oluşum hızı α fazı üzerindeki oksit oluşum hızından fazlayken, 300 s sonrasında bu durum tersine dönmektedir. Anodizasyon sonunda, α fazlı TiO_2 NT'lerin büyüme oranının β fazlı TiO_2 NT'lerden daha yüksek olması, α fazı üzerinde uzun, ince duvarlı ve düzenli yapıda nanotüplerin oluşumuna yol açarken, β fazı üzerinde büyüyen nanotüpler daha kısa ve daha kalın duvarlı yapıda oluşmaktadır [155].

Şekil 5.1'deki görüntüler, 10 dk süreli oksidasyonun hem α hem de β fazında nanoporöz yapının oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Şekil 5.2'de, α bölgesinin büyütülmüş görüntüsü verilmiş olup, nanoporların homojen olarak bütün yüzeyi örttüğü görülmektedir.



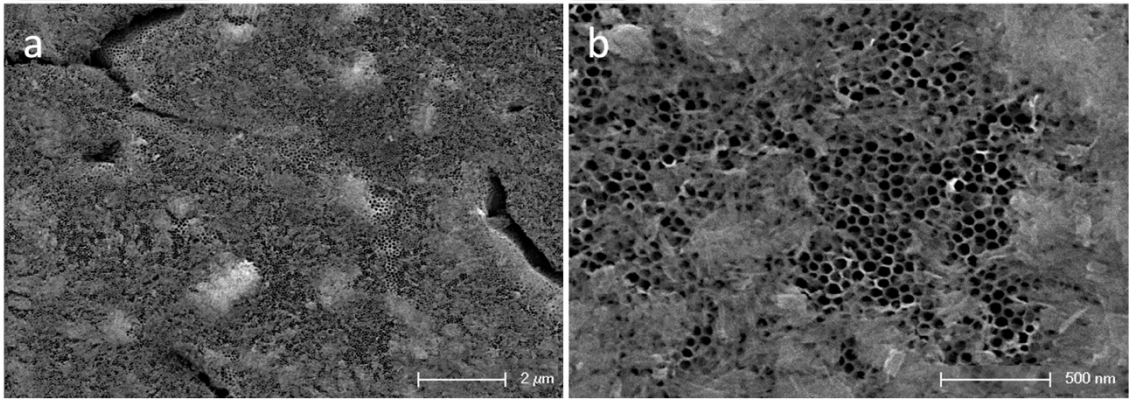
Şekil 5.2 Ti6Al4V numunenin α bölgeleri üzerinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde 10 dk AO ile elde edilen nanoporöz yapı
a) 50000X, b) 100000X

60 dk AO deneylerinde de α ve β fazlarında nanoporöz yapının oluştuğu, ancak bunların artan süre nedeniyle daha büyük çaplı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.3). 10 dk ve 60 dk süreyle oksidasyon yapılan numunelerde görülen ve oksidasyonun ilk dakikalarında oluştuğu bilinen bu poröz tabakanın organik elektrolitlerle çalışırken yaygın olarak görüldüğü literatürde de belirtilmiştir [68].



Şekil 5.3 Ti6Al4V numune yüzeyinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde 60 dk AO ile elde edilen FESEM görüntüleri **a)** 20000X, **b)** 100000X

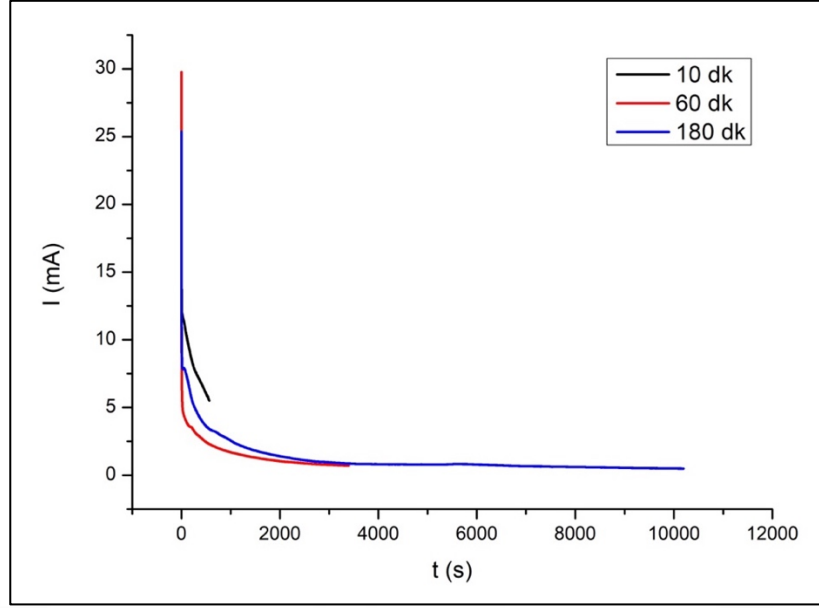
180 dk süreli AO deneylerinde, numune yüzeyinde sıkı duvar yapılı tüp yapısının meydana çıktığı görülmektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Ti6Al4V numune yüzeyinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde 180 dk AO yapılan numunenin FESEM görüntüleri **a)** 20000X, **b)** 100000X

İşlem süresi uzadıkça metal-oksit ve oksit-elektrolit arayüzeylerindeki çözünme hızının oksit oluşum hızına baskın geleceği bilinmektedir [1]. 180 dk'lık numunede, 10 dk ve 60 dk AO yapılan numunelere kıyasla, işlem süresi uzadıkça hızlanan çözünme ile porların metal-oksit arayüzeyine doğru büyüyerek nanotüp yapısı oluşturduğu yorumu yapılmıştır. Ayrıca, oksit-elektrolit arayüzeyinde devam eden çözünmeyle yüzeydeki nanoporöz tabakanın ortadan kaybolduğu gözlenmiştir.

10 dk, 60 dk ve 180 dk AO ile elde edilen nanoyapıların büyüme mekanizması, deney süresince kaydedilen I-t (akım-zaman) grafikleri yardımıyla açıklanabilmektedir (Şekil 5.5).

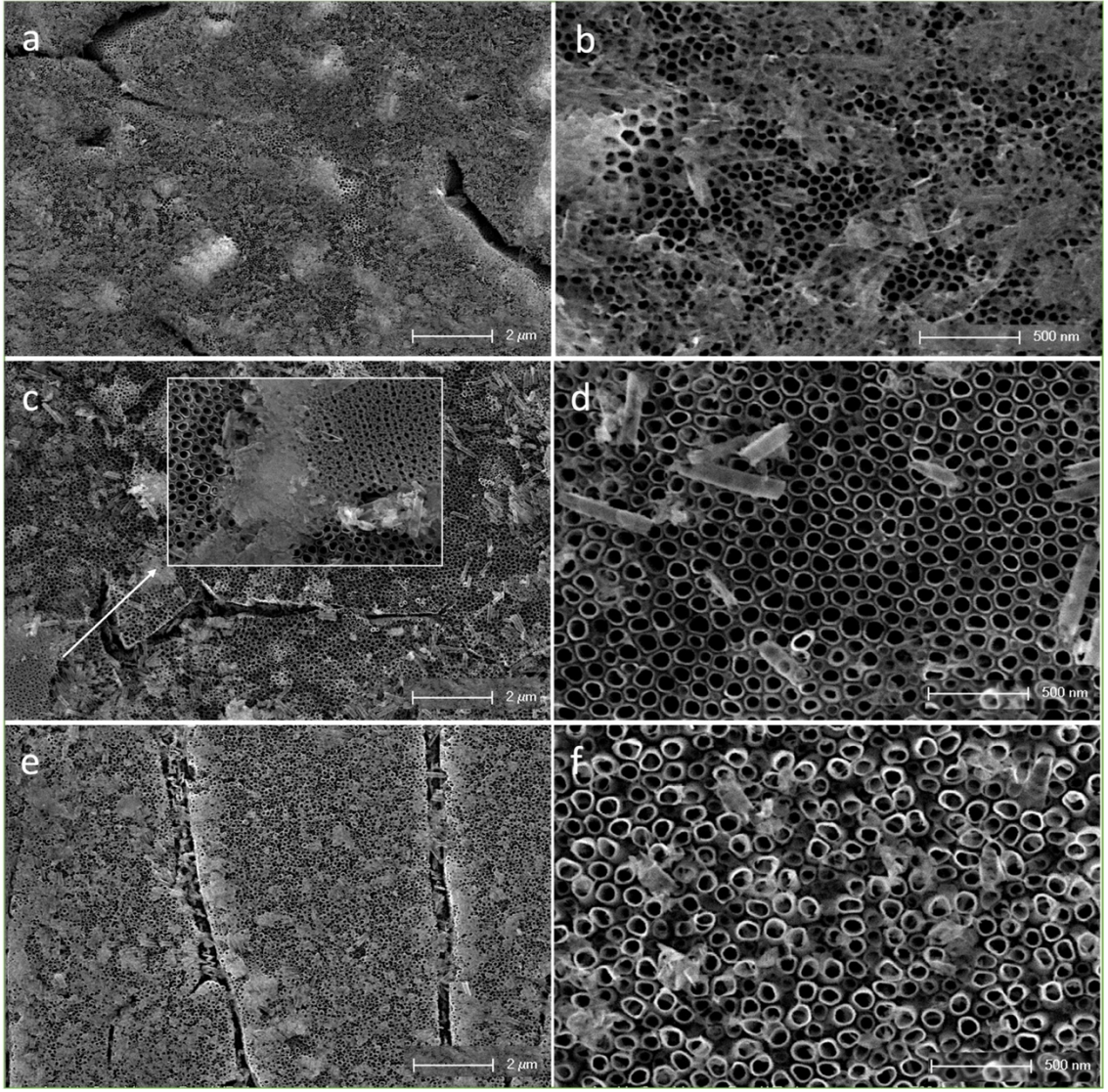


Şekil 5.5 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde 10 dk, 60 dk ve 180 dk süreyle yapılan AO deneylerine ait I-t eğrileri

Daha önce Bölüm 3'te detaylıca açıklandığı gibi, I-t eğrisinde eğrinin altında kalan alanın artması (Q, yük yoğunluğu), oluşan nanotüplerin uzunluğunun arttığını göstermektedir. Şekil 5.5'te 10 dk AO yapılan numuneye ait I-t eğrisindeki kısa zaman diliminde yük yoğunluğunun küçük değerde olması, nanoporöz yapının oluştuğunu ifade etmektedir. 60 dk AO yapılan numunede, I-t eğrisindeki yük yoğunluğunun artışı, yüzeydeki nanoporlarla birlikte β bölgesinde nanotüplerin de görünür hale geldiğini göstermektedir. 180 dk'luk AO deneylerinde yük yoğunluğu daha da artmakta, nanotüp yapısı bütün yüzeye hâkim olmaktadır. Nitekim, artan süreyle birlikte nanotüp uzunluğunda artış, daha sonra Ti6Al4V-ELI numune ile yapılan deneylerde gözlenmiş olup, sonuçlar çalışmanın ilerleyen kısımlarında paylaşılmıştır.

5.1.1.2 Elektrolitin H_2O İçeriğinin Nanotüp Oluşumuna Etkisi

Bu grup çalışmalarda nanotüplerin olgunluğa ulaştığı 180 dk'luk deneyler seçilmiş ve nanotüp oluşumuna suyun etkisini incelemek amacıyla, %2,5, %5 ve %10 H_2O içerikli EG çözeltilerinde AO deneyleri yapılmıştır. FESEM incelemelerinde, H_2O miktarına bağlı olarak farklı şekil ve boyutlarda TiO_2 nanotüplerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.6).

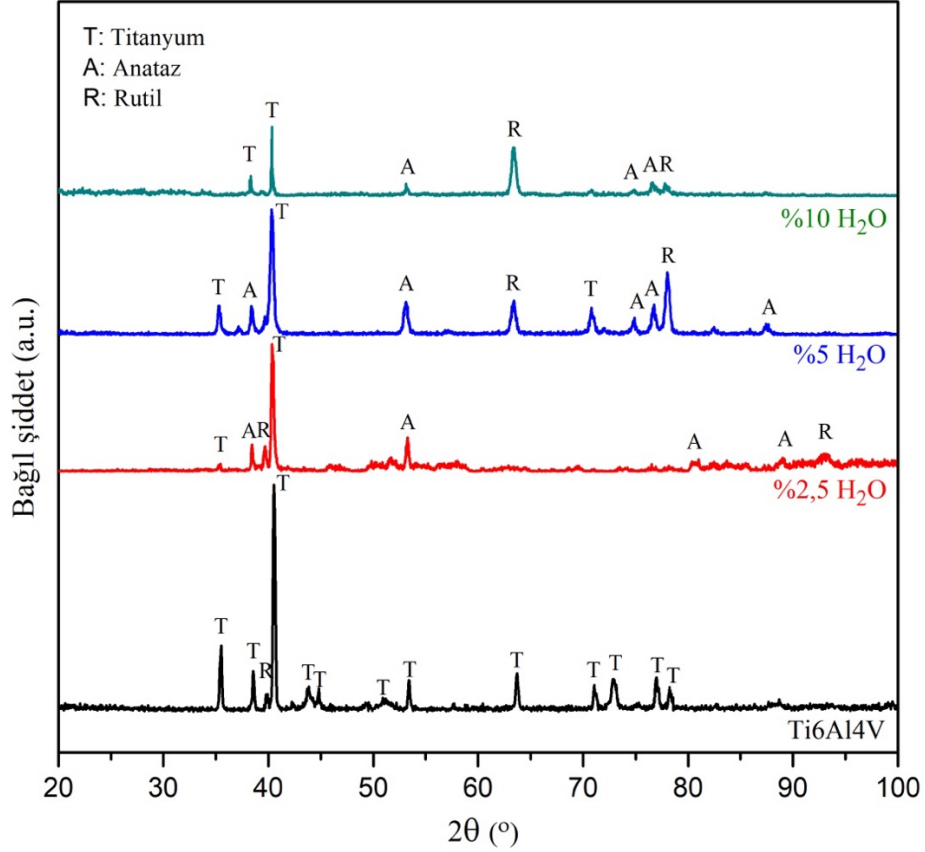


Şekil 5.6 Ti6Al4V numune yüzeylerinde %0,25 NH_4F ve **a,b)** %2,5 H_2O , **c,d)** %5 H_2O , **e,f)** %10 H_2O içeren EG çözeltisinde 30 V, 180 dk AO ile elde edilen yüzey görüntüleri

Şekil 5.6 a ve b’de görülen %2,5 H_2O çözeltisinde elde edilen TiO_2 nanotüplerin bitişik yapıda olduğu, aralarında boşluk olmadığı görülmektedir. Yüzey görüntüsünde, hegzagonal yapıda olan nanotüplerin her yerde düzgün dizilmediği de tespit edilmiştir. %5 H_2O içerikli çözeltide yapılan deneylere ilişkin Şekil 5.6 c görüntüsünde, çok küçük bir bölgede, artık nanoporların olduğu, bunların çözündüğü veya temizleme işlemi sırasında yüzeyden uzaklaştığı yerlerde nanotüplerin ortaya çıktığı da görülmektedir. Şekil 5.6 d’de ise, duvarları olan belirgin nanotüp yapısının oluştuğu görülmektedir. %10 H_2O çözeltisindeki oksidasyon koşullarında ise dış duvar kısımlarının çözünmesiyle nanotüpler birbirinden bağımsız bir görünüm kazanmıştır (Şekil 5.6 e,f).

5.1.2 Ön Çalışmalarda Elde Edilen XRD Bulguları

%2,5, %5 ve %10 H₂O içeren EG çözeltisi içerisinde 30 V, 180 dk AO işlemi gerçekleştirilen Ti6Al4V numunelere ait XRD spektrumları altlık numuneye kıyasla Şekil 5.7’de verilmiştir.

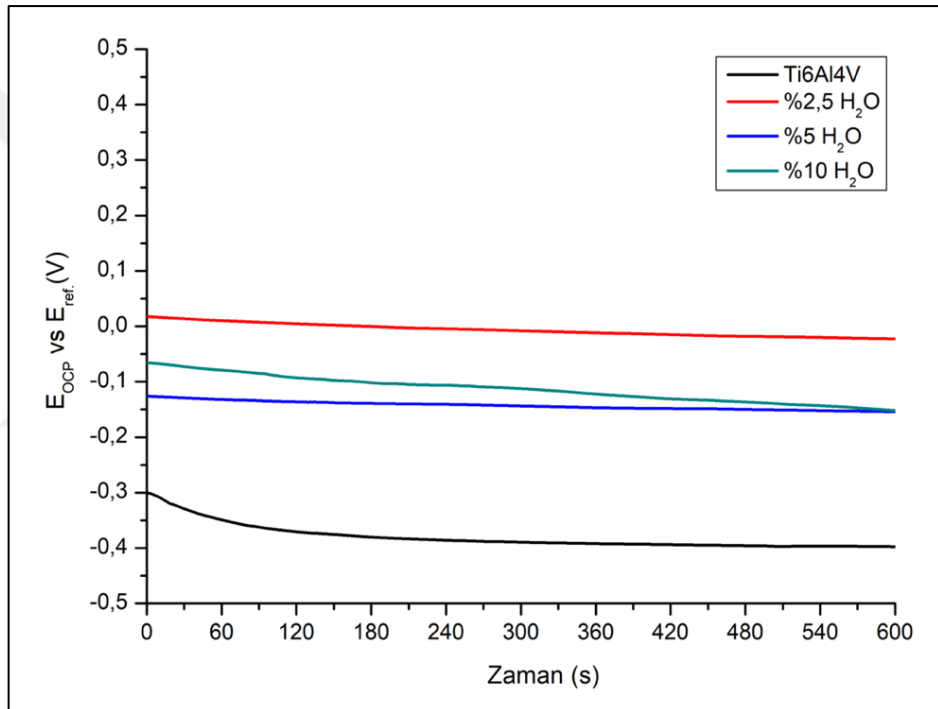


Şekil 5.7 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H₂O içeren %0,25 NH₄F içerikli EG çözeltisinde 30 V, 180 dk’da elde edilen TiO₂ nanotüplerin kristal yapıları

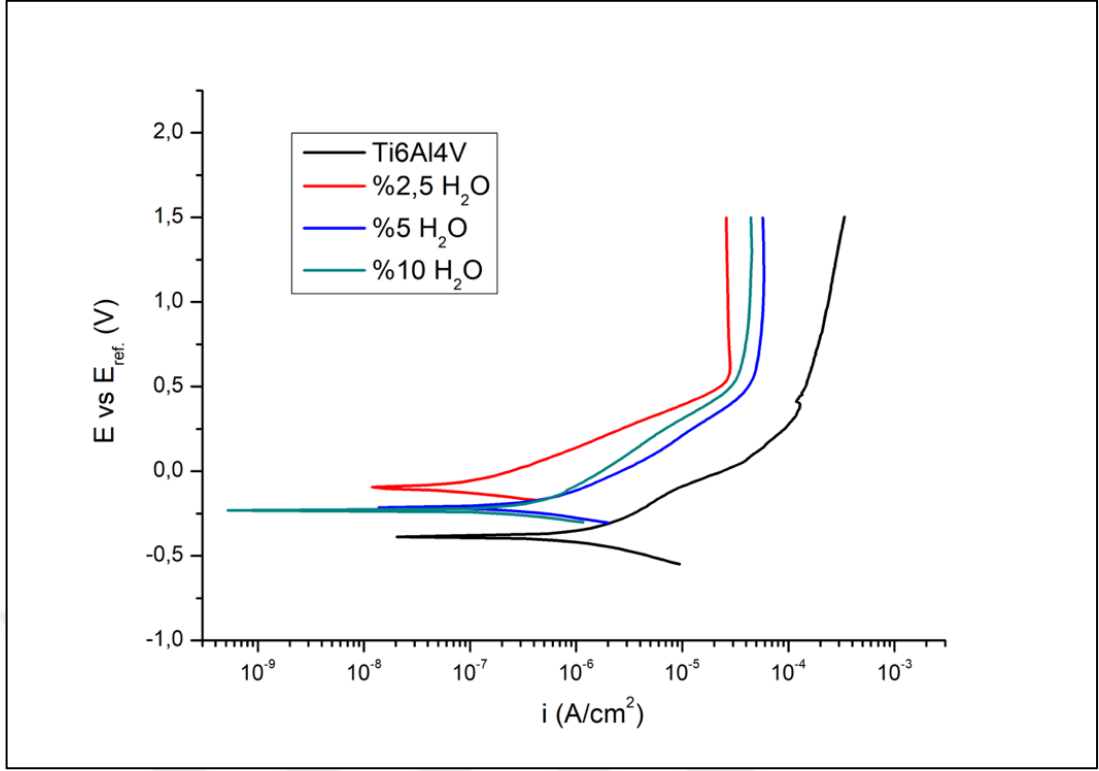
XRD analizine göre işlem görmeyen Ti6Al4V numunede α-Ti ve β-Ti fazlarına karşılık gelen pikler gözlenirken, AO yapılan numuneler anataz ve rutil fazlarına ait pikler sergilemiştir. AO çözeltisindeki H₂O içeriğinin de faz dönüşümü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. 35,14°’de %2,5 H₂O ve %5 H₂O için rutil (100) oluşumu gözlemlenirken, %10 H₂O içeriğinde bu fazın kaybolduğu görülmüştür.

5.1.3 Ön Çalışmalarda Ringer Çözeltisinde Elde Edilen Elektrokimyasal Deney Bulguları

Vücut sıvısının bileşimine yakın olduğu için seçilen Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deneylerin ön çalışmaları Ti6Al4V numunelerle yapılmıştır. Deneylerde hem Ti6Al4V alaşımı hem de %0,25 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 180 dk ve farklı H₂O içeriklerinde elde edilen TiO₂ nano yapılı numuneler kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde açık devre potansiyelleri (Şekil 5.8) alındıktan sonra polarizasyon eğrileri (Şekil 5.9) çizilmiş ve elde edilen bulgular Tablo 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.8 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H₂O içeren çözeltilerde AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri



Şekil 5.9 Ti6Al4V altlık ve farklı miktarlarda H₂O içeren çözeltilerde AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri

Polarizasyon eğrileri ve deney verileri incelendiğinde yüzeyine AO uygulanmamış Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde diğerlerine göre korozyonun daha çabuk başladığı ve hızla ilerlediği görülmektedir. ~0,5 V'ta yüzeyinde çok da koruyucu olmayan korozyon ürünleri nedeniyle pasifleşme başlamış ve ~1,5 V'a kadar devam etmiştir. AO uygulanmış numunelerde ise, en geç korozyon %2,5 H₂O çözeltisinde büyütülen TiO₂ kaplı numunede başlamıştır. Eğrilerde de görüldüğü gibi, TiO₂ kaplı numunelerde pasifleşme ~1,3 V'ta başlamış ve Ti6Al4V alaşımındakine göre daha koruyucu filmler oluşmuştur.

Tablo 5.1 Ti6Al4V altlık ve farklı H₂O içerikli çözeltilerde elde edilen nanotüplü numunelerin elektrokimyasal deney verileri

Numune		OCP (V)	E _{kor} (V)	i _{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti6Al4V		-0,397	-0,388	3,497
AO'lu numuneler (30 V, 180 dk, %0,25 NH ₄ F)	%2,5 H ₂ O	-0,023	-0,093	0,078
	%5 H ₂ O	-0,154	-0,214	0,190
	%10 H ₂ O	-0,152	-0,231	0,213

Deney verilerine göre, Ringer çözeltisinde en yüksek korozyon akım yoğunluğu, Ti6Al4V numunede gözlenmiştir. Yüzeyinde nanotüplerin olduğu numunelerde ise, korozyon akım yoğunluğu daha düşük elde edilmiş, bu durum, tüplerin koruyucu özelliğine göre farklılık göstermiş ve %2,5 H₂O çözeltisinde en yüksek korozyon dayanımı elde edilirken, %5 ve %10 H₂O çözeltilerinde büyütülen nanotüplerin koruyuculuğu daha düşük olmuştur. %2,5 H₂O çözeltisinde nanotüplerin sıkı yapıda olması metal-oksit arayüzeyine çözelti girişini önlemiş, reaksiyonları diğerlerine göre yavaşlatmış olabilir. %5 ve %10 H₂O çözeltilerinde büyütülen nanotüplere ait görüntülerde (Şekil 5.6) nanotüp aralarında çözünme nedeniyle boşluklar oluştuğu, Ringer çözeltisinin bu boşluklardan içeri girmesi nedeniyle de korozyonun hızlandığı söylenebilir.

5.2 Ti6Al4V-ELI Numunede Deney Bulguları

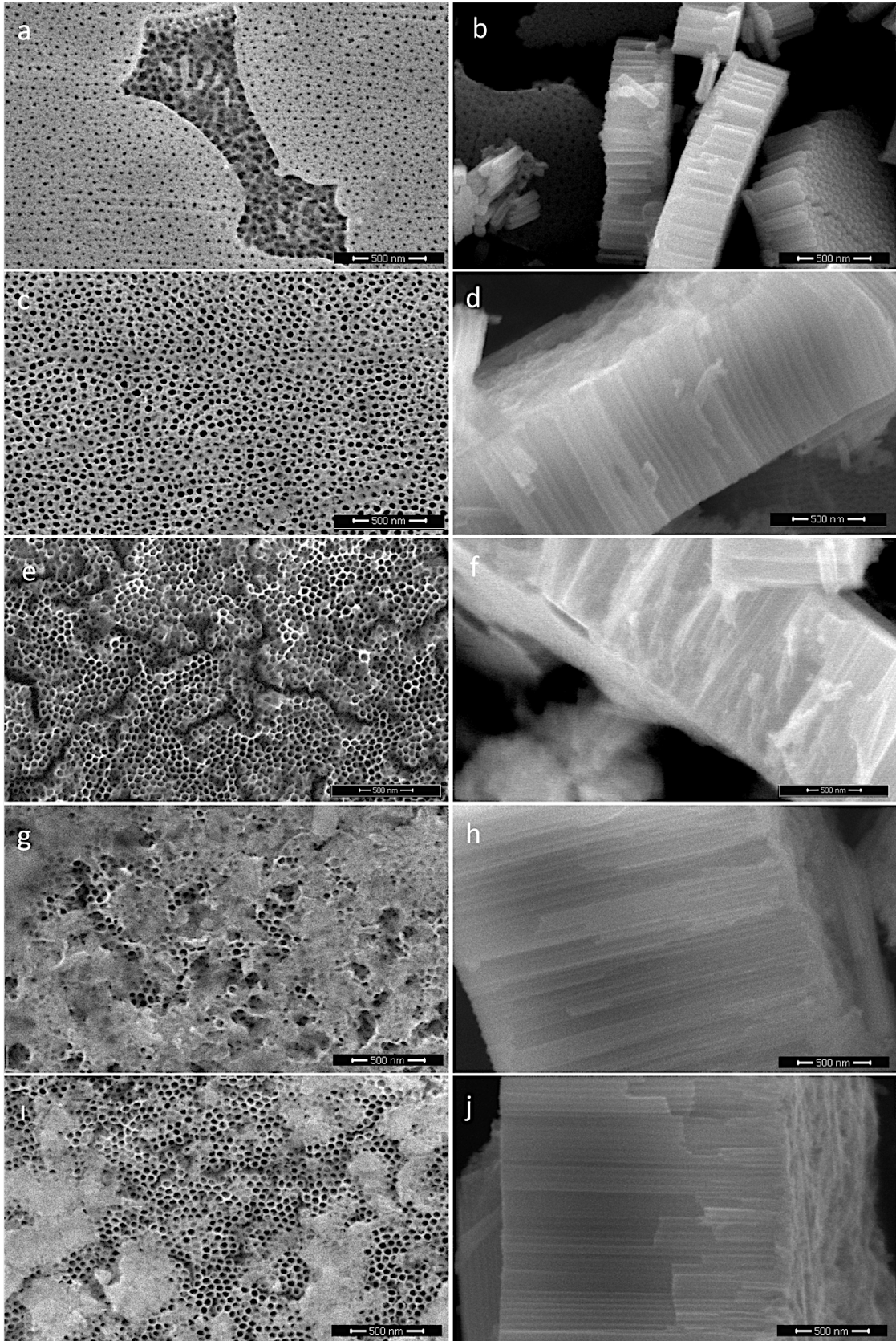
5.2.1 Ti6Al4V-ELI Numunelerdeki Anodik Oksidasyon Bulguları

Ön çalışma deneylerinde kullanılan Ti6Al4V numunelerin anodik oksidasyonunda, nanoyapılar, numunenin α ve β fazları üzerinde farklı yapı ve uzunluklarda oluşmuş, işlem süresi ve EG çözeltisindeki H₂O içeriğinden de etkilenmiştir. Numuneden kaynaklanan değişimleri ortadan kaldırmak ve nano yapıların homojen olmasını sağlamak amacıyla eş eksenli mikroyapıya sahip Ti6Al4V-ELI numunelerle çalışılmasına karar verilmiştir. Ti6Al4V-ELI numunelerle de farklı H₂O miktarları içeren çözeltilerde farklı sürelerde deneyler yapılmış, ayrıca literatürde TiO₂ nanotüp oluşumunda büyük oranda etkili olduğu

belirtilen parametrelerden biri olan çözeltinin NH_4F içeriğinin nanotüp morfolojisine etkisi de incelenmiştir. İncelenen parametreler sonucunda, yüzeyde tüp yapısının belirgin, por çapının ort. 57,8 nm ve tüp uzunluklarının eş dağılımlı olduğu bir yüzeyin elde edildiği 30 V - 60 dk - %0,5 NH_4F - %5 H_2O - EG koşulları seçilerek, bu koşullarda büyütülen nanotüplere antibakteriyel amaçla Ag nanopartikül ve rGO biriktirilmiş, elde edilen yüzeylerin in-vitro antibakteriyel ve biyouyumluluk testleri yapılmıştır.

5.2.1.1 %2,5 H_2O içerikli EG çözeltisindeki nanoyapı oluşumuna değişken NH_4F miktarının etkisi

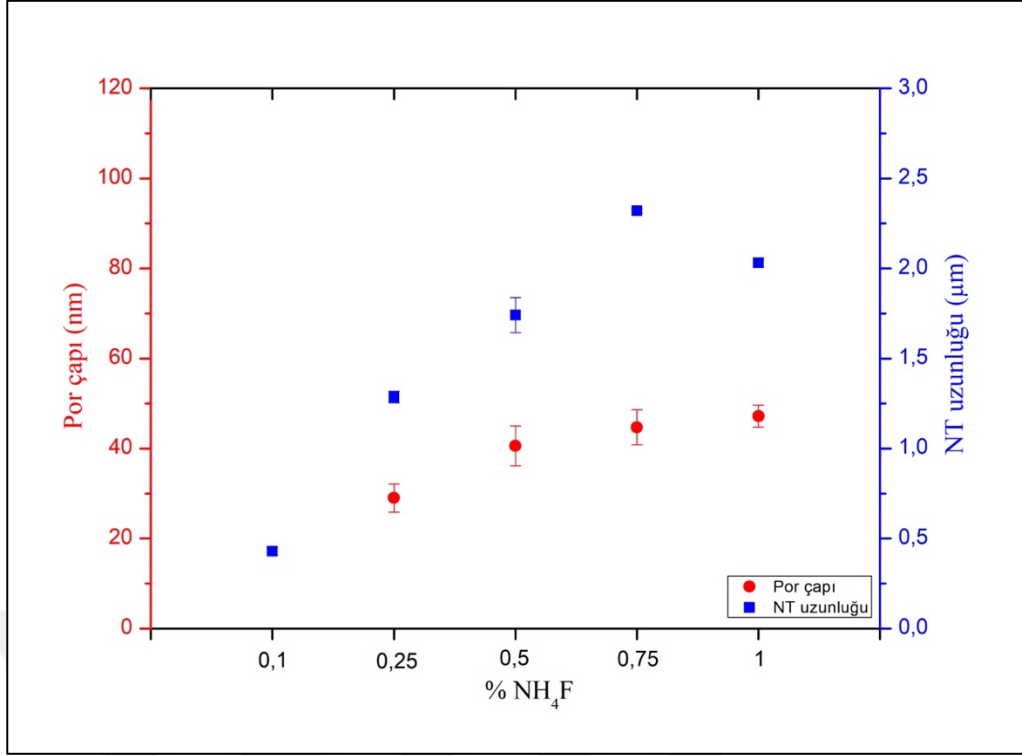
Ti6Al4V-ELI numunelerde EG çözeltisinde yapılan anodik oksidasyon işlemlerinde NH_4F içeriğinin nanotüp yapı ve özelliklerini nasıl etkilediği, %0,1, %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 NH_4F içeren çözeltelerde 30V, 30 dk AO işlemleri yapılarak incelenmiştir. Numunelerin FESEM ile alınan yüzey ve enine kesit görüntüleri Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %2,5 H₂O ve **a,b)** %0,1 NH₄F, **c,d)** %0,25 NH₄F, **e,f)** %0,5 NH₄F, **g,h)** %0,75 NH₄F, **i,j)** %1 NH₄F içeren EG çözeltilerinde 30 V, 30 dk'da elde edilen TiO₂ nano yapıları ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri

Şekil 5.10 a'da, %0,1 NH_4F içerikli çözeltide 30 dk'da oluşan TiO_2 yüzey görüntüsünde, çok küçük porlara sahip bir tabaka ve bu tabakanın ortasındaki çukur bir kısımda ise nanotüpler görünmektedir. Bu çukur şeklinde görünen kısmın, ön çalışmalarda da rastlandığı gibi, alaşımın β fazı üzerinde büyüyen nanotüpler olduğu düşünülmüştür. %0,25 NH_4F içeren çözeltide ise, küçük porlara sahip tabakanın artan F^- iyonu etkisiyle biraz daha fazla çözünmesiyle, yüzeyde düzgün ve homojen yapıli nanoporöz tabaka meydana gelmiştir (Şekil 5.10 c). %0,5 NH_4F içeren çözeltide ise F^- iyonlarının miktarının artmasıyla oksit-elektrolit arayüzeyinde artan çözünme ile nanoporöz yapının da ortadan kalktığı ve yüzeyde nanotüp yapısının belirginleştiği görülmektedir (Şekil 5.10 e). F^- miktarının arttığı Şekil 5.10 g ve i'da da nanotüp yapısı ile birlikte, üzerlerinde ultrasonik temizleme işlemi sonrasında uzaklaştırılamayan birikintiler görülmektedir. Bu birikintiler, literatürde de yüksek miktarda F^- içeren çözeltide gerçekleşen AO işlemi sonucu gözlenmiş olup, bunların çözünme reaksiyonu sonucunda açığa çıkan titanyum Ti^{4+} iyonları ile çözeltide fazla miktarda bulunan F^- iyonlarının birleşerek oluşturduğu $[\text{TiF}_6]^{2-}$ kompleks bileşiğı olduğu rapor edilmiştir (Acevedo-Peña et al., 2013).

%0,1 NH_4F içeriğı ile elde edilen porların çok küçük olması, por çapı ölçümünü zorlaştırmış, bu nedenle sayısal değerleri verilememiş, uzunlukları ise grafikte gösterilmiştir. %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 NH_4F çözeltiğinde oluşan por çapları sırasıyla, $29,0 \pm 3,1$ nm, $40,6 \pm 4,4$ nm, $44,7 \pm 3,9$ nm, $47,2 \pm 2,5$ nm olarak, nanotüp uzunlukları ise %0,1 NH_4F içeriğinden başlayarak sırasıyla, $0,429 \pm 0,023$ μm , $1,286 \pm 0,032$ μm , $1,741 \pm 0,130$ μm , $2,320 \pm 0,012$ μm , $2,032 \pm 0,024$ μm olarak ölçülmüş ve sonuçlar grafik şeklinde Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %2,5 H₂O içeren EG çözeltilerinde NH₄F içeriğine bağlı olarak 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO₂ nanotüp parametreleri

Şekil 5.11’de de izlendiği gibi, NH₄F miktarı arttıkça por çaplarının ortalama değerlerinde çok küçük artışlar olmaktadır. Tüp uzunluklarında ise, %0,1 - %0,75 NH₄F aralığında belirgin bir şekilde artış olurken, %0,75 - %1 NH₄F oranları arasında ise tüp uzunluğu bir miktar azalış göstermiştir. %0,1 - %0,75 aralığında nanotüp uzunluğundaki artışın sebebi, artan F⁻ içeriğinin tüplerin taban kısmındaki pH’yı düşürerek çözünmeyi hızlandırmasıdır. F⁻ içeriği %0,75’ten fazla olduğunda nanotüp uzunluğunda meydana gelen azalışın nedeni ise, aşırı miktardaki F⁻ iyonlarının nanotüp oluşumu için gereken metal-oksit arayüzeyindeki çözünmeden daha hızlı bir şekilde oksit-elektrolit arayüzeyinde yani tüplerin uç kısımlarında çözünmeye neden olmasıdır [80].

EG elektrolitin F⁻ konsantrasyonunun, nanopor veya nanotüp oluşumuna yol açan kritik bir faktör oluşu Wei ve arkadaşları tarafından da ortaya çıkarılmıştır. Sabit %0,5 H₂O içeriğinde değişken (0,025 M - 0,2 M) NH₄F ile 20 V’ta 4 sa yapılan deneyler sonucunda, artan NH₄F miktarı ile poröz yapıdan tüp oluşumuna geçiş gözlemlenmiş ve NH₄F konsantrasyonu 0,2 M olduğunda belirgin nanotüp yapısı ortaya çıkmıştır [107].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 3 farklı derişimde (ağ.%0,1, %0,3, %0,5) NH_4F içeren EG çözeltileri ile saf Ti yüzeylerinde yapılan AO deneylerinde, NH_4F miktarının nanotüplerin por çapında hemen hemen hiç değişikliğe neden olmadığı görölmüştür. Araştırmacılar bunun nedeni olarak, nanotüplerin por çapının genişliğinin elektrik alan destekli çözünme teorisi yerine iyonik akım-elektronik akım teorisiyle açıklandığını belirtmişlerdir [108]. Bu teoriye göre porların oluşumuna yardımcı olan oksijen kabarcıkları genişleyerek bitişik porların birbirini itmesine ve sonuç olarak nanotüplerin çaplarının artmasına neden olmaktadır [75]. Oksijenin kaynağı da elektrolitte bulunan H_2O olduğundan, por çapı elektrolitin F^- içeriğiyle değil, H_2O içeriğiyle ilgili olmaktadır.

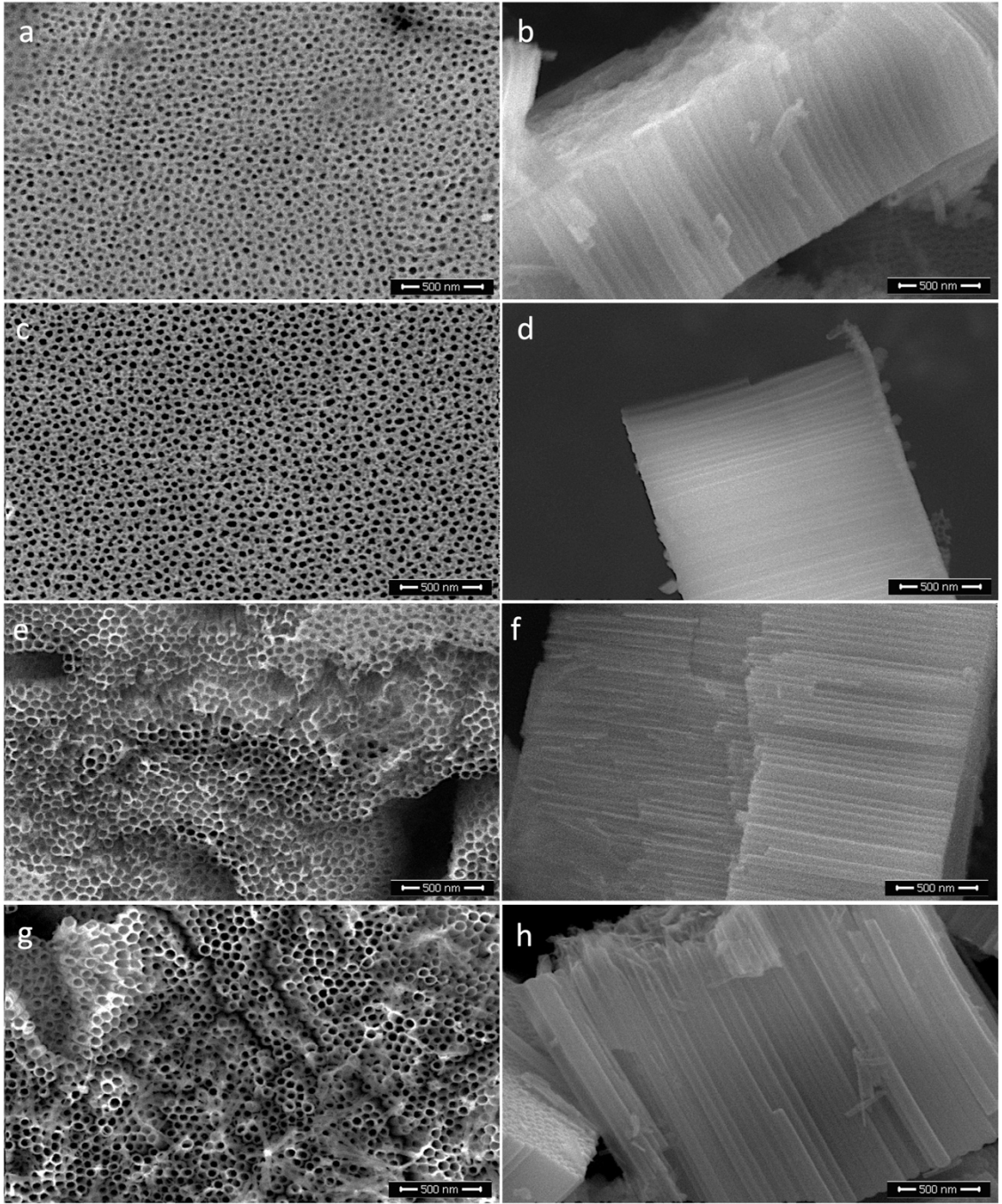
Yang ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, saf Ti yüzeylerinde ağ.%2 H_2O ve 4 farklı derişimde (ağ.%0,2, %0,3, %0,4, %0,5) NH_4F içeren EG çözeltilerinde 50 V'ta gerçekleştirilen AO çalışmalarında elde edilen nanotüp uzunlukları ölçölmüş, artan NH_4F içeriğiyle nanotüp uzunluğu arasında direkt bir ilişki bulunmadığı görölmüştür [3].

5.2.1.2 %0,25 NH_4F İçerikli EG Çözeltisi Deneylerinde Elde Edilen Bulgular

%0,25 NH_4F içerikli EG çözeltilerinde işlem süresinin ve çözeltideki H_2O miktarındaki değişimin nanotüp oluşum ve büyümesine etkisi aşağıda verilmiştir.

⇒ **%2,5 H_2O içerikli çözeltilerde nanotüplerin oluşum ve büyümesine işlem süresindeki değişimin etkisi:**

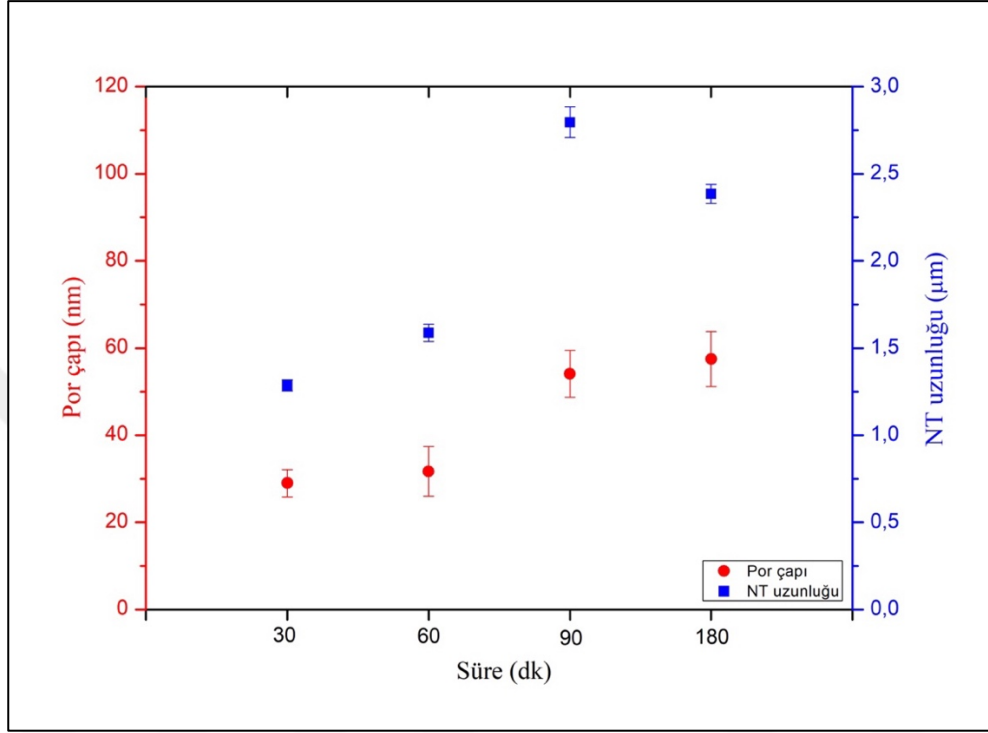
Bu grup deneylerde, %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeriğinde büyüyen poröz yapının anodizasyon süresine bağlı olarak değişimi incelenmiştir. EG çözeltisinde 30 V potansiyel uygulanarak, oda sıcaklığında, 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 180 dk'lık AO deneyleri yapılmış ve yüzey görüntüleri Şekil 5.12'de verilmiştir. Şekilde, 30 dk ve 60 dk'lık deneylerde yüzeyde nanoporöz yapının oluştuğu, 90 dk'da sıkı duvar yapılı nanotüplere dönüştüğü, 180 dk'lık deneyde ise yüzeyde belirgin bir nanotüp yapısının oluştuğu görölmektedir. AO süresi arttıkça por/tüp çaplarının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde, 30 V, **a,b)** 30 dk, **c,d)** 60 dk, **e,f)** 90 dk, **g,h)** 180 dk AO ile elde edilen FESEM görüntüleri

30 dk, 60 dk, 90 dk ve 180 dk anodizasyon işlemleri sonucunda elde edilen nanotüplerin por çapları sırasıyla $29,0 \pm 3,1$ nm, $31,7 \pm 5,7$ nm, $54,1 \pm 5,4$ nm ve $57,5 \pm 6,3$ nm; uzunlukları ise $1,286 \pm 0,033$ μm , $1,587 \pm 0,050$ μm , $2,796 \pm 0,088$ μm ve $2,385 \pm 0,054$ μm olarak ölçülmüş ve değişimlerin daha kolay anlaşılması için grafik olarak Şekil 5.13'te verilmiştir. Nanotüplerin por çaplarında artan süreyle birlikte kademeli olarak bir artış gözlenmekteyken; uzunluk değerlerinde,

90 dk'ya kadar artış, 90-180 dk aralığında ise azalma olduğu görülmektedir. 90-180 dk aralığında tüp uzunluklarının azalması, bu aralıkta oksit-elektrolit arayüzeyindeki çözünme hızının metal-oksit arayüzeyindeki çözünme hızından daha yüksek olduğunu göstermektedir.



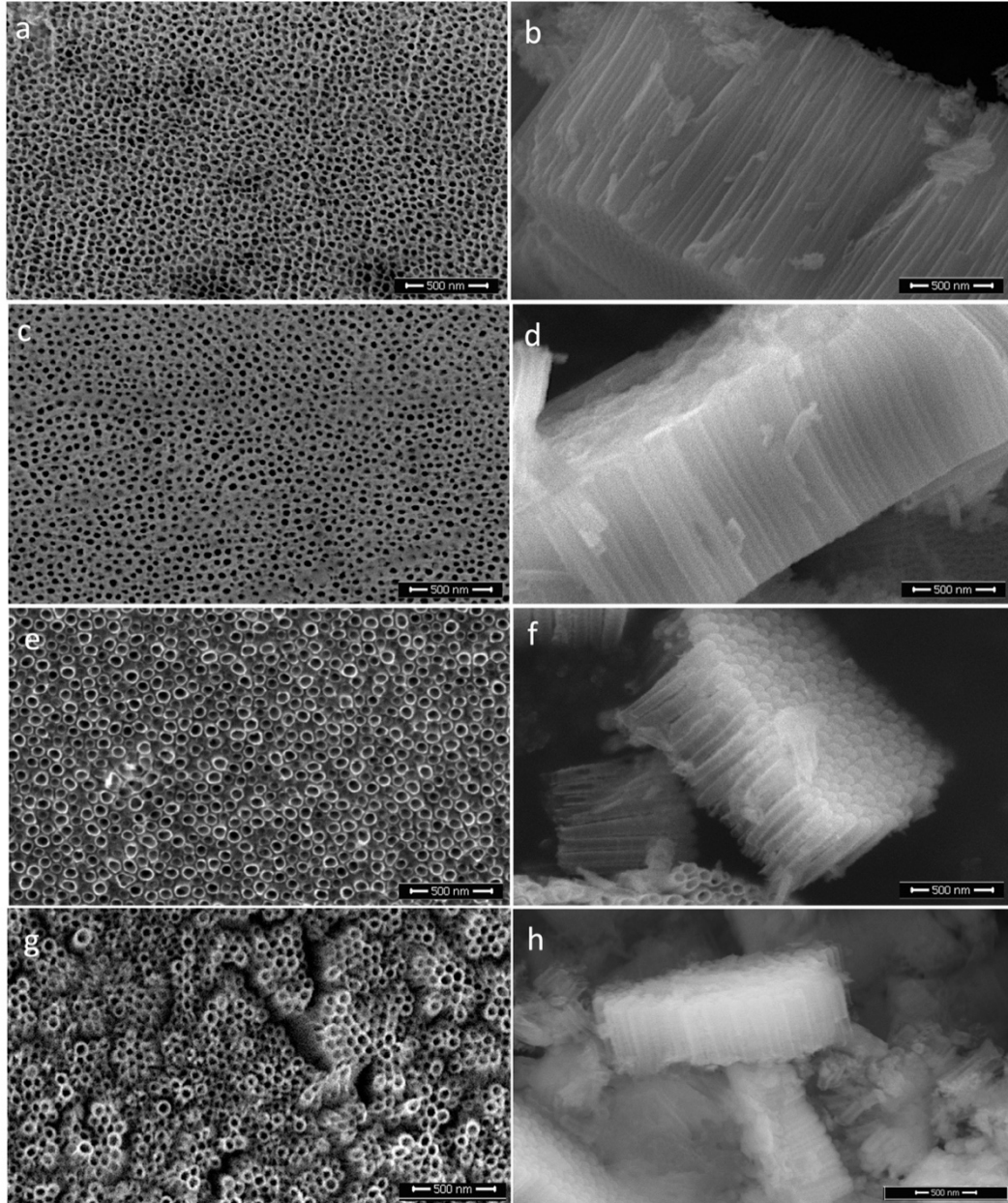
Şekil 5.13 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH_4F ve %2,5 H_2O içeren EG çözeltisinde, 30 V ve farklı sürelerde AO ile elde edilen TiO_2 nanotüp parametreleri

Organik elektrolitlerde AO süresi arttıkça por çapının arttığı literatürde de rapor edilmiştir. Wu ve arkadaşları (Wu et al., 2019) tarafından NH_4F ve H_2O içeren EG çözeltisinde, 40 V, 60 V ve 80 V potansiyelde, 2 sa, 4 sa ve 6 sa yapılan oksidasyon çalışmalarında, bütün potansiyel değerleri için artan işlem sürelerinde por çaplarının arttığı görülmüştür.

Nanotüp uzunluklarında ise artan süreyle birlikte çözelti koşuluna bağlı olarak bir maksimum değer olduğu ve bu değerden sonra uzunluklarda daha fazla artış gözlenmediği, aksine, nanotüp yüzeylerindeki kimyasal çözünme hızının nanotüp oluşum hızına baskın gelmesi sebebiyle uzunluk değerlerinde azalış gözlemlendiği literatürde de belirtilmiştir [1].

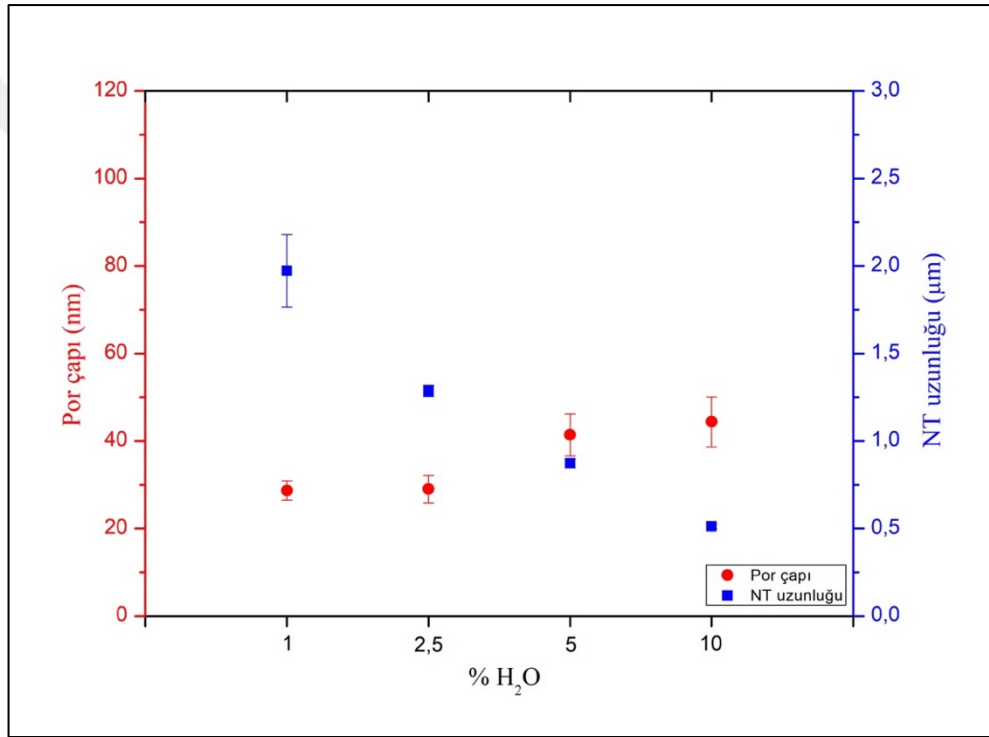
⇒ H₂O miktarındaki değişimin nanotüp oluşum ve büyümesine etkisi

%0,25 NH₄F ilaveli %1, %2,5, %5 ve %10 H₂O içeren EG çözeltilerinde 30 V potansiyel değerinde, 30 dk süreyle deneyler yapılmıştır. %1 ve %2,5 H₂O deneylerinde nanoporlar oluşmuş, su miktarı arttıkça yüzeyde nanotüpler belirgin hale gelmiştir. Nano yapıların yüzey ve enine kesit görüntüleri şekil 5.14'te verilmiştir.



şekil 5.14 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH₄F; **a,b)** %1 H₂O, **c,d)** %2,5 H₂O, **e,f)** %5 H₂O ve **g,h)** %10 H₂O içeren EG çözeltisinde 30V, 30 dk AO ile elde edilen TiO₂ nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri

FESEM görüntülerinde çap ve uzunluk değerleri de ölçülmüş, %1 H₂O içeriğinde ortalama $28,7 \pm 2,2$ nm olan por çapı, artan H₂O miktarına bağlı olarak artış göstermiş, sırasıyla $29,0 \pm 3,1$ nm, $41,4 \pm 4,8$ ve $44,4 \pm 5,7$ nm olmuştur. Su miktarındaki düzenli artış, por çaplarının homojen bir şekilde ve küresel formda artmasına neden olmuştur. Ortalama tüp uzunlukları ise sırasıyla $1,973 \pm 0,206$ μ m; $1,286 \pm 0,032$ μ m; $0,872 \pm 0,024$ μ m ve $0,512 \pm 0,014$ μ m olarak ölçülmüş, H₂O miktarı arttıkça nanotüp uzunluklarının azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.15 ve Şekil 5.16). Bu koşullarda maksimum nanotüp uzunluğu %1 H₂O içeriğinde elde edilmiştir.



Şekil 5.15 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,25 NH₄F içeren EG çözeltisinde farklı H₂O yüzdelerinde 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO₂ nanotüp parametreleri

Bu bölümde, %0,25 NH₄F ile hazırlanan EG çözeltilerinde farklı koşullarda yapılan AO deneylerinde elde edilen değişken tüp yapılarının, antibakteriyel testler ve biyoyumluluk deneyleri için uygun olmadığına karar verilmiştir. Çalışmamızda 30 V değerini sabit aldığımızdan potansiyel değerini arttırmak yerine, %0,5 NH₄F içerikli EG çözeltilerindeki bazı veriler esas alınarak, %0,5 NH₄F içerikli EG çözeltileri ile aşağıdaki grup deneyleri yapılmıştır. Bir sonraki çalışmalarda bu veriler değerlendirilmiştir.

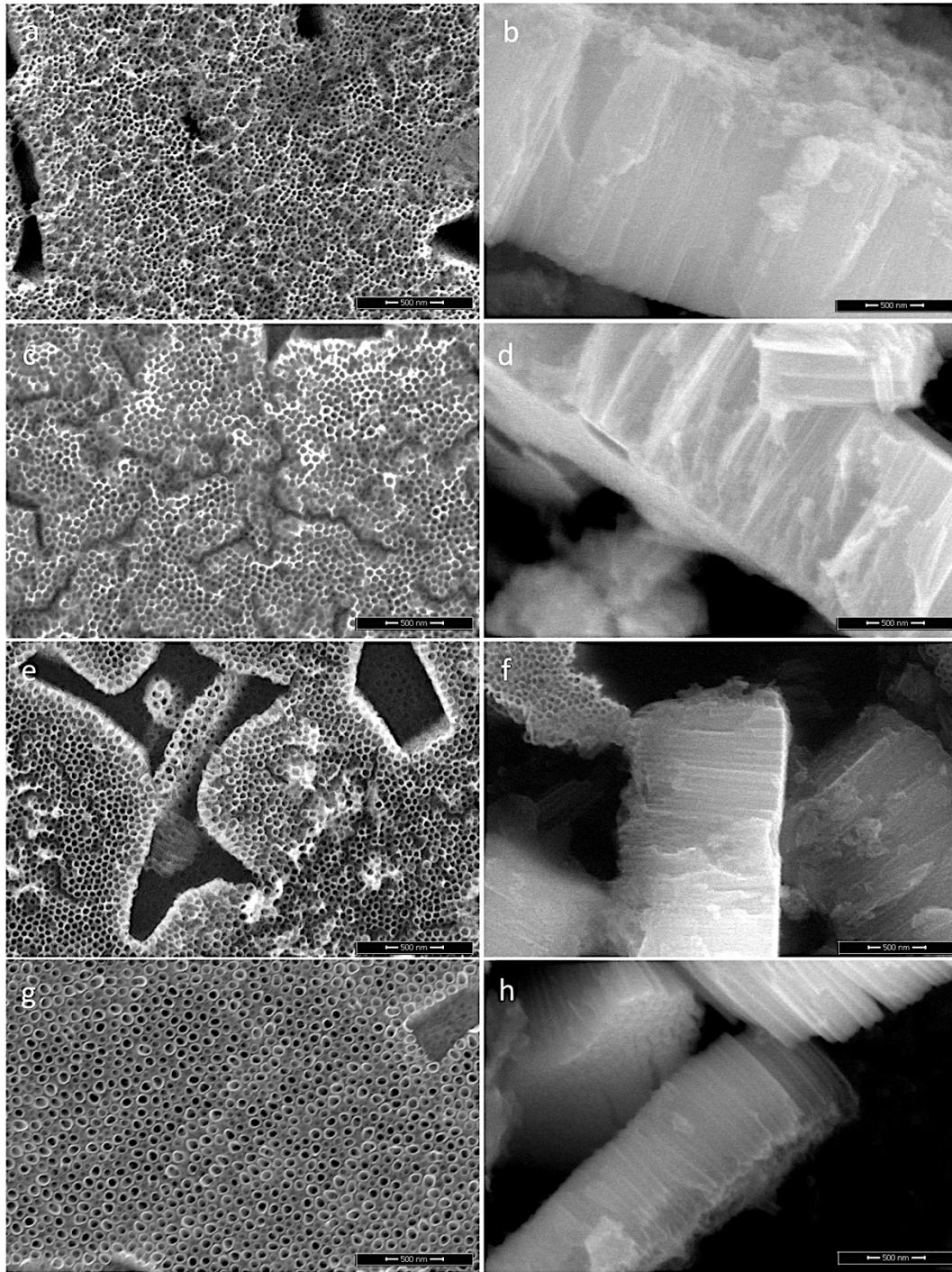
5.2.1.3 %0,5 NH₄F İçerikli EG özeltisi Deneylerinde Elde Edilen Bulgular

Bu grupta %0,5 NH₄F içerikli; %1, %2,5, %5 ve %10 H₂O içeren EG özeltisinde 30 V potansiyelde 30 dk ve 60 dk olmak üzere iki farklı sürede AO deneyleri yapılmış, H₂O miktarındaki değişimin nanotüp oluşum ve büyümesine etkisi aşığıda verilmiştir.

⇒ 30 dk deneylerde elde edilen bulgular

%0,5 NH₄F oranındaki %1, %2,5, %5 ve %10 H₂O içeren EG özeltisinde 30 V, 30 dk AO ile elde edilen tüp yapıları ve enine kesit görüntüleri Şekil 5.16'da verilmiştir.

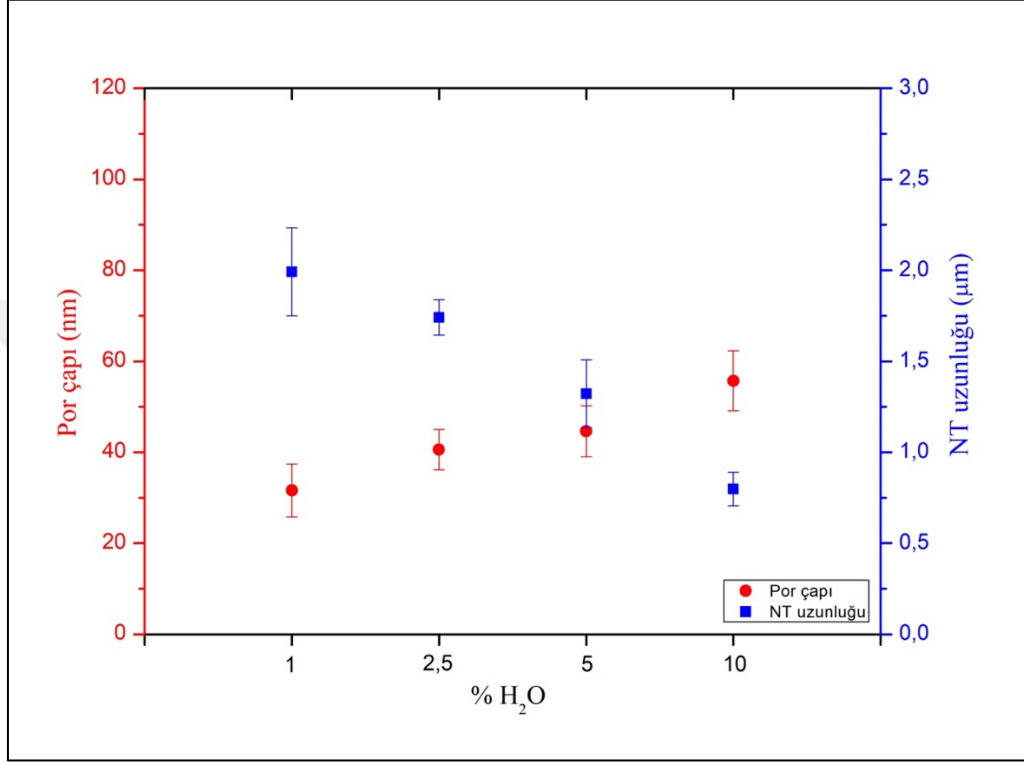




Şekil 5.16 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH_4F ; **a,b)** %1 H_2O ; **c,d)** %2,5 H_2O ; **e,f)** %5 H_2O ve **g,h)** %10 H_2O içeren EG çözeltilerinde 30V, 30 dk AO ile elde edilen TiO_2 nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri

Şekil 5.16 a'da, %1 H_2O içeriğinde yüzeyde iyi düzenlenmemiş bir nanotüp yapısı görülmektedir. Şekil 5.16 b'de %2,5 H_2O içeriğinde oluşan nanotüplerin hegzagonal bir yapıya sahip olduğu, %5 H_2O içeriğinde tüplerin daha çok yuvarlak bir yapıda olduğu söylenebilir. %10 H_2O içeriğinde ise nanotüp porlarının belirgin bir şekilde yuvarlak olduğu ve nanotüplerin belirgin duvar yapılarıyla

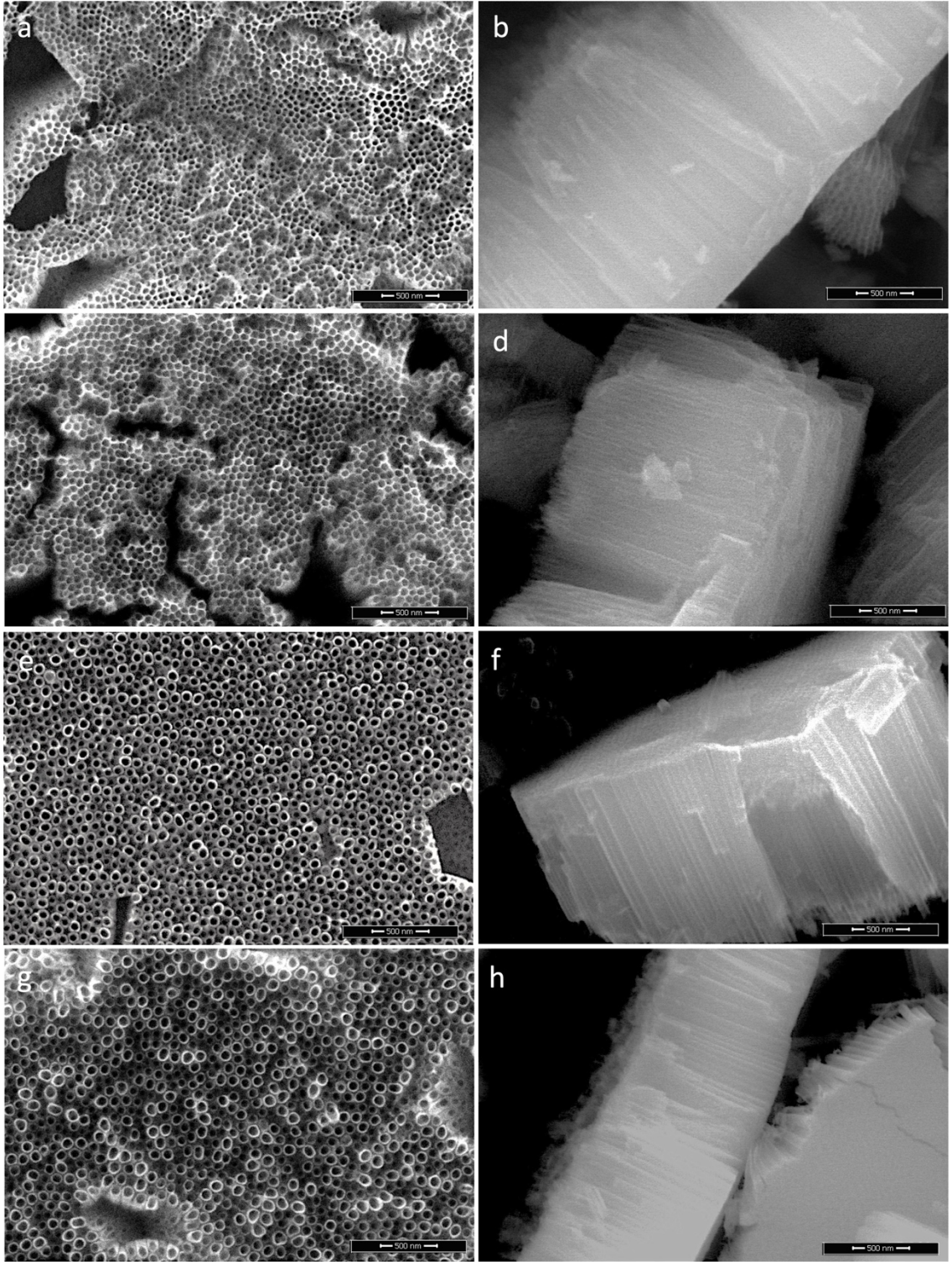
birbirlerinden ayrılmaya başladığı görülmektedir. Numunelerin por çapları %1, %2,5, %5 H₂O ve %10 H₂O için sırasıyla $31,6 \pm 5,8$ nm, $40,6 \pm 4,4$ nm, $44,6 \pm 5,6$ nm ve $55,7 \pm 6,6$; tüp uzunlukları ise $1,992 \pm 0,090$ μ m, $1,741 \pm 0,129$ μ m, $1,322 \pm 0,053$ μ m ve $0,798 \pm 0,093$ μ m olarak ölçülmüştür. Bu verilerle çizilen eğriler Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.17 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH₄F içeren elektrolitte H₂O yüzdesine bağlı olarak 30 V, 30 dk AO ile elde edilen TiO₂ nanotüp parametreleri. Şekil 5.17’de görülebileceği gibi, %0,5 NH₄F içeriğiyle yapılan 30 dk deneylerinde H₂O miktarı arttıkça tüp çaplarında artış, uzunluklarında ise azalış eğilimi gözlenmiştir.

⇒ **60 dk deneylerde elde edilen bulgular:**

%0,5 NH₄F oranındaki %1, %2,5, %5 ve %10 H₂O içeren EG çözeltilerinde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen nanotüp yapılarının yüzey ve enine kesit görüntüleri Şekil 5.18’de verilmiştir.

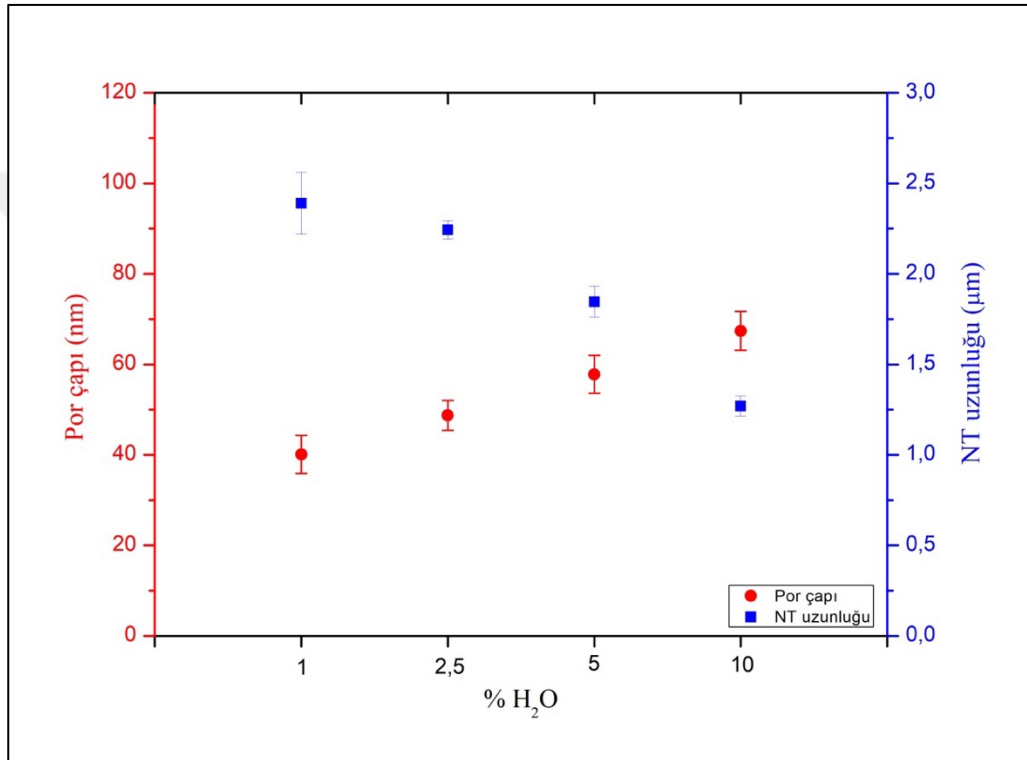


Şekil 5.18 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH_4F ; **a,b)** %1 H_2O ; **c,d)** %2,5 H_2O ; **e,f)** %5 H_2O ve **g,h)** %10 H_2O içeren EG çözeltilerinde 30V, 60 dk AO ile elde edilen TiO_2 nanoyapılara ait yüzey ve enine kesit FESEM görüntüleri

Şekil 5.18 a'da, %1 H_2O içeriğinde numune yüzeyinde oluşan nanotüplerin çok küçük porlara sahip ve sıkışık bir yapıda oluştuğu görülmektedir. %1 H_2O ve %2,5 H_2O çözelti koşullarında elde edilen nanotüplerin hegzagonal yapıda olduğu, %5

H₂O ve %10 H₂O koşullarında ise yuvarlak yapıda porlara ve belirgin duvarlara sahip tüpler oluştuğu dikkat çekmektedir.

60 dk ve %0,5 NH₄F koşulunda elde edilen nanotüplerin por çapları %1, %2,5, %5 H₂O ve %10 H₂O için sırasıyla 40,1±4,2 nm, 48,7±3,3 nm, 57,8±4,2 ve 67,4±4,3 nm; tüp uzunlukları ise 2,390±0,171 µm, 2,243±0,051 µm, 1,845±0,085 µm ve 1,270±0,055 µm olarak ölçülmüştür. Bu verilerle çizilen eğriler Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.19 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH₄F içeren elektrolitte H₂O yüzdesine bağlı olarak 30 V, 60 dk AO ile elde edilen TiO₂ nanotüp parametreleri. Elektrolitte artan H₂O ile birlikte por çapları giderek artmış, tüp uzunlukları ise azalmıştır. Şekil 5.18 g'de, %10 H₂O içeriğinde yüzeyde uzunlukları değişken tüplerin varlığının yüzeyin düz görüntüsünü bozduğu görülmektedir.

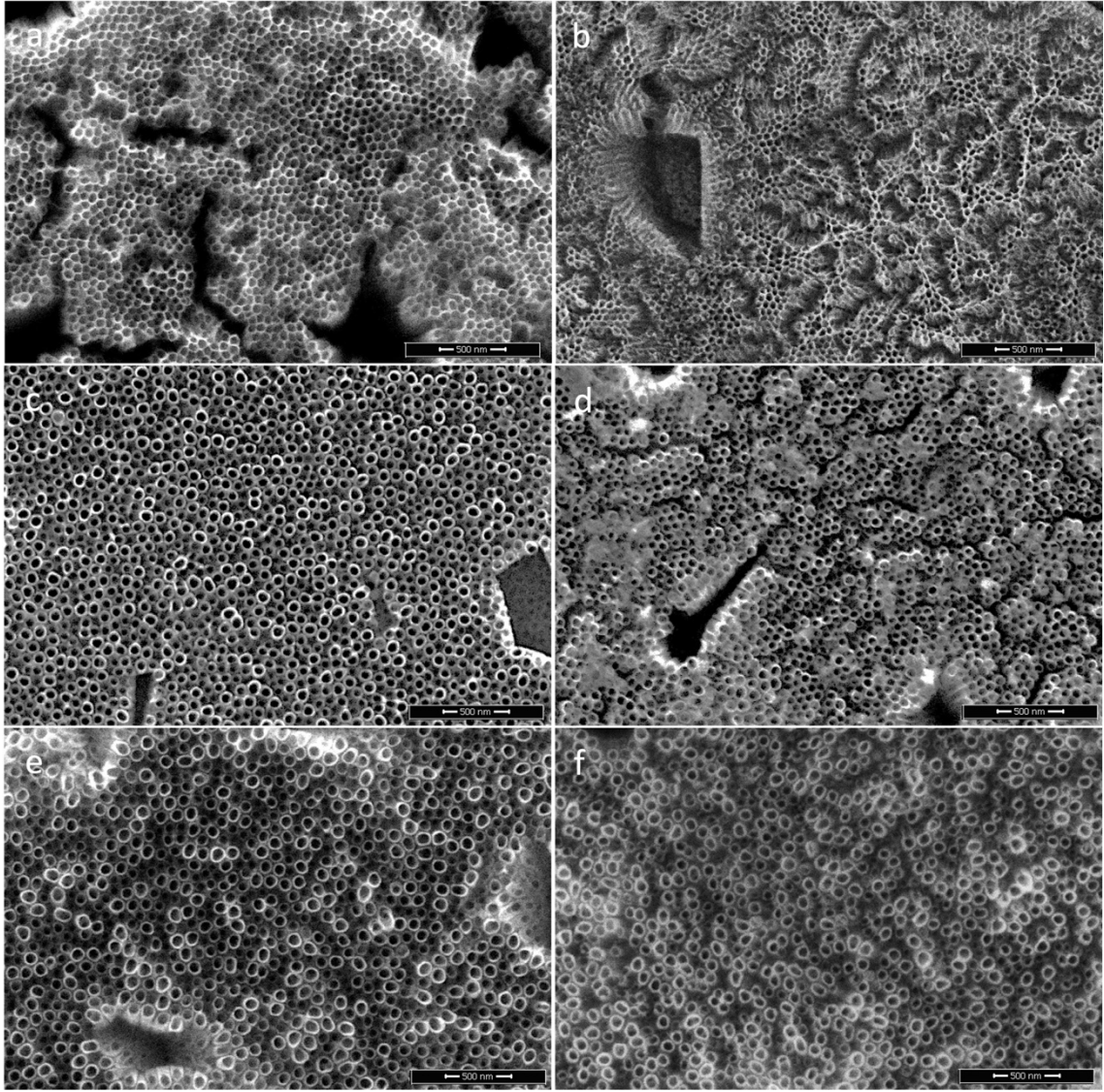
Literatürde de, EG elektrolitin içerdiği H₂O miktarı arttıkça TiO₂ nanotüplerin çapı da artış eğilimi göstermiştir [68], [85], [89], [109]. Bunun nedeninin, artan H₂O miktarı ile nanotüp tabakasının çevresinde yer alan elektrolitin iletkenliğinin azalması olduğu ileri sürülmüştür. Azalan iletkenlik ile birlikte F⁻ iyonunun mobilitesi azaldıkça por çapının arttığı gözlenmiştir.

Wan ve arkadaşları tarafından ağırlıkça %0,1, %0,3, %0,5 NH_4F ve hacimce %1 - %4 aralığında H_2O içeren EG çözeltilerinde yapılan AO işlemlerinde, bütün NH_4F içerikleri için nanotüp uzunluğu %1 - %2 H_2O aralığında artış, %2 - %4 H_2O aralığında ise tekrar azalış göstermiştir [5]. Araştırmacılar, artan H_2O miktarının oksit-elektrolit arayüzeyindeki oksidin çözünmesini arttırdığını ve bu nedenle nanotüp uzunluklarının azaldığını belirtmişlerdir. Diğer yandan, Berger ve arkadaşları [171] tarafından NH_4F ve hacimce %0 - %50 aralığında H_2O içeren EG çözeltilerinde yapılan AO işlemlerinde, çalışmamızda elde ettiğimiz sonuca benzer şekilde, %1 H_2O içeriğinde nanotüp büyümesinin maksimum olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, çalışmamızda karşılaştığımız gibi, EG çözeltilerinde H_2O içeriğinin artmasıyla yüzeyde uzunlukları farklı nanotüplerin oluşması literatürde de rapor edilmiştir [172].

Şimdiye kadar yapılan bütün anodik oksidasyon işlemlerinde farklı parametreler uygulanarak elde edilen TiO_2 nanotüpler incelendiğinde, nanopartikül biriktirme işlemleri için en uygun yüzey koşulu sağlayan nanotüpler 30 V, 60 dk, %0,5 NH_4F ve %5 H_2O içeren çözeltide elde edilmiştir. Bu koşulda elde edilen numune yüzeylerinde; poröz tabakanın olmadığı, tüp uzunluklarının ve por çaplarının homojen bir dağılım gösterdiği ve bu nedenle yüzeyde düzgün bir görüntü oluştuğu görülmüştür. Ayrıca bu koşulda elde edilen nanotüplerin por çapları, yüzeylere biriktirilecek gümüş nanopartiküllerin boyutundan (28-48 nm) büyük olması sebebiyle de daha sonraki işlemler için uygun bulunmuştur.

5.2.2 Isıl İşlem Etkisi

Anodik oksidasyon sonrasında numunelere 500°C 6 sa ısıtma işlemi uygulanarak, nanotüplü Ti6Al4V-ELI morfolojisindeki etkiler incelenmiştir. %0,5 NH_4F oranındaki %2,5, %5 ve %10 H_2O içeren EG çözeltilerinde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen numuneler, 500°C 6 sa ısıtma işlemi uygulandıktan sonra FESEM ile incelenmiş, elde edilen görüntüler aynı koşullarda elde edilen ısıtma işlemi yapılmamış durumdaki yüzeylere kıyasla Şekil 5.20’de verilmiştir.



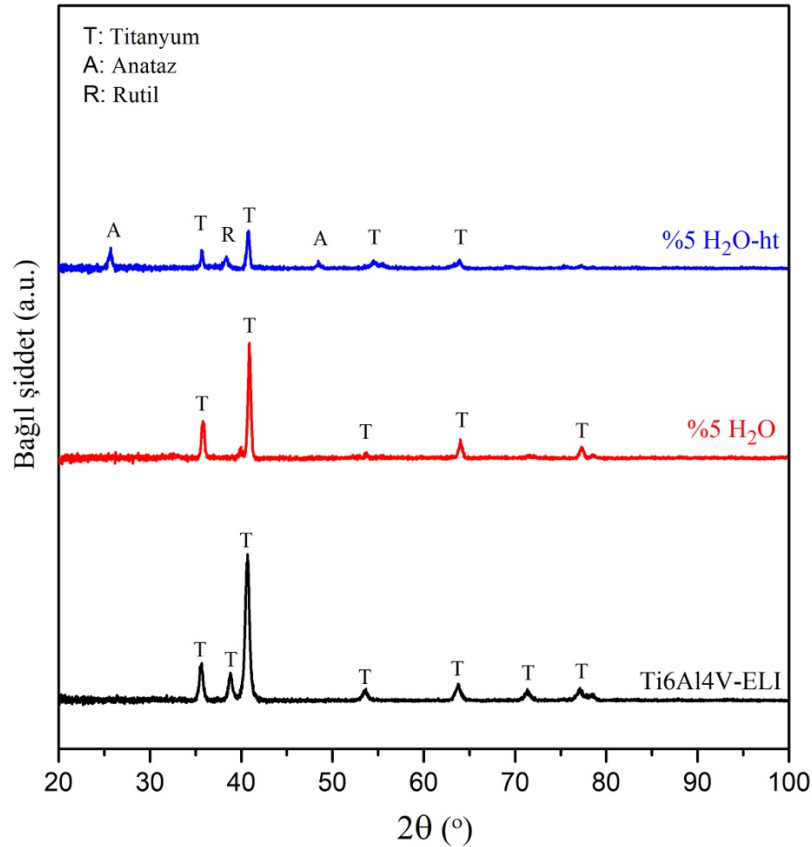
Şekil 5.20 Ti6Al4V-ELI numune yüzeylerinde %0,5 NH_4F ; **a,b)** %2,5 H_2O , **c,d)** %5 H_2O ve **e,f)** %10 H_2O içeren elektrolitlerde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen sırasıyla ısılsız ve ısı ilemlili numunelerin yüzey görüntüleri

Isıl işlem öncesinde %2,5 H_2O , %5 H_2O ve %10 H_2O içerikleri için sırasıyla; $48,7 \pm 3,3$ nm, $57,8 \pm 4,2$ nm ve $67,4 \pm 4,3$ nm olan ortalama por çapları ısı işlem sonrasında $40,8 \pm 2,0$ nm, $53,9 \pm 3,4$ nm ve $60,2 \pm 5,7$ nm olarak değişmiştir. Por çaplarında bir miktar azalış gözlenirken, bu azalış en fazla %2,5 H_2O ve %10 H_2O koşullarında olmuştur. Por çaplarında meydana gelen bu azalma, Bölüm 5.2.3'te bu numunelerin XRD sonuçlarını gösteren Şekil 5.22'de görülebileceği gibi, ısı işlem sonrasında nanotüplerin kristal düzene geçmesiyle açıklanabilmektedir. Anataz ve rutil fazlarının oluşumu nedeniyle nanotüplerin duvar kalınlığında artışa sebep olmuş, bu da por çaplarında azalmaya neden olmuştur [90], [120].

Simon ve arkadaşları tarafından Ti6Al4V yüzeyinde gerçekleştirilen AO işlemlerinde 450°C ve 650°C’lerde gerçekleştirilen ısıt işlemin nanotüplerin morfolojisinde değişiklik meydana getirdiği görülmüştür. Nanotüplerin por çaplarında 450°C ısıt işlem sonrasında azalmalar meydana gelmiştir. İki farklı koşulda üretilen nanotüplerden birinin por çapı 58,46 nm’den 55,47 nm’ye, diğerininki ise 72,22 nm’den 66,46 nm’ye düşmüştür. 650°C’de ise nanotüp yapısı bozulduğu için çap değerleri ölçülememiştir [120].

5.2.3 Ti6Al4V-ELI XRD Bulguları

Nanopartikül biriktirme işlemleri için seçilen TiO₂ nanotüplerin eldesini sağlayan AO koşulu olan %0,5 NH₄F ve %5 H₂O içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk’da elde edilen nanotüplerin, Ti6Al4V-ELI altlık numunenin ve bu numunelere uygulanan 500°C, 6 sa ısıt işlem sonrasında elde edilen yüzeylerin XRD ince film analizleri yapılmış olup, sonuçlar Şekil 5.21’de verilmiştir.

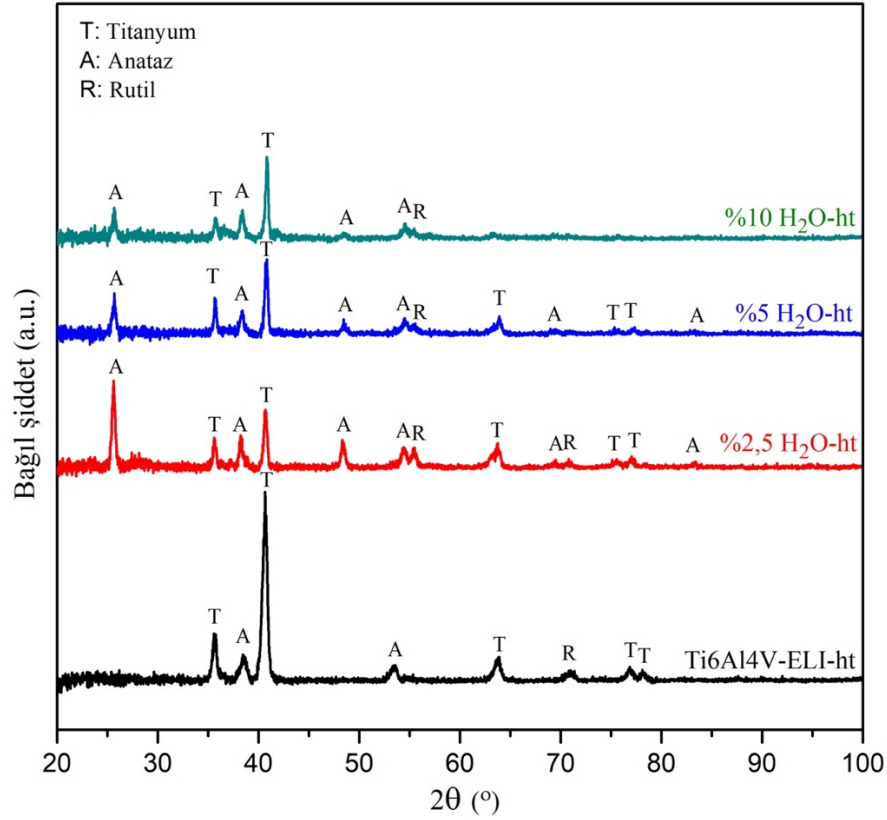


Şekil 5.21 Ti6Al4V-ELI altlık, %0,5 NH₄F ve %5 H₂O içeren EG çözeltisinde 30V, 60 dk’da elde edilen TiO₂ nanotüpler ve bu nanotüplerin ısıt işlem sonrasındaki kristal yapıları

Ti6Al4V-ELI altlık numunede α -Ti kristal fazına ait olan; 35,8°de (100), 40,2°de (101), 63,9°de (110), 72,3°de (103), 77,2°de (112) (JCPDS 44-1288) ve β -Ti fazına ait 38,3°de (002) piklerine (JCPDS 44-1294) rastlanmıştır. AO'lu numunede 72,25°deki pik kaybolurken, diğer Ti fazlarına ait piklerden bazılarının şiddetinin azaldığı görülmektedir. AO ile yüzeyde oluşan TiO₂ nanotüp tabakasına ilişkin herhangi bir pike rastlanmayışının nedeni olarak, büyük oranda amorf yapıda olduğu bilinen bu oksit tabakasının çok ince olduğundan tespit edilemediği düşünülmüştür. Macak ve arkadaşları [173] tarafından yapılan bir çalışmada da, Ti yüzeyinde elde edilen nanotüplere 450°C'de 3 sa ısıtma işlemi uygulanmış, XRD analizlerinde ısıtma işlemi sonrasındaki TiO₂ nanotüplerde anataz pikine rastlanmazken ısıtma işlemi sonrasında anataz pikleri ortaya çıkmıştır. Diğer yandan, Lario ve arkadaşları [174] tarafından yapılan bir çalışmada ise, Ti6Al4V-ELI alaşımı yüzeyinde büyütülen TiO₂ nanotüplere 320°C ve 450°C olmak üzere farklı iki sıcaklıkta 3 sa ısıtma işlemi uygulanmış, ısıtma işlemi sonrasındaki gözlenen anataz pikinin şiddetinde ısıtma işlemli durumlarda artış gözlenmiştir.

AO sonrasında 500°de 6 sa ısıtma işlemi yapılan numunede ise 77,2°deki Ti piki kaybolurken, 25,3°de anataz (101) ve 36,1°de rutil (101) piklerine rastlanmaktadır (JCPDS 21-1272, JCPDS 73-1765).

Ti6Al4V-ELI altlık ve farklı miktarlarda H₂O içeren %0,5 NH₄F içerikli EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen numunelere 500°C, 6 sa ısıtma işlemi uygulandıktan sonra XRD ince film analizleri yapılmış olup, sonuçlar Şekil 5.22'de verilmiştir. ısıtma işlemli Ti6Al4V-ELI altlık numunede Şekil 5.21'deki ısıtma işlemi sonrasındaki durumla kıyaslandığında 53,4°de anataz ve 70,9°de rutil pikleri ortaya çıkmıştır. Bu pikler, uygulanan ısıtma işlemi sonunda numunenin yüzeyinde oluşması beklenen bariyer TiO₂ tabakasının bir miktar kristal yapı kazandığını göstermektedir.



Şekil 5.22 Ti6Al4V-ELI altlık ve farklı miktarlarda H₂O içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk'da elde edilen TiO₂ numunelerin ısıtma işlemi sonrası kristal yapıları

AO'lu-ısıtılmış numunelerde (%2,5 H₂O-ht, %5 H₂O-ht ve %10 H₂O-ht) ise, α – Ti fazına karşılık gelen piklerin şiddeti altlık numuneye kıyasla azalırken, anataz fazına ait 25,3°'de (101), 48,0°'de (200), 54,0°'de (105), 70,8°'de (220) ve rutil fazına ait 36,1°'de (101), 54,7°'de (211) piklerine rastlanmıştır. Bu numunelerde 25,3°'de ve 48,0°'de görülen anataz piklerinin şiddetinde, artan H₂O miktarıyla birlikte azalma gözlenmiştir. Diğer yandan, 40,2°'deki α-Ti (101) pikinin şiddetinde ise çözeltide artan H₂O miktarıyla birlikte artış gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, artan H₂O miktarıyla birlikte anataz ve rutil piklerinin şiddetinin azalmasıyla yapıdaki Ti piklerinin bağıl şiddetinin artmış olduğu düşünülmüştür. %2,5 H₂O içerikli numunede 25,3°'deki anataz pikinin şiddetinin diğer numunelere kıyasla daha fazla olması, bu koşulda anataz fazın miktarının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu anataz pikinin şiddetinde AO çözeltisinin artan H₂O içeriğiyle birlikte meydana gelen azalma, H₂O miktarı arttıkça elde edilen nanotüp tabakasının incelmesiyle açıklanabilmektedir (Şekil 5.18). İncelen

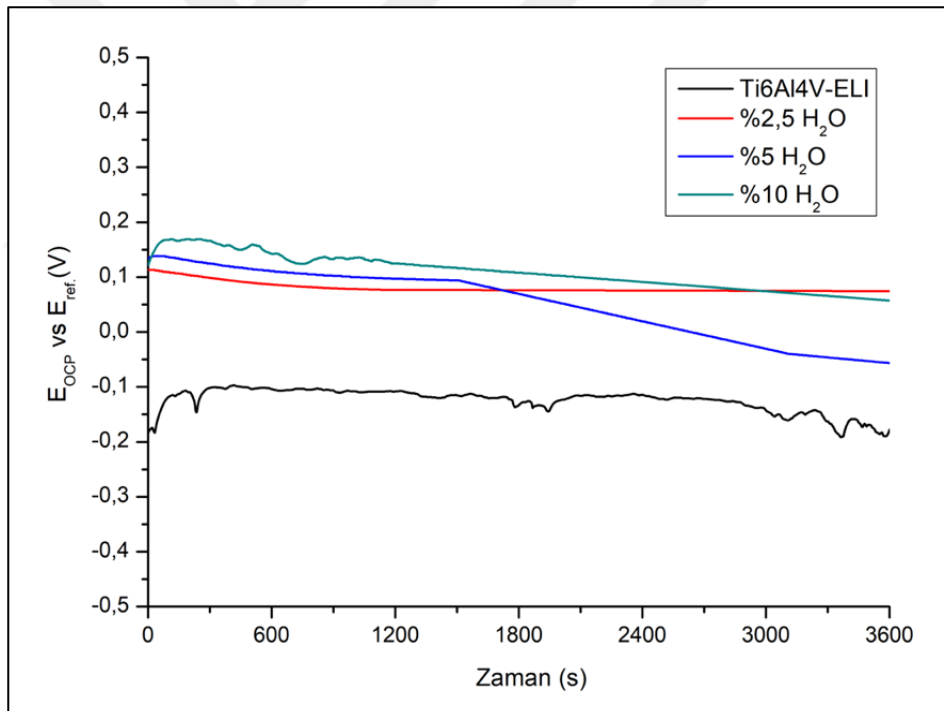
oksit tabakasının daha az miktarda anataz kristali içermesi sebebiyle anataz pik şiddetinde azalmaya yol açtığı düşünülebilir.

5.2.4 Ti6Al4V-ELI ile Ringer Çözeltisinde Elektrokimyasal Deney Bulguları

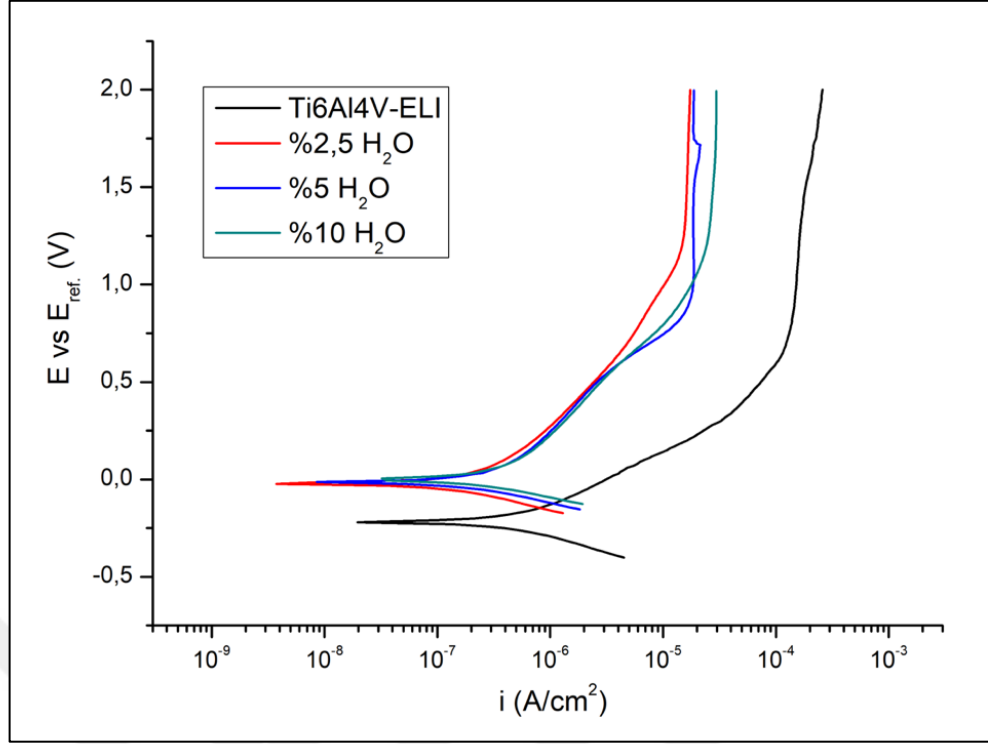
Ti6Al4V-ELI ve %0,5 NH_4F , farklı H_2O miktarları içeren EG çözeltilerinde 30 V, 60 dk'lık deney numunelerinin Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deneyleri ısıt işlemsiz ve ısıt işlemlili (500°C, 6 sa) olarak iki grupta yapılmıştır.

5.2.4.1 Isıt İşlemsiz Numunelerin Elektrokimyasal Deney Bulguları

Deneylere, öncelikle numunelerin Ringer çözeltisinde 60 dk boyunca OCP değerleri ölçülerek başlanmış, önce EIS deneyleri, sonra da OCP değerleri esas alınarak potansiyodinamik deneyler yapılmıştır. OCP verileri Şekil 5.23'te, polarizasyon eğrileri de Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.23 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH_4F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri



Şekil 5.24 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri

Polarizasyon eğrilerine bakıldığında, AO uygulanmamış Ti6Al4V-ELI numunede korozyon, diğer numunelere göre erken başlamış ve ~0,75 V'a kadar artan hızda korozyona uğramıştır. Bu değerden sonra alaşım yüzeyinde metali pasifleştiren koruyucu bir tabaka oluşmuş ve ~2.0 V'a kadar pasif kalmıştır. %2,5, %5 ve %10 H₂O içerikli elektrolitlerde elde edilen nanotüp örtülü yüzeylerin hepsi, Ti6Al4V-ELI numuneye göre daha hızlı korozyona uğramış, onunla benzer potansiyel değerlerde fakat daha hızlı pasifleşme özelliği göstermişlerdir. Bu verilere göre, yüzeyi örten TiO₂ nanotüpler, Ti6Al4V-ELI'nin koruyuculuğunu arttırmakta, korozyonun daha geç başlamasına ancak, ~1 V'a kadar daha hızlı ilerlemesine sebep olmaktadır.

Numunelerin OCP değerleri ve polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{kor} ve i_{kor} değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

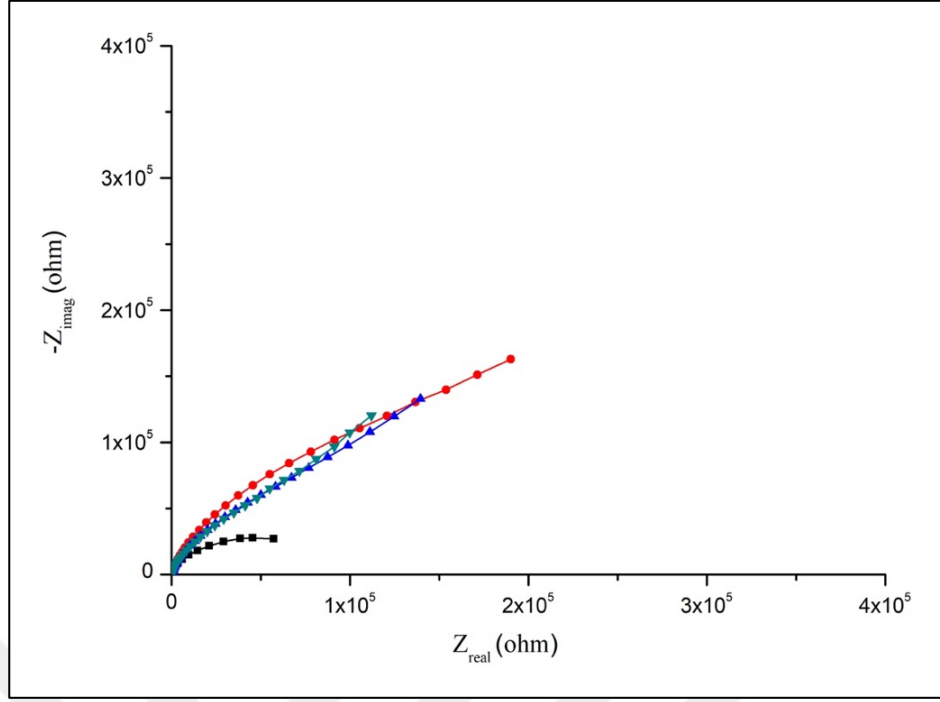
Tablo 5.2 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal bulguları

Numune		OCP (V)	E _{kor} (V)	i _{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti6Al4V-ELI		-0,178	-0,219	0,74
AO'lu numuneler (30 V, 60 dk, %0,5 NH ₄ F)	%2,5 H ₂ O	0,074	-0,020	0,24
	%5 H ₂ O	-0,057	-0,015	0,38
	%10 H ₂ O	0,057	0,004	0,43

Tabloda, E_{kor} değerlerinde Ti6Al4V-ELI < %2,5 H₂O < %5 H₂O < %10 H₂O şeklinde, i_{kor} değerlerinde ise, %2,5 H₂O < %5 H₂O < %10 H₂O < Ti6Al4V-ELI şeklinde artış olduğu görülmektedir. Numune yüzeylerindeki nanotüplerin por çapları anodizasyon çözeltisinde artan H₂O içeriğiyle artmış olduğundan, korozyon akım yoğunluğunun da H₂O içeriğiyle doğru orantılı olarak artış göstermesi, akım yoğunluğunun por çapı ile ilişkili olabileceğini göstermektedir. Por çapı büyüdükçe elektrolitin numuneye ulaşma ihtimali artmış ve bu da akım yoğunluğu değerini arttırmıştır. Ayrıca, bu numunelerin FESEM analizlerinde (Şekil 5.18) elektrolitte artan H₂O miktarıyla nanotüp uzunluklarının ve dolayısıyla nanotüp oksit tabakasının kalınlığının azaldığı görüldüğünden, incelen oksit tabakasının korozyon dayanımını olumsuz yönde etkilemiş olduğu düşünülmüştür [175].

Literatürde de TiO₂ nanotüplerin korozyon davranışının incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Sivaprakash ve Narayanan [175] tarafından yapılan çalışmada, NH₄F ve H₂O içeren EG çözeltisinde Ti altlık üzerinde elde edilen TiO₂ nanotüplerin korozyon davranışı yapay vücut sıvısında incelenmiş ve artan nanotüp uzunluğunun yüzeylerin korozyon direncini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Polarizasyon eğrileri çizilen numunelerin EIS deneylerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.25'te verilmiştir.

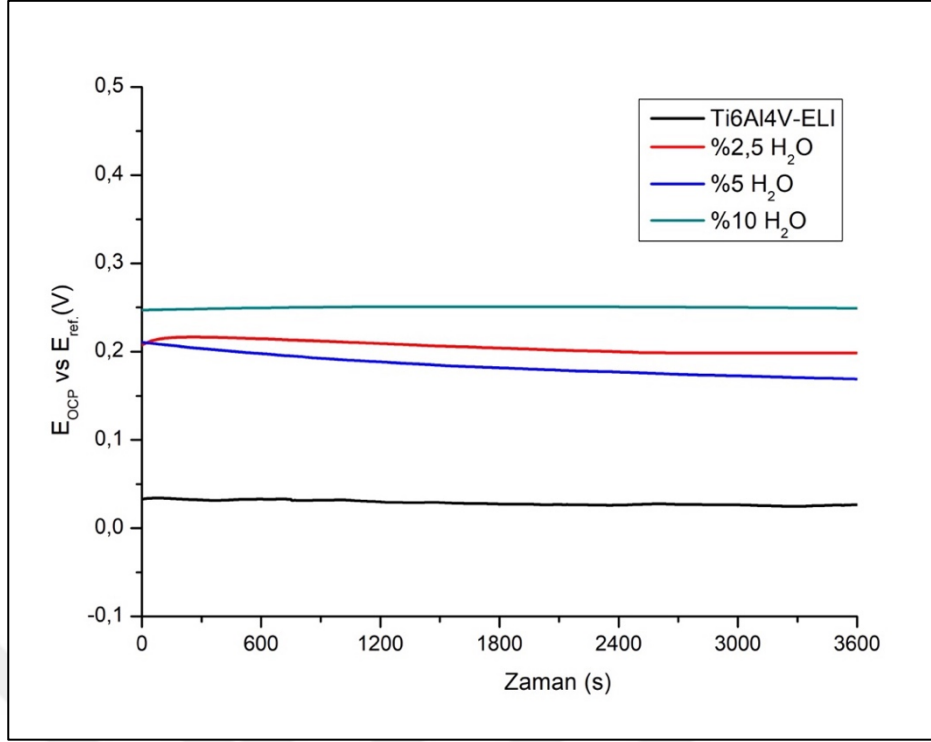


Şekil 5.25 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin Ringer çözeltisindeki Nyquist eğrileri

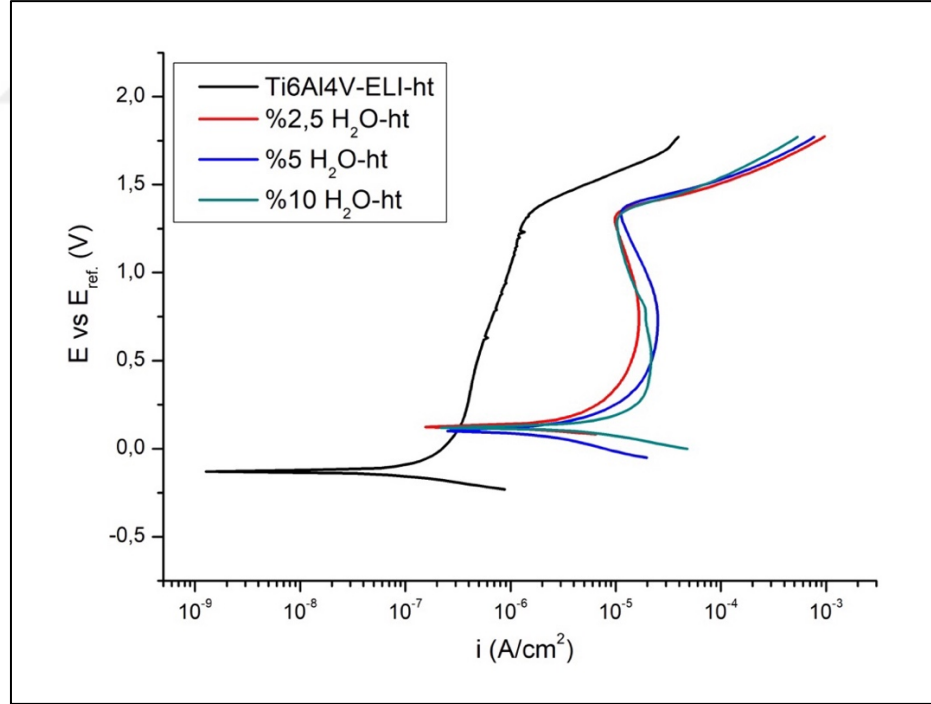
Polarizasyon eğrilerinde korozyon akım yoğunluğu en yüksek olan Ti6Al4V-ELI altlık numune, Nyquist eğrilerinde en düşük polarizasyon direncine sahip olarak bulunmuş ve korozyona dayanıklılığı en az olan numune olmuştur. AO'lu numunelerde ise direnç değerlerinin benzer olduğu görülmektedir.

5.2.4.2 Isıl İşlemli Numunelerin Elektrokimyasal Deney Bulguları

500°C'de 6 sa ısıtım işlemi uygulanmış numunelerin Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deneylerine OCP'leri ölçülerek başlanmış, önce EIS, ardından potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. OCP eğrileri Şekil 5.26'da, polarizasyon eğrileri de Şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.26 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısıtılmış numunelerin Ringer çözeltisindeki OCP eğrileri



Şekil 5.27 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH₄F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısıtılmış numunelerin Ringer çözeltisindeki polarizasyon eğrileri

Isıl işlemin numunelerin iç yapılarında değişime neden olduğu, Şekil 5.22'de XRD analizlerinde görülmüş olup, bu durum Ringer çözeltisindeki korozyon

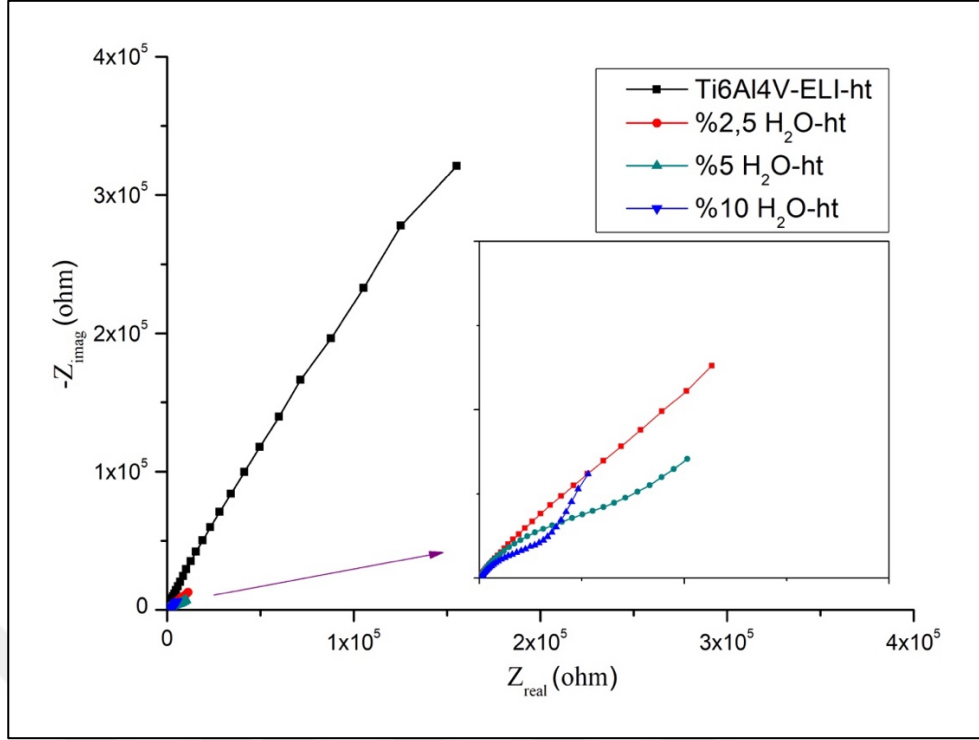
davranışlarını da etkilemiştir. TiO_2 ile örtülü yüzeylerin E_{kor} değerleri ısıtılma işlemi sonrasına kıyasla yükselirken, akım yoğunluğu değerleri de artmış ve bu numuneler ısıtılma işlemi sonrasında daha dar bir alanda pasifleşme davranışı göstermiştir. Bütün ısıtılma işlemli numunelerin pasif tabakaları $\sim 1,5$ V değerinde çözünerek korozyonun tekrar başlamasına neden olmuştur. Bu durum, ısıtılma işlemin meydana getirdiği mikroyapı değişiminin bu potansiyel değerinde pasif tabakanın çözünmesini kolaylaştırdığını göstermektedir.

Isıtılma işlemli numunelerin Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deney verileri Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3 Ti6Al4V-ELI altlık ve $0,5 \text{ NH}_4\text{F}$ içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan numunelerin ısıtılma işlem sonrasında Ringer çözeltisindeki elektrokimyasal deney verileri

Numune		OCP (V)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti6Al4V-ELI-ht		0,021	-0,125	0,20
AO'lu numuneler (30 V, 60 dk, $0,5 \text{ NH}_4\text{F}$)	%2,5 $\text{H}_2\text{O-ht}$	0,190	0,126	2,99
	%5 $\text{H}_2\text{O-ht}$	0,167	0,103	4,44
	%10 $\text{H}_2\text{O-ht}$	0,239	0,121	9,89

Ti6Al4V-ELI numunenin korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), ısıtılma işlem sonrasında azalmış ve AO'lu-ısıtılma işlemli numunelere göre de daha düşük bulunmuştur. AO'lu-ısıtılma işlemli numunelerin i_{kor} değerleri, ısıtılma işlemli duruma göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, ısıtılma işlem ile anataz ve rutil fazlarının oluşumu esnasında meydana gelen plastik deformasyonların altlık ile arayüzeyde bozulmalar meydana getirebileceğini gösteren çalışmalar esas alınarak açıklanabilir [76], [120].



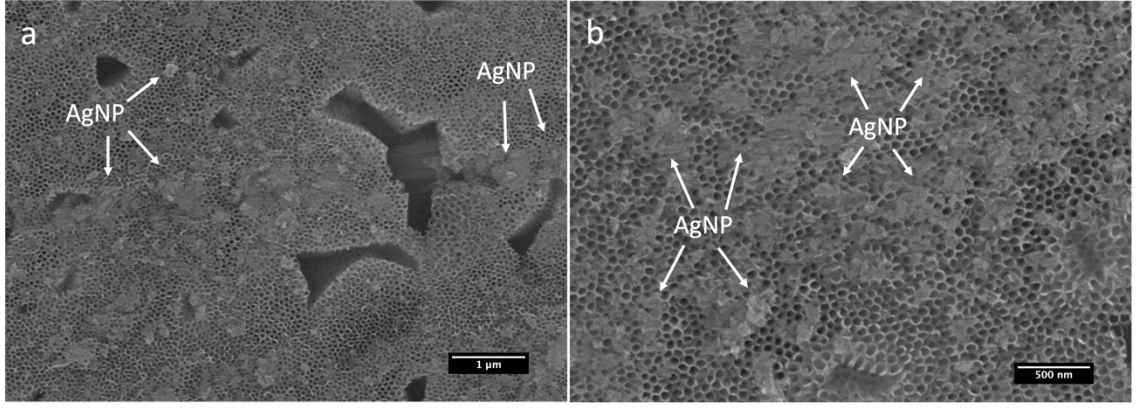
Şekil 5.28 Ti6Al4V-ELI altlık ve 0,5 NH_4F içeren EG çözeltisinde 30 V, 60 dk AO yapılan ısıtılmış numunelerin Ringer çözeltisindeki Nyquist eğrileri

500°C, 6 sa uygulanan ısıtılmış işlem sonrasında altlık numunenin AO'lu numunelere kıyasla polarizasyon direncinin daha yüksek, korozyon akım yoğunluğunun ise daha düşük olmasının nedeni olarak, ısıtılmış işlemle birlikte altlık numune yüzeyinde oluşması beklenen bariyer oksit tabakasının numunenin korozyon direncini arttırmada nanotüplerden daha etkili olabileceği yorumu yapılmıştır.

5.3 Elektroforetik Yöntemle Nanopartikül Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular

5.3.1 Gümüş Nanopartikül Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular

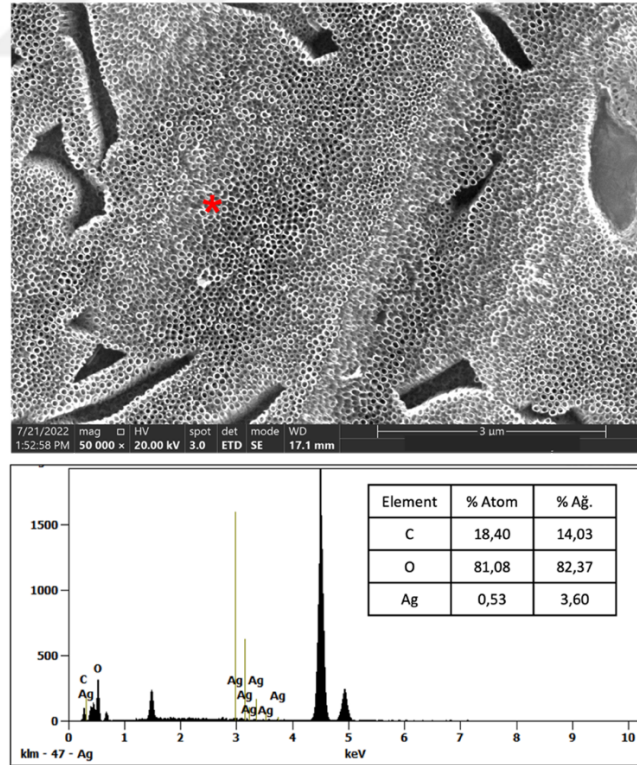
Elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen TiO_2 nanotüplü yüzeylerin FESEM görüntüleri Şekil 5.29'da verilmiştir.



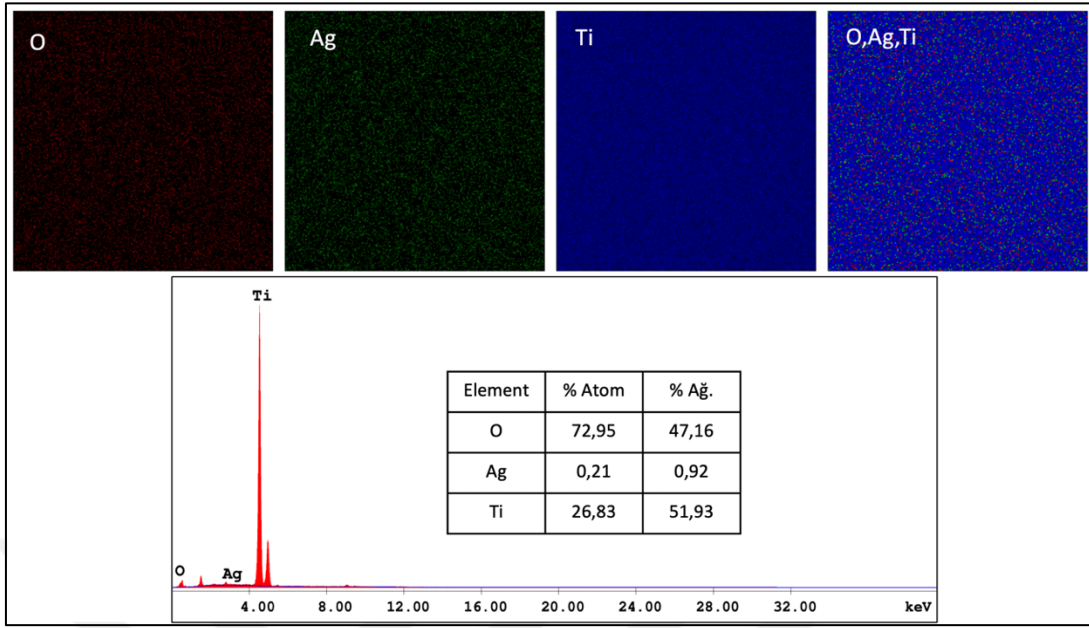
Şekil 5.29 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait FESEM görüntüleri **a)** 50000X, **b)** 100000X

Şekil 5.29 a'da, AgNP'nin bütün yüzeyde yer yer dağıldığı, Şekil 5.29 b'de daha yakın büyütmede çekilen görüntüde ise nanotüplerin yüzeyinde ve bazı noktalarda porların iç kısımlarında bulunduğu görülmektedir.

Numunelerin FESEM görüntüleri üzerinde EDX nokta ölçüm sonuçları Şekil 5.30'da; O, Ag ve Ti elementlerinin tek tek ve birarada dağılımlarını gösteren haritalama görüntüleri ise Şekil 5.31'de verilmiştir.



Şekil 5.30 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait FESEM-EDX nokta analizi sonuçları

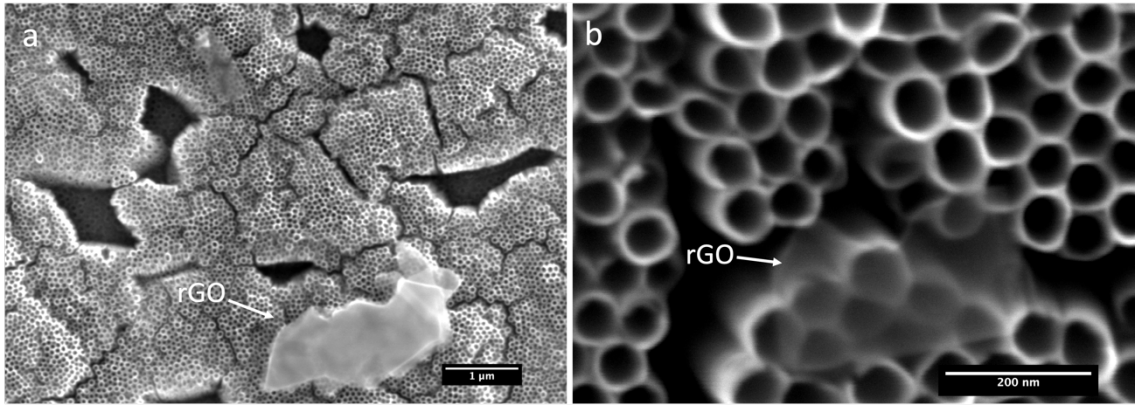


Şekil 5.31 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile AgNP biriktirilen numuneye ait O, Ag ve Ti elementlerinin dağılımını gösteren FESEM-EDX haritalama sonuçları

EDX nokta analizi ve haritalama ölçüm sonuçları yüzeylerde gümüşün biriktiğini kanıtlamaktadır. Değerlendirmeler, nanotüplerin üzerinde gümüşün çok az biriktiğini göstermektedir (ağ.%0,92 ve atom oranı %0,21). Yüzeylere daha fazla nanopartikül biriktirmek için AgNP'nin koloidal süspansiyondaki derişimi arttırılarak da deneyler yapılmıştır. Ancak derişim arttırıldığında, nanopartiküllerin yüzeye aglomere olarak biriktiği görülmüştür. Nanopartikül derişimi arttırıldığında gümüş nanopartiküllerin yüzeylere tek tek değil de aglomere olarak biriktiği literatürde yapılan bir çalışmada da görülmüştür [176]. Bu nedenle çalışmamızda diğer koşullar sabit tutularak en uygun süspansiyon derişimiyle çalışılmıştır.

5.3.2 İndirgenmiş Grafen Oksit Biriktirme İşlemlerinde Elde Edilen Bulgular

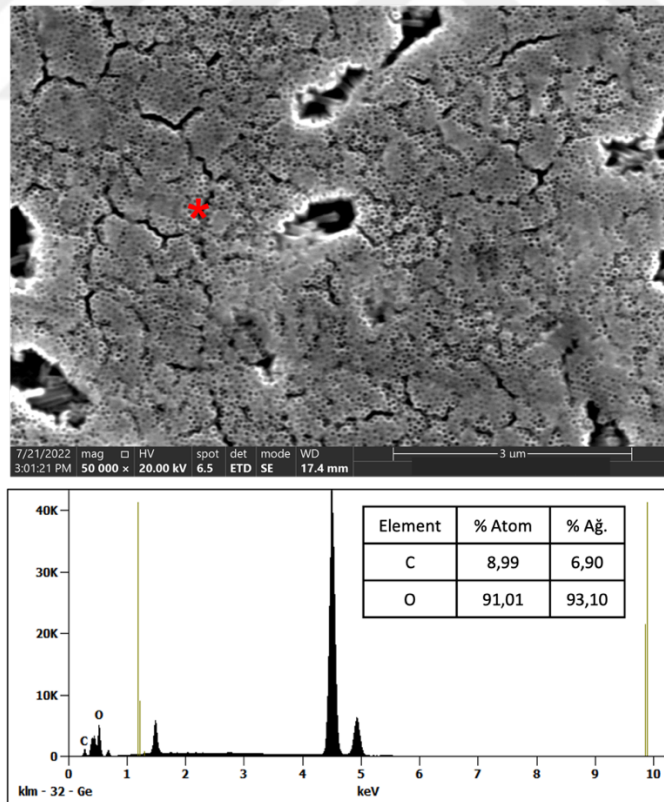
Elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen TiO₂ nanotüplü yüzeylerin FESEM görüntüleri Şekil 5.32'de görülmektedir.



Şekil 5.32 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneye ait FESEM görüntüleri **a)** 50000X, **b)** 500000X

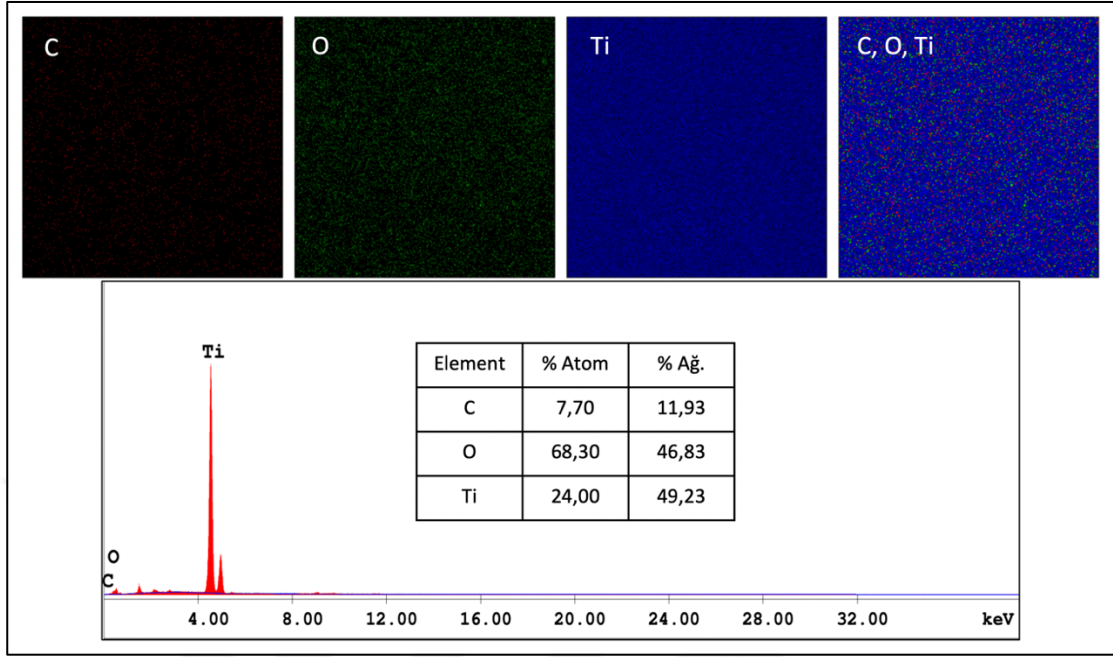
FESEM görüntülerinde, rGO nano tabaka şeklindeki parçacıkların TiO_2 nanotüplerin üzerini örtecek şekilde birbiri üzerine yığılarak biriktiği görülmektedir.

Numunelerin FESEM görüntüleri üzerinden EDX nokta analiz sonuçları, Şekil 5.33'te, haritalama görüntüleri ise Şekil 5.34'te verilmiştir.



Şekil 5.33 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneye ait FESEM-EDX nokta analizi sonuçları

Şekil 5.34'teki haritalama görüntülerinde C, O ve Ti elementlerinin tek tek ve birarada dağılımları gösterilmektedir.



Şekil 5.34 30 V, 5 dk elektroforetik biriktirme işlemi ile rGO biriktirilen numuneyle ait C, O ve Ti elementlerinin dağılımını gösteren FESEM-EDX haritalama sonuçları

Haritalama görüntülerinde, C elementi kırmızı, O elementi ise yeşil renkte gösterilmiştir. Bu elementlerin numunenin her yerinde eşit bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Buradan rGO'nun TiO_2 nanotüp yüzeylere homojen bir şekilde dağıldığı yorumu yapılabilir.

EDX ölçümlerinde rGO tespiti için numune yüzey bileşimindeki C ve O elementlerinin atom ve ağırlıkça yüzdelere bakılmıştır, haritalama analizinde bunlar sırasıyla %7,70 ve %68,30 olarak hesaplanmıştır. Yüzeylere rGO birikim miktarı değerlendirilirken, O elementinin TiO_2 nanotüplerin yapısında da bulunduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Sadece C elementi dikkate alındığında, yüzeye biriken rGO parçacıklarının miktarının AgNP'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun, kullanılan grafen oksit nano tabakalarının boyutunun gümüş nanopartiküllere kıyasla daha büyük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

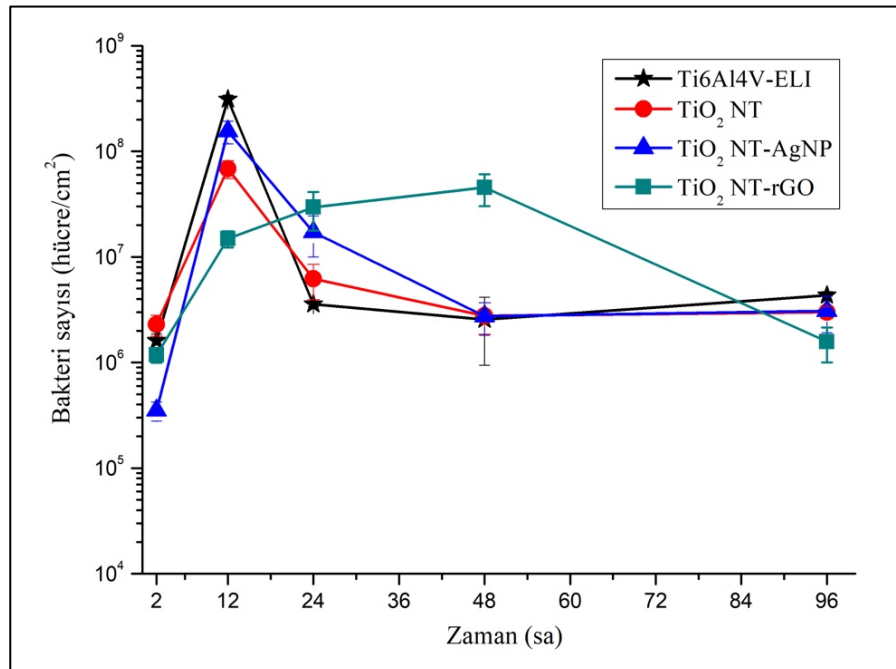
5.4 In-Vitro Deneylerde Elde Edilen Bulgular

In-vitro deneyler kapsamında yapılan antibakteriyel test sonucunda, zamana bağı olarak numune yüzeylerinde bulunan canlı bakterilerin sayısal verileri ve 96. saatte bu bakterilerin yüzeylerdeki yoğunluğunu gösteren FESEM görüntüleri elde edilmiştir.

MTT hücre canlılığı testiyle ise, zamana bağı % canlılık sayısal verileri ve 72. saatte numune yüzeylerindeki hücrelerin yoğunluğunu gösteren FESEM görüntüleri elde edilmiştir.

5.4.1 Antibakteriyel Testlerde Elde Edilen Bulgular

Antibakteriyel testler kapsamında, Ti6Al4V-ELI, TiO₂ NT, TiO₂ NT-AgNP ve TiO₂ NT-rGO numunelerin *S. aureus* bakterileri ile ilişkisinin değerlendirilmesi amacıyla, *S. aureus* üreme eğrisi göz önünde bulundurularak belirlenmiş olan 2, 12, 24, 48 ve 96 sa süreler sonunda numune yüzeyindeki canlı bakteri sayıları hesaplanmıştır. Zamana bağı olarak canlı bakteri sayılarını gösteren eğriler Şekil 5.35'te verilmiştir. Ti6Al4V-ELI numune verileri kontrol grubu olarak kullanılırken, diğer numunelerin kontrol grubuna ve birbirlerine kıyasla antibakteriyel aktiviteleri değerlendirilmiştir.



Şekil 5.35 Numune yüzeylerinde farklı süreler sonundaki canlı *S. aureus* bakteri miktarının değişimi

Şekil 5.35'e göre, 2. saatte yüzeye tutunan canlı bakteri sayısı en düşük TiO_2 NT-AgNP numunede, en fazla TiO_2 NT numunede olmuş olup sırasıyla 351.250 ve 2.290.000 olarak bulunmuştur. AgNP bakteri tutunmasını nanotüplü yüzeye kıyasla $\sim 6,5$ kat azaltmıştır.

Canlı bakteri sayısındaki artışın enfeksiyon riskini arttırdığı düşünüldüğünde, deney bulgumuza göre, oluşabilecek kısa süreli bir enfeksiyonu engellemede etkili numunenin TiO_2 NT-AgNP olacağı görülmektedir.

Süre arttıkça (12. sa) canlı bakteri sayısı Ti6Al4V-ELI , TiO_2 NT-AgNP ve TiO_2 NT numunelerde maksimuma ulaşırken TiO_2 NT-rGO numune yüzeyinde düşük kalmıştır. 24. saatte ise tam tersi canlı bakteri sayısı değişimi elde edilmiş, Ti6Al4V-ELI , TiO_2 NT-AgNP ve TiO_2 NT numune yüzeylerinde canlı bakteri sayısı azalırken TiO_2 NT-rGO numune yüzeyinde artış başlamış ve bu artış 48. saatte maksimum olmuştur. TiO_2 NT-rGO numunede canlı bakteri sayısının 48. ve 96. saatler arası azalış göstererek 96. saatte minimum olması, bu numunede bakterilerin önemli bir miktarının öldüğünü veya yüzeyden ayrıldığını göstermektedir. Bu durumu daha iyi görebilmek amacıyla Tablo 5.4 oluşturulmuştur.

Tablo 5.4 Ti6Al4V-ELI , TiO_2 NT, TiO_2 NT-AgNP ve TiO_2 NT-rGO numune yüzeylerinde zamana bağlı canlı bakteri sayıları

Numune	2. sa	12. sa	24. sa	48. sa	96. sa
Ti6Al4V-ELI	1.66.833	310.400.000	3.570.000	2.556.500	4.320.000
TiO_2 NT	2.290.000	68.454.545	6.225.714	2.766.667	3.005.556
TiO_2 NT-AgNP	351.250	154.937.500	17.183.333	2.747.143	3.080.000
TiO_2 NT-rGO	1.176.143	14.908.333	29.500.000	45.450.000	1.575.556

Tablo 5.4'te, TiO_2 NT-rGO numunede 48. saatteki canlı bakteri sayısı 45.450.000 iken, 96. saatte 1.575.556'ya düştüğü, diğer numunelerde ise 48. ve 96. saatlerde canlı bakteri sayısında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. 2. ve 12. saatlerde

ise, canlı bakteri sayısında Ti6Al4V-ELI numunede ~150 kat, TiO₂ NT-AgNP numunede ~50 kat, TiO₂ NT numunede ise ~30 kat bir artış gözlenmektedir. Ancak 12. sa sonrasında bu sayılarda tekrar önemli derecede azalma olmuştur. Bu durum, bu üç numunede canlı bakteri sayısının daha az risk oluşturacak şekilde devam ettiğini göstermektedir.

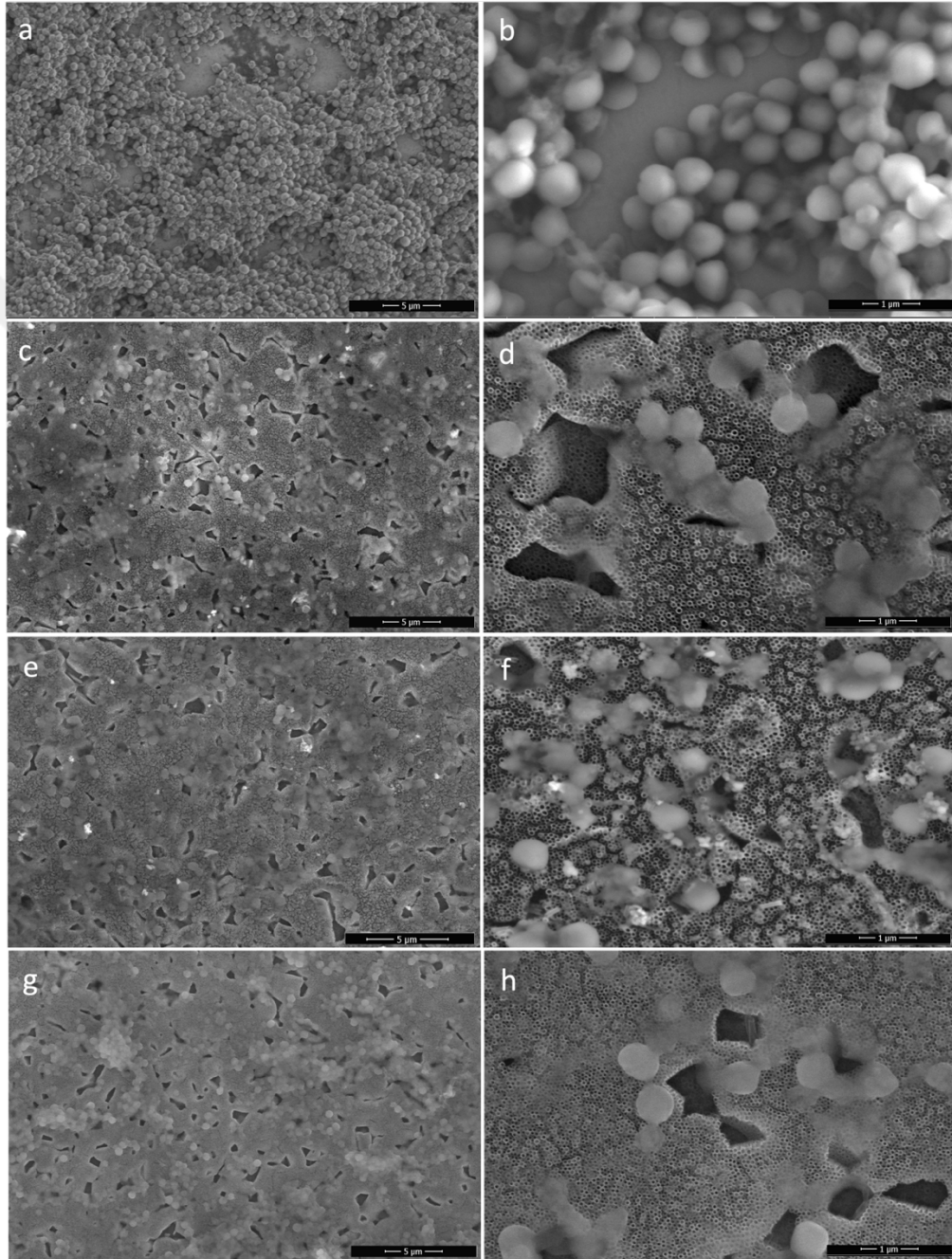
Bakteriler cerrahi bölgeye erişim sağladıktan sonra biyofilm denen bir yapı oluşturma eğilimi göstermektedir. Biyofilm, birbiri üzerine yığılan bakteriler ve bu bakterilerin kendi ürettiği ve hücre dışına saldıgı polimerik madde (EPS)'den oluşmaktadır ve bakterilerin konakçı (onu barındıran canlı) ortamdan ve antibiyotiklerden korunmasını sağlar. Biyofilmler, konakçının bağışıklık sistemine ve antibiyotik tedavisine oldukça dirençli olduğundan ortadan kaldırılmaları oldukça zordur ve bu da enfeksiyonların tedavi edilmesini zorlaştırmaktadır. *S. aureus* türünün kolayca biyofilm oluşturduğu bilinmektedir [8].

2. saatten sonra bakterilerin tutunduğu yüzeylerde biyofilm oluşturmaya başladığı düşünüldüğünde, 12. saatte Ti6Al4V-ELI, TiO₂ NT ve TiO₂ NT-AgNP numunelerde biyofilmin benzer bir oluşum süreci geçirerek olgunlaştığı, 12. saatten sonra ise her üç numunede de tutunan canlı bakteri sayısında bir azalmaya başladığı gözlenmektedir. TiO₂ NT-rGO numune de ise canlı bakteri sayısındaki artış 48. saate kadar devam etmekte, yani biyofilm olgunlaşmaya devam etmektedir, canlı bakteri sayısındaki azalış ise 48. saatten sonra gözlenmektedir. Bu numunede TiO₂ NT-AgNP numuneye kıyasla bakterilere karşı toksik etkisinin daha geç görülmesinin nedeni olarak, yüzeye biriktirilen AgNP, nanopartikül şeklinde iken, rGO'nun daha büyük tabakalar halinde olması ve rGO tabakalarının bariyer görevi görerek toksik etkiyi azaltacak bir alan yaratıyor olması öne sürülebilir. rGO, boyutları nedeniyle organizma içine girememektedir. Bu nedenle bakterilere olan toksik etkisi zamanla görülmektedir.

Bu çalışma koşullarında elde edilen bulgulara göre, biyofilmin daha geç oluşup olgunlaştığı TiO₂ NT-rGO numunede olası bir enfeksiyonun diğer numunelere kıyasla daha geç gelişeceği öngörülmektedir. Ayrıca, rGO, 48. saatten sonra tutunan bakterilerin çoğalmasını da yavaşlatmıştır. rGO'nun ilerleyen saatlerde tutunan ve çoğalan bakteri sayısında azalmaya yol açması, uzun süreli

antibakteriyel etki açısından olumlu bir sonuç olarak yorumlanabilir. Bununla birlikte, nanotüp yüzey koşulları ile bu yüzeylere biriken Ag ve rGO boyut/miktar değerlerinin değiştirilerek bu deneylerin tekrarlanması ile daha sağlıklı sonuçlara ulaşılabilecektir.

Numunelerin 96. sa sonunda alınan yüzey görüntüleri Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36 Numunelerin 96. sa sonunda alınan iki farklı büyütme oranındaki (10000X, 50000X) yüzey FESEM görüntüleri **a,b)** Ti6Al4V-ELI, **c,d)** TiO₂ NT, **e,f)** TiO₂ NT-AgNP, **g,h)** TiO₂ NT-rGO

Görüntülerde, TiO_2 NT ve TiO_2 NT-AgNP numunelerde bakteri yoğunluğu fazlayken, TiO_2 NT-rGO numunede bakteri yoğunluğunun nispeten daha az olduğu görülmektedir. *S. aureus* bakterilerinin çapının nanotüplerin çapına kıyasla büyük olması, bakterilerin tüp içine girişini engellemiş, yüzeyde birikmelerine neden olmuştur. Görüntülerde çok belirgin olmamakla birlikte bakterilerin AgNP'lerin olmadığı bölgelerde yoğunlaşmış olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, TiO_2 NT ve TiO_2 NT-AgNP numunelerde bakterilerin kümelendiği ve EPS oluşumuyla birbirlerine bağlandıkları görülmektedir. TiO_2 NT-rGO numunede ise bakterilerin genellikle kümelenmeyip ayrı ayrı bulundukları dikkat çekmektedir.

Chernozem ve arkadaşları [177] tarafından yapılan bir çalışmada, TiO_2 nanotüpler üzerine elektroforetik yöntemle AgNP biriktirilmiş, ve 0., 3. ve 22. saatlerde yüzeylere tutunan *S. aureus* bakterilerinin sayısı hesaplanarak nanotüplü numune ile kıyaslanmıştır. AgNP biriktirilen numune yüzeylerinde her saatte AgNP biriktirilmeyen numuneye kıyasla daha az bakteri olduğu görülmüştür.

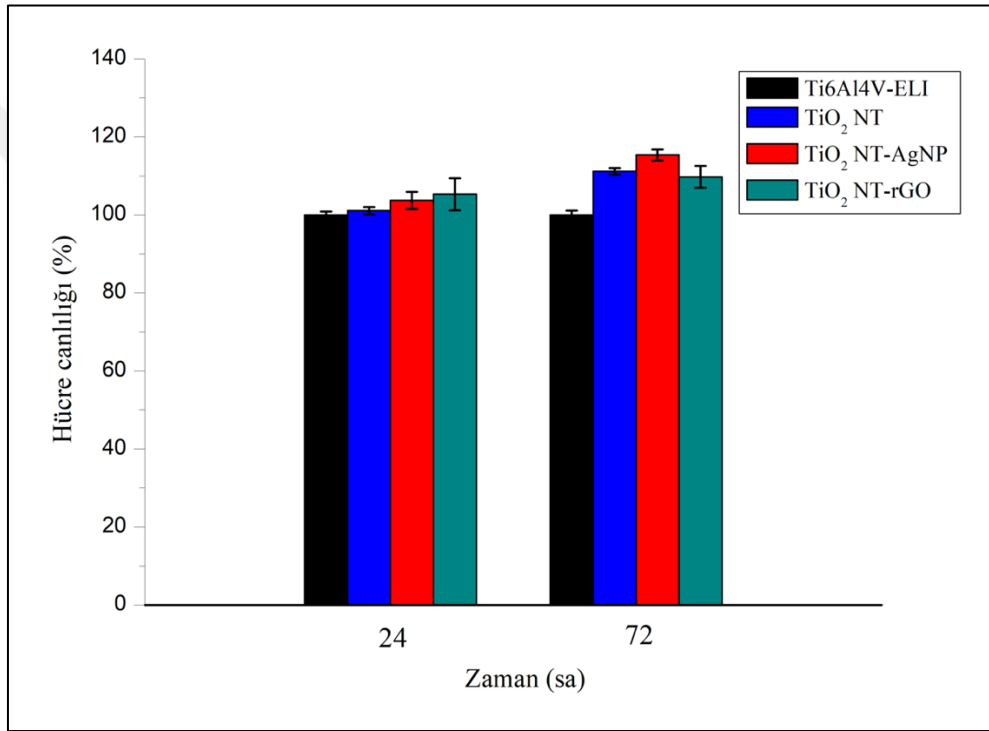
Diğer yandan, Radtke ve arkadaşları [13] tarafından Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan TiO_2 nanotüplere CVD yöntemiyle farklı miktarlarda AgNP biriktirilmiş ve elde edilen yüzeylerin *S. aureus* ile antibakteriyel testleri yapılmıştır. Antibakteriyel testler sonucunda, AgNP birikim miktarı en az olan numunenin en büyük antibakteriyel etkiyi sağladığı bulunmuştur.

Çalışmamızda elde edilen yüzeylerin vücut içerisindeki durumları düşünüldüğünde, göz önünde bulundurulması gereken bir husus, vücut (in-vivo) ve test koşullarının (in-vitro) ortam açısından farklılık göstermesidir. Test koşullarında bakterilere başlangıçta belirli bir miktar besin verilmiş olup, bir daha yenilenmeyip bakterilerin beslenmesi sonucu meydana çıkan atıklar uzaklaştırılmazken (kesikli kültür), vücut ortamında sürekli olarak besin ve oksijen akışı sağlanmakta ve atıklar uzaklaştırılmaktadır (sürekli kültür). Bakteri sayısının çok yüksek olduğu durumda, TiO_2 NT-AgNP numune, biyofilm oluşumuyla vücut ortamında diğer işlemlili yüzeylere kıyasla daha tehlikeli hale gelebilir, fakat TiO_2 NT-rGO numune de biyofilm oluşumu açısından risk teşkil etmektedir, çünkü vücut ortamındaki sürekli besin akışıyla biyofilmde büyüme devam edebilir.

Ayrıca, olası bir enfeksiyonda, hastanın o esnada maruz kaldığı bakteri sayısı da önemlidir. Hasta, eğer bir enfeksiyon durumu söz konusu değilse, test koşullarında uygulanan bakteri sayısına maruz kalmayacaktır. Vücut ortamında daha az bakteriye maruz kalındığında, bakterilerin bu toksik etkinin üstesinden gelebilme durumları da göz önüne alınmalıdır.

5.4.2 Biyouyumluluk Deneylerinde Elde Edilen Bulgular

Numune yüzeylerinde 24. ve 72. sa sonunda MTT yöntemine göre hesaplanan hücre canlılık yüzdeleri Şekil 5.37’de verilmiştir.

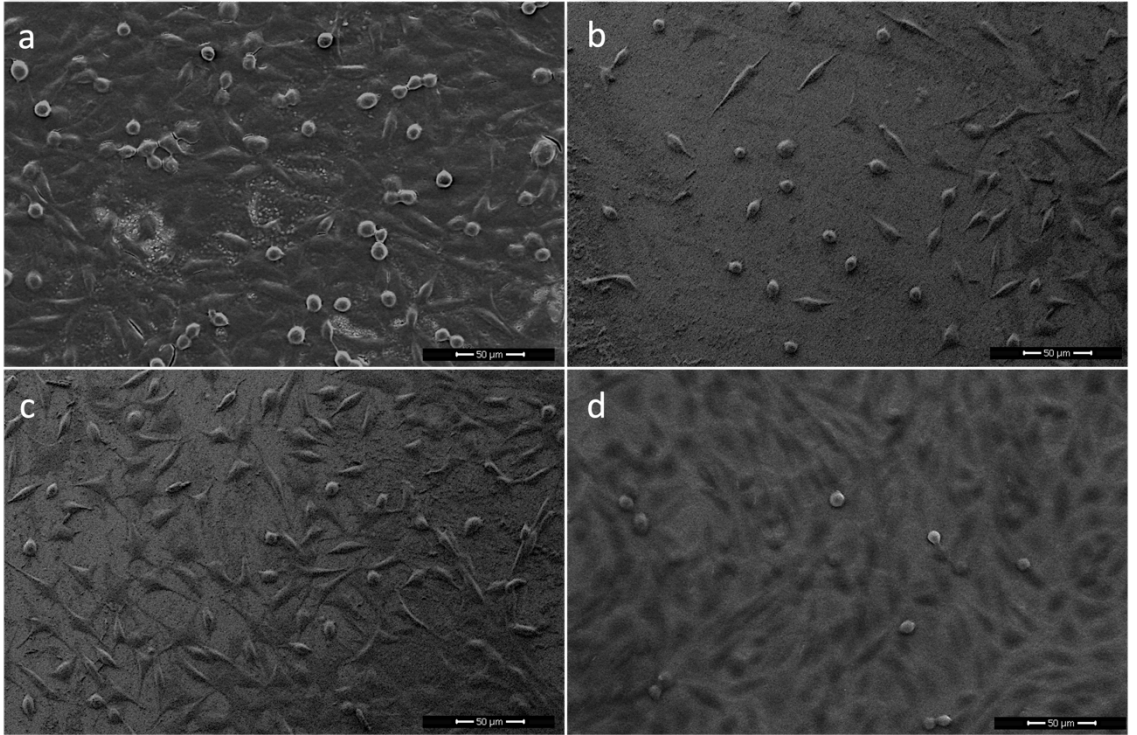


Şekil 5.37 Numune yüzeylerinde zamana bağlı olarak % hücre canlılık değerleri

Numune yüzeylerinde 24. ve 72. saatte hücre canlılığı yüzdeleri Ti6Al4V-ELI numunede en düşük olarak bulunmuştur. TiO₂NT, TiO₂NT-AgNP ve TiO₂NT-rGO numunelerde canlılık yüzdelerinin daha yüksek olması, yüzeye yapılan işlemler sonrası numunelerin toksik etkisinin altlık numuneye kıyasla azaldığını göstermektedir. TiO₂ nanotüpler ve nanopartikül ilavesi hücrelerin tutunması ve çoğalması açısından olumlu etki etmiş ve yüzeyleri daha biyouyumlu hale getirmiştir.

İşlemlenmiş numunelerin 24. sa verilerine bakıldığında, en yüksek hücre canlılığı yüzdesine $\text{TiO}_2\text{NT-rGO}$ numunede, en düşük ise TiO_2NT numunede rastlanmıştır. 72. saatte ise, işlemlenmiş numunelerin hepsinde 24 saate göre canlılık değerlerinde artış görülmektedir. 72. saatte hücre canlılığı yüzdesi en yüksek $\text{TiO}_2\text{NT-AgNP}$ numunede iken en düşük $\text{TiO}_2\text{NT-rGO}$ numunede olmuştur. rGO, hücrelerin tutunması açısından yüzeyleri diğer numunelere kıyasla daha biyouyumlu hale getirmiştir, ancak hücre çoğalmasında en olumlu yönde etkileyen $\text{TiO}_2\text{NT-AgNP}$ numune yüzeyi olmuştur.

Numune yüzeylerinin 72. sa sonunda alınan FESEM görüntüleri Şekil 5.38’de verilmiştir.



Şekil 5.38 72 sa inkübasyon sonunda a) Ti6Al4V-ELI , b) TiO_2NT , c) $\text{TiO}_2\text{NT-AgNP}$ ve d) $\text{TiO}_2\text{NT-rGO}$ numune yüzeylerindeki L929-fibroblast hücrelerinin yoğunluğunu gösteren FESEM görüntüleri

Görüntülerde iğne şeklindeki yapıların yüzeye tutunma özelliği gösteren canlı hücreler, yuvarlak şekilde olan yapıların ise şekil değişimine uğramış hücreler olduğu bilinmektedir [178]. Şekilde yüzeyindeki canlı hücre yoğunluğu en fazla olan numunenin $\text{TiO}_2\text{NT-AgNP}$ olduğu görülmektedir.

Literatürde de Ti6Al4V alaşım yüzeyinde anodik oksidasyon ile oluşturulan TiO₂ nanotüplerin biyoyumluluğunun test edildiği çalışmalar mevcuttur. Radtke ve arkadaşları [101] tarafından yapılan çalışmada farklı por çaplarına sahip TiO₂ nanotüplerin L929 fibroblast hücreleri üzerindeki toksik etkisi incelenmiş, 24 ve 72 sa sonunda bütün nanotüplü numunelerin yüzeyinde Ti6Al4V numuneye kıyasla daha fazla hücre olduğu tespit edilmiştir. Saha ve arkadaşları [33] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, farklı parametrelerde oluşturulan TiO₂ nanotüplerin yüzeyine 72 sa sonunda tutunan MG63 (kemik kanser hücresi) hücre sayısı Ti6Al4V altlık numunelere kıyasla daha fazla olmuştur. Araştırmacılar da çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde, nanotüplü yüzeylerin hücre tutunması ve çoğalması üzerinde olumlu bir etki yarattığı sonucuna varmışlardır.

Taipina ve arkadaşları [179] tarafından yapılan, UV-ışık kaynaklı foto-indirgeme yöntemiyle AgNP biriktirilmiş anodize TiO₂ nanotüplü yüzeylerin osteoblast hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisinin MTT testi ile incelendiği bir çalışmada, TiO₂ nanotüplü yüzeylere biriktirilen AgNP'nin, bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarda olduğu gibi, hücre çoğalmasını teşvik ettiği görülmüştür. Ancak yapılan bazı çalışmalarda, gümüş nanopartiküllerin bazı durumlarda sitotoksik etki yarattığı belirtilmiştir [7], [176]. Çalışmamızda böyle bir etki görülmemiş olmasının nedeni, yüzeylere biriktirilen AgNP miktarının sitotoksik etki yaratacak miktardan daha az olması olabilir.

Grafen oksitin HA kaplı anodize TiO₂ nanotüp yüzeylere elektroforetik yöntemle biriktirilip preosteoblast hücrelerine karşı toksik etkisinin MTT testi ile incelendiği bir çalışmada da [180], GO biriktirilen yüzeylerin 24 sa sonunda hücre tutunmasını ve 5 gün sonunda ise çoğalmasını desteklediği görülmüştür. Tanurat ve Sirivisoot tarafından yapılan başka bir çalışmada ise [126], anodize TiO₂ nanotüplü yüzeyler üzerine yine elektroforetik biriktirme yöntemiyle GO biriktirilmiş ve osteoblastlar ile yapılan MTT testi sonucunda, GO biriktirilen nanotüplü yüzeylerde 3. ve 5. gün sonunda nanotüplü ve saf Ti yüzeylere kıyasla daha çok hücreye rastlanmıştır. Araştırmacılar, yüzeydeki grafen oksidin osteoblast çoğalmasını desteklediğini belirtmişlerdir.

6.1 Genel Sonuçlar

- Anodik oksidasyon işleminde uygulanan parametrelerden işlem süresi ve elektrolitteki NH_4F ve H_2O miktarları değiştirilerek Ti6Al4V-ELI alaşım yüzeylerinde farklı yapı ve morfolojilerde TiO_2 nanotüpler elde edilmiştir.
- Bileşimi sabit tutulan (%0,25 NH_4F , %2,5 H_2O) EG çözeltilerinde, farklı sürelerde (30, 60, 90, 180 dk) yapılan AO deneyleri sonucunda, artan süre ile birlikte yüzeydeki nanoporöz tabakanın çözünmenin artmasıyla sıkı duvar yapılı nanotüplere dönüştüğü tespit edilmiştir. AO süresi arttıkça artan çözünme ile por/tüp çapları kademeli olarak artmıştır. Nanotüplerin uzunluk değerlerinde ise 30-90 dk aralığında artış, 90-180 dk aralığında ise azalma gözlenmiştir. Uzunluktaki artışın sebebi, artan süreyle birlikte metal-oksit arayüzeyindeki çözünmenin de artmasıdır. Bu elektrolit koşullarında 90 dk'dan sonra oksit-elektrolit arayüzeyindeki çözünme hızının oksit-elektrolit arayüzeyindeki çözünme hızına baskın gelmesiyle nanotüplerin uzunluklarında azalma meydana gelmiştir.
- Sabit %2,5 H_2O ve değişken miktarlarda (%0,1-1) NH_4F içeren EG çözeltilerinde, diğer parametreler de sabit tutularak (30 V, 30 dk) yapılan AO deneyleri sonucunda, düşük NH_4F içeriklerinde yüzeyde nanoporöz yapı gözlenirken, NH_4F içeriği arttıkça artan F^- iyonunun oksit-elektrolit arayüzeyindeki çözünmeyi arttırması sebebiyle yüzeydeki nanoporöz yapı ortadan kalkmış ve nanotüp yapısı ortaya çıkmıştır. Artan NH_4F içeriğiyle birlikte por/tüp çaplarında ufak artışlar gözlenmiştir. Tüp uzunluklarında ise belirli bir NH_4F miktarına (%0,75) kadar artış olurken, bu miktardan daha fazla NH_4F içeriğinde azalma meydana gelmiştir. Uzunluktaki artışın sebebi, elektrolitte artan F^- iyonunun metal-oksit arayüzeyindeki

çözünmeyi arttırmayıken, daha sonra meydana gelen azalmanın nedeni ise, belirli bir süreden sonra elektrolitte fazla miktarda bulunan F^- iyonları, tüplerin üst kısmında çözünmeye neden olmasıdır.

- Sabit %0,25 NH_4F ve değişken (%1, %2,5, %5 ve %10) H_2O miktarları içeren EG çözeltilerinde gerçekleştirilen 30 dk AO deneyleri sonucunda, %1 ve %2,5 H_2O içeriklerinde yüzeyde nanoporöz yapı görülmekteyken, artan H_2O miktarı (%5 ve %10) ile yüzeyde nanotüpler belirgin hale gelmiştir. H_2O , yüzeydeki oksit tabakasının çözünmesi için gerekli H^+ iyonunun kaynağı olduğundan, artan H_2O içeriklerinde yüzeydeki nanoporöz tabaka çözülmüştür. NH_4F yüzdesi iki katına çıkarıldığında (%0,5 NH_4F), değişken (%1, %2,5, %5 ve %10) H_2O miktarları içeren EG çözeltilerinde gerçekleştirilen 30 dk AO deneyleri sonucunda, bütün H_2O içerikleri için nanoporöz yapının olmadığı, nanotüp yapısının belirgin hale geldiği yüzeyler elde edilmiştir. Sabit %0,5 NH_4F içeriğinde değişken (%1, %2,5, %5 ve %10) H_2O miktarları içeren EG çözeltilerinde gerçekleştirilen 60 dk AO deneyleri sonucunda ise, yine bütün H_2O içerikleri için yüzeyde belirgin nanotüp yapıları elde edilmiştir. İşlem süresinin artması, aynı NH_4F ve H_2O içeriği için oksit-elektrolit arayüzeyinde daha fazla çözünme gerçekleşmesine neden olmuştur. Genel olarak, diğer koşullar sabit tutulduğunda, artan H_2O miktarına bağlı olarak por/tüp çapında artış, tüp uzunluğunda ise azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, elektrolitin artan H_2O içeriği ile nanotüp tabakasının çevresinde yer alan elektrolitin iletkenliğinin azalmasıdır. Ayrıca, elektrolitin H_2O içeriği arttıkça, nanotüplerin kenar kısımlarındaki F^- açısından zengin ve suda çözünürlüğü yüksek olan tabakanın çözünme hızının artmasıyla nanotüpler birbirinden ayrılmıştır.
- Farklı koşullarda gerçekleştirilen AO işlemlerinde elde edilen TiO_2 nanotüpler incelendiğinde, nanopartikül biriktirme işlemleri için en uygun yüzey koşulu sağlayan nanotüpler %0,5 NH_4F ve %5 H_2O içeren çözeltide 30 V, 60 dk'da elde edilmiştir.
- %0,5 NH_4F ve %2,5, %5 ve %10 H_2O içeren EG çözeltilerinde 30 V, 60 dk AO ile elde edilen numunelerin $500^\circ C$, 6 sa ısıtma işlem sonrasında ortalama por çapları sırasıyla; %16, %7, %11 oranında azalmıştır. Por çaplarında

meydana gelen bu azalma, ısıtıl işlem sonrasında nanotüplerin kristal düzene geçmesiyle açıklanabilmektedir. Anataz ve rutil fazlarının oluşumu, nanotüplerin duvar kalınlığında artışa sebep olmuş, bu da por çaplarında azalmaya neden olmuştur.

- XRD analizlerinde, farklı H₂O içeren elektrolitlerde elde edilen TiO₂ nanotüplerin yapısında 500°C, 6 sa ısıtıl işlem sonrasında anataz ve rutil fazları oluştuğu tespit edilmiştir. Bu numunelerde anataz pikinin şiddetinde elektrolitte artan H₂O içeriğiyle birlikte azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi, H₂O miktarı arttıkça elde edilen nanotüp uzunluklarının azalması ve oksit tabakasının incelmesidir.
- Ringer çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler sonucunda, yüzeyde oluşturulan TiO₂ nanotüplerin, Ti6Al4V-ELI numunenin korozyon dayanımını arttırdığı ortaya çıkmıştır. TiO₂ nanotüplü numuneler Ringer çözeltisinde Ti6Al4V-ELI numuneye kıyasla daha düşük akım yoğunluklarında pasifleşme davranışı göstermiştir. Ancak, TiO₂ nanotüplü numunelerin korozyon dayanımları uygulanan ısıtıl işlem sonrasında düşmüştür. Bu numunelerde pasifleşme sonrasında akım yoğunluklarının tekrar artmaya başlaması pasif tabakanın bu potansiyel değerinde çözünmesi ile ilgilidir.
- *S. aureus* bakterileri ile 96 sa süreyle yapılan antibakteriyel test çalışmalarının sonucunda, yüzeylerde oluşturulan nanotüpler ve sonrasında elektroforetik yöntem ile biriktirilen Ag NP ve rGO, Ti6Al4V-ELI alaşımının antibakteriyel etkisini arttırmıştır. Antibakteriyel etkiyi en fazla arttıran ise nanotüplü yüzeye biriktirilen rGO olmuştur.
- L929 fibroblast hücreleri ile 72 sa süreyle yapılan biyouyumluluk deneyleri sonucunda, yüzeylerde oluşturulan nanotüpler ve sonrasında elektroforetik yöntem ile biriktirilen Ag NP ve rGO ile, numunelerin toksik etkisi altlık numuneye kıyasla daha az olmuştur. 72 sa sonunda toksik etkisi en az olan numune AgNP biriktirilen numune olarak belirlenmiştir.

6.2 Öneriler

- TiO_2 nanotüpler, bu tezdeki çalışma koşulları uygulanarak, Ti6Al4V-ELI alaşımı dışında, saf titanyumun ve Ti6Al7Nb , Ti5Al3Mo4Zr , Ti15Mo3Nb gibi diğer biyomedikal titanyum alaşımlarının yüzeyinde de oluşturularak incelenebilir.
- Bu tezdeki çalışma koşullarında elde edilen nanotüp yapısındaki Al, V, F miktarlarının deney koşullarına bağlı olarak değişimi incelenebilir.
- Farklı Ti alaşımlarının yüzeyinde üretilen nanotüplerin mekanik özellikleri aşınma testi ile incelenerek biyomedikal kullanım uygunluğu değerlendirilebilir.
- TiO_2 nanotüplere ısıtma işlemi uygulandıktan sonra da AgNP ve rGO nanopartiküller biriktirilebilir. Bu sayede ısıtma işlem sonrasında antibakteriyel etki ve biyoyumlulukta değişim olup olmayacağı gözlemlenebilir.
- TiO_2 nanotüplere biriktirilen AgNP ve rGO nanopartiküllerin elektroforetik biriktirme parametreleri değiştirilerek, farklı birikim miktarları elde edilebilir.
- Çalışmada elde edilen yüzeylerin farklı hücreler (örn. kemik hücreleri) ile biyoyumluluğu ve farklı bakterilere (örn. *E. coli*) karşı antibakteriyel etkileri test edilebilir.
- Anodik oksidasyon ile elde edilen TiO_2 nanotüplere elektroforetik yöntemle farklı partiküller de biriktirilebilir. Bu partiküllerin biyoyumluluğa olan etkisi çalışmamızda elde edilen sonuçlarla kıyaslanabilir.

- [1] M. Kulkarni *et al.*, “Titanium nanostructures for biomedical applications,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 6. Institute of Physics Publishing, Feb. 13, 2015. doi: 10.1088/0957-4484/26/6/062002.
- [2] A. Yamagami *et al.*, “Ultra-Structural evaluation of an anodic oxidated titanium dental implant,” *Dent Mater J*, vol. 33, no. 6, pp. 828–834, 2014, doi: 10.4012/dmj.2014-121.
- [3] B. Yang, M. Uchida, H. M. Kim, X. Zhang, and T. Kokubo, “Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 6, pp. 1003–1010, 2004, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00626-4.
- [4] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghlcov, and P. Schmuki, “Self-organization of anodic nanotubes on two size scales,” *Small*, vol. 2, no. 7, pp. 888–891, Jul. 2006, doi: 10.1002/sml.200600035.
- [5] J. Wan, X. Yan, J. Ding, M. Wang, and K. Hu, “Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system,” *Mater Charact*, vol. 60, no. 12, pp. 1534–1540, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.matchar.2009.09.002.
- [6] V. Kandi and S. Vadakedath, “Implant-Associated Infections: A Review of the Safety of Cardiac Implants,” *Cureus*, Dec. 2020, doi: 10.7759/cureus.12267.
- [7] A. N. Coman, A. Mare, C. Tanase, E. Bud, and A. Rusu, “Silver-deposited nanoparticles on the titanium nanotubes surface as a promising antibacterial material into implants,” *Metals*, vol. 11, no. 1. MDPI AG, pp. 1–16, Jan. 01, 2021. doi: 10.3390/met11010092.
- [8] D. J. Davidson, D. Spratt, and A. D. Liddle, “Implant materials and prosthetic joint infection: The battle with the biofilm,” *EFORT Open Rev*, vol. 4, no. 11, pp. 633–639, 2019, doi: 10.1302/2058-5241.4.180095.
- [9] G. Stocks and H. F. Janssen, “Infection in Patients after Implantation of an Orthopedic Device,” 2000. doi: 10.1097/00002480-200011000-00036.
- [10] U. F. Gunputh and H. Le, “A review of in-situ grown nanocomposite coatings for titanium alloy implants,” *Journal of Composites Science*, vol. 4, no. 2. MDPI AG, 2020. doi: 10.3390/jcs4020041.
- [11] E. A. Masters *et al.*, “Distinct vasculotropic versus osteotropic features of *S. agalactiae* versus *S. aureus* implant-associated bone infection in mice,”

Journal of Orthopaedic Research, vol. 39, no. 2, pp. 389–401, Feb. 2021, doi: 10.1002/jor.24962.

- [12] L. Benea, E. Danaila, and P. Ponthiaux, “Effect of titania anodic formation and hydroxyapatite electrodeposition on electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy under fretting conditions for biomedical applications,” *Corros Sci*, vol. 91, pp. 262–271, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.026.
- [13] A. Radtke, M. Grodzicka, M. Ehlert, T. Jędrzejewski, M. Wypij, and P. Golińska, “‘To Be Microbiocidal and Not to Be Cytotoxic at the Same Time...’—Silver Nanoparticles and Their Main Role on the Surface of Titanium Alloy Implants,” *J Clin Med*, vol. 8, no. 3, p. 334, Mar. 2019, doi: 10.3390/jcm8030334.
- [14] U. F. Gunpath, H. Le, K. Lawton, A. Besinis, C. Tredwin, and R. D. Handy, “Antibacterial properties of silver nanoparticles grown in situ and anchored to titanium dioxide nanotubes on titanium implant against *Staphylococcus aureus*,” *Nanotoxicology*, vol. 14, no. 1, pp. 97–110, Jan. 2019, doi: 10.1080/17435390.2019.1665727.
- [15] G. Li, Q. M. Zhao, H. L. Yang, and L. Cheng, “Antibacterial and microstructure properties of titanium surfaces modified with Ag-incorporated nanotube arrays,” *Materials Research*, vol. 19, no. 3, pp. 735–740, May 2016, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0534.
- [16] S. Ahmadi, I. Mohammadi, and S. K. Sadrnezhaad, “Hydroxyapatite based and anodic Titania nanotube biocomposite coatings: Fabrication, characterization and electrochemical behavior,” *Surf Coat Technol*, vol. 287, pp. 67–75, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.062.
- [17] M. Bartmański, Ł. Pawłowski, A. Zieliński, A. Mielewczyk-Gryń, G. Strugała, and B. Cieślik, “Electrophoretic deposition and characteristics of chitosan-nanosilver composite coatings on a nanotubular TiO₂ layer,” *Coatings*, vol. 10, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.3390/coatings10030245.
- [18] M. Sarraf *et al.*, “Highly-ordered TiO₂ nanotubes decorated with Ag₂O nanoparticles for improved biofunctionality of Ti6Al4V,” *Surf Coat Technol*, vol. 349, pp. 1008–1017, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.054.
- [19] S. Saha, K. Pramanik, and A. Biswas, “Silk fibroin coated TiO₂ nanotubes for improved osteogenic property of Ti6Al4V bone implants,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 105, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.109982.
- [20] S. Saha, K. Pramanik, and A. Biswas, “Antibacterial activity and biocompatibility of curcumin/TiO₂ nanotube array system on Ti6Al4V bone

- implants,” *Materials Technology*, vol. 36, no. 4, pp. 221–232, 2021, doi: 10.1080/10667857.2020.1742984.
- [21] S. H. Moon *et al.*, “Bioactivity of Ti-6Al-4V alloy implants treated with ibandronate after the formation of the nanotube TiO₂ layer,” *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 100, no. 8, pp. 2053–2059, 2012, doi: 10.1002/jbm.b.32769.
- [22] Z. Riahi, S. A. Seyedkhani, and S. K. Sadrnezhad, “Electrophoretic encapsulation for slow release of vancomycin from perpendicular TiO₂ nanotubes grown on Ti6Al4V electrodes,” *Mater Res Express*, vol. 6, no. 12, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab6c98.
- [23] J. Quinn, R. Mcfadden, C.-W. Chan, and L. Carson, “iScience Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation,” *Cell Press*, vol. 23, no. 101745, 2020, doi: 10.1016/j.isci.
- [24] C. Oldani and A. Dominguez, “Titanium as a Biomaterial for Implants,” 2012. [Online]. Available: www.intechopen.com
- [25] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev, and M. A. Meyers, “Biomedical Applications of Titanium and its Alloys,” *Biological Materials Science*, pp. 46–49, Mar. 2008, doi: doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1.
- [26] M. Kaur and K. Singh, “Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 102. Elsevier Ltd, pp. 844–862, Sep. 01, 2019. doi: 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- [27] R. Pederson, “Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V,” 2002.
- [28] J. Sharan, S. v Lale, V. Koul, M. Mishra, and O. P. Kharbanda, “An overview of surface modifications of titanium and its alloys for biomedical applications,” *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 29, no. 2, pp. 176–187, 2015, [Online]. Available: <http://www.sbaoi.org/tibao>
- [29] R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Materials Science and Engineering*, vol. 213, pp. 103–114, 1996, doi: doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1.
- [30] M. Long and H. J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective,” *Biomaterials*, vol. 19, pp. 1621–1639, 1998, doi: doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4.

- [31] H. Arslan, "Titanyum Yüzeyinde Anodizasyon Yöntemi ile TiO₂ Nanotüp Eldesi ve Nanotüplere Ag Katkısı," 2013.
- [32] K. Gupta and R. F. Laubscher, "Sustainable machining of titanium alloys: A critical review," *The Journal of Engineering Manufacture*, vol. 231, no. 14, 2016.
- [33] S. Saha, R. Kumar, K. Pramanik, and A. Biswas, "Interaction of osteoblast - TiO₂ nanotubes in vitro: The combinatorial effect of surface topography and other physico-chemical factors governs the cell fate," *Appl Surf Sci*, vol. 449, pp. 152–165, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.160.
- [34] M. İzmir and B. Ercan, "Anodization of titanium alloys for orthopedic applications," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, vol. 13, no. 1. Higher Education Press, pp. 28–45, Mar. 01, 2019. doi: 10.1007/s11705-018-1759-y.
- [35] P. Jain, T. Mandal, P. Prakash, A. Garg, and K. Balani, "Electrophoretic deposition of nanocrystalline hydroxyapatite on Ti6Al4V/TiO₂ substrate," *J Coat Technol Res*, vol. 10, no. 2, pp. 263–275, 2013, doi: 10.1007/s11998-012-9438-2.
- [36] D. J. Hall, R. M. Urban, R. Pourzal, T. M. Turner, A. K. Skipor, and J. J. Jacobs, "Nanoscale surface modification by anodic oxidation increased bone ingrowth and reduced fibrous tissue in the porous coating of titanium–alloy femoral hip arthroplasty implants," *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 105, no. 2, pp. 283–290, Feb. 2017, doi: 10.1002/jbm.b.33554.
- [37] F. S. Utku *et al.*, "Protein-mediated hydroxyapatite composite layer formation on nanotubular titania," *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, vol. 4, no. 2, pp. 155–165, Jun. 2015, doi: 10.1680/bbn.15.00001.
- [38] R. F. Zhang, L. P. Qiao, B. Qu, S. F. Zhang, W. H. Chang, and J. H. Xiang, "Biocompatibility of micro-arc oxidation coatings developed on Ti6Al4V alloy in a solution containing organic phosphate," *Mater Lett*, vol. 153, pp. 77–80, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.04.031.
- [39] R. S. Matos and E. P. Pinto, "Bioactive coatings on the Ti-6Al-4V alloy for biomedical application: a brief review," *International Journal of Latest Engineering Research and Applications*, pp. 6–15, 2019.
- [40] J. S. Khaw, C. R. Bowen, and S. H. Cartmell, "Effect of TiO₂ nanotube pore diameter on human mesenchymal stem cells and human osteoblasts," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, pp. 1–17, Nov. 2020, doi: 10.3390/nano10112117.

- [41] J. Alipal *et al.*, “An updated review on surface functionalisation of titanium and its alloys for implants applications,” in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 42, pp. 270–282. doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.499.
- [42] K. S. Brammer, C. J. Frandsen, and S. Jin, “TiO₂ nanotubes for bone regeneration,” *Trends Biotechnol*, vol. 30, no. 6, pp. 315–322, 2012, doi: 10.1016/j.tibtech.2012.02.005.
- [43] M. Yamada, T. Ueno, H. Minamikawa, T. Ikeda, K. Nakagawa, and T. Ogawa, “Early-stage osseointegration capability of a submicrofeatured titanium surface created by microroughening and anodic oxidation,” *Clin Oral Implants Res*, vol. 24, no. 9, pp. 991–1001, Sep. 2013, doi: 10.1111/j.1600-0501.2012.02507.x.
- [44] N. Murugan, C. Murugan, and A. K. Sundramoorthy, “In vitro and in vivo characterization of mineralized hydroxyapatite/polycaprolactone-graphene oxide based bioactive multifunctional coating on Ti alloy for bone implant applications,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 959–969, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.03.020.
- [45] M.-F. Hsieh, L.-H. Perng, and T.-S. Chin, “Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor,” *Mater Chem Phys*, vol. 74, pp. 245–250, 2002, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00474-6.
- [46] A. Stoch *et al.*, “Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V,” in *Journal of Molecular Structure*, Jun. 2005, vol. 744–747, no. SPEC. ISS., pp. 633–640. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.10.080.
- [47] C. T. Kwok, P. K. Wong, F. T. Cheng, and H. C. Man, “Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition,” *Appl Surf Sci*, vol. 255, no. 13–14, pp. 6736–6744, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.02.086.
- [48] L. Hong *et al.*, “Biocompatible Nanotube-Strontium/polydopamine-arginine-glycine-aspartic acid coating on Ti6Al4V enhances osteogenic properties for biomedical applications,” *Microsc Res Tech*, vol. 85, no. 4, pp. 1518–1526, Apr. 2022, doi: 10.1002/jemt.24014.
- [49] S. Eraković *et al.*, “Investigation of silver impact on hydroxyapatite/lignin coatings electrodeposited on titanium,” *Mater Chem Phys*, vol. 142, no. 2–3, pp. 521–530, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.07.047.
- [50] H. Qiao *et al.*, “Si, Sr, Ag co-doped hydroxyapatite/TiO₂ coating: Enhancement of its antibacterial activity and osteoinductivity,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 24, pp. 13348–13364, 2019, doi: 10.1039/c9ra01168d.

- [51] B. Zhang and C. T. Kwok, "Hydroxyapatite-anatase-carbon nanotube nanocomposite coatings fabricated by electrophoretic codeposition for biomedical applications," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 22, no. 10, pp. 2249–2259, 2011, doi: 10.1007/s10856-011-4416-2.
- [52] P. Mandracci, F. Mussano, P. Rivolo, and S. Carossa, "Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology," *Coatings*, vol. 6, no. 1. MDPI AG, Mar. 01, 2016. doi: 10.3390/coatings6010007.
- [53] Z. Hadzhieva and A. R. Boccaccini, "Recent developments in electrophoretic deposition (EPD) of antibacterial coatings for biomedical applications - A review," *Curr Opin Biomed Eng*, vol. 21, p. 100367, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.cobme.2021.100367.
- [54] D. Wang, C. Chen, T. He, and T. Lei, "Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 19, no. 6, pp. 2281–2286, Jun. 2008, doi: 10.1007/s10856-007-3338-5.
- [55] J. C. M. Souza *et al.*, "Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration," *Acta Biomaterialia*, vol. 94. Acta Materialia Inc, pp. 112–131, Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.actbio.2019.05.045.
- [56] Y. Parcharoen, P. Kajitvichyanukul, S. Sirivisoot, and P. Termsuksawad, "Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications," *Appl Surf Sci*, vol. 311, pp. 54–61, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.207.
- [57] D. Y. Kim, M. Kim, H. E. Kim, Y. H. Koh, H. W. Kim, and J. H. Jang, "Formation of hydroxyapatite within porous TiO₂ layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition," *Acta Biomater*, vol. 5, no. 6, pp. 2196–2205, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.actbio.2009.02.021.
- [58] B. S. Smith, S. Yoriya, L. Grissom, C. A. Grimes, and K. C. Popat, "Hemocompatibility of titania nanotube arrays," *J Biomed Mater Res A*, vol. 95 A, no. 2, pp. 350–360, 2010, doi: 10.1002/jbm.a.32853.
- [59] S. Yeniyol *et al.*, "Antibacterial activity of As-annealed TiO₂ nanotubes doped with Ag nanoparticles against periodontal pathogens," *Bioinorg Chem Appl*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/829496.
- [60] M. Benčina, A. Iglič, M. Mozetič, and I. Junkar, "Crystallized tio₂ nanosurfaces in biomedical applications," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6. MDPI AG, Jun. 01, 2020. doi: 10.3390/nano10061121.

- [61] J. E. S. Haggerty *et al.*, “High-fraction brookite films from amorphous precursors OPEN,” *Nature*, vol. 7, p. 15232, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15364-y.
- [62] B. Bozkurt Çırak and E. Kavaklı, “Anodik Oksidasyon ile TiO₂ Nanotüp Oluşumuna Su Katkısının Etkileri,” *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Dec. 2019, doi: 10.18185/erzifbed.635408.
- [63] M. Qamar *et al.*, “Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide,” *Catal Today*, vol. 131, no. 1–4, pp. 3–14, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.015.
- [64] H. H. Ou and S. L. Lo, “Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application,” *Sep Purif Technol*, vol. 58, no. 1, pp. 179–191, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.017.
- [65] M. Knez, K. Nielsch, and L. Niinistö, “Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 21, pp. 3425–3438, Nov. 05, 2007. doi: 10.1002/adma.200700079.
- [66] I. Roman *et al.*, “Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 37, no. 1, pp. 374–382, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.01.036.
- [67] X. Zhang, D. Zhang, Q. Peng, J. Lin, and C. Wen, “Biocompatibility of nanoscale hydroxyapatite coating on TiO₂ nanotubes,” *Materials*, vol. 12, no. 12, Jun. 2019, doi: 10.3390/ma12121979.
- [68] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens, “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 74, pp. 377–406, 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.10.001.
- [69] J. Liu *et al.*, “Nano-Modified Titanium Implant Materials: A Way Toward Improved Antibacterial Properties,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8, Frontiers Media S.A., Nov. 23, 2020. doi: 10.3389/fbioe.2020.576969.
- [70] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, Mar. 21, 2011. doi: 10.1002/anie.201001374.
- [71] H. Shin, D. K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, and J. Kim, “Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control

- of the wall thickness,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 1197–1200, Jul. 2004, doi: 10.1002/ADMA.200306296.
- [72] Z. Jing-Zhong, B. Yang, Z. Kun, L. Ye, and K. Lu, “Preparation of separated and open end TiO₂ nanotubes,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 6. Elsevier Ltd, pp. 7235–7240, Jul. 01, 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.157.
- [73] J. M. Macak *et al.*, “TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2. pp. 3–18, Feb. 2007. doi: 10.1016/j.cossms.2007.08.004.
- [74] D. Regonini and F. J. Clemens, “Anodized TiO₂ nanotubes: Effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties,” *Mater Lett*, vol. 142, pp. 97–101, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.11.145.
- [75] A. Wang *et al.*, “Preparation and formation mechanism of fast-growing ZrO₂ nanotubes and slow-growing TiO₂ nanotubes,” *Ceram Int*, vol. 48, no. 19, pp. 27703–27711, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.06.069.
- [76] D. Regonini, “Anodised TiO₂ nanotubes: synthesis, growth mechanism and thermal stability,” 2008.
- [77] S. Poddar, A. Bit, and S. K. Sinha, “A study on influence of anodization on the morphology of titania nanotubes over Ti6Al4V alloy in correlation to hard tissue engineering application,” *Mater Chem Phys*, vol. 254, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123457.
- [78] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, and C. A. Grimes, “A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 14. pp. 2011–2075, Sep. 06, 2006. doi: 10.1016/j.solmat.2006.04.007.
- [79] O. Robinson Aguirre and E. Félix Echeverría, “Effects of fluoride source on the characteristics of titanium dioxide nanotubes,” *Appl Surf Sci*, vol. 445, pp. 308–319, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.139.
- [80] Y. Q. Liang, Z. D. Cui, S. L. Zhu, and X. J. Yang, “Study on the formation micromechanism of TiO₂ nanotubes on pure titanium and the role of fluoride ions in electrolyte solutions,” in *Thin Solid Films*, May 2011, vol. 519, no. 15, pp. 5150–5155. doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.075.
- [81] R. Yang, L. Jiang, X. Zhu, Y. Song, D. Yu, and A. Han, “Theoretical derivation of ionic current and electronic current and comparison between fitting

- curves and measured curves,” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 2, pp. 12474–12481, 2012.
- [82] A. F. Cipriano, C. Miller, and H. Liu, “Anodic growth and biomedical applications of TiO₂ nanotubes,” *J Biomed Nanotechnol*, vol. 10, no. 10, pp. 2977–3003, 2014, doi: 10.1166/jbn.2014.1927.
- [83] Z. Su, L. Zhang, F. Jiang, and M. Hong, “Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, no. 3, pp. 294–301, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.04.004.
- [84] H. P. Quiroz, F. Quintero, P. J. Arias, A. Dussan, and H. R. Zea, “Effect of fluoride and water content on the growth of TiO₂ nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Jul. 2015, vol. 614, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/614/1/012001.
- [85] S. Y. Yoo and H. G. Park, “Effect of anodic oxidation process parameters on TiO₂ nanotube formation in Ti-6Al-4V alloys,” *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, vol. 57, no. 8, pp. 521–528, 2019, doi: 10.3365/KJMM.2019.57.8.521.
- [86] W. T. Kim and W. Y. Choi, “Anodic Growth Behavior of TiO₂ Nanotube Arrays with Process Parameter Control,” *J Nanomater*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/8293427.
- [87] E. Marchezini, F. P. Oliveira, R. Lopes, T. Almeida, P. L. Gastelois, and M. D. Martins, “Controlling morphological parameters of a nanotubular TiO₂ coating layer prepared by anodic oxidation,” *Mater Res Express*, vol. 7, no. 2, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6f35.
- [88] Y. Wang, C. Wen, P. Hodgson, and Y. Li, “Biocompatibility of TiO₂ nanotubes with different topographies,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 102, no. 3, pp. 743–751, 2014, doi: 10.1002/jbm.a.34738.
- [89] A. Valota *et al.*, “Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes,” *Electrochim Acta*, vol. 54, no. 18, pp. 4321–4327, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.02.098.
- [90] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura, and N. Rajendran, “A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications,” *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 4. Springer International Publishing, Dec. 01, 2015. doi: 10.1007/s40735-015-0024-x.

- [91] L. Wermuth, M. Kolb, T. Mertens, T. Strobl, and D. Raps, "Superhydrophobic surfaces based on self-organized TiO₂-nanotubes," *Prog Org Coat*, vol. 87, pp. 242–249, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.05.010.
- [92] D. G. Li, D. R. Chen, J. D. Wang, and P. Liang, "Effect of acid solution, fluoride ions, anodic potential and time on the microstructure and electronic properties of self-ordered TiO₂ nanotube arrays," *Electrochim Acta*, vol. 207, pp. 152–163, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.002.
- [93] S. Wu *et al.*, "Microstructure and properties of TiO₂ nanotube coatings on bone plate surface fabrication by anodic oxidation," *Surf Coat Technol*, vol. 374, pp. 362–373, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.019.
- [94] J. Wawrzyniak *et al.*, "The geometry of free-standing titania nanotubes as a critical factor controlling their optical and photoelectrochemical performance," *Surf Coat Technol*, vol. 389, May 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125628.
- [95] Y. Li *et al.*, "Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of TiO₂ nanotube arrays," *Appl Surf Sci*, vol. 297, pp. 103–108, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.086.
- [96] H. M. Mateus, J. Bautista-Ruiz, J. Barba-Ortega, and M. R. Joya, "Formation of titanium oxide nanotube arrays by controlling H₂O and time through anodic oxidation," *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 1304–1314, Jul. 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1235265.
- [97] R. v. Chernozem, M. A. Surmeneva, and R. A. Surmenev, "Influence of Anodization Time and Voltage on the Parameters of TiO₂ Nanotubes," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Mar. 2016, vol. 116, no. 1. doi: 10.1088/1757-899X/116/1/012025.
- [98] S. Noothongkaew, H. K. Jung, O. Thumtan, and K. S. An, "Synthesis of free-standing anatase TiO₂ membrane by using two-step anodization," *Mater Lett*, vol. 233, pp. 153–157, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.116.
- [99] A. Robin, M. Bernardes de Almeida Ribeiro, J. Luiz Rosa, R. Zenhei Nakazato, and M. Borges Silva, "Formation of TiO₂ Nanotube Layer by Anodization of Titanium in Ethylene Glycol-H₂O Electrolyte," *J Surf Eng Mater Adv Technol*, vol. 04, no. 03, pp. 123–130, 2014, doi: 10.4236/jseamat.2014.43016.
- [100] G. Strnad, Z. German-Sallo, L. Jakab-Farkas, R. Cazacu, and D. Portan, "Effect of potential ramp in the potentiodynamic stage of anodization on morphology of nanostructured TiO₂ developed on Ti6Al4V alloy," in *Procedia Manufacturing*, 2018, vol. 22, pp. 19–26. doi: 10.1016/j.promfg.2018.03.004.

- [101] A. Radtke *et al.*, “The bioactivity and photocatalytic properties of titania nanotube coatings produced with the use of the low-potential anodization of Ti6Al4V alloy surface,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 8, Aug. 2017, doi: 10.3390/nano7080197.
- [102] M. Michalska-Domańska, M. Łazińska, J. Łukasiewicz, J. M. C. Mol, and T. Durejko, “Self-organized anodic oxides on titanium alloys prepared from glycol-and glycerol-based electrolytes,” *Materials*, vol. 13, no. 21, pp. 1–12, Nov. 2020, doi: 10.3390/ma13214743.
- [103] O. Russu, G. Strnad, L. Jakab-Farkas, and R. Cazacu, “Electrochemical Synthesis of Nanostructured Oxide Layers on Threaded Surfaces of Medical Implants,” *Revista de Chimie*, vol. 69, no. 7, 2018, doi: 10.37358/RC.18.7.6385.
- [104] I. S. Park, H. J. Oh, and T. S. Bae, “Bioactivity and generation of anodized nanotubular TiO₂ layer of Ti-6Al-4V alloy in glycerol solution,” *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 292–298, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.08.096.
- [105] D. T. Regonini, “Anodised TiO₂ Nanotubes : Synthesis , Growth Mechanism and Thermal Stability Submitted for the degree of Doctor of Philosophy,” 2020.
- [106] K. Gibran, M. Ibadurrahman, and Slamet, “Effect of electrolyte type on the morphology and crystallinity of TiO₂ nanotubes from Ti-6Al-4V anodization,” *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, 2018, doi: 10.1088/1755-1315/105/1/012038.
- [107] W. Wei, S. Berger, C. Hauser, K. Meyer, M. Yang, and P. Schmuki, “Transition of TiO₂ nanotubes to nanopores for electrolytes with very low water contents,” *Electrochem commun*, vol. 12, no. 9, pp. 1184–1186, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.06.014.
- [108] Z. Zhang *et al.*, “TiO₂ nanotube arrays with a volume expansion factor greater than 2.0_ Evidence against the field-assisted ejection theory,” *Electrochem commun*, vol. 114, no. 106717, 2020.
- [109] M. Stancheva and M. Bojinov, “Interfacial and bulk processes during oxide growth on titanium in ethylene glycol-based electrolytes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 1271–1283, May 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1990-2.
- [110] Y. Y. Song and P. Schmuki, “Modulated TiO₂ nanotube stacks and their use in interference sensors,” *Electrochem commun*, vol. 12, no. 4, pp. 579–582, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.02.004.

- [111] J. Naduvath, P. Bhargava, and S. Mallick, "Mechanism of titania nanograss formation during anodization," *Chem Phys Lett*, vol. 626, pp. 15–19, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.cplett.2015.03.011.
- [112] T. Ghani, M. Mujahid, M. Mehmood, M. Ubaidullah, A. Shah, and A. Mahmood, "Effect of Processing Temperature on the Morphology and Crystal Structure of Anodic TiO₂ Nanotubes," *J Electron Mater*, vol. 49, no. 3, pp. 1881–1888, Mar. 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07864-6.
- [113] R. Aguirre Ocampo and F. Echeverría Echeverría, "Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC," *Appl Surf Sci*, vol. 469, pp. 994–1006, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.097.
- [114] L. Zhao, J. Yu, J. Fan, P. Zhai, and S. Wang, "Dye-sensitized solar cells based on ordered titanate nanotube films fabricated by electrophoretic deposition method," *Electrochem commun*, vol. 11, no. 10, pp. 2052–2055, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.08.050.
- [115] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 300–304, Feb. 2007, doi: 10.1002/sml.200600426.
- [116] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, and J. Breme, "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization," *J Biomed Mater Res*, vol. 59, no. 1, pp. 18–28, 2002, doi: 10.1002/jbm.1212.
- [117] W. Q. Yu, J. Qiu, L. Xu, and F. Q. Zhang, "Corrosion behaviors of TiO₂ nanotube layers on titanium in Hank's solution," *Biomedical Materials*, vol. 4, no. 6, 2009, doi: 10.1088/1748-6041/4/6/065012.
- [118] D. Regonini, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, and C. R. Bowen, "Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: Phase composition and chemical composition," *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, no. 3, pp. 139–144, Mar. 2010, doi: 10.1002/sia.3183.
- [119] J. Zhao, X. Wang, T. Sun, and L. Li, "Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization," *J Alloys Compd*, vol. 434–435, no. SPEC. ISS., pp. 792–795, May 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.317.
- [120] A. P. Simon *et al.*, "TiO₂NTs bio-inspired coatings: Revisiting electrochemical, morphological, structural, and mechanical properties," *Nanotechnology*, vol. 33, no. 2, Jan. 2022, doi: 10.1088/1361-6528/ac2b6b.

- [121] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C. R. Bowen, and R. Stevens, "A microscopy study of the effect of heat treatment on the structure and properties of anodised TiO₂ nanotubes," *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 9, pp. 2672–2679, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.09.078.
- [122] N. K. Awad, S. L. Edwards, and Y. S. Morsi, "A review of TiO₂ NTs on Ti metal: Electrochemical synthesis, functionalization and potential use as bone implants," *Materials Science and Engineering C*, vol. 76. Elsevier Ltd, pp. 1401–1412, Jul. 01, 2017. doi: 10.1016/j.msec.2017.02.150.
- [123] L. Benea, "Surface Modifications of Materials by Electrochemical Methods to Improve the Properties for Industrial and Medical Applications," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Jun. 2018, vol. 374, no. 1. doi: 10.1088/1757-899X/374/1/012014.
- [124] Z. Guo, C. Chen, Q. Gao, Y. Li, and L. Zhang, "Fabrication of silver-incorporated TiO₂ nanotubes and evaluation on its antibacterial activity," *Mater Lett*, vol. 137, pp. 464–467, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.09.081.
- [125] N. U. Kiran, S. Dey, B. P. Singh, and L. Besra, "Graphene coating on copper by electrophoretic deposition for corrosion prevention," *Coatings*, vol. 7, no. 12, Dec. 2017, doi: 10.3390/coatings7120214.
- [126] P. Tanurat and S. Sirivisoot, "Osteoblast Proliferation on Graphene Oxide Electrodeposited on Anodized Titanium," 2015.
- [127] J. H. Yun, R. J. Wong, Y. H. Ng, A. Du, and R. Amal, "Combined electrophoretic deposition-anodization method to fabricate reduced graphene oxide-TiO₂ nanotube films," *RSC Adv*, vol. 2, no. 21, pp. 8164–8171, 2012, doi: 10.1039/c2ra20827j.
- [128] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, S. O. R. Sheykholeslami, and M. Moosavifar, "Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition," *Materials Science and Engineering C*, vol. 87, pp. 10–21, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.02.012.
- [129] M. Yousefi *et al.*, "Anti-bacterial activity of graphene oxide as a new weapon nanomaterial to combat multidrug-resistance bacteria," *Materials Science and Engineering C*, vol. 74. Elsevier Ltd, pp. 568–581, May 01, 2017. doi: 10.1016/j.msec.2016.12.125.
- [130] B. Reidy, A. Haase, A. Luch, K. A. Dawson, and I. Lynch, "Mechanisms of silver nanoparticle release, transformation and toxicity: A critical review of current knowledge and recommendations for future studies and

- applications,” *Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 2295–2350, 2013, doi: 10.3390/ma6062295.
- [131] U. F. Gunpath, H. Le, R. D. Handy, and C. Tredwin, “Anodised TiO₂ nanotubes as a scaffold for antibacterial silver nanoparticles on titanium implants,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 91, pp. 638–644, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.05.074.
- [132] M. Y. Lan, C. P. Liu, H. H. Huang, and S. W. Lee, “Both Enhanced Biocompatibility and Antibacterial Activity in Ag-Decorated TiO₂ Nanotubes,” *PLoS One*, vol. 8, no. 10, Oct. 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0075364.
- [133] A. Hajjaji, M. Elabidi, K. Trabelsi, A. A. Assadi, B. Bessais, and S. Rtimi, “Bacterial adhesion and inactivation on Ag decorated TiO₂-nanotubes under,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 170, pp. 92–98, 2018.
- [134] Y. Y. Song, T. Yang, J. Cao, Z. Gao, and R. P. Lynch, “Protein-mediated synthesis of antibacterial silver nanoparticles deposited on titanium dioxide nanotube arrays,” *Microchimica Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 129–135, Apr. 2012, doi: 10.1007/s00604-012-0769-6.
- [135] Y. Yan, X. Zhang, Y. Huang, Q. Ding, and X. Pang, “Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO₂ nanotube composite coatings on titanium,” *Appl Surf Sci*, vol. 314, pp. 348–357, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.027.
- [136] P. C. Henriques, I. Borges, A. M. Pinto, F. D. Magalhães, and I. C. Gonçalves, “Fabrication and antimicrobial performance of surfaces integrating graphene-based materials,” *Carbon*, vol. 132, Elsevier Ltd, pp. 709–732, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.027.
- [137] Z. González, A. M. Pérez-Mas, C. Blanco, M. Granda, and R. Santamaría, “Influence of the electrophoretic deposition parameters on the formation of suspended graphene-based films,” *Mater Des*, vol. 160, pp. 58–64, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.08.063.
- [138] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky, “Electrophoretic deposition of biomaterials,” *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 7, no. SUPPL. 5, Royal Society, Oct. 06, 2010. doi: 10.1098/rsif.2010.0156.focus.
- [139] M. J. Santillán, N. E. Quaranta, and A. R. Boccaccini, “Titania and titania-silver nanocomposite coatings grown by electrophoretic deposition from aqueous suspensions,” *Surf Coat Technol*, vol. 205, no. 7, pp. 2562–2571, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.001.

- [140] K. Kicir, “Elektroforetik Biriktirme Metodu ile Yüzeyi Modifiye Titanyum İmplantların Hazırlanması ve Karakterizasyonu,” 2013.
- [141] D. Jugowiec *et al.*, “Electrophoretic deposition and characterization of composite chitosan-based coatings incorporating bioglass and sol-gel glass particles on the Ti-13Nb-13Zr alloy,” *Surf Coat Technol*, vol. 319, pp. 33–46, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.067.
- [142] Y. Ma, J. Han, M. Wang, X. Chen, and S. Jia, “Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 4, no. 2. Chinese Ceramic Society, pp. 108–120, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jmat.2018.02.004.
- [143] A. S. Martins, C. Harito, D. v. Bavykin, F. C. Walsh, and M. R. v Lanza, “Insertion of nanostructured titanates into the pores of an anodised TiO₂ nanotube array by mechanically stimulated electrophoretic deposition,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 5, no. 16, pp. 3955–3961, 2017, doi: 10.1039/c7tc00575j.
- [144] Piszczek *et al.*, “Comprehensive Evaluation of the Biological Properties of Surface-Modified Titanium Alloy Implants,” *J Clin Med*, vol. 9, no. 2, p. 342, Jan. 2020, doi: 10.3390/jcm9020342.
- [145] M. Mirzaee, M. Vaezi, and Y. Palizdar, “Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 69, pp. 675–684, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.07.057.
- [146] D. Lei *et al.*, “Enhanced field emission from titanium dioxide nanotube arrays decorated with graphene sheets and silver nanoparticles,” *Vacuum*, vol. 126, pp. 29–33, 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.010.
- [147] P. Tanurat and S. Sirivisoot, “Osteoblast proliferation on graphene oxide electrodeposited on anodized titanium,” *BMEiCON 2015 - 8th Biomedical Engineering International Conference*, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1109/BMEiCON.2015.7399572.
- [148] Y. Bai *et al.*, “Carbon nanotube coating on titanium substrate modified with TiO₂ nanotubes,” *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, vol. 26, no. 5, pp. 867–871, 2011, doi: 10.1007/s11595-011-0327-9.
- [149] J. E. Park, I. S. Park, T. S. Bae, and M. H. Lee, “Electrophoretic deposition of carbon nanotubes over TiO₂ nanotubes: Evaluation of surface properties and biocompatibility,” *Bioinorg Chem Appl*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/236521.

- [150] H. Zhang *et al.*, “A facile one-step synthesis of TiO₂/graphene composites for photodegradation of methyl orange,” *Nano Res*, vol. 4, no. 3, pp. 274–283, 2011, doi: 10.1007/s12274-010-0079-4.
- [151] A. Laska and M. Bartmanski, “Parameters of the electrophoretic deposition process and its influence on the morphology of hydroxyapatite coatings,” *INŻYNIERIA MATERIAŁOWA*, vol. 1, no. 1, pp. 20–25, Apr. 2020, doi: 10.15199/28.2020.1.3.
- [152] L. Besra and M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Progress in Materials Science*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, Jan. 2007. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [153] K. Ollik, M. Rybarczyk, J. Karczewski, and M. Lieder, “Fabrication of anti-corrosion nitrogen doped graphene oxide coatings by electrophoretic deposition,” *Appl Surf Sci*, vol. 499, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143914.
- [154] G. Lei, “Synthesis of Nano-Silver Colloids and Their Anti- Microbial Effects,” *Master Thesis*, Blacksburg, 2007.
- [155] B. Ribeiro, R. Offoiach, E. Rahimi, E. Salatin, M. Lekka, and L. Fedrizzi, “On Growth and Morphology of TiO₂ Nanotubes on Ti6Al4V by Anodic Oxidation in Ethylene Glycol Electrolyte: Influence of Microstructure and Anodization Parameters,” *Materials*, vol. 14, no. 10, p. 2540, May 2021, doi: 10.3390/ma14102540.
- [156] ASTM G 102-89, “Standard Practise for Calculation of Corrosion Rates and Related Information,” pp. 1–7, 1999.
- [157] X. Wei, P. S. Nbelayim, G. Kawamura, H. Muto, and A. Matsuda, “Ag nanoparticle-filled TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and electrophoretic deposition for dye-sensitized solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 13, Mar. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa5f11.
- [158] M. Bartmanski *et al.*, “Electrophoretic deposition (EPD) of nanohydroxyapatite - nanosilver coatings on Ti13Zr13Nb alloy,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 15, pp. 11820–11829, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.026.
- [159] Y. Jiang, B. Zheng, J. Du, G. Liu, Y. Guo, and D. Xiao, “Electrophoresis deposition of Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for hydrogen peroxide sensing,” *Talanta*, vol. 112, pp. 129–135, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.03.015.

- [160] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Graphene oxide dispersions in organic solvents," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10560–10564, Oct. 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [161] W. M. Zhou, J. Wang, X. G. Wang, J. F. Li, Y. Li, and C. W. Wang, "Ag loaded TiO₂ nanotube photonic crystals self-doped Ti³⁺ periodically by anodization process and their performance of surface enhanced Raman scattering," *Opt Mater (Amst)*, vol. 99, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109567.
- [162] V. Sharma, Y. Jain, M. Kumari, R. Gupta, S. K. Sharma, and K. Sachdev, "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application," *Macromol Symp*, vol. 376, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1002/masy.201700006.
- [163] L. G. Harris, S. J. Foster, R. G. Richards, P. Lambert, D. Stickler, and A. Eley, "An introduction to Staphylococcus aureus, and techniques for identifying and quantifying S. aureus adhesins in relation to adhesion to biomaterials: Review," *European Cells and Materials*, vol. 4. AO Research Institute Davos, pp. 39–60, 2002. doi: 10.22203/ecm.v004a04.
- [164] W. Chen *et al.*, "Antibacterial and osteogenic properties of silver-containing hydroxyapatite coatings produced using a sol gel process," *J Biomed Mater Res A*, vol. 82, no. 4, pp. 899–906, Sep. 2007, doi: 10.1002/jbm.a.31197.
- [165] J. Guo *et al.*, "Silver nanoparticles exert concentration-dependent influences on biofilm development and architecture," *Cell Prolif*, vol. 52, no. 4, Jul. 2019, doi: 10.1111/cpr.12616.
- [166] A. J. Salgado, O. P. Coutinho, and R. L. Reis, "Novel Starch-Based Scaffolds for Bone Tissue Engineering: Cytotoxicity, Cell Culture, and Protein Expression," *Tissue Eng*, vol. 10, no. 3/4, pp. 465–474, 2004, doi: 10.1089/107632704323061825.
- [167] V. Sivaprakash, L. Natrayan, R. Suryanarayanan, R. Narayanan, and P. Paramasivam, "Electrochemical Anodic Synthesis and Analysis of TiO₂ Nanotubes for Biomedical Applications," *J Nanomater*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/9236530.
- [168] T. Mosmann, "Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays," *J Immunol Methods*, vol. 65, no. 1–2, pp. 55–63, Dec. 1983, doi: 10.1016/0022-1759(83)90303-4.
- [169] Y. M. Chen *et al.*, "In vitro cytotoxicity of bacterial cellulose scaffolds used for tissue-engineered bone," *J Bioact Compat Polym*, vol. 24, no. SUPPL.1, pp. 137–145, May 2009, doi: 10.1177/0883911509102710.
- [170] C. Danielsson, S. Ruault, M. Simonet, P. Neuenschwander, and P. Frey, "Polyesterurethane foam scaffold for smooth muscle cell tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 27, no. 8, pp. 1410–1415, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.08.026.

- [171] S. Berger *et al.*, “Influence of Water Content on the Growth of Anodic TiO₂ Nanotubes in Fluoride-Containing Ethylene Glycol Electrolytes,” *J Electrochem Soc*, vol. 157, no. 1, p. C18, 2010, doi: 10.1149/1.3251338.
- [172] Sivaprakash V and Narayanan R, “Surface Modification TiO₂ Nanotubes on Titanium for Biomedical Application,” *Materials Science Forum*, vol. 1019, pp. 157–163, 2021, [Online]. Available: www.scientific.net.
- [173] J. M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, and P. Schmuki, “Smooth anodic TiO₂ nanotubes: Annealing and structure,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 203, no. 10, Aug. 2006, doi: 10.1002/pssa.200622214.
- [174] J. Lario, M. Viera, Á. Vicente, A. Igual, and V. Amigó, “Corrosion behaviour of Ti6Al4V ELI nanotubes for biomedical applications,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 5548–5556, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.023.
- [175] V. Sivaprakash and R. Narayanan, “Anodic Synthesis of TiO₂ Nanotubes Influence of Water Content and the Analysis of the Nano-Mechanical Application,” *J Bio Tribocorros*, vol. 6, no. 4, Dec. 2020, doi: 10.1007/s40735-020-00401-7.
- [176] H. Laroo, “Colloidal Nano Silver-Its Production Method, Properties, Standards and its Bio-efficacy as an Inorganic Antibiotic,” *J Phys Chem Biophys*, vol. 03, no. 05, 2013, doi: 10.4172/2161-0398.1000130.
- [177] R. v. Chernozem *et al.*, “Functionalization of titania nanotubes with electrophoretically deposited silver and calcium phosphate nanoparticles: Structure, composition and antibacterial assay,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 97, pp. 420–430, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.12.045.
- [178] S. T. Elias *et al.*, “Cytotoxicity of universal, self-etching and etch-and-rinse adhesive systems according to the polymerization time,” *Braz Dent J*, vol. 26, no. 2, pp. 160–168, 2015, doi: 10.1590/0103-6440201300294.
- [179] M. O. Taipina *et al.*, “A novel Ag doping Ti alloys route: Formation and antibacterial effect of the TiO₂ nanotubes,” *Mater Chem Phys*, vol. 261, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124192.
- [180] Y. Parcharoen, P. Termsuksawad, and S. Sirivisoot, “Bacterial Stress and Osteoblast Responses on Graphene Oxide-Hydroxyapatite Electrodeposited on Titanium Dioxide Nanotube Arrays,” *J Nanomater*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/2194614.

Makaleler

1. I. C. Turu, N. Cansever, “Anodization of Ti6Al4V in Water-Ethylene Glycol Solution Containing NH_4F and Its Corrosion Behavior in Ringer’s Solution,” Int J Electrochem Sci, vol. 17, no. 220624, 2022, doi: 10.20964/2022.06.33

Projeler

1. YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri FDK-2019-3744, Proje Adı: “Ti6Al4V Yüzeyinde Anodik Oksidasyonla Titanyum Dioksit Nanotüp Büyütülmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin Gümüş Nanopartikül ve Grafen Oksit ile Geliştirilmesi”, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER, Projedeki Görev: Araştırmacı