



**YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ,  
İSLANABİLİRLİĞİ-OSSEOİNTEGRASYONU YÜKSEK  
VE BİYOUYUMLU DENTAL İMPLANTLARIN  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Muhammet Taha ACAR**

**Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK**  
**Doktora Tezi**  
**Makine Mühendisliği Ana bilim Dalı**  
**2022**

(Her hakkı saklıdır)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ, ISLANABİLİRLİĞİ-OSSEOİNTEGRASYONU  
YÜKSEK VE BİYOUYUMLU DENTAL İMPLANTLARIN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

(Production and Characterization of Improved Surface Properties, High Wettability-  
Osseointegration and Biocompatible Dental Implants)

DOKTORA TEZİ

Muhammet Taha ACAR

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Erzurum  
Eylül, 2022

## KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Muhammet Taha ACAR tarafından hazırlanan “YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ, ISLANABİLİRLİĞİ-OSSEOİNTEGRASYONU YÜKSEK VE BİYOUYUMLU DENTAL İMPLANTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU ” başlıklı çalışması 05 / 09 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ali Fatih YETİM <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman :	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç.Dr. Halim KOVACI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Fatih YILDIZ <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN**  
**Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Tübitak 1505 ve Atatürk Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 5200090 ve FDA-2021-9076,

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Ayhan ÇELİK* danışmanlığında sunulan “YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ, ISLANABİLİRLİĞİ-OSSEOİNTEGRASYONU YÜKSEK VE BİYOUYUMLU DENTAL İMPLANTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	2	30
Kuramsal Temeller	13	30
Materyal ve Yöntem	15	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	13	20
Sonuçlar ve Öneriler	5	20
Tezin Geneli	13	25

*Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.*

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Muhammet Taha ACAR	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
22.8.2022	22.8.2022
İmza:	İmza:

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve hiçbir desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmama katkılarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Prof. Dr. Fatih YILDIZ'a, Sayın Doç. Dr. Halim KOVACI'ya ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer EKİNCİ'ye yardımları ve destekleri için teşekkürlerimi borç bilirim. Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜTAM) yönetim ve teknik ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel çalışmalarında yardım aldığım Sayın Doç. Dr. Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Öğr. Gör. Mustafa YAZICI'ya, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yusuf Burak BOZKURT'a, Sayın Arş. Gör. Muharrem TAŞDEMİR'e ve Sayın Arş. Gör. Fatih ŞENASLAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması boyunca desteklerini benden hiç bir zaman esirgemeyen tüm aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Prof. Dr. Ayhan ÇELİK tarafından yürütülen 5200090 ve FDA-2021-9076 nolu projeler ile 1505 - Üniversite-Sanayi İşbirliği Destek Programı (TÜBİTAK) ve Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim. AGS Medikal Ürünleri İthalat İhracat Ticaret Anonim Şirketi çalışanlarına ve Sayın Görkem SERÇE'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Muhammet Taha ACAR

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## YÜZEY ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ, ISLANABİLİRLİĞİ- OSSEOİNTEGRASYONU YÜKSEK VE BİYOUYUMLU DENTAL İMPLANTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

**Muhammet Taha ACAR**

**Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK**

**Amaç:** Dental implant tedavi yönteminde, hastalarda iyileşme süresi bazı durumlarda uzun sürebilmektedir. Dental implant çene kemiğine uygulandıktan sonra implant yüzeyinin yeteri kadar hidrofilik özellikte olmaması tedaviyi olumsuz etkilemektedir. Bu tezde, titanyum ve alaşımlarına bor, grafen ve hidroksiapatit ilaveli anodizasyon işlemleri uygulanarak yüzey ıslanabilirliği (hidrofiliklik) artırılmış, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri geliştirilmiş yeni nesil dental implantların üretilmesi amaçlanmıştır.

**Yöntem:** Dental implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının osseointegrasyon süresini kısaltabilmek adına asitle dağlama, kumlama, plazma sprey kaplama, ultraviyole, PVD, CVD ve anodizasyon gibi birçok yüzey işlemi uygulanmaktadır. Anodizasyon yöntemi sahip olduğu avantajlı özellikler nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bu tezde titanyum ve alaşımlarına ilk kez denenmiş bor, grafen ve hidroksiapatit doplu anodizasyon işlemleri uygulanarak yüzey ıslanabilirliğinin iyileştiği nihai bir ürün elde edilmiştir. Titanyum alaşımı farklı parametrelerde anodizasyon işlemine tabi tutularak dental implant için gerekli olan yüzey pürüzlülüğü, yüzey serbest enerjisi ve buna bağlı olarak gerekli süperhidrofilik yüzey elde edilmiştir. Bu işlemlerden sonra yüzey karakteristiğinin belirlenebilmesi adına yüzey pürüzlülüğü ve yüzey ıslanabilirliği testleri yapılmıştır. Ayrıca yapısal özelliklerin tespit edilmesi için XRD, XPS, Raman ve SEM kullanılacaktır. Son olarak elde edilen yüzeylerin tribolojik ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

**Bulgular:** Anodizasyon çalışmaları ile titanyum yüzeyde poroz yapıların oluştuğu görülmüş ve anodizasyon işleminde uygulanan voltajın ve seçilen elektrolitlerin molar oranlarının titanyum yüzeyde oluşan anodik filmlerin mekanik, tribolojik, elektrokimyasal ve yüzey ıslanabilirliği gibi özelliklerini belirlemede önemli rol oynadığı görülmüştür. 200 V'de anodize edilmiş numuneler elde edilen rutil TiO<sub>2</sub> fazı, yüksek sertlik ve oluşan daha kalın anodik film nedeniyle en iyi tribolojik ve elektrokimyasal deney performanslarını sergilemişlerdir. Anodizasyon çözeltilisine bor grafen oksit eklenmesi, tribolojik ve elektrokimyasal performansı iyileştirirken hidroksiapatit eklenmesi yüzey ıslanabilirliğini iyileştirmiştir.

**Sonuç:** Tüm yapılan analizler sonucunda 200 V' ta titanyum numunelere uygulanan anodizasyon işlemi sonucunda en iyi mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal sonuçlar elde edilmiştir. 200 V' ta anodize olan numuneye hidroksiapatit ilavesi ile de süperhidrofilik yüzey ıslanabilirlik özelliği elde edilerek yeni nesil dental implant için başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** grafen oksit, bor, hidroksiapatit, TiO<sub>2</sub> nanotüp, ıslanabilirlik

**Ağustos 2022, 115 sayfa**

## ABSTRACT

### DOCTORAL DISSERTATION

#### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF IMPROVED SURFACE PROPERTIES, HIGH WETTABILITY-OSSEOINTEGRATION AND BIOCOMPATIBLE DENTAL IMPLANTS

Muhammet Taha ACAR

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

**Purpose:** In the dental implant treatment method, the recovery period in patients may take longer in some cases. After the dental implant is applied to the jawbone, the fact that the implant surface is not sufficiently hydrophilic affects the treatment negatively. In this thesis, it is aimed to produce new generation dental implants with increased surface wettability (hydrophilicity) and improved tribological and electrochemical resistance by applying boron, graphene and hydroxyapatite added anodization processes to titanium and its alloys.

**Method:** Titanium and its alloys are preferred for use in dental implant applications due to their high corrosion resistance, superior strength properties, low specific gravity and self-produced biocompatible oxide layer. In order to shorten the osseointegration time of titanium and its alloys used as dental implant materials, many surface treatments such as acid etching, sandblasting, plasma spray coating, ultraviolet, PVD, CVD and anodization are applied. The anodization method stands out due to its advantageous features. In this thesis, a final product with improved surface wettability was obtained by applying boron, graphene and hydroxyapatite filled anodization processes, which were tried for the first time, to titanium and its alloys. The surface roughness, surface free energy required for the dental implant and accordingly the required superhydrophilic surface were obtained by subjecting the titanium alloy to anodization process in different parameters. After these processes, surface roughness and surface wettability tests were carried out in order to determine the surface characteristics. In addition, XRD, XPS, Raman and SEM will be used to determine structural features. Finally, the tribological and electrochemical performances of the obtained surfaces were investigated.

**Findings:** It has been observed that porous structures are formed on the titanium surface with the anodization studies, and it has been seen that the voltage applied in the anodization process and the molar ratios of the selected electrolytes play an important role in determining the mechanical, tribological, electrochemical and surface wettability properties of the anodic films formed on the titanium surface. The rutile TiO<sub>2</sub> phase obtained from the samples anodized at 200 V exhibited the best tribological and electrochemical test performances due to the high hardness and the thicker anodic film formed. The addition of boron graphene oxide to the anodization solution improved the tribological and electrochemical performance, while the addition of hydroxyapatite improved the surface wettability.

**Results:** As a result of all analyzes, the best mechanical, tribological and electrochemical results were obtained as a result of the anodization process applied to the titanium samples at 200 V. Superhydrophilic surface wettability was obtained by adding hydroxyapatite to the sample, which was anodized at 200 V, and successful results were obtained for the new generation dental implant.

**Keywords:** graphene oxide, boron, hydroxyapatite, TiO<sub>2</sub> nanotube, wettability

August 2022, 115 pages

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	8
Dental İmplant Tarihi.....	8
Dental İmplantın Özellikleri .....	8
Dental İmplant Üretiminde Malzeme Seçimi .....	10
Titanyum ve alaşımlarının yapısı ve özellikleri .....	10
Dental implantlara uygulanan yüzey işlemleri.....	13
Plazma spreY kaplama.....	13
Vakum biriktirme tekniğı.....	14
Sol-gel ve daldırma kaplama yöntemi.....	14
Sıcak izostatik presleme.....	14
Elektrolitik işleM.....	15
Kumlama yöntemi.....	15
Asit dağılama yöntemi .....	15
Çift asitle dağılama yöntemi (DAE) .....	16
Kumlama ve asitle dağılama (SLA).....	16
Anodizasyon.....	16
Titanyum ve alaşımlarının yüzey topografyası, biyoyumluluk, yüzey ıslanabilirliğı ve yüzey pürüzlülüğü.....	18
Titanyum ve alaşımlarının biyoyumluluğı .....	18
Titanyum alaşımlarında yüzey ıslanabilirliğı.....	18
Titanyum alaşımlarında yüzey pürüzlülüğü.....	20

Titanyum alaşımlarında yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliğin osseointegrasyona etkileri .....	20
MATERYAL VE METOD .....	21
Materyal .....	21
XRD Analizleri .....	24
SEM Analizleri.....	24
Micro-Raman Analizleri .....	24
XPS Analizleri .....	24
Temas açısı ölçümleri .....	25
Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri.....	25
Tribolojik Deneyler .....	25
Elektrokimyasal Deneyler .....	25
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
Anodik Filmlerin XRD Analizleri .....	27
Anodik Filmlerin Mikro-Raman Analizleri .....	33
Anodik Filmlerin XPS Analizleri .....	38
Anodik Filmlerin SEM Analizleri.....	43
Anodik Filmlerin Kesit SEM Analizleri .....	50
Anodik Filmlerin Temas Açısı Analizleri.....	52
Anodik Filmlerin Tribolojik Analizleri.....	55
Anodik Filmlerin Tribokorozyon Analizleri .....	76
Nihai Ürün Olarak Üretilen Dental İmplantlar .....	86
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	88
Öneriler.....	91
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	99

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Titanyum ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri.....	12
<b>Tablo 2.</b> Cp-Ti ,Ti6Al4V ve Ti45Nb (% ağırlık) Kimyasal Kompozisyonları. ....	21
<b>Tablo 3.</b> Potansiyodinamik Polarizasyon (Tafel) Ölçümlerinde Kullanılan Değerler.....	26
<b>Tablo 4.</b> 1.5 × SBF (pH 7.4) Kompozisyonu.....	26
<b>Tablo 5.</b> Ti6Al4V Numunelerin Mikro Sertlik, Yüzey Pürüzlülüğü, Temas Açısı, Sürtünme Katsayısı Ve Aşınma Oranı Değerleri.....	59
<b>Tablo 6.</b> İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş Cp-Ti Numunelerin Mikrosertlik, Yüzey Pürüzlülüğü, Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Değerleri .....	62
<b>Tablo 7.</b> İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında EIS Ölçümleri İle Elde Edilen Elektrokimyasal Özellikleri .....	65
<b>Tablo 8.</b> İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş doplu Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında Potansiyodinamik Korozyon Testlerinin Sonuçları .....	67
<b>Tablo 9.</b> İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş doplu Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında EIS Ölçümleri İle Elde Edilen Elektrokimyasal Özellikleri .....	68
<b>Tablo 10.</b> İşlemsiz Cp-Ti, Dopsuz TNT ve Doplu TNT'nin Korozyon ve Tribokorozyon Test Sonuçları .....	73
<b>Tablo 11.</b> İşlemsiz ve Kaplanmış iki katmanlı TNT Numunelerden Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında Elde Edilen Elektrokimyasal Değerler.....	75
<b>Tablo 12.</b> İşlemsiz Cp-Ti, Dopsuz TNT ve Doplu TNT'nin Korozyon ve Tribokorozyon Testinin Sonuçları .....	83
<b>Tablo 13.</b> Dental İmplantların Tribolojik, Elektrokimyasal, Yapışma Mukavemeti ve Yüzey Islanabilirliği Deneylerine Ait Göstermiş Olduğu Performanslar .....	87

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Vida şeklindeki dental implant .....	9
Şekil 2. ASTM standardından (ASTM 2000) titanyum grade 1-4 ve titanyum alaşımları (Ti6Al4V) bileşimleri.....	11
Şekil 3. Dental implantlara uygulanan en yaygın yüzey işlemleri .....	13
Şekil 4. Nobelbiocare firmasına ait anodizasyon işlemi uygulanmamış ve anodizasyon işlemi uygulanmış dental implantlar arasındaki hidrofiliklik farkı (a) anodize işlemi uygulanmamış, (b) anodizasyon işlemi uygulanmış dental implantlar .....	17
Şekil 5. (a) Hidrofilik yüzey $\alpha < 90^\circ$ su temas açısı sergilerken, (b) hidrofobik yüzey $\beta > 90^\circ$ temas açısı gösterir .....	19
Şekil 6. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> içeren çözeltiler ile yapılan anodizasyon işlemlerinin grafiksel özet gösterimi .....	22
Şekil 7. Titanyum numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin grafiksel özet gösterimi .....	23
Şekil 8. Bor ve grafen doplanmış TNT'lerin korozyon ve tribokorozyon deneylerinin grafiksel özet gösterimi .....	24
Şekil 9. İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin XRD grafikleri .....	27
Şekil 10. İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri .....	28
Şekil 11. İşlemsiz, bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri .....	29
Şekil 12. (a) Cp-Ti, (b) Ti6Al4V ve (c) Ti45Nb numunelerinde sentezlenen nanotüplerin XRD grafikleri .....	30
Şekil 13. İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri .....	32
Şekil 14. İşlemsiz Cp-Ti ve iki katmanlı nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri.....	33
Şekil 15. İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin Raman spektrumları .....	34
Şekil 16. İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları .....	35
Şekil 17. Bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize olmuş Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları .....	36
Şekil 18. Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinde sentezlenen nanotüplerin Raman spektrumları .....	37
Şekil 19. İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları ...	38

<b>Şekil 20.</b> İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin (a) B 1s ve (b) Ti 2p seviyelerinin XPS spektrumları (Acar et al., 2021) .....	39
<b>Şekil 21.</b> Anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinin Ti2p ve O1s XPS spektrumları .....	40
<b>Şekil 22.</b> Nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerinin (a) O1s ve (b) Ti2p'nin XPS spektrumları .....	41
<b>Şekil 23.</b> Nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin (a) Ti2p, (b) B1s ve (c) C1s XPS spektrumları .....	42
<b>Şekil 24.</b> Nanotüp sentezlenen iki katmanlı Cp-Ti numunelerin (a) O1s, (b) Ti2p, (c) B1s ve (d) C1s XPS spektrumları.....	43
<b>Şekil 25.</b> İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri.....	44
<b>Şekil 26.</b> İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin SEM görüntüleri.....	45
<b>Şekil 27.</b> İşlemsiz, bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin SEM görüntüleri .....	47
<b>Şekil 28.</b> Tüm TNT'lerin SEM ve kesit SEM görüntüleri .....	48
<b>Şekil 29.</b> İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin SEM ve kesit SEM görüntüleri.....	49
<b>Şekil 30.</b> İşlemsiz Cp-Ti ve iki katmanlı nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin SEM ve kesit SEM görüntüleri .....	50
<b>Şekil 31.</b> Ti6Al4V numunelerin kesit SEM görüntüleri.....	51
<b>Şekil 32.</b> Cp-Ti numunelerin kesit SEM görüntüleri .....	51
<b>Şekil 33.</b> Ti6Al4V numunelerin temas açıları ölçümleri .....	52
<b>Şekil 34.</b> Tüm Cp-Ti numunelerin yüzey pürüzlülüğü, temas açısı ve yüzey serbest enerji ölçümlerinin grafiksel gösterimi: (a) işlemsiz numune, (b) 200 V Hs:Hp=0.75: 0.5, (c) borik asit, (d) grafen oksit ve (e) Hidroksiapatit kullanılan anodize numuneler (Acar et al., 2022b) .....	53
<b>Şekil 35.</b> Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerine ait temas açısı ölçümleri.....	54
<b>Şekil 36.</b> (a) işlemsiz Cp-Ti, (b) dopsuz TNT, (c) bor doplu TNT ve (d) grafen oksit doplu TNT'lerin temas açıları.....	55
<b>Şekil 37.</b> İşlem görmemiş ve anodize edilmiş yüzeylerin sürtünme katsayıları .....	56
<b>Şekil 38.</b> Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) işlem görmemiş, (b) 40 dk anodize edilmiş, (c) 60 dk anodize edilmiş ve (d) 80 dk anodize edilmiş numuneler.....	57
<b>Şekil 39.</b> 3D profilometre görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 40 dk anodize edilmiş, (c) 60 dk anodize edilmiş ve (d) 80 dk anodize edilmiş numuneler .....	58
<b>Şekil 40.</b> Ti6Al4V numunelerin sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma oranı, pürüzlülük grafikleri.....	59

<b>Şekil 41.</b> Tüm Cp-Ti numunelerin sürtünme katsayısı değerleri .....	60
<b>Şekil 42.</b> Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) İşlem görmemiş Cp-Ti, (b) 125 V Hs:Hp=0.5:0.5,(c) 150 V Hs:Hp=0.5:0.5, (d) 175 V Hs :Hp=0.5:0.5 (e) 200 V Hs:Hp=0.5:0.5 anodize numuneler .....	62
<b>Şekil 43.</b> Tüm Cp-Ti numunelerin sertlik, sürtünme katsayısı, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma oranı değerlerinin grafiksel sunumu .....	63
<b>Şekil 44.</b> Tüm Cp-Ti numunelerin açık devre potansiyel grafikleri.....	63
<b>Şekil 45.</b> Tüm Cp-Ti numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	64
<b>Şekil 46.</b> İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin Bode çizimleri.....	65
<b>Şekil 47.</b> İşlem görmemiş ve anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin açık devre potansiyel grafikleri .....	66
<b>Şekil 48.</b> İşlem görmemiş ve anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	67
<b>Şekil 49.</b> Bode (a), Nyquist (b) çizimleri ve (c) anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin eşdeğer model devresi.....	68
<b>Şekil 50.</b> Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO <sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam).....	69
<b>Şekil 50.</b> Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO <sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam).....	70
<b>Şekil 50.</b> Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO <sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam).....	71
<b>Şekil 50.</b> Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO <sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu .....	72
<b>Şekil 51.</b> Doplu ve dopsuz TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri .....	73
<b>Şekil 52.</b> İşlemsiz Cp-Ti, dopsuz TNT ve doplu TNT numunelerine ait Bode (a) ve Nyquist (b) grafikleri .....	74
<b>Şekil 53.</b> İki katmanlı dopsuz ve doplu TNT'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	75

<b>Şekil 54.</b> İşlemsiz Cp-Ti, iki katmanlı dopsuz TNT ve doplu TNT'nin Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri .....	76
<b>Şekil 55.</b> Tribokorozyon testleri sırasında işlemsiz Cp-Ti, anodize edilmiş numunelerin açık devre potansiyeli.....	77
<b>Şekil 56.</b> Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) 125 V Hs:Hp=0.5:0.5,(c) 150 V Hs:Hp=0.5:0.5, (d) 175 V Hs:Hp=0.5 :0.5 (e) 200 V Hs:Hp=0.5:0.5 anodize numuneler .....	78
<b>Şekil 57.</b> Tribokorozyon testleri sırasında elde edilen açık devre potansiyeli .....	79
<b>Şekil 58.</b> (a) işlemsiz Cp-Ti, (b) dopsuz TNT, (c) bor doplu TNT ve (d) grafen oksit doplu TNT'nin 3D profilometre ve SEM görüntüleri .....	80
<b>Şekil 59.</b> Tribokorozyon testleri sırasında işlenmemiş Cp-Ti, iki katmanlı dopsuz TNT ve doplu TNT'nin açık devre potansiyeli .....	81
<b>Şekil 60.</b> (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) TNT, (c) Hs/Hp+ TNT, (d) Hs/Hp+ bor doplu TNT, (e) Hs/Hp+ grafen oksit doplu TNT'nin 3D profilometre ve SEM görüntüleri.....	82
<b>Şekil 61. (a)</b> Hs/Hp, <b>(b)</b> TNT, <b>(c)</b> Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam).....	83
<b>Şekil 61. (a)</b> Hs/Hp, <b>(b)</b> TNT, <b>(c)</b> Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam).....	84
<b>Şekil 61. (a)</b> Hs/Hp, <b>(b)</b> TNT, <b>(c)</b> Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam).....	85
<b>Şekil 61. (a)</b> Hs/Hp, <b>(b)</b> TNT, <b>(c)</b> Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri .....	86
<b>Şekil 62.</b> Nihai ürün olarak üretilen dental implantların SEM görüntüleri ve temas açıları....	87

## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

### Kısaltmalar

<b>CVD</b>	: Kimyasal buhar biriktirme
<b>DC</b>	: Doğru akım
<b>DI</b>	: Deiyonize
<b>EPA</b>	: Çevre koruma ajansı
<b>EU-OSHA</b>	: Avrupa iş sağlığı ve güvenliği ajansı
<b>FET</b>	: Alan etkili transistör
<b>FTO</b>	: Flor katkılı kalay oksit
<b>GMO</b>	: Geçiş metali oksitleri
<b>LED</b>	: Işık yayan diyotlar
<b>MOY</b>	: Metal oksit yarı iletken
<b>NIOSH</b>	: Ulusal mesleki güvenlik ve sağlık enstitüsü
<b>PAni-</b>	: Po lianilin
<b>PVD</b>	: Fiziksel Buhar biriktirme
<b>RF</b>	: Radyo frekansı
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>Sscm</b>	: Dakika başına akan standart santimetreküp
<b>TMO</b>	: Geçiş metali oksitleri
<b>UOB/VOC</b>	: Uçucu organik bileşikler
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>WHO</b>	: Dünya sağlık örgütü
<b>XRD</b>	: X-Ray difraction

### Simgeler

%	: Yüzde
$\delta$	: Dislokasyon yoğunluğu
$\Omega$	: Ohm
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$2\theta$	: 2 teta (Derece)

A	: Soğurma (Absorption)
Ar	: Argon
CdO	: Kadmiyum oksit
Cm	: Santimetre
CO	: Karbon monoksit
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Krom (II) oksit
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır oksit
Fe	: Demir
Pd	: Paladyum
Sb	: Antimon
T	: Geçirgenlik (Transmittance)
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit

## GİRİŞ

Eksilen dişin yerine diş tacını tutmak için çeneye yerleştirilen yapay diş köküne dental implant denilmektedir. Eksilen dişlerin yerine yapay diş kullanımı, tıp biliminin başlangıcına kadar dayanmaktadır. Yapay diş kullanımında tercih edilen dental implantların ilk prototipi 1906 yılında Greenfield tarafından ve iridyum-platin alaşımı kullanılarak yapılmıştır. Modern oral implantoloji ise literatürde Per-Ingvar Branemark isimli doktorun çalışmalarıyla başlamıştır. Tarih boyunca organik maddeler, metaller, alaşımlar, polimerler, camlar ve karbon dişlerin yerini alır ancak titanyum ve alaşımları birçok üstün özellikleri ve yapılan etkili çalışmalar sonucunda dental implant üretiminde standart malzeme haline gelmiştir (Duraccio, Mussano, & Faga, 2015).

Titanyum esaslı malzemelerin diğer biyomalzemelere göre dental implant uygulamalarında daha yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedenlerinden bir tanesi yüzeylerinde kendi kendine oluşan biyoyumlu titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) tabakasıdır çünkü bu  $TiO_2$  yapısı titanyum malzemeyi asidik ortamlar gibi çevresel faktörlerden korur (Macak *et al.* 2007) . Ticari saf titanyumun (Cp-Ti) ön dişlerin eksilmesi ile yerine kullanılacak olan yapay dişlerde dental implant malzemesi olarak kullanımı tercih edilmektedir. Çünkü diğer titanyum esaslı malzemeler arasında Cp-Ti doğal olarak oluşturduğu biyoyumlu oksit tabakasının yanı sıra, ısırma eylemi sırasında oluşan basıncı absorbe etmek için daha elverişli bir yapıya sahiptir. Titanyum alaşımları arasında düşük elastisite modülü, manyetik olmayan özellikleri, kabul edilebilir biyoyumluluğu ve iyi korozyon direnci nedeniyle tercih edilen Ti6Al4V ise, Cp-Ti 'un aksine ön dişler yerine arka dişlerin eksilmesi ile kullanılacak olan dental implantlarda dental implant malzemesi olarak kullanılmaktadır (Zhou, Niinomi, Akahori, Fukui, & Toda, 2005) (Eisenbarth, Velten, Müller, Thull, & Breme, 2004).

Cp-Ti ile Ti6Al4V'un elastisite modülü 102 ila 104 GPa arasında değişmesine rağmen, Cp-Ti'un akma gerilmesi 170 MPa civarında iken, Ti6Al4V'un akma gerilmesinin 483 MPa civarında olması dikkat çekicidir (Schulze, Weinmann, Schweigel, Keßler, & Bader, 2018). Titanyum ve alaşımlarının elastisite modülü ve akma mukavemetinde spesifik davranış sergilemelerinin yanı sıra farklı kimyasal, fiziksel ve mekanik vb. özelliklere sahip olmaları kullanım alanına göre tercih edilme sebeplerinde etkili rol oynamaktadır. Benzer şekilde dental implant üretiminde malzeme seçiminde de, ısırma eylemi sırasında ön ve arka dişlere farklı

miktarda basıncın iletilmesi sebebiyle ön dişler için tercih edilen implant malzemesi ile arka dişler için tercih edilen implant malzemesinde farklılıklar oluşmaktadır.

Günümüzde hem yeni biyomalzemelerin üretimine yönelik bilimsel çalışmalar hem de mevcut biyomalzemeler üzerinde çok sayıda inovasyon çalışması yorulma dayanımı, mukavemet-ağırlık oranı, biyouyumluluk gibi özellikleri geliştirilmiş biyomalzemelerin üretimine çok daha fazla ilgi uyandırmaya sebep olmuştur (Zheng *et al.* 2020). Fakat yapılan çalışmalar incelendiğinde dental implant üretimi ile ilgili bilimsel çalışmalar ve inovasyon çalışmalarının çoğunda titanyum ve alaşımlarının dezavantajlarının giderilmeye çalışıldığı görülmüştür (X. Liang, Du, Li, & Zhang, 2021). Bu çalışmaların genelinde ise titanyum ve alaşımlarının en büyük dezavantajlarından birinin doğal olarak oluşan TiO<sub>2</sub> tabakasının yetersiz kalması ve osseointegrasyon süresini kısalttığı bilinen yüzey ıslanabilirliğinin istenilen düzeyde olmaması olduğu görülmüştür (Hisbergues, Vendeville, & Vendeville, 2009). Titanyum yüzeyinde doğal olarak oluşan TiO<sub>2</sub> sadece dental implantın biyouyumluluğuna katkı sağlamayıp beraberinde korozyon direncini, aşınma dayanımını ve tribokorozyon davranışını da geliştirdiği bilinmektedir (Revathi, Borrás, Muñoz, Richard, & Manivasagam, 2017). Sürtünme ve aşınma koşulları altında çok zayıf kalan titanyum esaslı malzemelerin yüzeyindeki TiO<sub>2</sub> tabakasının kalınlığını ve mukavemetini artırmak için birçok çalışma yapılmıştır.

Titanyum malzemelerin yüzeyinde TiO<sub>2</sub> yapısı elde etmenin birçok yöntemi vardır. Literatürde titanyum yüzeylerde aşınma ve sürtünme koşullarında yetersiz olan TiO<sub>2</sub> tabaka kalınlığını artırmak için sol-jel kaplama, hidrotermal işlem, kimyasal buhar biriktirme ve anodik oksidasyon (anodizasyon) gibi birçok yüzey modifikasyon tekniği kullanılmıştır (Lugovskoy & Lugovskoy, 2014). Bu yöntemler arasında anodizasyon yöntemi, nispeten kalın bir TiO<sub>2</sub> tabakası ve titanyum yüzeyinde seramik kaplamalar oluşturma potansiyeli nedeniyle dikkat çekmiştir (Hussein, Zhang, Nie, Xia, & Northwood, 2011). Ayrıca kemik ile implant arasındaki biyolojik fiksasyon olarak adlandırılan osseointegrasyon süresini kısalttığı bilinen hidroksil gruplarının, titanyum yüzey üzerinde anodizasyon işlemi sonrasında diğer yöntemlere göre daha yoğun bir şekilde oluştuğu belirtilmiştir (Fujibayashi, Neo, Kim, Kokubo, & Nakamura, 2004).

Son otuz yıldaki bilimsel çalışmalar osseointegrasyon kavramının önem kazanmasına sebep olmuştur. Osseointegrasyon araya herhangi bir bağ dokusu katmanı girmeden direk kemikle implant arasında gerçekleşir. Kemikle implantın osseointegrasyonunun sonucunda hücre yapışması, hücre çoğalması ve hücre göçü gibi olaylar gerçekleşir. Optimum osseointegrasyon süreci için mikro ve makro yüzey karakteristiklerinin tanımlanması gerekmektedir. Osseointegrasyonun başarısını belirlemek için belirlenmiş olan topografik

parametreler; yüzeyin kimyasal bileşimini, hidrofobikliğini / hidrofilitliğini ve implant yüzeyinin pürüzlülüğünü içerir (Hotchkiss *et al.* 2016) . Bu tanımlamalara en uygun yüzey işlemlerinden bir tanesi de özellikle dental implant gibi poroz yüzey yapılarının elde edilmek istendiği uygulamalar için anodizasyon yöntemidir (Mandracci, Mussano, Rivolo, & Carossa, 2016).

Anodizasyon yönteminin diğer yüzey işlemlerine göre özellikle dental implant gibi uygulamalarda daha çok tercih edilmesinin nedeni, osseointegrasyon süresini kısaltmaya yarayan hidroksil grupları titanyum yüzeyde barındırması olduğu daha önce de belirtilmiştir. Bunun yanı sıra anodizasyon çözeltisinde kalsiyum, fosfor, kükürt ve florür gibi elementlerin varlığının yüzey modifikasyonunu etkilediği ve titanyum yüzeylerde oluşan anodik filmlerin hücre yapışmasına uygun, pürüzlü ve gözenekli bir mikro yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır (Feng, Weng, Yang, Qu, & Zhang, 2003). Anodizasyon yönteminin bir diğer avantajı, oksit tabakası kalınlığını kontrol etme yeteneğidir. Oksit tabakasının kalınlığını belirlemede kullanılan en önemli parametreler uygulanan voltaj, anotlama süresi ve elektrolit türüdür (Cai, Paulose, Varghese, & Grimes, 2005).

Anodizasyon işleminde titanyum ve alaşımları için en çok tercih edilen elektrolitler fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ve sülfürik asittir ( $H_2SO_4$ ). Her iki kimyasal da poliprotik asit grubunda olmasına rağmen suda çözünme oranları farklıdır.  $H_2SO_4$  suda tamamen parçalanırken,  $H_3PO_4$ 'ün parçalanması  $H_2SO_4$ 'e göre daha zordur. Bu nedenle  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  çözeltilerinin farklı karışım oranlarında hazırlanması, malzemelerin yüzeyinde farklı morfolojik yapılar sağlayarak tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir (Hajzus *et al.*, 2018). Yapılan araştırmalar,  $H_2SO_4$ 'ün yüksek oksidasyon gücü sayesinde daha kalın ve daha fazla kristal yapıya sahip anodik filmler üretebildiğini,  $H_3PO_4$ 'ün ise adsorpsiyonunu kolaylaştırdığını ve korozyon direncini geliştirdiğini göstermiştir. Sülfat iyonlarının ( $SO_4$ ) kemik hücrelerinin büyümesi için faydalı olduğu da bilinmektedir (Cheung, Pabbruwe, Chen, Koshy, & Sorrell, 2021).

Anodizasyon işleminde  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  solüsyonlarının kullanılması ile doğal  $TiO_2$  tabakasından daha fazla aşınma ve korozyona dayanıklı anodik filmlerin elde edilebileceği literatür araştırması neticesinde görülmüştür (Yetim, 2010) (Acar, Kovacı, & Çelik, 2022b). Ancak elde edilen anodik filmlerin yüzey ıslanabilirliklerinin hala istenilen düzeyde olmaması beraberinde yüzey ıslanabilirliğini artırmak için ikinci bir yüzey işlemine ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Buda osseointegrasyon süresini kısaltabilmek adına bu elektrolitlerin tek başına yetersiz kaldığını göstermektedir.

Genel itibariyle mekanik dayanımları ve göstermiş olduğu biyouyumluluk performansı nedeniyle titanyum malzemeden üretilen dental implantlarda yüzey ıslanabilirliğini yani osseointegrasyon süresini iyileştirebilmek adına üretim sonrasında birçok yüzey işlemi uygulanmaktadır (Carlos Nelson Elias, Oshida, Lima, & Muller, 2008). Literatürde en çok ultraviyole ışın uygulama, asitte dağlama, kumlama, kumlama ve asitte dağlamanın beraber uygulandığı prosesler, elektrolit işlemler ve dental implant yüzeyinde ikinci bir tabaka oluşturma yoluna giderek yüzey ıslanabilirliğini iyileştirme gibi yöntemlerin uygulandığı görülmüştür (Tuna, Wein, Swain, Fischer, & Att, 2015). Fakat bu yöntemlerin hepsi fazladan bir proses oluşturulmasını gerektirmekte bu durum da dental implant üretim maliyetini artırmaktadır. Daha önceden titanyum yüzey ıslanabilirliği ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde aslında yüzey ıslanabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerden birinin yüzeyde biriken karbon ve benzeri yapıların titanyum yüzeyi kirletmesi olduğu görülmüştür (Rupp et al., 2006). Titanyum yüzeyin hidrofobik karakter sergilediği ve bu karbon ve benzeri kalıntıları ultraviyole ışın ve ısı işlemi uygulayarak yüzeyden arındırdıktan sonra yüzey ıslanabilirliğinin geliştiği vurgulanmıştır (Chagas & Weibel, 2017).

Titanyum malzemeden üretilen dental implantların yüzey ıslanabilirliğini iyileştirebilmek adına yapılan tüm çalışmalarda genel itibariyle olumlu sonuçlar elde edilmesine rağmen ek proseslere ihtiyaç duyulmasının, dental implant üretim maliyetini artırdığı görülmüştür. Bu bağlamda yüzey ıslanabilirliği açısından belirli avantajları olan anodizasyon yöntemiyle dental implantlarda yüzey işlemi uygulanarak tek proseste ısı işlemi ve ultraviyole işlem gibi yöntemlere ihtiyaç duymadan yüzey işlemi uygulamanın mantıklı olacağı düşünülmektedir.

Dental implant yüzeylerine yapılan anodizasyon çalışmaları incelendiğinde çoğu çalışmada anodizasyon işleminin diğer yöntemlere göre ıslanabilirlik açısından daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülse de, bazı durumlarda ıslanabilirliğin istenilen düzeyde olmadığı görülmüştür. Genellikle anodizasyon yüzey işleminde kullanılan çözeltilerin  $H_2SO_4/H_3PO_4$  içeriğinden oluştuğu fakat farklı voltajlarda ve farklı molar derişimlerinde hazırlanan çözeltilerden elde edilen anodik filmlerin aşınma direncine, korozyon direncine ve yüzey ıslanabilirliği performansına etkisinin incelenmediği anlaşılmıştır. Ayrıca borik asit, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavelerinin  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltilerine eklenmesiyle elde edilen morfolojik yapıların karşılaştırmalı bir şekilde araştırılmadığı görülmüştür. Daha önceden yapılan bir çalışmada anodizasyon işlemi sırasında borik asit ve sülfürik asit kullanılması ile elde edilen numunelerin elektrokimyasal davranışlarında iyileşme sağlandığını belirtilmiştir (X. Zhang, Wu, Lv, Yu, & Dong, 2020a). Grafen oksit kullanılarak yapılan bir çalışmada elde

edilen anodik filmin koruyucu bariyer özelliğinin artmasıyla, korozyon direncinde önemli bir artış sağladığını vurgulanmıştır (Rekha & Srivastava, 2019). Hidroksiapatitin anodizasyon çözeltisine eklenmesiyle gerçekleşen başka bir çalışmada, morfolojik yapının hücre adezyonu için daha elverişli bir yapıya dönüştüğü ve yüzey ıslanabilirliğini artırdığı belirtilmiştir (Ho et al., 2020). Tüm bunlara ek olarak son zamanlarda dental implant gibi biyomedikal uygulamalarda farklı yöntemler kullanılarak nanoteknoloji uygulamalarının kullanılmaya başlanması dikkat çekmiştir.

Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesi, nanoçubuklar, nanoparçacıklar ve nanotüpler gibi nanomalzemelere olan ilgiyi artırmıştır. Dental implant kullanımının yaygınlaşması ile birlikte nanoteknolojinin gelişmesi beraberinde dental implant uygulamalarında nano yapıların üretilmesini teşvik etmiştir. Nanoyapıların dental implant uygulamalarında üretilmesi ile dental implantın mekanik, elektrokimyasal, tribolojik ve biyouyumluluk gibi özelliklerinin de gelişmesini sağlamıştır. Dental implantın bu özelliklerini geliştirebilmek adına birçok nanoyapı kullanılmış ve dental implantlarda uygulanmıştır. Nanoyapılar arasında  $TiO_2$  nanotüpler (TNT), diğer nanoyapılara göre daha yüksek en-boy oranı, boyuta bağlı olarak farklı özellikler sergilemesi ve geniş yüzey alanı sunma gibi özellikleri nedeniyle son zamanlarda birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalar mekanik dayanımı ve korozyon direnci iyi olduğu bilinen titanyum alaşımları için genellikle yüzey ıslanabilirliğinin artırılmasına ve aşınma direncinin geliştirilmesine yönelik olmuştur.

Dental implantların yüzey ıslanabilirliğini geliştirmek adına literatürde yapılmış bazı çalışmalar şu şekildedir:

S.Ferraris *et al.* (Ferraris, Bobbio, Miola, & Spriano, 2015) yaptıkları çalışmada, ölçekli bir topografya (mikro ve nano-doku) ve yüksek bir hidroksilasyon derecesi elde etmişlerdir. Yenilikçi ve patentli bir kimyasal yüzey işlemi olan ve dental implantlar için geleneksel bir yöntem haline gelen kumlama ve çift asitle dağlama işlemini birlikte entegre ederek uygulamışlardır. İlk olarak, 120  $\mu m$  büyüklüğünde zirkonya mikroküreleri ile gerçekleştirilen bir kumlama işlemini uygulamışlardır. Daha sonra numuneleri sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) ve hidroklorik asit (HCl) içerisinde 8 dk dağlamışlardır. Muamele edilen implantların geleneksel çift dağlamalı implantlara kıyasla daha fazla ıslanabilirlik ve protein emme kabiliyeti sergilediğini belirtmişlerdir.

M. Sarraf *et al.* (Masoud Sarraf et al., 2016) iyi yapılmış tantal pentoksit nanotüpleri ( $Ta_2O_5$  NT'ler), fiziksel – buharlaşma biriktirme magnetron püskürtme (PVDMS) optimizasyonu ve ardından 450 °C - 1000 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanması yoluyla Cp-Ti alaşımı üzerinde 1 saat boyunca atmosferik koşullar altında 1 °C

ısıtma / soğutma oranı ile büyütmüşlerdir. 450 °C tavlanmış kaplama, numuneler arasında en yüksek ıslanabilirliği (en düşük temas açısı değeri) sergilediğini belirtmişlerdir.

S.C. Sartoretto *et al.* (Sartoretto et al., 2015) ticari olarak temin edilebilen dental implantların osseointegrasyonda iki farklı etkiyi araştırmışlardır. Kumlama ve asit dağlama (Grup 1) ve % 0.9'luk bir sodyum klorür izotonik solüsyonunda kumlama ve asit dağlama (Grup 2) olacak şekilde 2 gruba ayırmışlardır. Grup 2'nin, yüzeyde 3 kat daha az karbon göstermiş olduğu ve Grup 1'e kıyasla belirgin şekilde geliştirilmiş bir hidrofilitik karakter sergilediği belirtilmiştir.

M. Sarraf *et al.* (M. Sarraf et al., 2015) kendi kendine organize edilmiş TiO<sub>2</sub> nanotübeler dizilerini, bir NH<sub>4</sub>F / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektrolitinde Cp-Ti yüzeyinde elektrokimyasal anodizasyon ile üretmişlerdir. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin tribolojik davranışları incelemişlerdir. Aşınma direncinin, TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yüksek kristalli yapısının, yüksek sertliği (435 HV) ve düşük sürtünme katsayısı (0.133-168) nedeniyle iyileştiğini belirtmişlerdir.

C. Pierre *et al.* (Pierre, Bertrand, Rey, Benhamou, & Combes, 2019) biyoaktif ve yapışık bir kalsiyum fosfat kaplama üretmek için yüzey işlemi parametrelerini optimize ederek titanyum implant yüzey pürüzlülüğünü ve kimyasını geliştirmek istemişlerdir. Titanyum numunelerine kumlanma ve asitle dağlama işlemlerini uygulamışlardır. Kaplamaları, implant üzerinde kalsiyumla reaksiyona giren bir fosfat çözeltisi ile ince filmi oluşturmak için santrifüjleme aşamasını içeren alternatif bir yüzey işlemiyle gerçekleştirmişlerdir. Uygulanan yöntemle 1.6 µm civarında bir pürüzlülük, mikro gözeneklilik, yüksek yüzey ıslanabilirliği elde edildiği belirtilmiştir.

Yang *et al.* (X. Zhang et al., 2019) titanyum yüzeylerin simüle edilmiş vücut sıvısındaki modifiye edilmiş yüzeylerin hidroksiapatit oluşturma kabiliyeti bakımından sentezleme kabiliyetini araştırmışlardır. Yazarlar, artan potansiyel ile mikro yapının ve yapısal özelliklerin değiştiğini ve diğer yandan oluşan oksit tabakaların kristal yapısının, uygulanan potansiyel ile anatazdan rutile değiştiği belirtmişlerdir.

R. Smeets *et al.* (Smeets et al., 2016) dental implantlara uygulanan farklı yüzey işlemlerini ve bunların osseointegrasyon üzerindeki etkilerini gözden geçirmişlerdir. Diş implantologları için en büyük zorluk, hızlı yükleme protokolleri isteyen kantitatif veya kalitatif olarak zayıflamış kemik hastalarına oral rehabilitasyon sağlamaktır. Bu çalışmada, sağlıklı ve sağlıklı kemiklerde osseointegrasyonu arttırmak için dental implantların topografyasını, hidrofilitliğini ve dış kaplamasını faydalı bir şekilde değiştiren yüzey modifikasyonlarına kapsamlı bir genel bakış sunmuşlardır.

Bu tez çalışmasının amacı birçok üstün özellikleri bünyesinde barındıran TiO<sub>2</sub> nano yapılarını ve bu yapılara bor, grafen oksit ve hidroksiapatit katkılanmış (doplanmış) hallerini Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde anodizasyon yöntemiyle oluşturarak yüzey ıslanabilirliği iyileştirilmiş, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri geliştirilmiş yeni nesil dental implantlar üretebilmektir. Anodizasyon işleminde kullanılan çözeltiler (farklı molar derişimlerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözelti karışımları ve amonyum florür (NH<sub>4</sub>F) /polietilen glikol çözelti karışımları) ve uygulanan voltaj/süre (125-200V/10dk-2sa) gibi parametreler çeşitlendirilerek dental implant yüzey ıslanabilirliğini, tribolojik ve elektrokimyasal özelliklerini geliştirebilmek için optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Titanyum yüzeyde oluşturulan poroz TiO<sub>2</sub> nano yapıların ve sentezlenen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin titanyum numunelerinin yüzey ıslanabilirliklerine, mekanik yapılarına, tribolojik ve elektrokimyasal davranışlarına etkisi incelenmiştir. Anodizasyon yöntemiyle elde edilen anodik filmlerin karakterisasyonu XRD, XPS, Raman, SEM ve temas açısı ölçüm cihazları kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin elektrokimyasal performansları, açık devre potansiyeli (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Korozyon ve tribokorozyon testleri, birleştirilmiş elektrokimyasal ölçüm ve aşınma test sistemleri içeren bir tribokorozyon test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## KURAMSAL TEMELLER

### Dental İmplant Tarihi

Eksilen dişlerin yerine yenisini koyma arzusu binlerce yıl öncesine dayanmakta olup Çin, Yunan ve Mısır gibi çok eski medeniyetlerde de yapay diş kullanımına dair kalıntılar görülmüştür. Avrupa’da yapılan arkeolojik kazılar sonucunda İsa dönemine ait bir kafatasında metal bir dişin bulunduğu belirtilmiştir. Orta Amerika’ da bulunan İnkaların deniz kabuklarını eksilen dişlerin yerine kullandıkları yapılan çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır (Duraccio et al., 2015).

Eksilen dişlerin yerine kullanılan dental implantların ilk prototipi 1906 yılında Greenfield tarafından tanıtılmış ve iridyum-platin alaşımının kullanılması ile üretilmiştir (Greenfield, 1913). 1930’lu yıllarda dental implantlar ile çene kemiği arasında gerçekleşen reaksiyonlara daha fazla vurgu yapılmaya başlanmıştır. Modern oral implantoloji literatürde Per-Ingvar Branemark isimli doktorun çalışmalarıyla başlamıştır. Deneysel çalışmaları sırasında Branemark *in vivo* olarak kemik içine yerleştirilmiş titanyum malzemeden oluşan parçaları kullanmış ve alıcı dokuların iyileştiğini fark etmiştir (Albrektsson & Wennerberg, 2005). Brenamark bir tavşanın içerisine titanyum malzemeden oluşan parçayı çıkarılması zor bir şekilde yerleştirdikten sonra bir yıl boyunca gözlemlemiş ve herhangi bir iltihaplanmaya rastlamamıştır. Daha sonra tavşanın içinden titanyum parçayı çıkarmak istemiş ve tavşan kemiğinin implant parçasını bütünüyle sarmaladığını fark etmiştir. Bu olayla birlikte osseointegrasyon kavramı literatürde yerini almıştır. Günümüzde en sık kullanılan implant malzemesi olan titanyum, kapsamlı çalışmalar sonucunda, diş hekimliğinde implant malzemesi olarak standart haline gelmiştir.

### Dental İmplantın Özellikleri

Eksilen dişin yerine diş tacını tutmak için çeneye yerleştirilen yapay diş köküne dental implant denilmektedir. Dental implant, eksilen diş kökünü şeklen taklit eden bir diş görünümüne sahiptir. Cerrahi yöntemle kemik içerisine yerleştirilen dental implant zamanla diş tacı için sabit bir temel oluşturmaktadır. Dental implantlar bir veya birkaç dişin yerini alabilir ya da kısmi veya tam protezleri destekleyen görevi üstlenebilir niteliktedirler. Dental implantı 3 kısımda tanımlamak mümkündür:

- a) implant fikstürü,
- b) fikstürün üzerinde diş tacını tutmaya yarayan dayanak ve
- c) diş tacı.



**Şekil 1.** Vida şeklindeki dental implant (Liu, Chu, & Ding, 2004)

İmplantın genel şeklinde farklılıklar vardır, vidalı veya silindir şeklinde üretilebilirler. En çok kullanılanlar genellikle vidalı implantlar olup “konik kök formu implantlar” ve “düz (paralel duvarlı) implantlar” olmak üzere 2 kısma ayrılırlar. Vidalı implantlar, daha kolay çene kemiğine yerleştirilebilir ve ısırma kuvvetini çene kemiğine daha etkili bir şekilde iletebilirler. Silindir şeklindeki implantlar ise vida dişleri olmadan çene kemiğinin içine kolayca yerleştirilebilir özelliktedirler. Ancak vidalı implantlara göre çene içerisindeki sabit durma yetisi daha düşüktür çünkü yeterli yüzey alanına sahip değildirler. İmplant ile çene kemiği arasında gerçekleşen biyolojik birleşme olayına osseointegrasyon denir. Branemark osseointegrasyonu, kemik ile implant arasında belirli bir süre sonra gerçekleşen direkt temas olarak tanımlamıştır. Literatürde implant uygulamalarının kullanılmaya başlamasından günümüze kadar yapılan çalışmalar, %100 implant-kemik teması oluşamayacağını göstermiştir. Ayrıca, implant-kemik bağlantısının osseointegrasyon olarak kabul edilmesi veya terimin tanımlanması için gerekli olan kriterler konusunda hiçbir fikir birliği sağlanamamıştır. Osseointegrasyon konusunda herhangi bir fikir birliği sağlanamamasına rağmen, başarılı bir implant osseointegrasyonu belirli kriterleri karşılamalıdır (Geng, Tan, & Liu, 2001). Osseointegrasyonun başarısı birçok faktöre bağlı olmakla birlikte esas olarak hastanın tıbbi durumu, sigara kullanımı, alışkanlıkları, kemik kalitesi, bakteriyel kontaminasyon durumu, anında yükleme ve implant yüzey özellikleri gibi parametreler en etkili olanlarıdır (Albrektsson & Sennerby, 1991).

## Dental İmplant Üretiminde Malzeme Seçimi

Dental implantların üretiminde metaller, alaşımlar, seramikler, polimer esaslı malzemeler, camlar ve karbon içeren malzemeler gibi birçok malzeme kullanılmıştır. Dental implant üretimi için gerekli özellikler daha öncede belirtildiği gibi osseointegrasyon kapasitesi ile birlikte biyouyumluluk, biyofonksiyon ve kullanılabilirliktir. Biyouyumluluk, vücudun alıcı dokuları ile vücuda entegre olan materyaller arasındaki etkileşimleri ifade eder ve malzeme seçimi ile ilgili en önemli faktörlerden biridir. Biyofonksiyon, çene kemiğine entegre edilen implantın, ağız boşluğuna uygulanan kuvvetler altında mekanik ve fiziksel özelliklerle ilgilidir. Kullanılabilirlik, implantların üretim ve sterilizasyon teknikleri ile ilgilidir. Günümüzde, kullanılan dental implant malzemeleri arasında dental implant üretimi için gerekli özellikleri maksimum seviyede karşılayan titanyum ve alaşımları kullanımı en çok tercih edilen dental implant malzemesidir. Bu bağlamda titanyum ve alaşımlarının yapısı ve özellikleri önem arz etmektedir (Williams, 1981).

### Titanyum ve alaşımlarının yapısı ve özellikleri

Bir zamanlar nadir bir metal olarak kabul edilen titanyum, Brenamark' ın çalışmaları sonucunda endüstrideki en önemli metaller arasına girmiş ve diş hekimliğinde kullanılan en yaygın dental implant malzemesi olmuştur. Bu element ilk olarak 1790'da Gregor tarafından İngiltere'de keşfedildi, ancak adını dünyanın mitolojik ilk oğulları olan, Titanlardan esinlenen Klaproth tarafından 1795'te almıştır. Titanyum alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra yer kabuğunda dokuzuncu en çok bulunan element ve dördüncü en çok bulunan metalik element olarak nitelendirilmektedir. Geçiş elementi olan titanyum elektronik yapısında tamamlanmamış bir d kabuğa sahiptir. Titanyum temel olarak yaygın bir şekilde  $\alpha$  olarak da bilinen, hegzagonal sıkı paket (HSP) formunda bulunmaktadır ancak  $883^{\circ} C$ ' nin üzerinde ki sıcaklıklarda  $\beta$  olarak bilinen hacim merkezli kübik formundadır (Lautenschlager & Monaghan, 1993). Titanyum, esas olarak mukavemetini, yüksek sıcaklık performansını, sürünme direncini, ısı işlemlere tepkisini ve şekillendirilebilirliğini geliştirmek amacıyla özelliklerini değiştirmek için çok çeşitli elementlerle alaşımlanabilir (Li, Hao, Yang, Cui, & Niinomi, 2002). Saf titanyumun  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ye dönüşüm sıcaklığı, alaşım elementlerinin doğasına bağlı olarak artar veya azalır.  $\alpha$  fazını stabilize etme eğiliminde olan (Al, O, N, C) gibi alaşım elementlerine  $\alpha$ -stabilizatörler denir ve bu elementlerin eklenmesi  $\beta$  dönüşüm sıcaklığını artırırken,  $\beta$ -stabilizatörleri (V, Mo, Nb, Ta, Fe, Cr, W, Si, Co, Mn, H) olarak bilinen bu elementlerin eklenmesi,  $\beta$  dönüşüm sıcaklığını azaltır. Her iki fazın da stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte, titanyum ile önemli yapılar oluşturan elementlerden bazıları ise Zr ve Sn' dir. Bununla birlikte Zr ilavesinin Ti–Zr–Nb sisteminde  $\beta$  fazını stabilize ettiği yapılan çalışmalar ile

kanıtlanmıştır (Geetha, Singh, Muraleedharan, Gogia, & Asokamani, 2001). Titanyum ve alaşımları genellikle  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  ve  $\beta$  olarak gruplandırılmışlardır. Tamamen  $\alpha$  fazından oluşanlar ve sadece  $\alpha$  stabilizatörü olan alaşımlar,  $\alpha$  alaşımları olarak adlandırılır. Yaklaşık % 5-10  $\beta$  faz içeren alaşımlar ve % 1-2  $\beta$  stabilizatörü olan alaşımlar  $\alpha$  alaşımlarına yakın olarak adlandırılır.  $\beta$  fazında 10-30 % miktarında  $\beta$  stabilizörleri içeren alaşımlar  $\alpha + \beta$  alaşımları olarak adlandırılır. Hızlı soğutma ile  $\beta$  fazının korunabildiği daha yüksek  $\beta$  stabilizatörlere sahip alaşımlar metastabil  $\beta$  alaşımlar olarak bilinir. Bu alaşımlar yaşlanma ve belirli ısıl işlemler ile  $\alpha + \beta$  yapısına dönüşebilmektedirler. Titanyum alaşımlarının sergiledikleri özellikler içinde buldukları  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının oranlarına, uygulanan ısıl işlemlere ve termo-mekanik işlem koşullarına göre değişmektedir.  $\beta$  fazı ayrıca düşük elastik modülüne sahip olup aynı zamanda da mükemmel korozyon direnci sergilemektedir (Boyer & Rosenberg, 1983). Dental implantlar genellikle çeşitli saflık derecelerinde (oksijen, karbon ve demir içeriğine bağlı olarak 1 ila 4 arasında derecelendirilen) ticari olarak saf titanyumdan (Cp-Ti) yapılır. Ticari olarak, Cp-Ti'yi temin etmek kolaydır fakat % 6 alüminyum ve % 4 vanadyum içeren  $\alpha + \beta$  alaşımı Ti6Al4V'yi de temin etmek mümkündür. Ti6Al4V, saf titanyumdan daha yüksek akma mukavemeti ve yorulma dayanımı özelliklerine sahiptir. Amerikan Test ve Malzeme Derneği (American Society for Testing and Materials-ASTM) standardında verildiği gibi, ticari olarak saf titanyum ve implant dış hekimliğinde kullanılan iki tip titanyum alaşımının ağırlık yüzdesi bileşimleri Şekil 2'de verilmiştir. Cp-Ti ve Ti6Al4V arasındaki mekanik özelliklerin karşılaştırılması ise Tablo 1'de verilmiştir.

	O (wt%)	C (wt%)	Fe (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	Al (wt%)	V (wt%)	Ti (wt%)
CpTi, grade 1	0.18	0.10	0.02	0.015	0.03	-	-	Balance
CpTi, grade 2	0.25	0.10	0.03	0.015	0.03	-	-	Balance
CpTi, grade 3	0.35	0.10	0.03	0.015	0.03	-	-	Balance
CpTi, grade 4	0.40	0.10	0.05	0.015	0.03	-	-	Balance
Ti-6Al-4V	0.20	0.08	0.30	0.015	0.05	5.50-6.75	3.50-4.50	Balance
Ti-6Al-4V (ELI)	0.13	0.08	0.10	0.012	0.05	5.50-6.50	3.50-4.50	Balance

**Şekil 2.** ASTM standardından (ASTM 2000) titanyum grade 1-4 ve titanyum alaşımları (Ti6Al4V) bileşimleri

**Tablo 1.** Titanyum ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri (ASTM 2000)

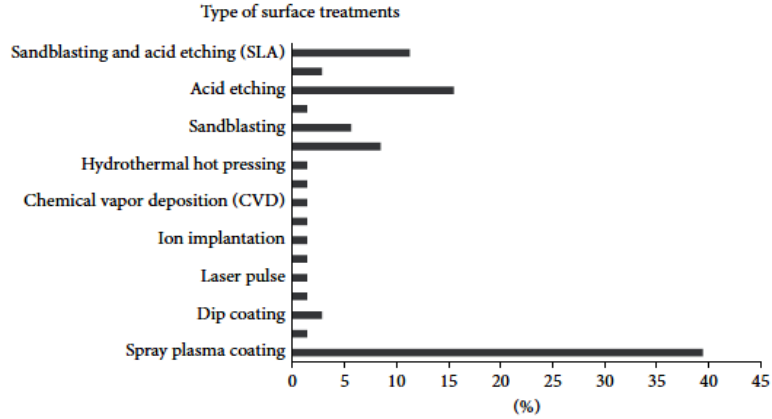
	Elastik Modül (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)
CpTi, Grade 1	102	170	240
CpTi, Grade 2	102	275	345
CpTi, Grade 3	102	380	450
CpTi, Grade 4	104	483	550
Ti6Al4V	113	860	930

Cp-Ti ile Ti6Al4V'un elastisite modülünün 102 ila 104 GPa arasında değiştiği görülmektedir ancak, akma mukavemetinin 170 ila 483 MPa arasında değişmesi dikkat çekicidir. Yüksek mukavemete ve düşük özgül ağırlığa sahip olan titanyum ve alaşımları dental implant malzemesi olarak kullanımı yaygın olarak tercih edilmiştir. Pasif oksit tabakası (esas olarak TiO<sub>2</sub>) titanyum ve alaşımlarının çevresel faktörlerden zarar görmesini engeller. Havaya, suya veya herhangi bir elektrolite maruz kaldıklarında yüzeyde oluşan bu kararlı ve yapışkan pasif oksit filmi yüzeyleri çukurcuk korozyonuna, taneler arası korozyona ve çatlamaya karşı korur (Chiang et al., 2009). İmplantın bitişiğindeki dokuda titanyum birikimini gösteren raporlar olmasına rağmen, kemik entegrasyonunu indüklemeye yeteneği ve Ti ve alaşımlarının mükemmel biyouyumluluğu bu oksit tabakası sayesinde. Genellikle, implantlar şekillendirme, çıkarıcı malzeme işleme, işleme, öğütme, frezeleme ve bir vida şeklinde döndürülerek hazırlanır. Titanyum ve alaşımları üstün özellikleri (toksik olmayan, korozyon direnci veya kontrollü bozunabilirlik, elastisite modülü ve yorulma mukavemeti gibi) sayesinde dental implant uygulamaları için uzun zamandır kullanılmaktadır. Bununla birlikte malzeme yüzeyi dental implant gibi biyomedikal uygulamalarında son derece önemli bir parametredir. Titanyumdan yapılan implantlarda, normal üretim aşamaları genellikle yüklerle/kuvvetlere maruz kalmış, plastik olarak deforme olmuş, homojen olmayan ve oldukça zayıf bir şekilde oluşmuş doğal oksit tabakası ile kontamine bir yüzey tabakasına yol açar. Bu tür doğal yüzeyler dental implant gibi uygulamalar için yeterli değildir ve bazı yüzey işlemleri ile eksikliklerin giderilmesi gerekmektedir. Çok sayıda çalışma titanyum implantlara uygulanan yüzey işlemlerinin osseointegrasyon ve biyomekanik fiksasyon oranını etkilediğini göstermektedir. Yüzey işlemlerinden bazıları klinik uygulamada hâlihazırda kullanılan çok çeşitli yaklaşımları içerirken, diğerleri klinik öncesi düzeyde değerlendirilmektedir. Uygulanan yüzey işlemlerinin birbirlerine kıyasla hem avantajları hem de dezavantajları bulunmaktadır.

## Dental implantlara uygulanan yüzey işlemleri

Uygulanan yüzey işlemlerinin birbirlerine göre hem avantajı hem dezavantajı bulunmaktadır. Bu avantaj ve dezavantajlar prosesin maliyeti, uygulanabilirliği, osseointegrasyon süresi, işlem parametreleri vb. birçok özellikten dolayı sınıflandırılabilir. Yapılan akademik çalışmalar sonucu en çok uygulanan yöntemler Şekil 3'te şematik olarak verilmiştir.

BioMed Research International



Surface treatments commonly used in titanium dental implants.

**Şekil 3.** Dental implantlara uygulanan en yaygın yüzey işlemleri (Jemat, Ghazali, Razali, & Otsuka, 2015)

### Plazma sprey kaplama

Bu yöntem, başlangıç malzemesinin iyonlaştırılması (böylece bir plazma oluşturması), aşırı ısınması ve kaplanacak alt tabakalara doğru itildikçe kısmi erimeye maruz kalan bir taşıyıcı gazın kullanılmasını içerir. Yaklaşık olarak 50 mikron seviyesindeki kaplamalar pürüzlü bir titanyum veya alaşım yüzeyi üzerinde üretilir. Plazma püskürtmeli kalsiyum fosfat kaplamaların en önemli özelliği, yüksek sıcaklıktaki plazma püskürtme işlemi sırasında hem flor bileşenini hem de yüksek kristalliği büyük oranda tutabilen fluorapatittir (FA). Bu işlem ile yüksek oranda kristal yapı elde edilebilir, ancak biriktirme (deposition) işleminden sonra uygun bir sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulursa daha verimli yüzeyler elde edilebilir (Muddugangadhar, Amarnath, Tripathi, Dikshit, & Divya, 2011).

#### ❖ Avantajları

- Nispeten ekonomik bir yöntemdir.
- Taban malzeme kaplama işleminden sonra zarar görmez.

#### ❖ Dezavantajları

- Mekanik bağlamayı sadece metalik implant yüzeyi ile oluşturur.
- Püskürtücünün ağızından çıkan bakır kaplamanın kirlenmesine neden olmaktadır.

## **Vakum biriktirme tekniği**

Metallerin üzerine ince seramik kaplamalar elde etmemin birkaç yöntemi bulunmaktadır. Bunlar, vakum haznesindeki bir hedefin bombardımanını, düzgün yerleştirilmiş alt tabakalar üzerine kaplamak için haznedeki geçen püskürtülmüş atomlar veya parçacıklar ile sonuçlanır. Bu yöntemlerin en yaygın kullanılanları iyon demeti püskürtme, darbeli lazer ve radyo frekans püskürtmedir.

### ❖ Avantajları

- Titanyum yüzeylerin adezyon kuvvetini artırarak yapışma özelliği yüksek kaplamalar elde edilebilir, ancak yüksek kristal yapı elde etmek için ısı işleme ihtiyacı duyulmaktadır.

### ❖ Dezavantajları

- Kaplamanın insan vücudu ile temasının gerçekleşmesi sonrasında çevre dokulara salınım yapabileceği belirlenmiştir.

## **Sol-gel ve daldırma kaplama yöntemi**

Biyomedikal uygulamaların kaplanması sol-gel teknolojisinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu teknikte, kaplanacak implant için istenilen özellikte çözelti hazırlanır ve kaplanacak implant çözeltiye daldırılır, belirtilen hızda geri çekilir ve daha sonra ısı işleme tabi tutulur. Kaplama, metalik taban malzemeye yapışmayı sağlamak için 800 ila 900 °C'de ısıtılır. Bu işlem, istenilen kalınlıkta film elde edilene kadar tekrarlanır (Muddugangadhar et al., 2011).

### ❖ Avantajları

- Düşük maliyete sahip olması.
- Gözenekli yüzeylerde homojen bir kaplamanın uygulanabilir olması.

### ❖ Dezavantajları

- Sol-gel yöntemi ile yapılan kaplamaların adezyon değeri düşüktür.
- Elde edilen ince filmler kolay deformasyona uğrar.

## **Sıcak izostatik presleme**

Kristal ve seramik malzemelerde mümkün olan en yüksek yoğunluğu ve mukavemeti elde etmek için bu yöntem kullanılır. Bu yöntemde yüksek yoğunluğu ve mukavemeti elde etmek için hem ısı hem de basınç kullanılır. İmplant yüzeyindeki farklı içeriklerdeki toz yapıdaki bileşiklere hem ısı hem de basınç uygulanarak kaplama elde edilir.

#### ❖ Avantajları

- Kolay uygulanabilir bir yöntemdir.
- Elde edilen filmlerin adezyon değerleri yüksektir.

#### ❖ Dezavantajları

- Pahalı bir yöntemdir.
- İnert folyo veya diğer kapsülleyici materyallerin çıkarılması zorunluluğu vardır.
- Kontaminasyon potansiyeli yüksektir.

### **Elektrolitik işlem**

Elektroforez ve elektrolitik biriktirme, biyoseramik partikülleri uygun bir kimyasal banyosundan dental implant yüzeyine uygulanmasıyla gerçekleşen bir yüzey işlemidir.

#### ❖ Avantajları

- Gözenekli yüzey malzemelerinin düzgün bir şekilde kaplanabilmesi ve seramiğin orijinal bileşiminin çoğu durumda muhafaza edilebilmesidir.

### **Kumlama yöntemi**

Yüzeyi pürüzlendirmek için, seramik malzemeler veya implant yüzeyi üzerine silis kullanılarak basınçlı bir şekilde yüzeye uygulanması ile gerçekleştirilen yüzey işlemidir. Kum, hidroksiapatit, alümina veya TiO<sub>2</sub> partikülleri gibi malzemeler genellikle bu kaplama yönteminde kullanılır. Kum püskürtme işleminden sonra, artık püskürtme parçacıklarını uzaklaştırmak için asitle dağlama yapılır. Bu nedenle, kum püskürtme aynı zamanda yüzey kontaminantlarını taban malzemelere gömmek için kullanılan yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu teknik sadece iyi bir yüzeyde umut vericidir, ancak osseointegrasyonu geliştirme açısından iyi bir yöntem olarak kabul edilmemektedir. Ayrıca, bakteriler pürüzsüz yüzeylere kıyasla pürüzlü yüzeyde daha fazla birikme eğilimi göstermektedir.

### **Asit dağlama yöntemi**

Metal yüzeylerde asit kullanımı sadece yüzeyi temizlemek için değil, aynı zamanda pürüzlülüğü de değiştirmek için kullanılmaktadır. Hidroflorik asit (HF), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gibi güçlü bir asit veya bu asitlerin bir kombinasyonu bu teknikte yaygın olarak kullanılır. Asitle kazınmış yüzeylerde hücre yapışması ve kemik oluşumunun arttığı, böylece osseointegrasyon geliştiği belirtilmiştir. Bu tekniğin önemi alt tabakayı boyutlara ve şekillere bakılmaksızın homojen pürüzlendirmeye dayanmaktadır. Bununla birlikte bu asitlerin

dağlamadaki uygunluğu, özellikle kemik ile implant teması ve çıkarılması üzerinde daha fazla test gerektirdikleri için belirlenememiştir.

### **Çift asitle dağlama yöntemi (DAE)**

Asitle aşındırma işlemine benzer şekilde DAE, yüzeyi hem sırayla hem de her ikisinin kombinasyonu ile kimyasal veya asit ile işleyebilir. Hızlı osseointegrasyon mikro pürüzlü yüzeyde çift aşındırma ile elde edilebilir. Makine ile işlenmiş yüzey ile HF ve HCl / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (DAE), kullanan yüzeyler arasında karşılaştırmalı bir çalışmada asit ile muamele edilmiş yüzeyin daha iyi osseointegrasyona ve ters torkun çıkarılmasına karşı daha fazla dirence sahip olduğunu göstermiştir (Muddugangadhar et al., 2011). Aynı zamanda, histomorfometrik bir analiz, kemik-implant temasının peri implant kemik oluşumu ile birlikte önemli ölçüde arttığını göstermiştir. DAE belirli bir mikro-oluk ile yüzey sağlayabilir, böylece hızlı bir osseointegrasyona katkıda bulunabilir. Bununla birlikte, asitle aşındırma işlemi, asit seçimine büyük ölçüde bağımlıdır ve işlem, asitle aşınmış bir titanyum implantın, kum püskürtülmüş ve asit ile aşındırılmış (SLA) yüzey işlemi ile elde edilenlere benzer yüzey topografisi sergilediği gözlemlenmiştir.

### **Kumlama ve asitle dağlama (SLA)**

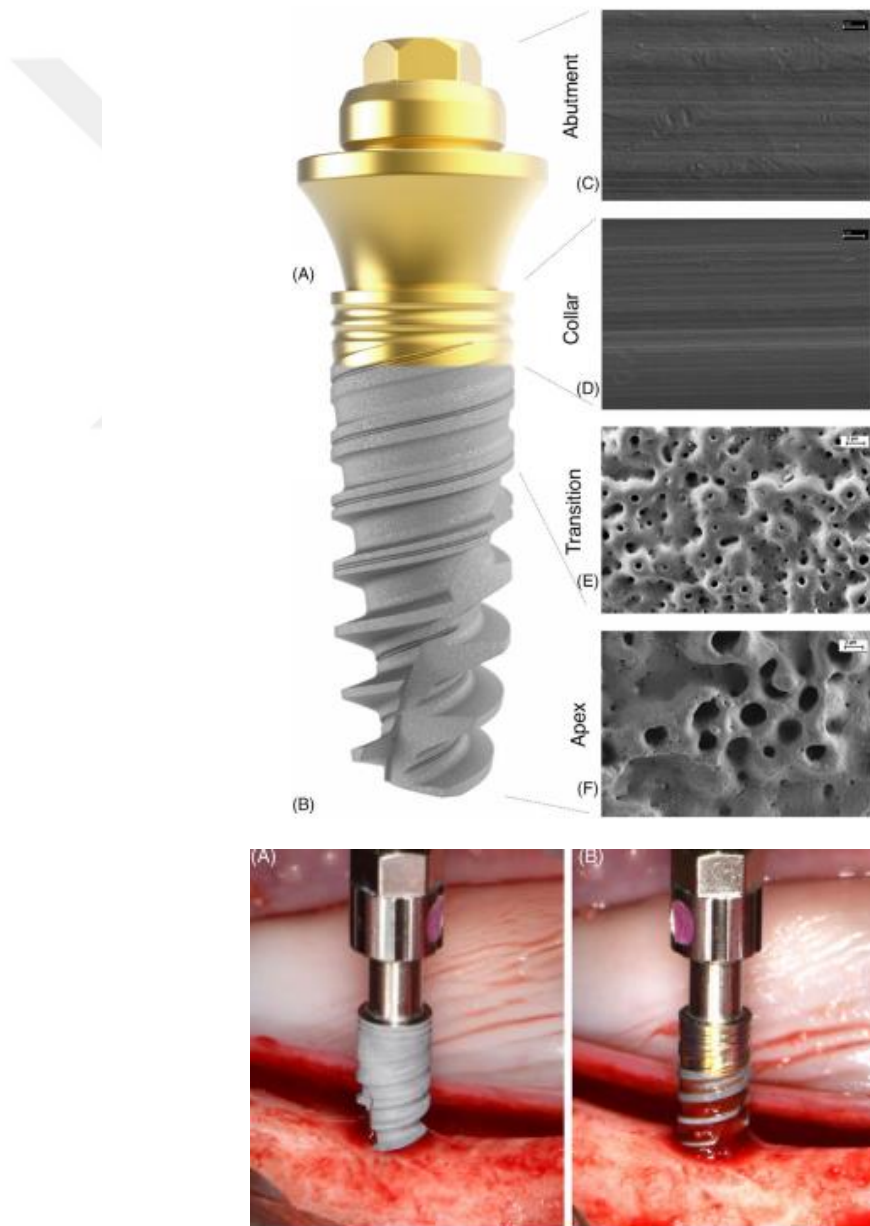
SLA, kumlanmış yüzeye güçlü bir asit uygulayarak yüzey erozyonunu indüklemek için kullanılır. SLA ile tedavi edilen yüzeylerde doku entegrasyonunu ve hücre çoğalmasını iyileştirmek için yararlı morfolojik yapıların elde edildiği bulunmuştur (Muddugangadhar et al., 2011). İki aşamalı bir kimyasal işlem (asit-alkali) üzerine yapılan, implantasyonun erken safhasında iyi osseointegrasyonla sonuçlandığını belirtmiştir. SLA için yüzey morfolojisi kumlamadan sonra genellikle pürüzlü ve düzensiz hale gelir, ancak daha sonra asit dağlama işleminden sonra yüzey daha muntazamdır ve küçük mikro çukurlar (1-2 µm) oluşur. (Muddugangadhar et al., 2011)

### **Anodizasyon**

Elektrokimyasal anodizasyon, esas olarak titanyum bazlı biyomedikal alaşımlar için kullanılan başka bir tipik yüzey modifikasyon yöntemini temsil eder. Bu yaklaşımda, implant malzemesi bir iyonik çözeltide (genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, asetik asit) bir anodik gerilime maruz bırakılır. Polarizasyonun bir sonucu olarak, titanyum yüzeyinde nispeten kalın bir TiO<sub>2</sub> tabakası oluşturulur. Bu işlem oksit kalınlığını arttırmak ve korozyon korumasını arttırmak için kullanılır. Özellikle, dökme malzeme çözünür bileşikler, örneğin Ti6Al4V içinde vanadyum içeren bir alaşımı temsil ediyorsa, olası bir seçici iyon salımı pratik olarak bastırılabilir. Anot potansiyeli, elektrolit bileşimi, sıcaklık veya galvanostatik koşullar gibi işlem parametrelerini

değiştirerek, anodik oksitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Yaklaşık 100 V'un üzerindeki anodik polarizasyon altında potansiyel o kadar yüksek olabilir ki oksit kalınlığı artık artmaz, çünkü dielektrik kırılma sınırına ulaşır. Bu tip yüksek voltajlı anodizasyon genellikle kıvılcım anodizasyon (kıvılcım) veya mikro ark oksidasyonu olarak adlandırılır. Kıvılcım konumlarında düzensiz kristal oksit formları (kırılma kanallarında) oluşur ve uzun süre sonra tüm yüzey kıvılcım oluşturarak düzensiz gözenekli bir oksit filmi elde edilir. Bu katmanlar genellikle yüksek bir mikro sertliğe, mukavemete ve aşınma direncine sahiptir (Sul et al., 2005).

Yapılan araştırmalarda, anodize edilen yüzeylerde (Şekil 4), kemik gelişiminin arttığı, tedavi edilmemiş kontrol gruplarına kıyasla kemik tepkisinde ve histomorfometrik testte güçlü bir artış gösterdiği belirtilmiştir (Rocci et al., 2013).



**Şekil 4.** Nobelbiocare firmasına ait anodizasyon işlemi uygulanmamış ve anodizasyon işlemi uygulanmış dental implantlar arasındaki hidrofilitiklik farkı (a) anodize işlemi uygulanmamış, (b) anodizasyon işlemi uygulanmış dental implantlar (Rocci et al., 2013)

## **Titanyum ve alaşımlarının yüzey topografyası, biyouyumluluk, yüzey ıslanabilirliği ve yüzey pürüzlülüğü**

Osseointegrasyon araya herhangi bir bağ dokusu katmanı girmeden direk kemikle implant arasında gerçekleşir. İmplant yüzeyinin fiziksel ve kimyasal yapısı, çevreleyen dokunun implantlar ile olan reaksiyonunu etkiler. Bu etkilenme olayı implant vücuda yerleştirildikten 4-14 gün sonra meydana gelir. Kemikle implantın osseointegrasyonu sonucunda hücre yapışması, hücre çoğalması ve hücre göçü gibi olaylar gerçekleşir. Optimum osseointegrasyon süreci için mikro ve makro yüzey karakteristikleri tanımlanması gerekmektedir (C.N. Elias, Lima, Valiev, & Meyers, 2008).

### **Titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluğu**

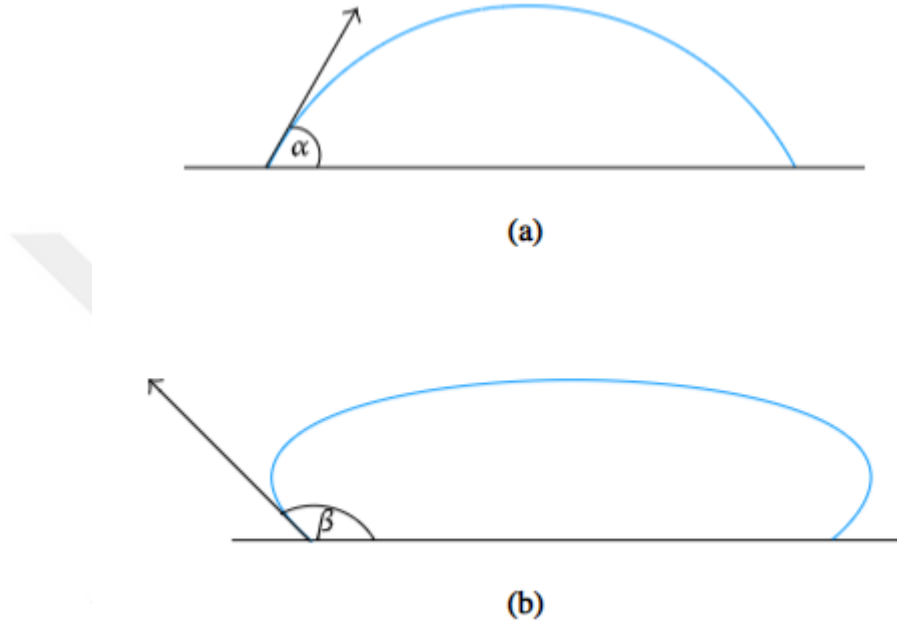
Bir malzeme iltihaplanma reaksiyonlarına neden olmadığında biyouyumlu olarak nitelendirilir. Titanyum ve alaşımlarının biyouyumlu yapıya sahip olmalarında ki en önemli faktör, kararlı ve atıl bir oksit tabakasının kendiliğinden birikmesidir. Ancak bir titanyum alaşımının oluşumu esnasında fizikokimyasal farklılıklar da belirir (Hisbergues et al., 2009).

- ❖ 1. Grup (Grade 1) titanyum en düşük mukavemete sahiptir, fakat yüksek şekillendirilebilirliğe ve korozyon direncine sahiptir.
- ❖ 4. Grup (Grade 4) Titanyum çok yüksek mukavemete ve orta derece şekillendirilebilirliğe sahiptir.
- ❖ 5. Grup Titanyum (Grade 5-Ti6Al4V olarak bilinen) diğer titanyum alaşımlarından daha yüksek mukavemete sahiptir.
- ❖ Ti6Al4V alaşımı okluzal (çene) kuvvetlerin yüksek olduğu arka çenede tercih edilir.
- ❖ Titanyum ve zirkonyum ikilisinin oluşturduğu alaşım (TiZr) alfa Cp-Ti yapısını koruyarak, biyouyumlu yapı sergilediği gözlemlenmiştir.
- ❖ TiZr, özellikle üstün mukavemeti nedeniyle küçük çaplı implant uygulamalarında kullanım için geliştirilmiştir.
- ❖ Bununla birlikte, farklı yüzey özelliklerine ilişkin devam eden karşılaştırmalı çalışmalara ihtiyaç vardır (Morais et al., 2007).

### **Titanyum alaşımlarında yüzey ıslanabilirliği**

İmplant yüzeyinin hidrofobikliği veya hidrofilikliği (yüzey ıslanabilirliği) osseointegrasyon için önemlidir. Bu terim temas açısı ile ifade edilir. Hidrofilik yüzeylerde temas açısı 0-90°, hidrofobik yüzeylerde ise 90°'den büyük temas açıları için kullanılır (Şekil 5). Yüzey serbest enerjisinden (SFE) direk olarak etkilenen ıslanabilirlik, adhezyon ve

kohezyon kuvvetleri arasındaki etkileşim olarak tanımlanmakta olup bu da sıvının implant yüzeyinde yayılması ile ilgilidir. Bu, yüzey kimyasal bileşimi, yüzey yükü ve mikroyapısal topografya ile ilgilidir (Smeets et al., 2016). Yüzeylerin anotlama, dağlama, püskürtmek veya püskürtme ve dağlama kombinasyonu gibi işlemlerde temas açıları (CA) değişebilir, böylece yüzey ıslanabilirliği etkilenir. Temas açısının artması genellikle artan yüzey pürüzlülüğü ile ilişkilendirilir. Yüksek bir SFE, ıslanabilirliğin artırılmasını sağlar dolayısı ile implant yüzeyi ile biyolojik ortam arasındaki etkileşimin artmasına olanak tanır (Dhir, 2013).



**Şekil 5.** (a) Hidrofilik yüzey  $\alpha < 90^\circ$  su temas açısı sergilerken, (b) hidrofobik yüzey  $\beta > 90^\circ$  temas açısı gösterir (Smeets et al., 2016)

Hidrofobik yüzeylerden daha yüksek bir afiniteye sahip olan hidrofilik yüzeyler proteinlerin işlevselliğini korur ancak, hidrofobik yüzeyler, yapısal değişiklikler yaparak proteinlerin kısmi denatürasyonuna neden olurlar. Sonuç olarak, üçüncül yapılarının bozulması, hücre bağlanma bölgelerinin daha az erişilebilir olmasına ve dolayısıyla hücre yapışmasının azalmasına neden olur. Ayrıca, hidrofobik yüzeyler, hava kabarcıklarının sıkışmasına yol açabilecek, böylece protein adsorpsiyonu ve hücre reseptörünün yapışması / aktivasyonu ile etkileşime girebilecek hidrokarbon kirlenmesini artırır (Dhir, 2013).

Adsorbe edilmiş serum proteinleri, hücrelerin dış zarında bulunan reseptörleri (integrinler) aktive eden biyolojik sinyaller olarak görev yapmaktadırlar. Mezenkimal kök hücreler (MSC) kan pıhtısını istila eder ve implantasyon bölgesini kolonize eder. Hidrofilik yüzeylerde MSC'lerin osteoblastik farklılaşması teşvik edilir osteokalsin, osteoprotegerin ve integrinlerin ekspresyonunu artırır. Dental implantların koşullandırma katmanına bağlı fibronektin ve albümin gibi hücre dışı matris proteinleri, hidrofobik yüzeylere adsorbe

edildiklerinde hücre-yapışma fonksiyonlarında belirgin bir azalma göstermektedir. Bununla birlikte, fibronektinin hücre-yapışma işlevselliği, hidrofilik yüzeyler üzerinde geliştirilmekte, böylece hücrel bir tepki geliştirilmektedir (Gittens et al., 2014).

### **Titanyum alaşımlarında yüzey pürüzlülüğü**

Yüzey pürüzlülüğünün (Ra), biyofilm oluşumu üzerindeki etkisine ilişkin çelişkili veriler bulunmaktadır. 0.2 µm 'den büyük Ra değerlerinin biyofilm oluşum oranının artmasına neden olduğu belirtilmiştir, oysa 0.2 mm'den küçük Ra değerlerinin subging gingival ve subgingival plağı üzerinde hiçbir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Hidrofiliklik ve Ra'nın ilk biyofilm yapışmasını ve oluşumunu sağladığı gösterilirken, süperhidrofilik, kimyasal olarak modifiye edilmiş asitle kazanmış yüzeyler önemli ölçüde daha az biyofilm oluşumu göstermiştir. Ayrıca, hidrofobik SLA ve işlenmiş yüzeyler, bakteriyel yapışma için ana güç olabilecek hidrofobikliği artırır. Yüksek hidrofilikliğe sahip yüzeylere rağmen, yüzey topografyası bakteriyel bağlanma üzerinde baskın etkiye sahipken, yüzey yükü ve ıslatma daha az etkiye sahiptir (Dhir, 2013).

### **Titanyum alaşımlarında yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliğin osseointegrasyona etkileri**

Hidrofilik yüzeyler, hidrofobik yüzeylere kıyasla osteointegrasyonun erken evrelerinde osteoblastik farklılaşmayı arttırarak erken kemik oluşumunu teşvik etmede daha büyük bir role sahiptir. Yüzey pürüzlülüğü, yüzey ıslanabilirliği ve implant yüzeyleri arasında bir etki tanımlanmıştır. En düşük yüzey pürüzlülüğüne ve en yüksek hidrofilikliğe sahip iyi tanımlanmış nanoyapıları gösteren anodizasyon uygulanmış yüzeylerin en yüksek sökme torkunu desteklediği belirtilmiştir. Bu, hidrofilikliğin yüzey pürüzlülüğüne kıyasla daha güçlü bir tepki ortaya çıkardığını göstermektedir (Terheyden, Lang, Bierbaum, & Stadlinger, 2012).

İmplant ile kemik arasında gerçekleşen etkileşimin yüzey pürüzlülüğü veya yüzey kimyasındaki farklılıklar nedeniyle olup olmadığı hala tartışma konusudur. *In vitro* çalışmalar, yüzey pürüzlülüğünün protein sentezinin yayılmasını, çoğalmasını ve farklılaşmasını etkilediğini ve bu da gelişmiş kemik ve implant temasını sağladığını göstermiştir. *In vivo* çalışmalar ise kemik oluşumunun mesafe veya temas yoluyla meydana gelip gelmediğini açıkça ayırt etmemektedir (Hotchkiss et al., 2016).

Sonuç olarak, implant yüzey topografyası, osteointegrasyonun süreci, hızı ve doğrudan kemikten implanta temas miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir

## MATERYAL VE METOD

### Materyal

Bu tezde yapılan çalışmalarda taban malzeme olarak Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri kullanılmıştır. Titanyum numunelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 2’de verilmiştir. Tüm Cp-Ti numunelerin boyutları 15 mm çapında ve 4 mm kalınlığında, Ti6Al4V numuneler ise 2x2 cm boyutunda ve 2 mm kalınlığında ve Ti45Nb numuneler ise 1x1 cm boyutunda ve 2 mm kalınlığında olup anodizasyon işlemine başlamadan önce 80-1200 SiC kâğıtlar kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneler etanol ile temizlenmiş ve sonrasında kurulmuştur.

**Tablo 2.** Cp-Ti ,Ti6Al4V ve Ti45Nb (% ağırlık) Kimyasal Kompozisyonları.

	Ti	Al(max)	V(max)	Nb(max)	Diğer
<b>Cp-Ti</b>	99.2	-	-	-	0.8
<b>Ti6Al4V</b>	90.0	6.00	4.00	-	0.2
<b>Ti45Nb</b>	54.69	-	-	45.11	0.2

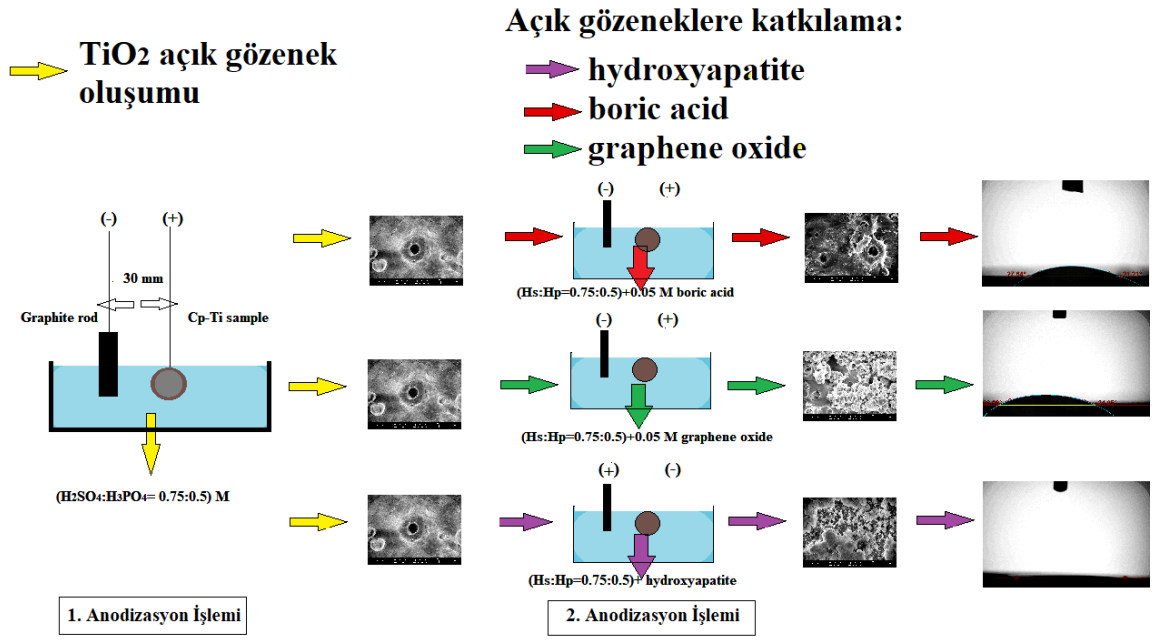
### Anodizasyon işleminde kullanılan parametreler ve çözeltilerin hazırlanması

Tüm Cp-Ti ve Ti6Al4V numuneleri anodizasyon işlemine başlamadan önce, hazırlanan çözelti (5 g/L Na<sub>2</sub>S - 60 g/L NaOH) içinde 2-3 dakika 60°C’de dağlanmış daha sonra HNO<sub>3</sub> içinde 24-26°C’de 1 dakika daldırılıp tutulmuş ve ardından tüm numuneler deiyonize su kullanarak temizlenmiştir.

Negatif elektrot olarak grafit çubuk ve pozitif elektrot olarak Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneler kullanılmıştır. Anodizasyon sırasında negatif elektrot ile pozitif elektrot arasındaki mesafe 30 mm olarak ayarlanmıştır. Anodik filmlerin üretilmesinde, bir doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında anodizasyon işleminde borik/sülfürik asit çözeltisi, farklı molar oranlarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içeren çözeltiler ve aynı molar oranlarındaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilerine bor, grafen oksit ve hidroksiapatit eklenerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır ve hazırlanışı aşağıda verilmiştir:

- ❖ Anodizasyon işlemi Ti6Al4V numunelerine, 24-26°C’de borik/sülfürik asit elektrolit çözeltisinde (B:60 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 20-40-60-80 dakika ve 20 V ile uygulandı. Numuneler farklı parametrelerde anodize edildikten sonra 800°C’ de 2 saat fırın (Protherm marka) ile kalsine edilmiş ve ardından atmosfere açılmıştır.

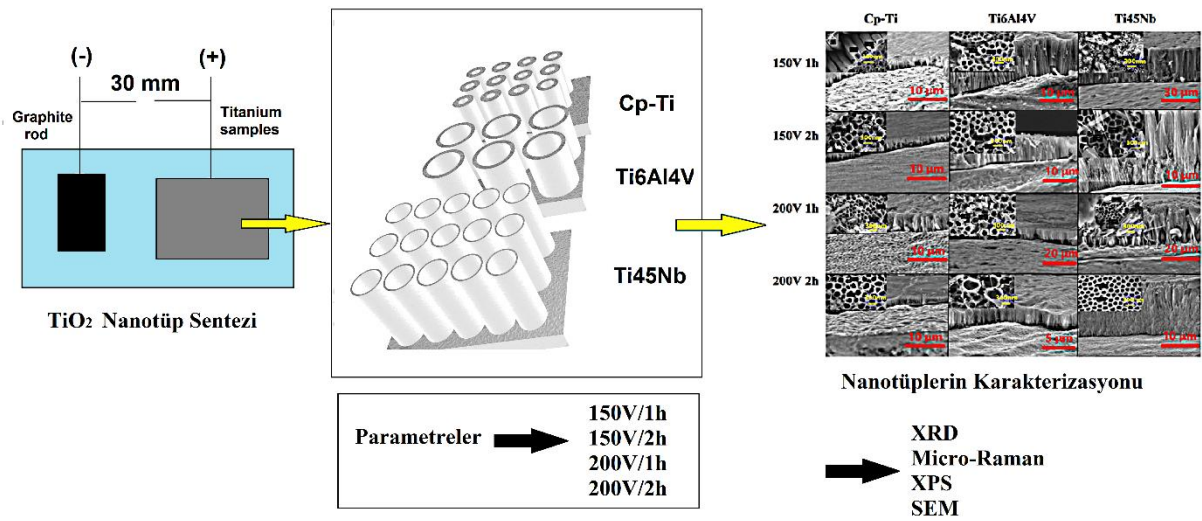


**Şekil 6.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içeren çözeltiler ile yapılan anodizasyon işlemlerinin grafiksel özet gösterimi (Acar et al., 2022b)

- ❖ Anodizasyon işlemi Cp-Ti numuneleri için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> içeren çözeltiler farklı molar oranlarında aşağıdaki gibi hazırlanmıştır (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= Hs, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=Hp):
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.25 M)– H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.5M) = (Hs:Hp=0.25:0.5)
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5M)– H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.5M) = (Hs:Hp=0.5:0.5)
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M)– H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.5M) = (Hs:Hp=1:0.5)
- ❖ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>= 0.75 M, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.5 M elektrolitleri kullanılarak anodizasyon çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerde numunelere 200 V gerilim uygulanarak ve oda sıcaklığında 10 dakika anodizasyon işlemine tabi tutularak anodik filmler elde edilmiştir. Anodizasyon işlemi sonrasında tüm numuneler distile su ile yıkandı ve kurutuldu. Numunelere aynı parametrelerde birinci anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra, ikinci anodizasyon işlemleri aşağıdaki gibi uygulanmıştır:
  - Borik asitli numune için anodizasyon çözeltisine (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>= 0.75:0.5) 0.05 M borik asit ilave edilmiş ve anotlama işlemine 10 V'ta 10 dakika devam edilmiştir.
  - Grafen oksitli numune için 0,05 M grafen oksit ilave edilmiş (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>= 0.75:0.5) ve anotlama işlemine 10 V'ta 10 dakika devam edilmiştir.
  - Hidroksiapatit (HA) doplama için 2 mM NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 2.5 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> içeren bir karışım ile distile suda eritilerek hazırlanmıştır ve iyonik iletkenliği arttırmak için 0.15 M NaCl eklenmiştir. 2,5 V'ta 10 dakika süreyle anodizasyon işlemi

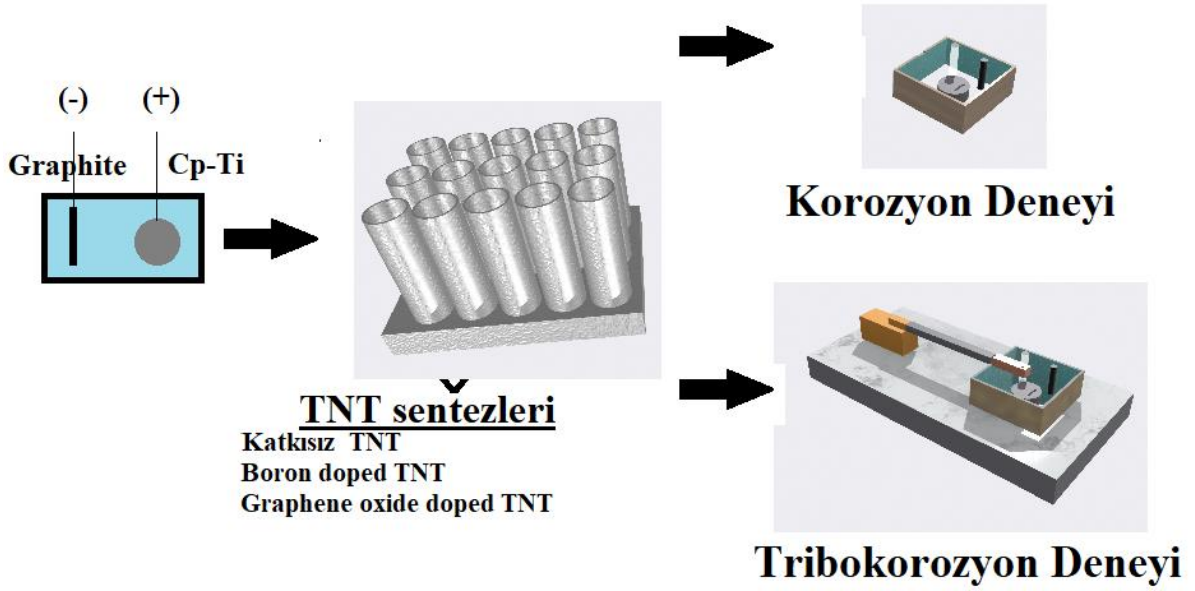
uygulanmıştır. Anodizasyon işlemlerinden sonra numuneler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

- ❖ 0.36 M amonyum florür ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) içeren çözelti ile polietilen glikolün karışımı ile hazırlanan çözelti kullanılarak  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde  $\text{TiO}_2$  nanotüp (TNT) sentezleri yapılmıştır. TNT Dizileri Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb üzerinde 150-200V ve 1-2 saat parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında TNT sentezi için hazırlanan çözeltiye bor ve grafen oksit doplanarak TNT mimarisine etkisi ve yüzey ıslanabilirlik performansları incelenmiştir.



**Şekil 7.** Titanyum numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin grafiksel özet gösterimi (Acar, Kovacı, & Çelik, 2022a)

- Bor doplu TNT sentezi için anodizasyon çözeltisi içerisine 0.05 M borik asit ilave edilmiştir.
- Grafen oksit doplu TNT sentezi için anodizasyon çözelti içerisine 0.05 M grafen oksit ilave edilmiştir.



**Şekil 8.** Bor ve grafen doplanmış TNT'lerin korozyon ve tribokorozyon deneylerinin grafiksel özet gösterimi (Acar, Kovacı, & Çelik, 2022c)

### **XRD Analizleri**

Tüm numunelerin faz tanımlaması, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bulunan Malvern PANalytical EMPYEAN X-Işını Kırınım Ölçer (XRD) ile cihazı ile 30 mA, 40 kV ve  $2\theta$  ölçeğinde Cu-Ka ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) kullanılarak yapılmıştır. Analizler sırasında Uluslararası Kırınım Veri Merkezi (ICDD) standartları referans alınmıştır.

### **SEM Analizleri**

Tüm numunelerde anodizasyon işlemi öncesi ve sonrasında yüzey görüntüleme için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (ZEISS Sigma 300) kullanıldı.

### **Micro-Raman Analizleri**

Numunelerin Mikro-Raman analizleri, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan 532 nm dalga boyuna ve 0,3 mWatt güce sahip bir WITec alpha 300 R cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### **XPS Analizleri**

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan tek kristal kuvars ile monokromatize edilmiş 1486.6 eV Al anot enerjisine sahip bir Specs Flex-

Mod sistemi (Berlin, Almanya) kullanılarak yapıldı. Fotoelektronlar, 2D CCD dedektörü ile donatılmış 150 mm'lik bir enerji analizörü ile ölçüldü.

### **Temas açısı ölçümleri**

Numunelerin temas açısı ölçümleri için, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DAYTAM) bulunan Attension Theta Lite (C204A, Biolin Scientific, İsveç) cihazı kullanıldı. Temas açısı ölçümlerinde 5 mL distile su kullanılmıştır.

### **Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri**

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri için, Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YUTAM) bulunan Bruker Contour-GT 3 Boyutlu Optik Mikroskopu kullanılarak yüzey pürüzlülük değerleri belirlendi.

### **Tribolojik Deneyler**

Aşınma testleri, ASTM G133-05 standardı baz alınarak 1N normal yükte 141 m kayma mesafesi ile kuru aşınma koşulları altında 22-24°C'de iki farklı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sırasında 6 mm çapında bilye ( $Al_2O_3$ ) kullanılmıştır. Aşınma testleri için Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YUTAM) bulunan disk üzerinde pin (pin-on-disc) tribometre cihazı kullanıldı (Bruker UMT TriboLab, Campbell, ABD). Ayrıca aşınma testleri, doğrusal zıt yönlü düzlem-pim aşınma yöntemi ile Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan Turkyus PODWT&RWT aşınma cihazı kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Aşınma oranları, Archard Denklemi ile hesaplandı.

### **Elektrokimyasal Deneyler**

Elektrokimyasal deneyler, SBF çözeltisinde GAMRY Series G750TM (Gamry Instruments, Warminster, ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Açık Devre Potansiyeli (OCP) ve Potansiyodinamik Polarizasyon tekniği kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerde üç elektrot tekniği uygulanmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak grafit kullanılmıştır. Tüm numuneler için elektrokimyasal deneylerin süresi 3200s olarak belirlenmiştir ve deneyler oda sıcaklığında (~22°C) gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal deneyler için başlangıç parametreleri Tablo 3'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.** Potansiyodinamik Polarizasyon (Tafel) Ölçümlerinde Kullanılan Değerler

Kurulum Parametreleri	Değerler
Başlangıç Potansiyeli (V)	-0.5 vs Eoc
Bitiş Potansiyeli (V)	+1 vs Eoc
Tarama Hızı (mV/sn)	1
Numuneden data alma periyodu	1
Numune Alanı (cm <sup>2</sup> )	0.38
Numune Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	4.43
Eşdeğer ağırlık	11.601

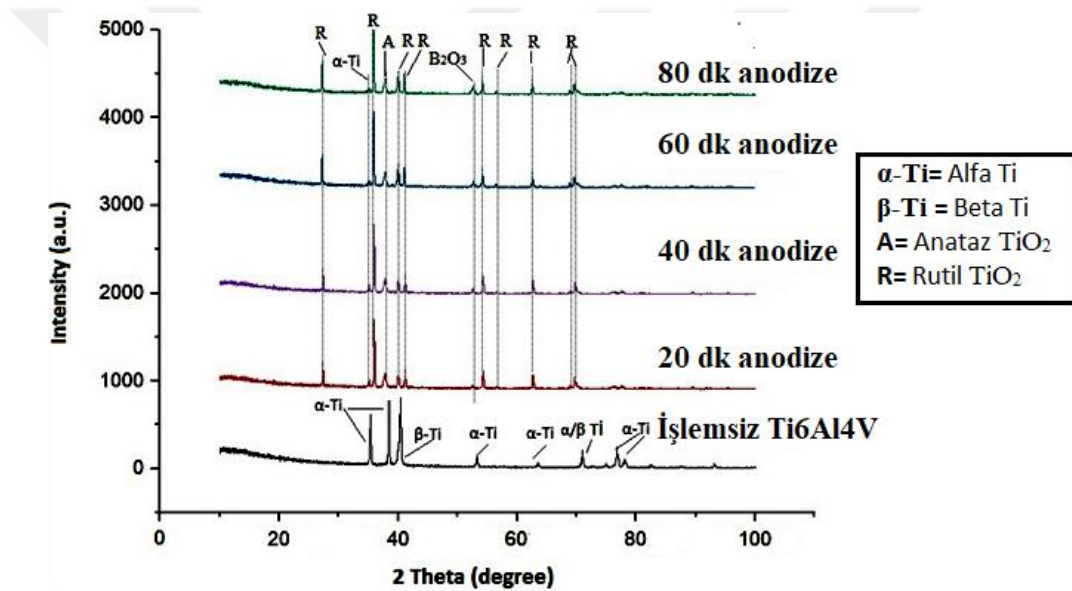
**Tablo 4.** 1.5 × SBF (pH 7.4) Kompozisyonu

Numara	Reaktif	Ağırlık(g/l)
1	NaCl	12.053
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.533
3	KCl	0.338
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.347
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.467
6	1 M HCl	50 ml
7	CaCl <sub>2</sub>	0.438
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.108
9	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (Tris)	9.177
10	1 M HCl	8.5 ml

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### Anodik Filmlerin XRD Analizleri

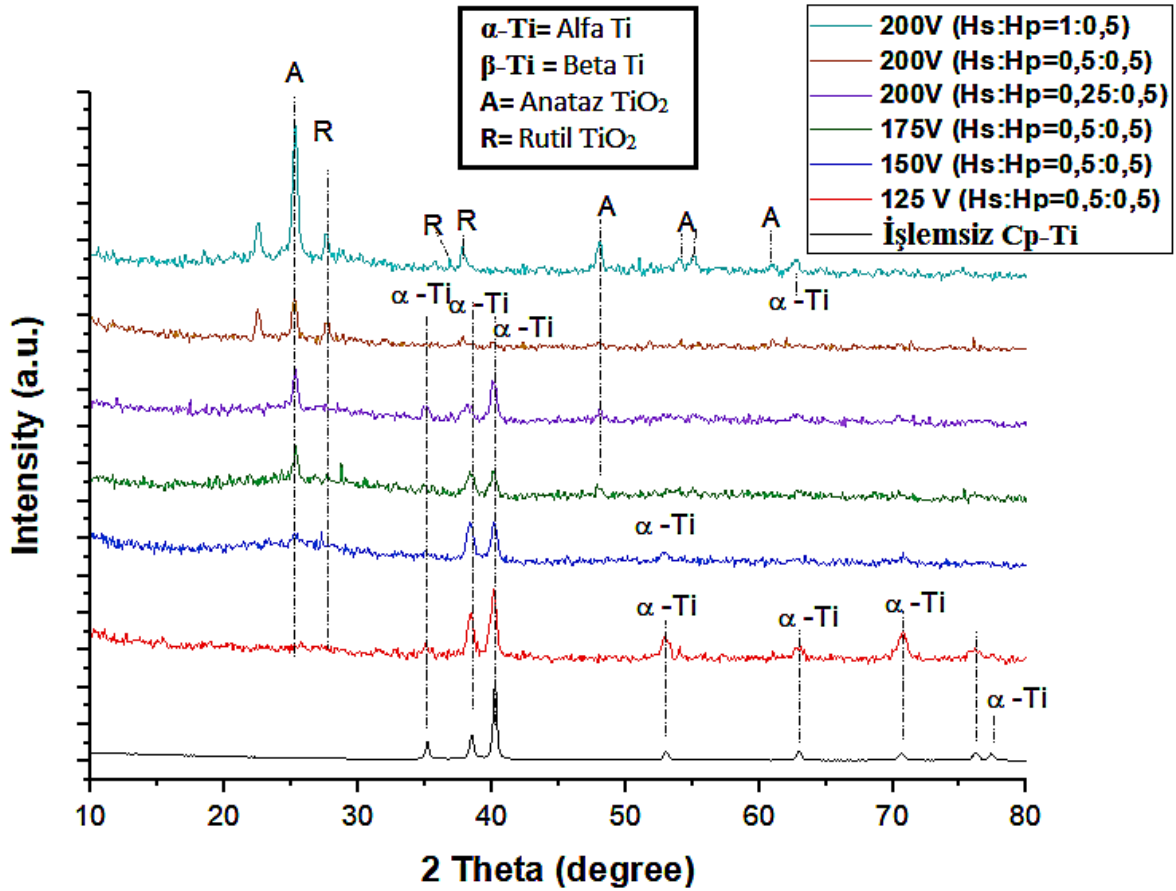
Borik/sülfürik asit anodik filmlerin ve işlemsiz Ti6Al4V numunenin XRD grafikleri Şekil 9'da gösterilmiştir. Şekil 9'a göre taban malzemesinin  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti yapılarından oluştuğu görülmektedir. Farklı anotlama sürelerine sahip anodik filmlerden  $B_2O_3$  fazı ve rutil  $TiO_2$  fazları elde edilmiştir. Ayrıca anodizasyon süresi arttıkça pik yoğunluklarının değiştiği görülmektedir. Anodizasyon süresinin artmasıyla hem  $B_2O_3$  fazının tepe yoğunluğunun artması hem de rutil  $TiO_2$  fazlarının tepe yoğunluğunun azalması oksijen ve bor arasındaki bağlanma olasılığına atfedilmiştir (Çelik, Acar, Yetim, Kovacı, & Yetim, 2020).



Şekil 9. İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin XRD grafikleri

125-200 V'de  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisinde işlemsiz Cp-Ti ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri Şekil 10'da verilmiştir. İşlemsiz numunenin sadece  $\alpha$ -Ti yapısından oluştuğu görülmektedir. 125 V'de anodize edilen numunede ise rutil fazı varlığı görülmezken anataz faz varlığı gözlemlenmiştir. 150,175 ve 200 V'de anodizasyon uygulanan numunelerde ise hem anataz hem de rutil faz varlığı gözlemlenmiştir. 150 V anodizasyon uygulanan numunede  $\sim 25^\circ$  merkezli geniş tepe noktasından da anlaşılacağı gibi amorf yapı sergilemiştir. Buna karşılık artan voltaj, anatazı  $\sim 25^\circ$  merkezli tek kristalli bir faza dönüştürmüştür. 150 V'ye yakın potansiyellerde anataz oluşumu, artan voltajla  $\sim 25^\circ$  merkezli geniş tepe noktasının daralması ve rutil fazın elde edilmesi önceki çalışmalarla tutarlıdır, bu da uygulanan voltajın artmasından sonra anatazın rutile dönüştüğünü göstermektedir (Cheung et al., 2021). Ayrıca, 200V'da farklı molar oranlarda  $H_2SO_4/H_3PO_4$

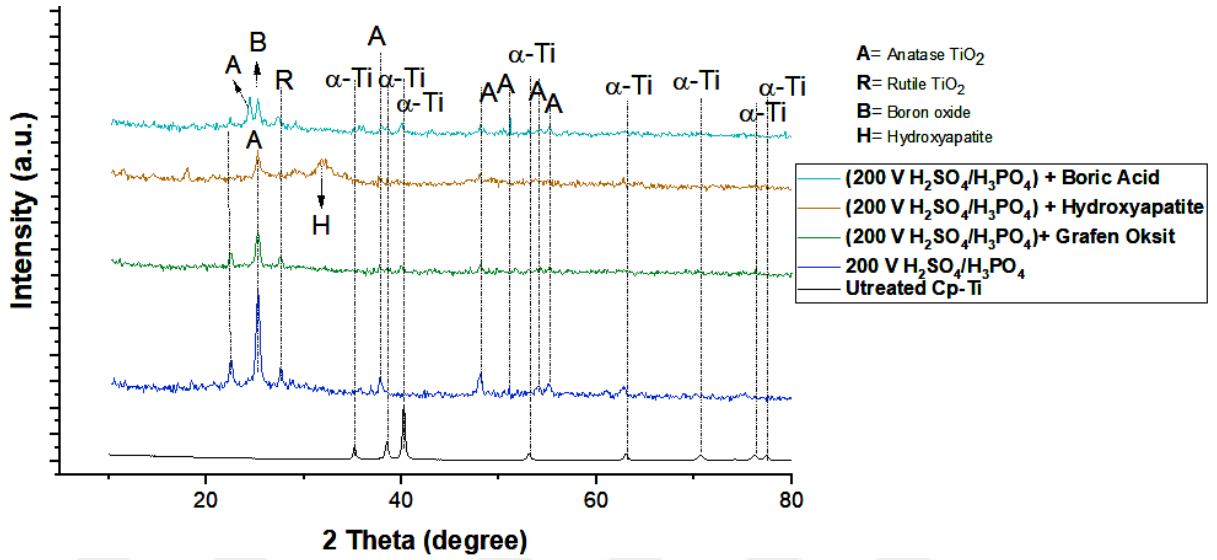
anodize edilmiş numunelerin anataz ve rutil fazlarının yoğunluklarının farklı olduğu belirlenmiştir. Tüm örneklerde anataz fazı  $\sim 25^\circ$ 'de görünürken,  $\sim 27.7^\circ$ 'deki rutil fazı  $H_2SO_4/H_3PO_4=0.25/0.5$  örneğinde belirgin olmadığı tespit edilmiştir. Çözeltideki  $H_2SO_4$  molar oranının artması ile rutil fazların yoğunluğunun artması, birinci amorf faz anatazın, rutil faza dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir. Anataz fazının, sıcaklık ve basınç artışına bağlı olarak yüksek voltajlarda artan deşarj yoğunluğu ile rutil faza dönüşebildiği bilinmektedir.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  molar oranındaki değişim ve artan  $H_2SO_4$  oranı ile oksidasyon gücünün artması rutil fazın yoğunluğunu arttırmıştır (Galvis et al., 2015).



Şekil 10. İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri

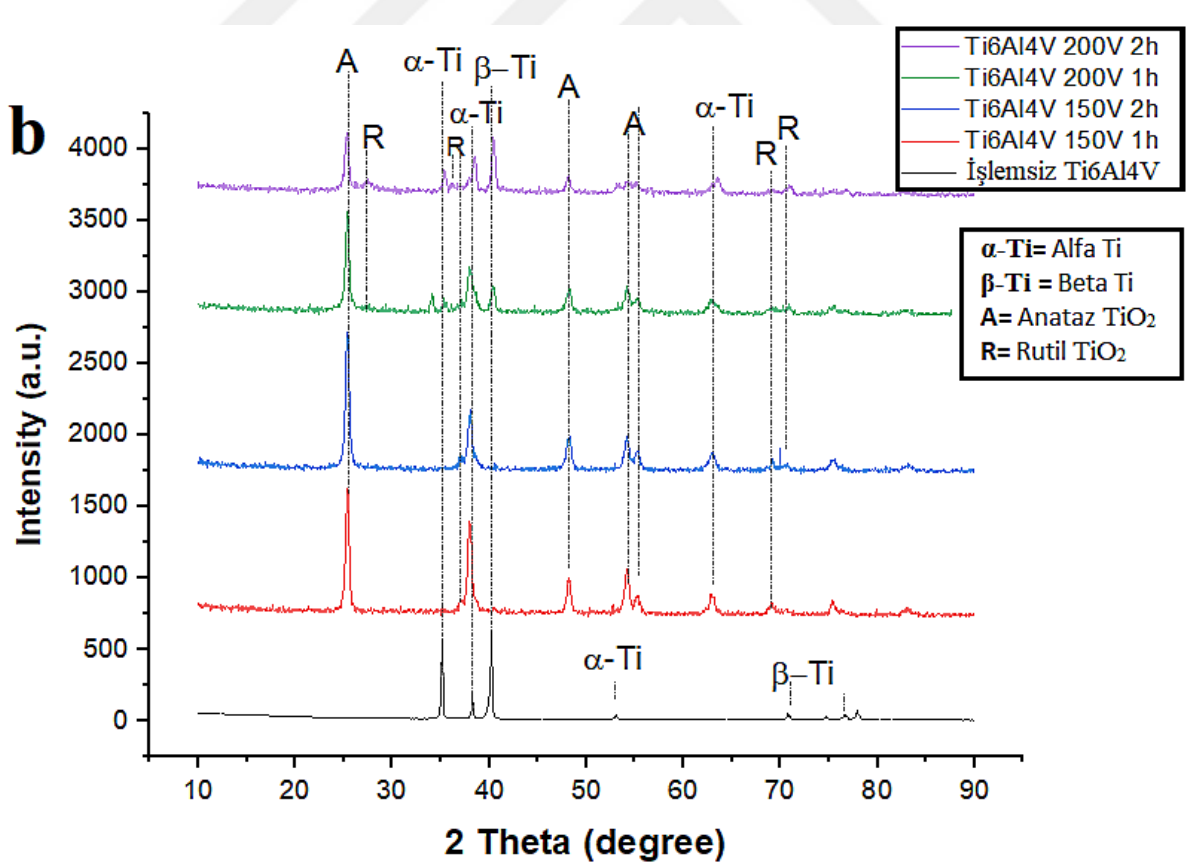
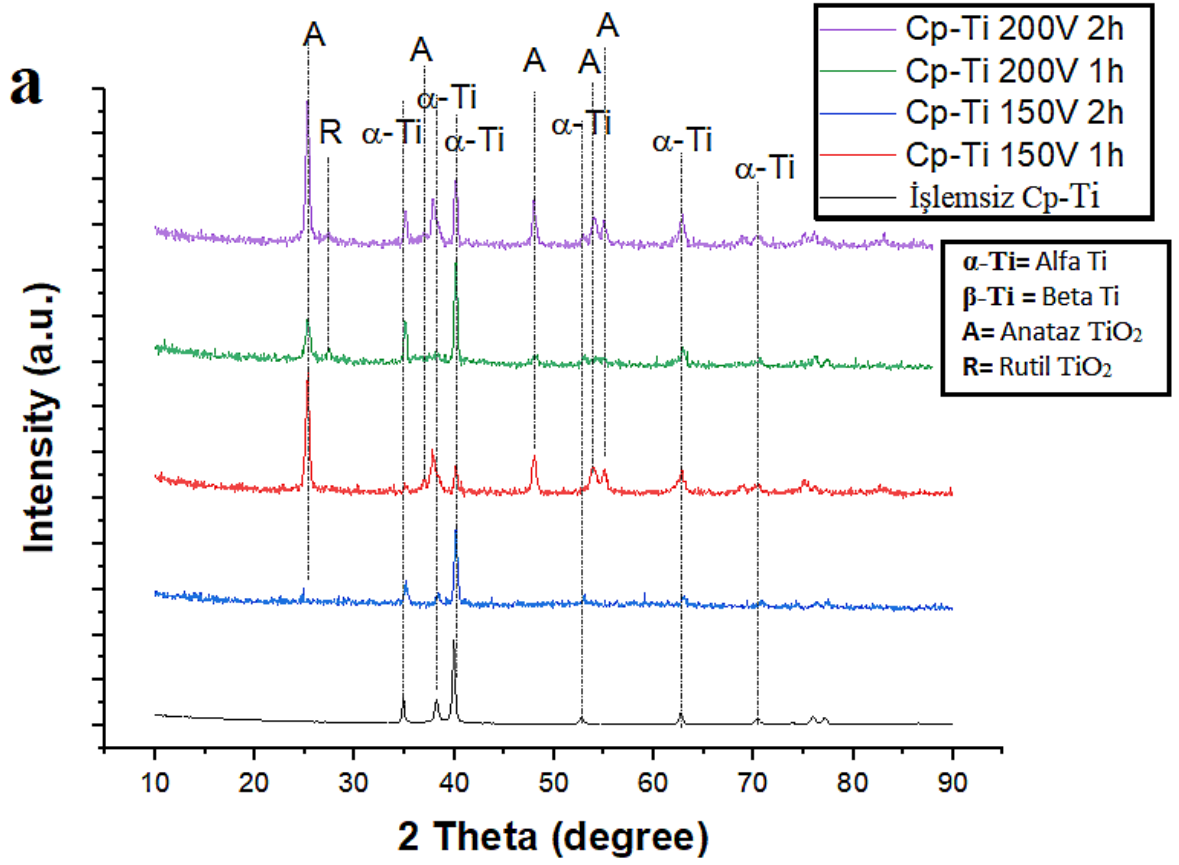
İşlem görmemiş ve borik asit, hidroksiapatit ve grafen oksit ilave edilerek anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri Şekil 11'de verilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, işlem görmemiş numunede sadece  $\alpha$ -Ti pikleri mevcutken,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  anodize edilmiş numunelerde 200 V'de hem anataz hem de rutil  $TiO_2$  fazları bulunduğu görülmektedir. Anodizasyon çözeltisine grafen oksit eklenerek 200 V'de anodize edilen numunede oluşan fazlarda herhangi bir kayma olmadığı anlaşılmıştır. Anodizasyon çözeltisine grafen oksit eklenmesinin kristal yapıya önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır (Yadav & Kim, 2016). Aynı koşullar altında anodizasyon çözeltisine borik asit ilavesi  $\sim 25^\circ$ 'de yer alan bor oksit fazının oluşmasına neden olmuştur (Xie, Zhang, Sun, & Gao, 2019). Anodizasyon

çözeltisine hidroksiapatit ilavesi, XRD pikleri ile doğrulanmış ve ayrıca rutil fazın pik yoğunluğunun düşmesine sebep olmuştur (X. Zhang et al., 2019)(Acar et al., 2022b).

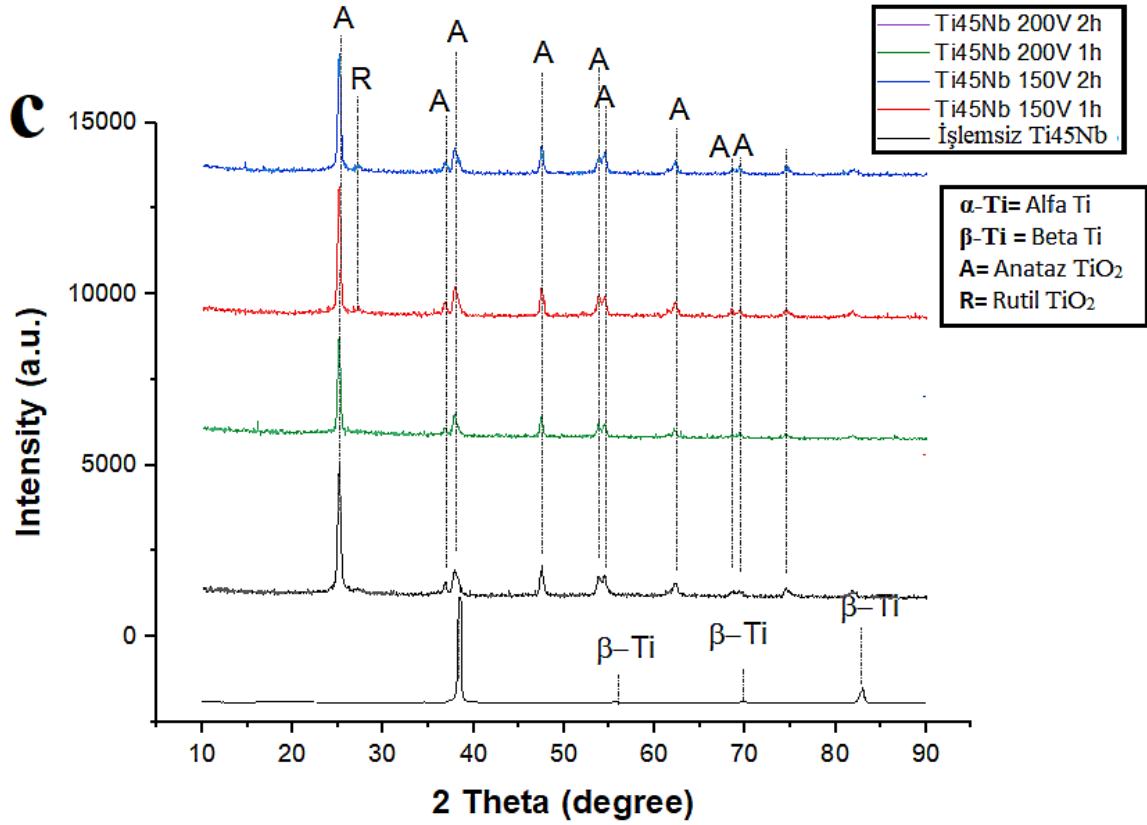


**Şekil 11.** İşlemsiz, bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri (Acar et al., 2022b)

İşlem görmemiş ve TiO<sub>2</sub> nanotüp (TNT) elde etmek için anodize edilmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinin XRD grafikleri Şekil 12'de gösterilmektedir. İşlem görmemiş numuneler incelendiğinde beklendiği gibi sadece α-Ti ve β-Ti pikleri varlık göstermiştir. Anodizasyon işleminden sonra tüm numunelerde ~ 25° merkezli anataz TiO<sub>2</sub> oluşumu görülmüştür. Anodizasyon işlemi sırasında 200 V gerilim uygulanan numunelerde de ~ 27° merkezli rutil TiO<sub>2</sub> oluşumu görülmüştür. Literatürde yapılan önceki çalışmalar, sıcaklık ve basınç artışının bir fonksiyonu olarak yüksek voltajlarda artan deşarj yoğunluğu ile anataz fazının rutil faza dönüşebileceğini göstermiştir (Mortazavi, Jiang, & Meletis, 2019).

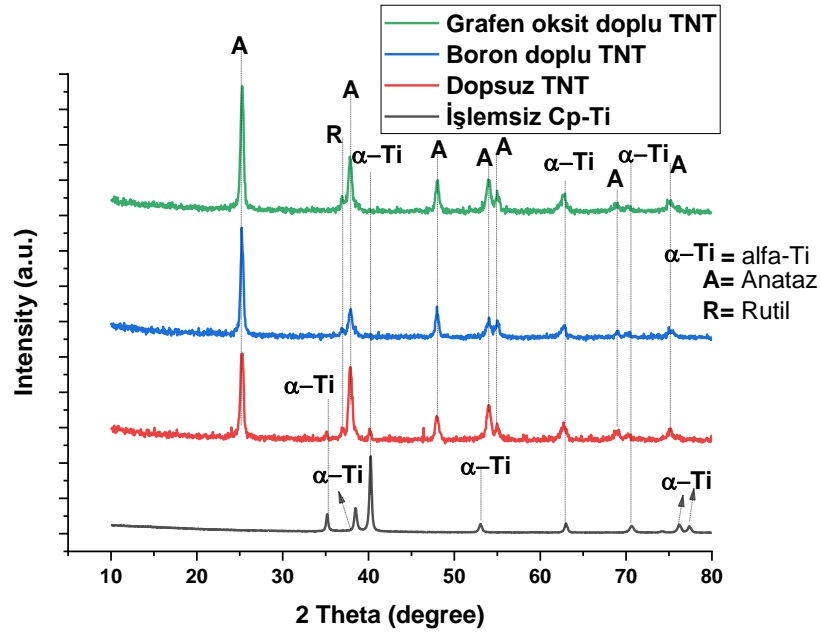


Şekil 12. (a) Cp-Ti, (b) Ti6Al4V ve (c) Ti45Nb numunelerinde sentezlenen nanotüplerin XRD grafikleri



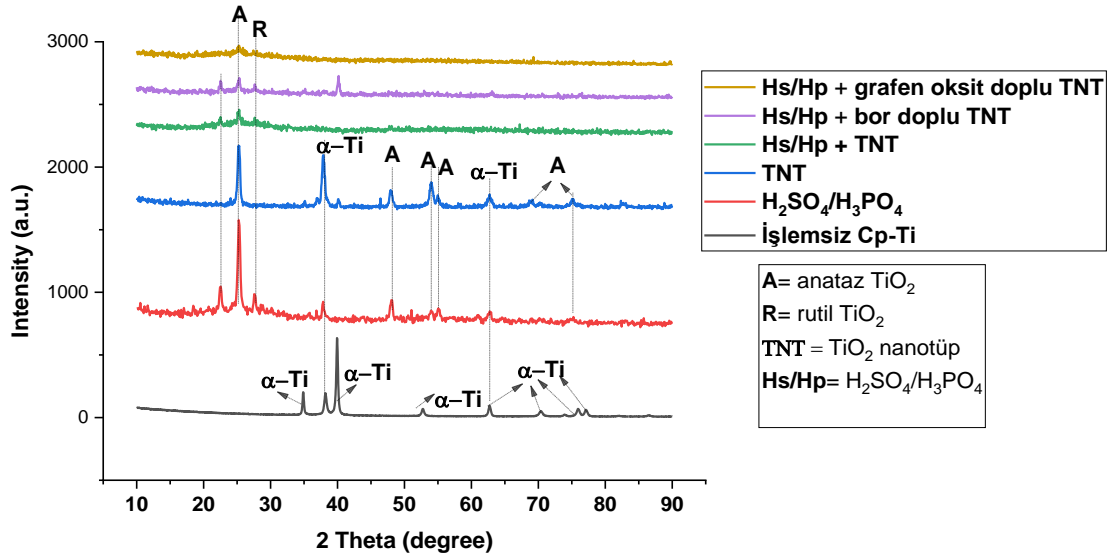
**Şekil 12.** (a) Cp-Ti, (b) Ti6Al4V ve (c) Ti45Nb numunelerinde sentezlenen nanotüplerin XRD grafikleri (devam)

Şekil 13, işlenmemiş Cp-Ti, dopsuz TiO<sub>2</sub> nanotüpler ve doplu TiO<sub>2</sub> nanotüplerin XRD grafiklerini göstermektedir. İşlemsiz numunede sadece  $\alpha$ -Ti yapısı görülmüş, sentezlenen tüm TiO<sub>2</sub> nanotüp numunelerinde ise anataz TiO<sub>2</sub> oluşumu görülmüştür. Önceki çalışmalar, 25° merkezli anataz pikinin genişlemesinin, anodizasyon işlemiyle doplama sırasında TiO<sub>2</sub> kafes yapısının bozulduğunu öne sürmüştür (Mollavali, Falamaki, & Rohani, 2015). XRD grafikleri incelendiğinde bor ve grafen oksit doplu örneklerin 25° merkezli anataz piklerinin, dopsuz TiO<sub>2</sub> örneğinin pikine göre genişlemediği görülmüştür. Bu, doplama işlemlerinin TiO<sub>2</sub> kafes yapısını önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir (Perera et al., 2012).



**Şekil 13.** İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri

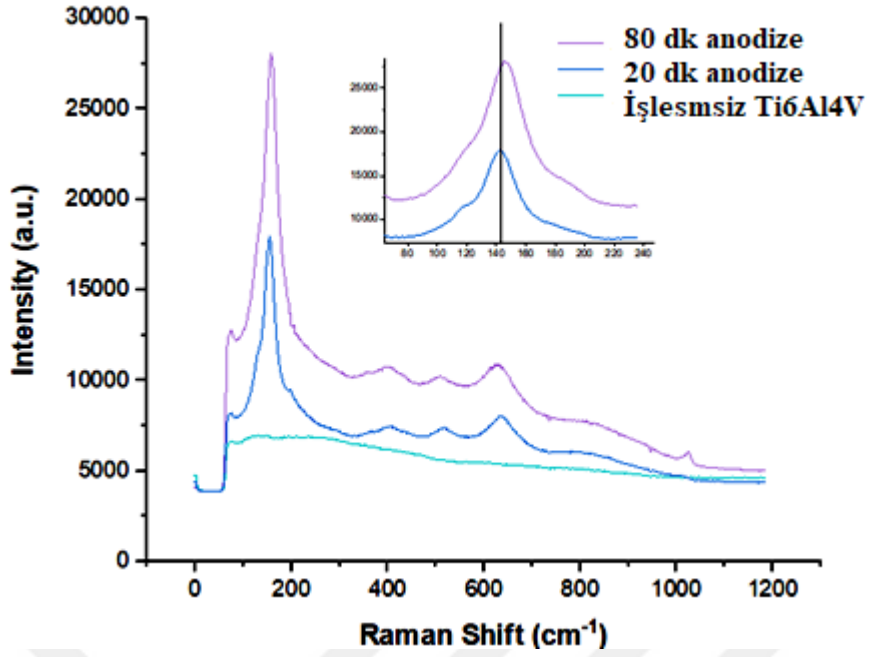
Şekil 14, işlemsiz Cp-Ti,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  anotlanmış numune, dopsuz TNT ve doplu TNT'lerin XRD grafiklerini göstermektedir. İşlem görmemiş numunenin  $\alpha$ -Ti yapısından oluştuğu görülmektedir. Tüm anodize edilmiş numuneler,  $25^\circ$  merkezli anataz  $TiO_2$  oluşumu gösterdi.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  solüsyonu ile muamele edilen tüm örneklerde rutil  $TiO_2$  oluşumu görülürken,  $H_2SO_4/H_3PO_4$  solüsyonu ile muamele edilmeyen TNT sentezinde rutil  $TiO_2$  oluşumu gözlenmedi. Anataz fazının, sıcaklık ve basınç artışına bağlı olarak yüksek voltajlarda artan deşarj yoğunluğu ile rutil faza dönüştüğü görülmüştür.  $H_2SO_4$  ile oksidasyon gücünün artması, anataz fazının rutil faza dönüşmesini kolaylaştırmıştır. Önceki araştırmalar, anataz zirvesinin  $25^\circ$ 'de genişlemesinin, anotlama işlemi sırasında  $TiO_2$  kafes yapısının bozulduğunu gösterdiğini öne sürdü (Mollavali et al., 2015). XRD grafikleri incelendiğinde bor ve grafen oksit doplu örneklerin  $25^\circ$  merkezli anataz piklerinin, dopsuz  $TiO_2$  örneğinin pikine göre genişlemediği keşfedildi. Bu, ne bor ne de grafenin  $TiO_2$ 'nin kafes yapısını önemli ölçüde etkilemediğini ortaya koymaktadır (Perera et al. 2012).



**Şekil 14.** İşlemsiz Cp-Ti ve iki katmanlı nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin XRD grafikleri

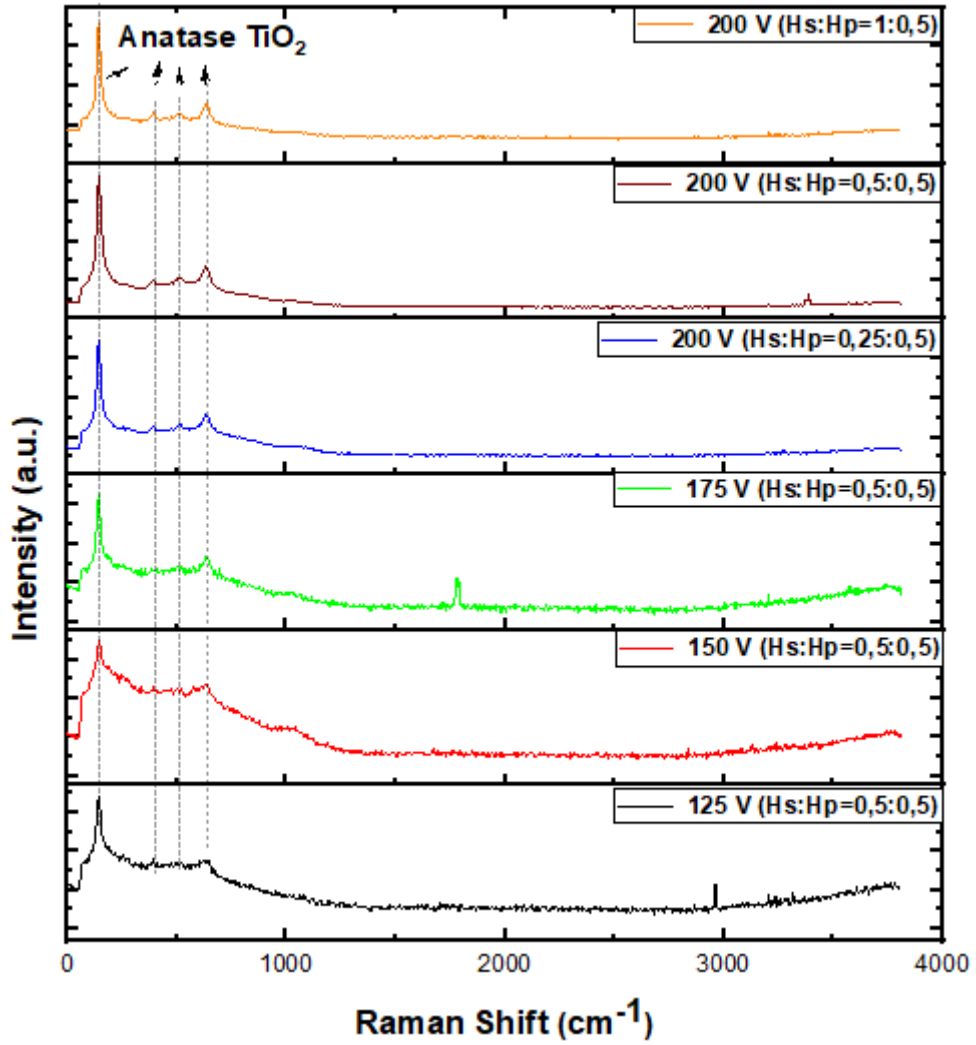
#### Anodik Filmlerin Mikro-Raman Analizleri

İşlemsiz Ti6Al4V ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerine ait Raman spektrumları Şekil 15'te gösterilmektedir. Anataz kristal fazının maksimum pikleri 144, 196, 396, 516 ve 634  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Anodize numuneler için Raman spektrumları incelendiğinde uygulanan anodizasyon işleminin etkisi görülmekte ancak uygulanan anodizasyon süresinin önemli bir fark yaratmadığı görülmektedir. Fakat farklı anodizasyon süreleri nedeniyle hafif bir kayma görülmüştür. Kayma, bor veya foton hapsinin mevcudiyeti nedeniyle yüzeydeki kristal kusurlarının artmasından kaynaklandığı daha önce yapılan benzer çalışmalarda belirtilmiştir (Szkoda, Siuzdak, Lisowska-Oleksiak, Karczewski, & Ryl, 2015). Bu görülen küçük kayma, uygulanan anodizasyon süresindeki artış ile kristal düzlemler arasındaki genişlemeye atfedilmiştir. Bor atomları, küçük atom çapları nedeniyle konak kafesler arasındaki ara yer pozisyonlarını kolayca işgal eder ve düzlemler arasındaki mesafenin genişlemesine neden olur (Jeong, Jung, Shin, & Oh, 2014).



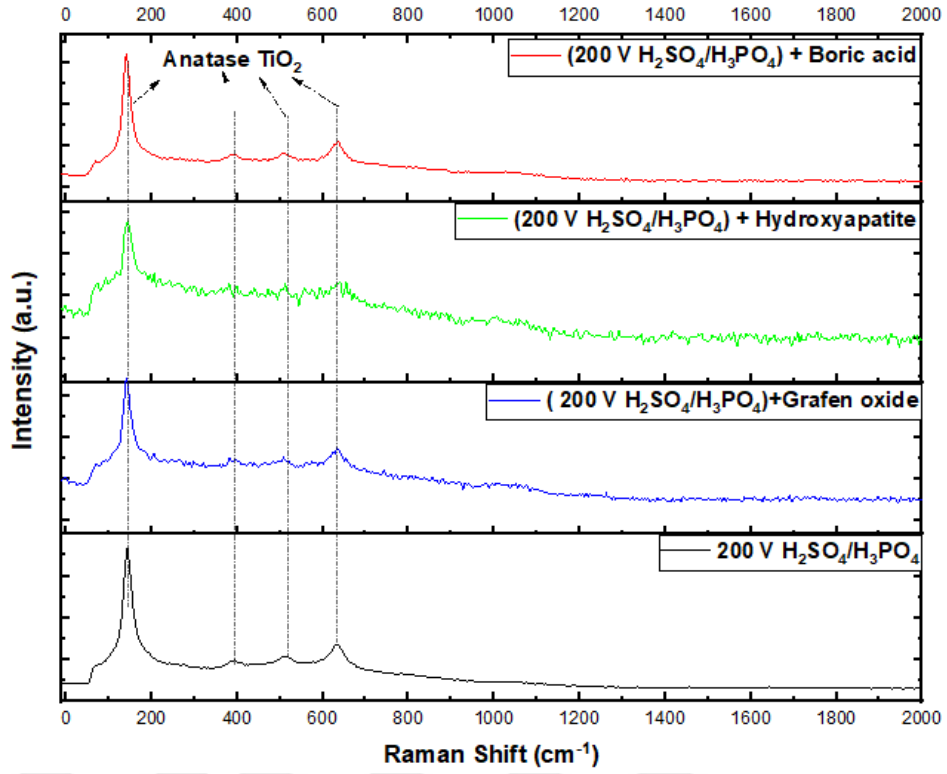
**Şekil 15.** İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin Raman spektrumları (Acar, Kovacı, & Çelik, 2021)

Şekil 16, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 125-200 V'de anodize edilmiş numunelerin Raman spektrumlarını vermektedir. Raman lazeri, gözenekler yerine yalnızca yığın malzemeye odaklanır, rutil faz ise açık gözeneklerin yakınında lokalize olduğundan, Raman spektrumlarında sadece anataz fazı tespit edilmiştir. Raman grafikleri, tüm anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinde anataz fazının ana faz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, anodize edilmiş tüm numunelerde ~155 cm<sup>-1</sup>'de ana anataz zirvesinde herhangi bir kayma olmaması, anataz fazının rutil faza dönüşürken artık gerilmeye maruz kalmadığını gösterir (Cheung et al., 2021).



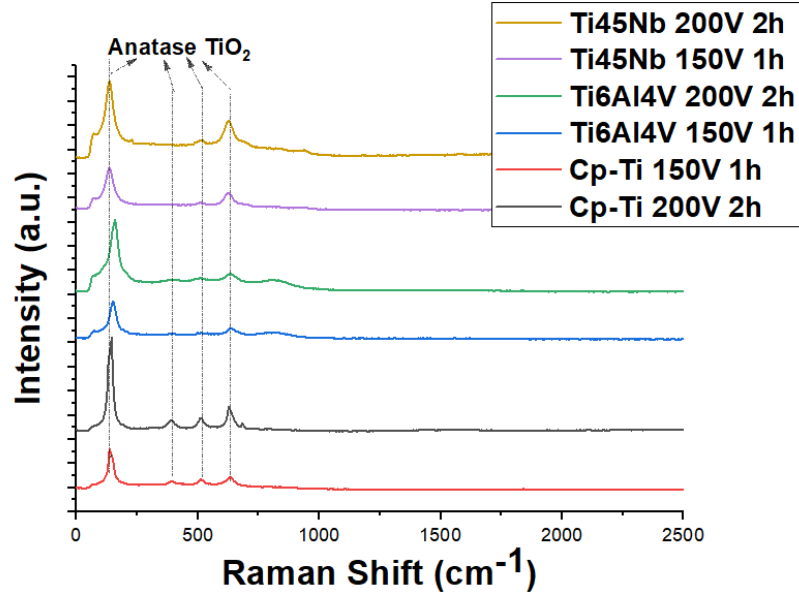
**Şekil 16.** İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları

Şekil 17, bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize edilmiş numunelerin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman spektrumlarında sadece anataz  $\text{TiO}_2$  fazı varlık göstermiştir. Raman spektrumları, tüm anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinde anataz fazının ana faz olduğunu desteklemektedir. Ayrıca tüm anodize numunelerde  $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ 'de ana anataz pikinde herhangi bir kayma olmaması, anataz fazının rutil faza dönüşürken artık gerilmeye maruz kalmadığını göstermektedir.



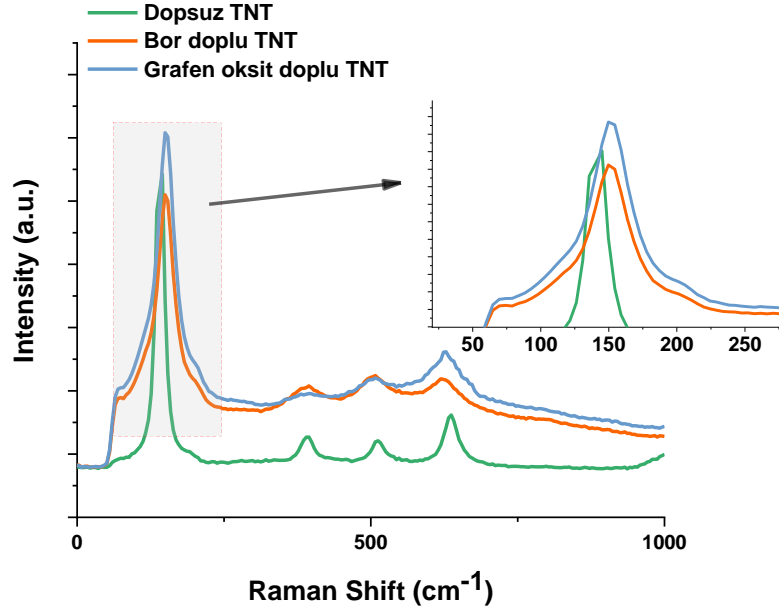
**Şekil 17.** Bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize olmuş Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları (Acar et al., 2022b)

İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinin Raman spektrumları Şekil 18'de verilmiştir. Lazer anotlanmış yüzeydeki yığın malzemeye odaklandığından Raman spektrumunda sadece anataz fazları görülebilir olduğu daha önceden de belirtilmiştir. Rutil faz nanotüplerin çevresinde lokalize olduğundan Raman spektrumlarında belirgin değildir. Raman grafikleri, tüm anodize edilmiş numunelerde anataz fazının ana faz olduğunu kanıtlamaktadır. Uygulanan voltaj 150V'dan 200V'ye çıkarıldığında  $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ 'de lokalize olan anataz tepelerinin daralması, artan voltajın film yapısında kristalleşme oranını arttırdığını göstermekte ve XRD grafikleri de bunu doğrulamaktadır (Y. Zhang et al., 2009). Tüm anodize edilmiş numunelerde  $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$ 'de anataz ana zirvesinde önemli bir kaymanın olmaması, anataz fazının rutil faza dönüşümü sırasında artık gerilimlere maruz kalmadığını da gösterir.



**Şekil 18.** Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinde sentezlenen nanotüplerin Raman spektrumları

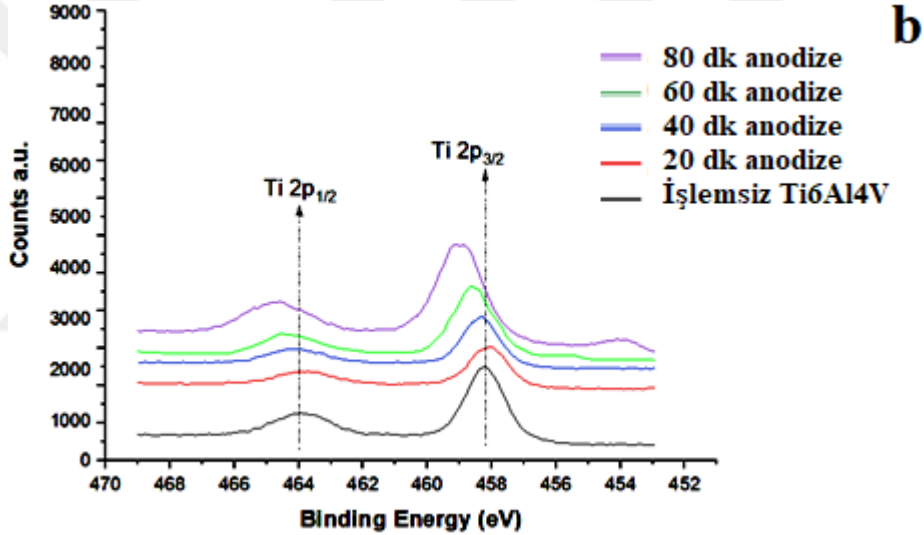
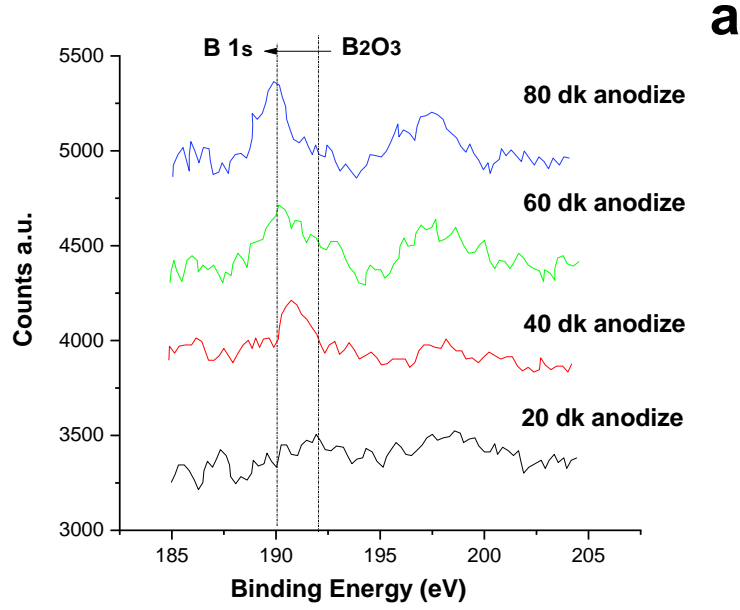
Şekil 19, dopsuz TiO<sub>2</sub> nanotüplerin ve doplu TiO<sub>2</sub> nanotüplerin Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman grafiklerinden, anataz TiO<sub>2</sub> fazına ait beş belirgin pik elde edilmiştir. Maksimum değerlerin elde edildiği pikler, Eg(1), Eg(2), B1g, A1g ve Eg(3) aktif modlarından alınmıştır ve bu modlardan yaklaşık olarak 144, 196, 391, 514 ve 634 cm<sup>-1</sup> değerleri elde edilmiştir. Dopsuz, bor ve grafen oksit doplu numuneler için Raman sonuçları önemli ölçüde farklı değildir, bu da malzeme yapısının doplamadan sonra gözle görülür şekilde değişmediğini gösterir. Bununla birlikte, doping işleminden sonra, Eg(1), dopsuz TNT'ler için kaydedilen maksimum 144 cm<sup>-1</sup>'den 144.4 cm<sup>-1</sup> ve 144.8 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Atom yarıçaplarının küçük olması nedeniyle, bor ve grafen, ara konumları işgal ederek, TiO<sub>2</sub> kristal düzlemleri arasında genişlemeye sebep olmuşlardır (Szkoda et al., 2015).



Şekil 19. İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin Raman spektrumları

#### Anodik Filmlerin XPS Analizleri

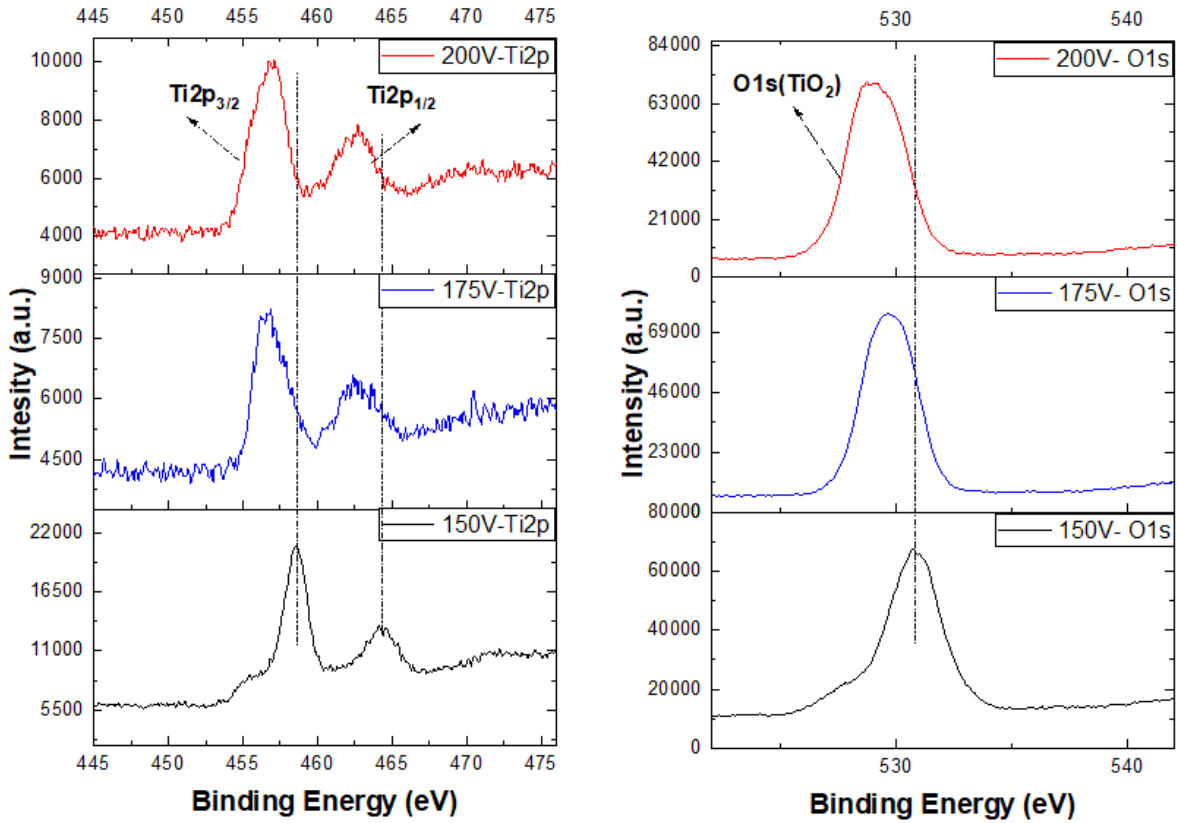
Borik/sülfürik asit anodik filmlerde XPS verileri kullanılarak borun kimyasal durumu Şekil 20'de verilmiştir. XPS sonuçlarına göre, borun Ti6Al4V yüzeyinin ara yer bölgelerinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunda oluştuğu anlaşılmıştır. Oksijen yüksek bir kimyasal afiniteye sahip olmasından dolayı, farklı parametrelere sahip tüm anodize yüzeyler B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazını göstermiş ve artan anodizasyon süresi ile pik yoğunlukları da artmıştır. Bununla birlikte, anodizasyon süresi arttıkça, pikler şekilde gösterildiği gibi negatif yönlere doğru hareket etmiştir. Küçük atom boyutlarına sahip bor atomlarının, anodizasyon süresinin artmasıyla arayer pozisyonlarını daha fazla işgal ettiği anlaşılmıştır (Patel et al., 2015).



**Şekil 20.** İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin (a) B 1s ve (b) Ti 2p seviyelerinin XPS spektrumları (Acar et al., 2021)

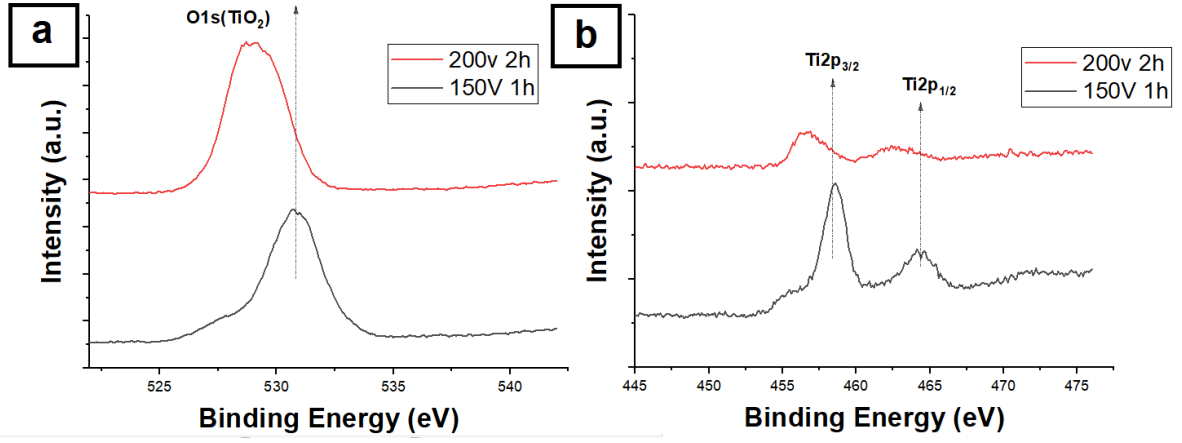
150, 175 ve 200 V'de anotlanmış Cp-Ti numuneler için XPS sonuçları Şekil 21'de verilmiştir. Anodizasyon işleminde uygulanan voltajdaki artış, O tepe konumlarının daha düşük bağlanma enerjilerine kaymasına neden olmuştur. Benzer şekilde, uygulanan voltajın artırılması da Ti tepe noktasının daha düşük bağlanma enerjisine kaymasına neden olmuştur. TiO<sub>2</sub>'nin kristalliği arttığında Ti2p bağlanma enerjisinde bir azalma olduğu daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Kuznetsov, Zhuravlev, & Gubanov, 1992). XRD grafiklerinden görüldüğü gibi, uygulanan voltaj arttıkça kristal fazların yoğunluğu artar, bu da artan kristallik ile tepe kaymalarının meydana geldiğini doğrular. Başka bir çalışma, mevcut verilerle uyumlu olarak Ti ve O tepelerinin daha düşük bağlanma enerjilerine kaymasının, karışık bir anataz-rutil faz topluluğundan kaynaklandığını ileri sürmüştür (Laidani et al., 2010). XPS verileri,

uygulanan anotlama voltajının ve Ti2p ve O1s konsantrasyonlarının, XRD grafikleriyle uyumlu olarak anodize kaplamalar için etkili olduğunu göstermektedir.



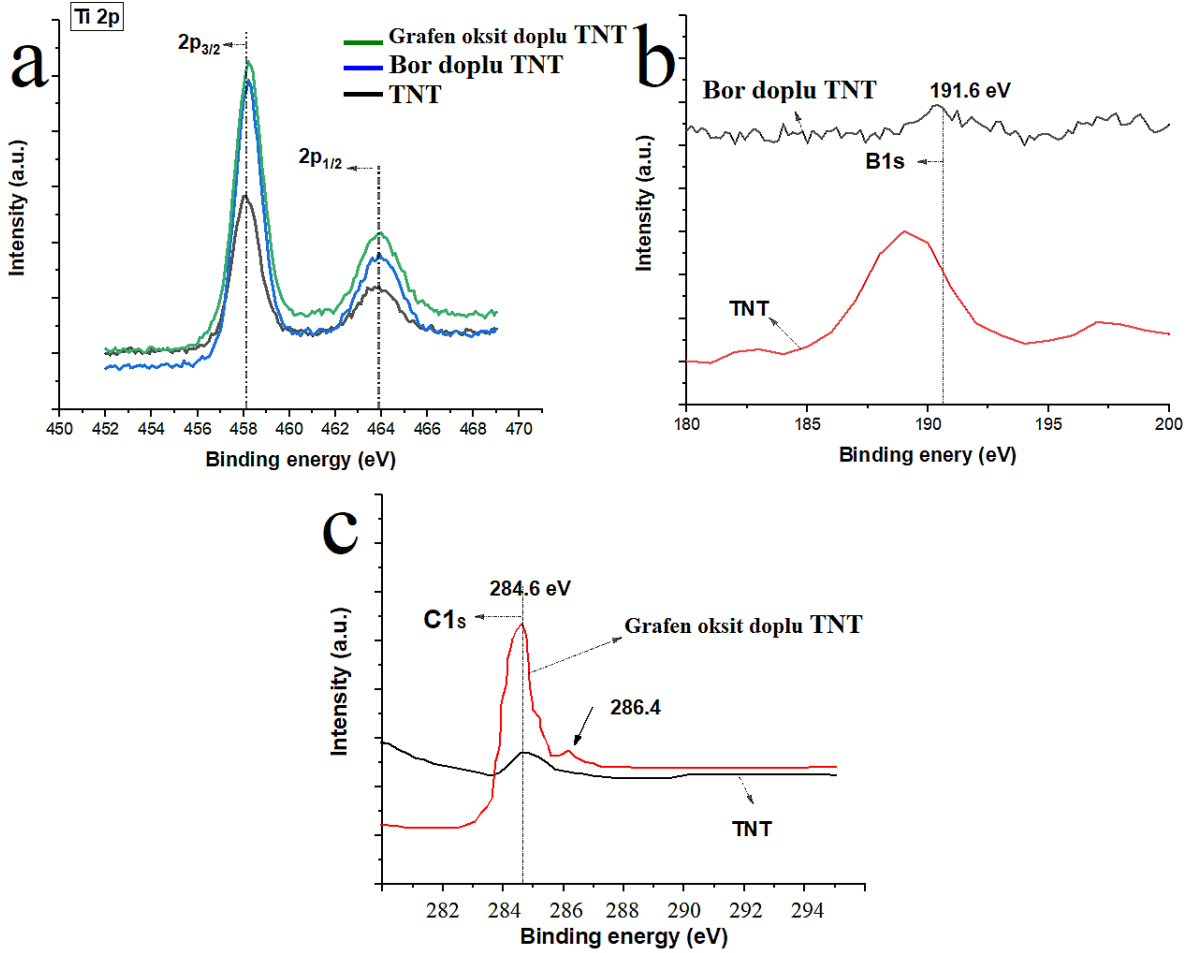
Şekil 21. Anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinin Ti2p ve O1s XPS spektrumları

Nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerinin XPS sonuçları Şekil 22'de verilmiştir. Anotlama işlemi sırasında uygulanan voltajın artırılması, O tepe noktasının ve Ti tepe noktasının konumlarının daha düşük bağlanma enerjilerine kaymasına neden olduğu görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda, TiO<sub>2</sub>'nin kristallliği arttığında Ti2p bağlanma enerjisinin azaldığı bulunmuştur (Kuznetsov et al., 1992). XRD grafiklerinden görülebileceği gibi, uygulanan voltaj arttıkça kristal fazların yoğunluğu artmıştır ve artan kristallik ile tepe kaymalarının meydana geldiğini doğrulamıştır. Başka bir çalışma, Ti ve O tepelerinin daha düşük bağlanma enerjilerine kaymasının, mevcut verilerle tutarlı olan karışık bir anataz-rutil faz topluluğundan kaynaklandığını ileri sürmüştür (Laidani et al., 2010).



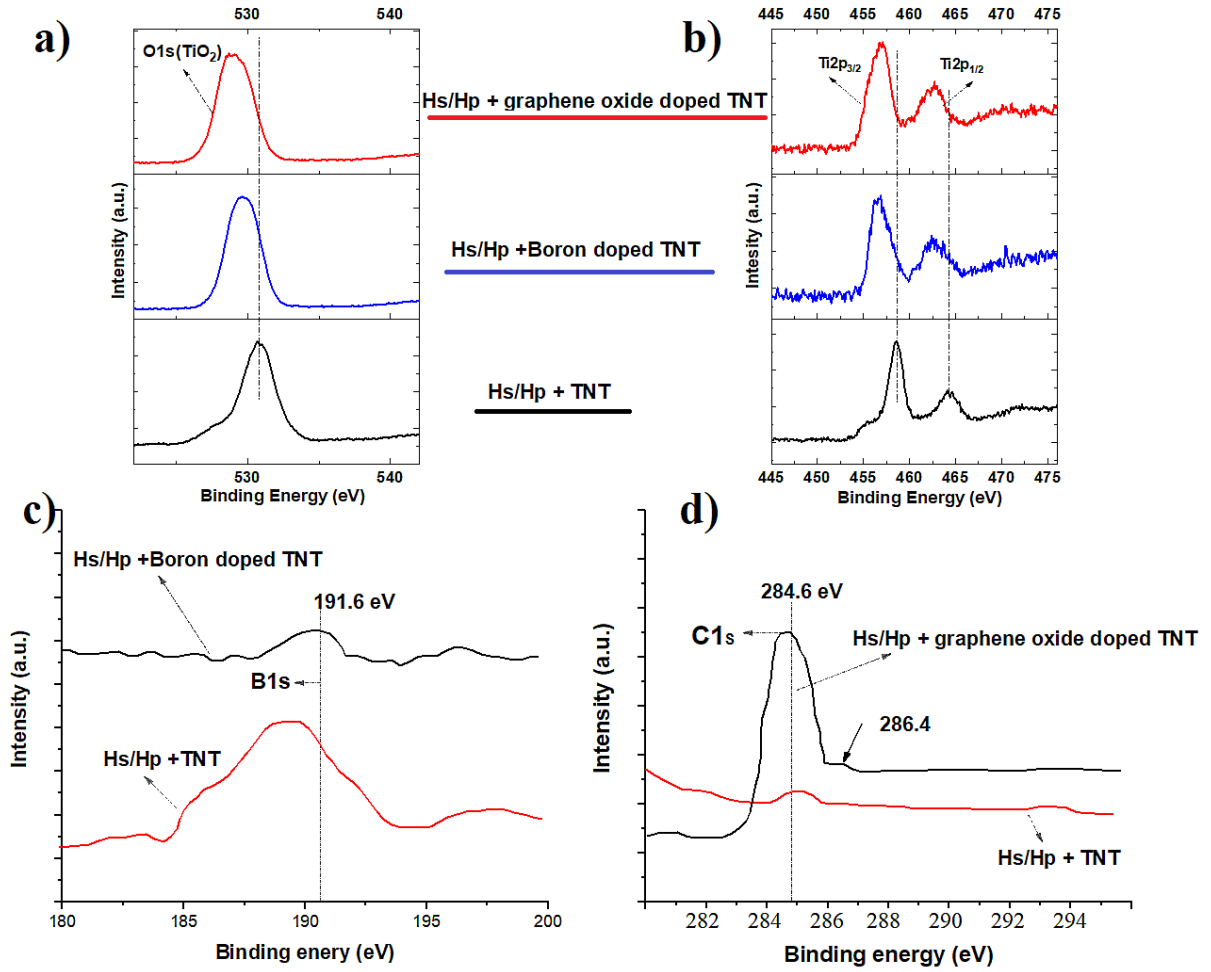
**Şekil 22.** Nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerinin (a) O1s ve (b) Ti2p'nin XPS spektrumları

Şekil 23, TNT'deki bor ve grafen oksidin kimyasal durumlarının XPS analizlerini göstermektedir. Ti  $2p_{3/2}$  zirvesi, doplama işleminden sonra daha yüksek bir enerji düzeyine yönelmiştir. Bu bulgular, doplamadan sonra bor ve grafen oksidin sadece ara yer alanlarını değil, aynı zamanda kafes içindeki oksijen atomunu değiştirerek ikame alanlarını da işgal ettiğini doğruladı. Şekil 23-b ise borun TNT'de  $B_2O_3$  formunda oluştuğunu doğrulamıştır (Surah et al., 2019). Öte yandan, Şekil 3-c, grafen oksit doplu TNT'de 284.6 eV'de yüksek yoğunluklu karbon 1s zirvesi ile C-C ( $sp^2$ ) grafen bağının varlığını ortaya çıkardı. 286.9 eV seviyesinde görülen tepe noktası, C-O bağı ile ilişkilidir, bu da grafitin grafen oksit olarak oluştuğuna işaret etmektedir. Bu karakterizasyon sonuçları, TNT yapısında grafen oksidin bulunduğunu göstermektedir (Chandrasekhar, Chander, Anjaneyulu, & Komarala, 2015).



**Şekil 23.** Nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin (a) Ti2p, (b) B1s ve (c) C1s XPS spektrumları

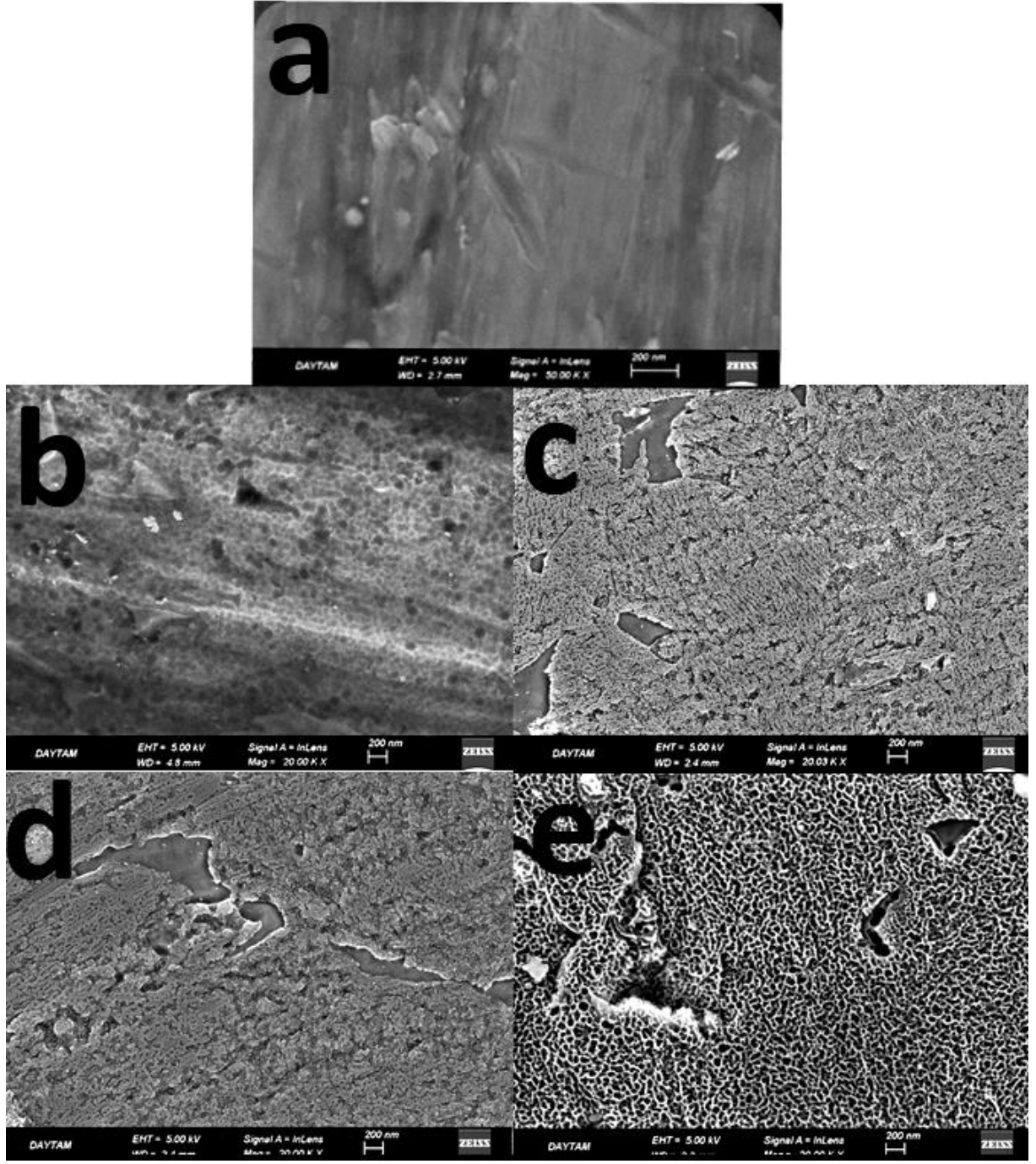
Dopsuz ve doplu (iki katmanlı) TNT'lerin XPS incelemeleri Şekil 24'te gösterilmektedir. Bu çalışmada kullanılan C1s yörünge enerji seviyesi 284.5 eV idi. TNT üretimi sırasında çözeltiliye bor ve grafen oksit eklendiğinden O tepe konumları daha düşük bağlanma enerjilerine kaymıştır. Dopsuz TNT için doplamadan sonra, Ti 2p<sub>3/2</sub> zirvesi daha yüksek bir enerji seviyesine değişti. Bu sonuçlar, doplama işlemi ardından bor ve grafen oksidin, ara yerlerin yanı sıra kafes içindeki oksijen atomunun yerini aldıkları yer değiştirme yerlerinde bulunduğunu göstermiştir. Öte yandan Şekil 24-c, TNT'nin B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunda bor içerdiğini göstermiştir. Şekil 24-d, grafen oksit doplu TNT'nin, 284.6 eV'de güçlü bir karbon 1s zirvesi ile kanıtlandığı gibi, C-C (sp<sup>2</sup>) grafen bağı içerdiğini göstermiştir. C-O bağına bağlı olan 286.4 eV'deki tepe noktası, grafitin orijinal sp<sup>2</sup> atomik yapısının grafen okside dönüştürüldüğünü gösterir. Bu karakterizasyon sonuçları, TNT yapısının grafen oksit içerdiğini doğrulamaktadır.



**Şekil 24.** Nanotüp sentezlenen iki katmanlı Cp-Ti numunelerin (a) O1s, (b) Ti2p, (c) B1s ve (d) C1s XPS spektrumları

### Anodik Filmlerin SEM Analizleri

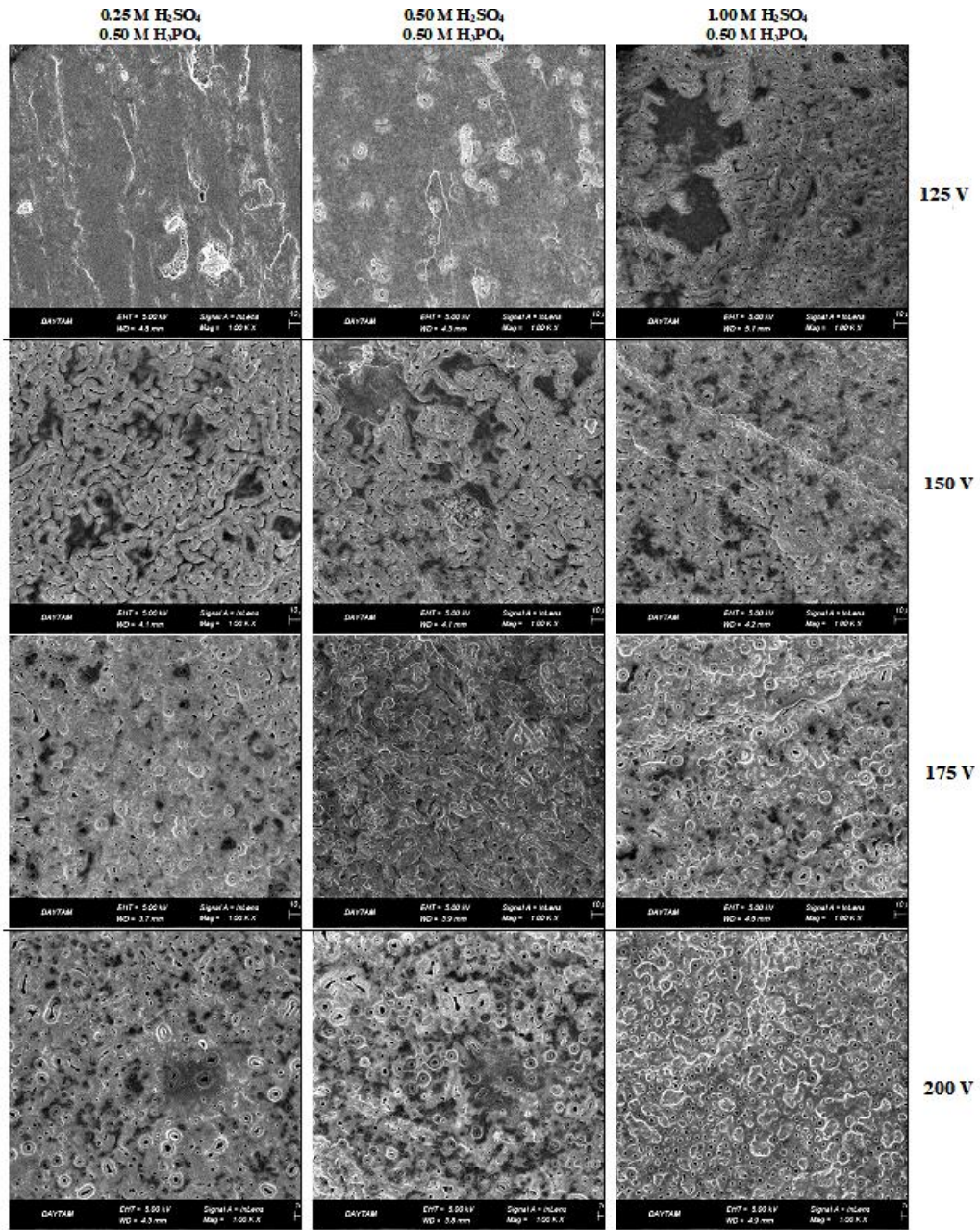
Sülfürik asit ile farklı sürelerde anodize olmuş Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri Şekil 25'de ve numunelerin pürüzlülük değerleri (Ra) Tablo 5'te verilmiştir. Şekil 25 ve Tablo 5'te anotlama işleminin beklendiği gibi yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, anodizasyon işleminden sonra yüzeyin gözenekli bir yapıya dönüştüğü ve artan anodizasyon süresi ile gözeneklerin büyüdüğü ve bir kısmının birleştiği de görülmektedir. Bazı gözeneklerin birleşmesi ile daha büyük gözeneklerin oluşması yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olduğu görülmüştür (Gao, Sun, & Guo, 2014). Ayrıca en yüksek yüzey pürüzlülüğü anodizasyon süresi en uzun olan numuneden elde edilmiştir.



**Şekil 25.** İşlemsiz ve anodize edilmiş Ti6Al4V numunelerin SEM görüntüleri (Acar et al., 2021)

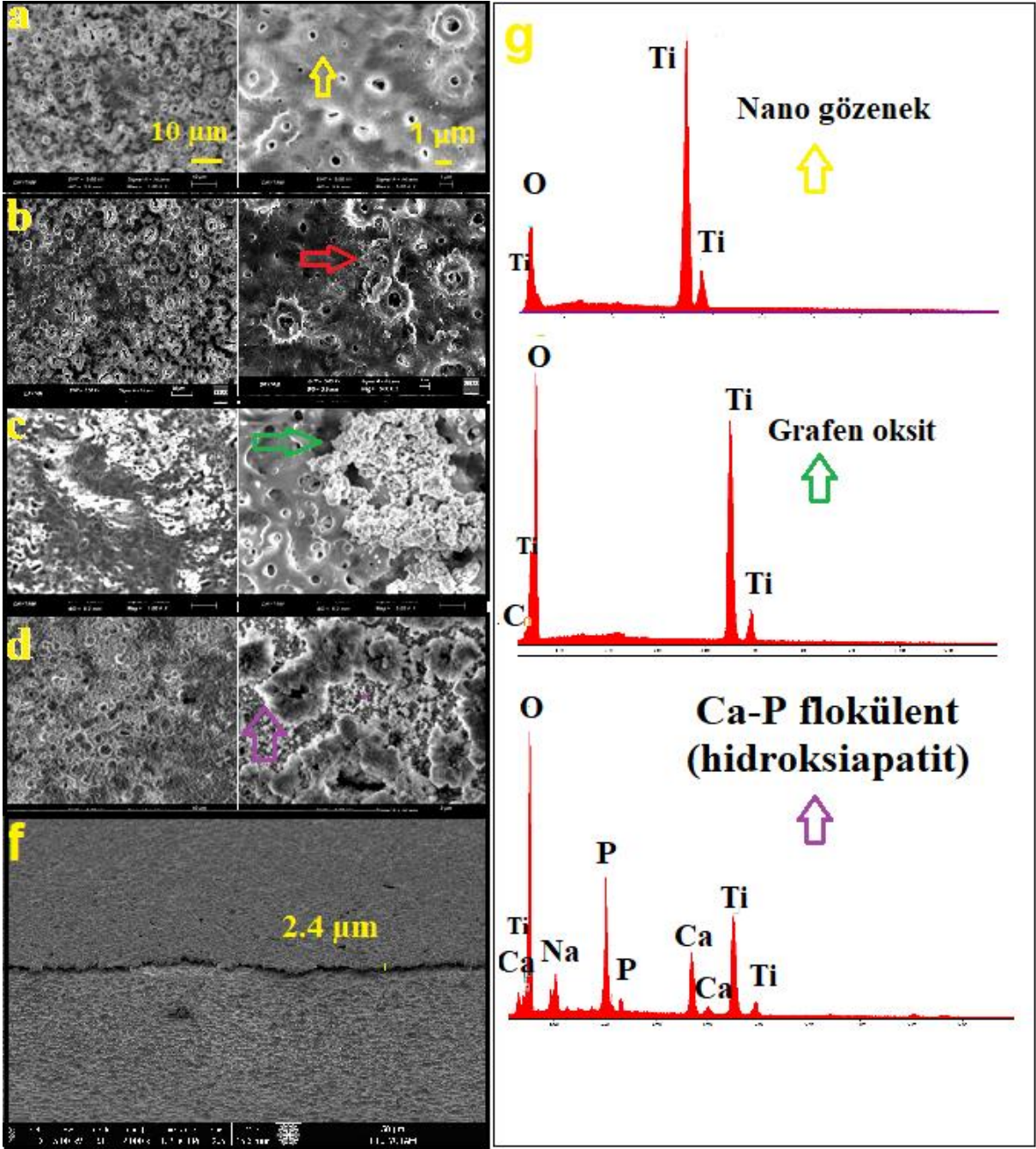
Şekil 26, Cp-Ti numunelerin farklı molar oranlarda  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisinde 10 dakika boyunca farklı voltajlarda (125-200V) anodize edilmesiyle üretilen tüm anodik filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, 125V'de molar oranı (Hs:Hp =0.25:0.50) olan numunede belirgin bir yüzey oluşumu görülmezken,  $H_2SO_4$  molar oranının artması ile daha belirgin  $TiO_2$  tabakaları oluşmaya başlamıştır. Bu,  $H_2SO_4$ 'ün molar oranındaki bir artışla çözeltinin elektriksel iletkenliğini artırması ile ilişkilidir. Hs:Hp=0.5:0.5 molar oranı ile 125,150 ve 175 V'de anodize edilmiş numunelerde açık gözenek oluşumu yerine yivli yapı oluşumu daha baskın olmuştur. Yine aynı molar oranda uygulanan voltaj 200'e

yükseldiğinde yivli yapılar yerine açık gözeneklerin daha belirgin olduğu görülmektedir. 200V'de üretilen TiO<sub>2</sub> anodik filmler incelendiğinde açık gözeneklerin daha net oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. 200 V'de, anotlama çözeltisindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oranının artmasıyla açık gözeneklerin gözenek çapı azalırken, titanyum yüzeyinde gözeneklerin birim alan başına dağılım oranı artmaktadır. 200 V'ta Hs:Hp =0.25:0.50 molar oranıyla numunede görülen açık gözeneklerin daha düşük oluşumu, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün düşük elektrik iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, diğer molar oranlardaki gözeneklere kıyasla aynı numunedeki açık gözenek boyutundaki fark, ark oluşumu sırasında ısınmayı kolaylaştıran H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün daha yüksek öz direncinden kaynaklanmaktadır (Cheung et al., 2021).



Şekil 26. İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin SEM görüntüleri

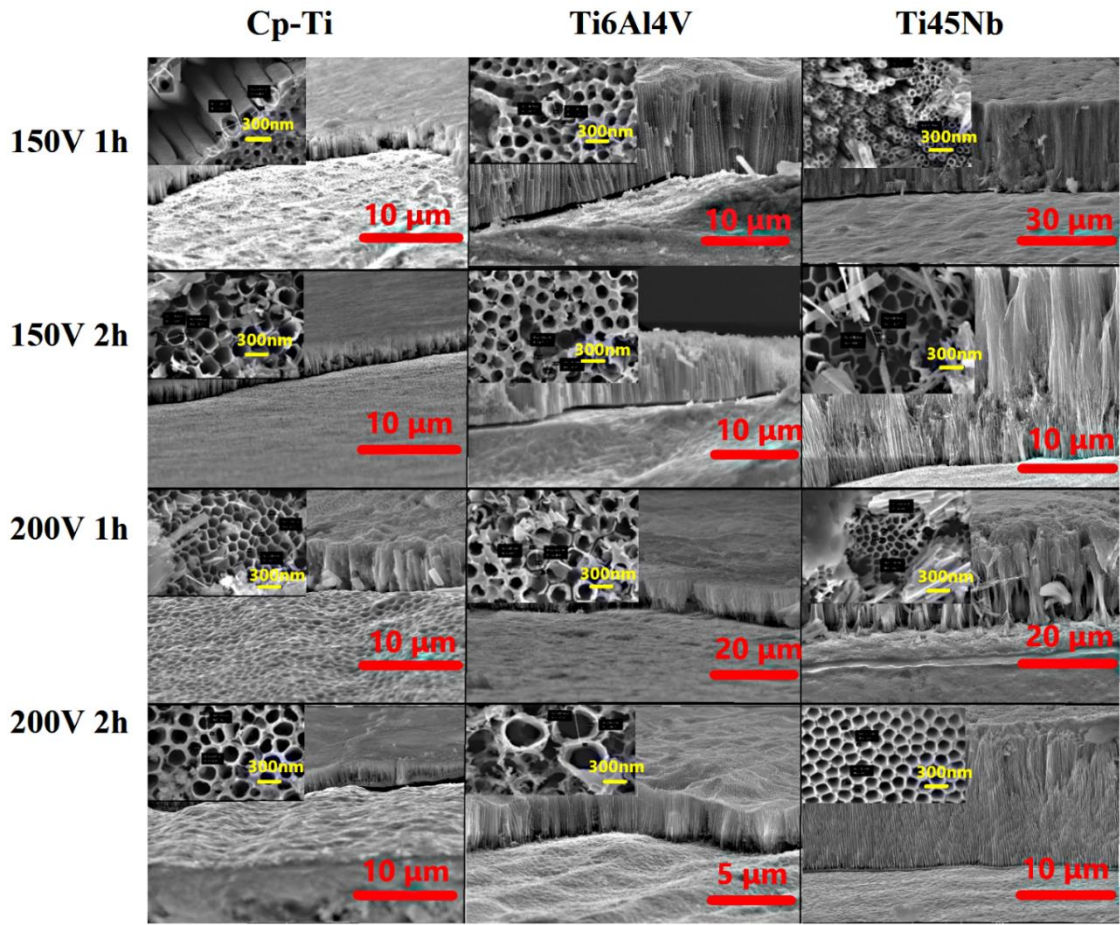
$H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisine grafen oksit, hidroksiapatit ve borik asit eklenerek anodize edilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 27'de verilmiştir.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisinde 200 V'de anodize edilen numune, mikro boyutta açık gözenekler sergileyen bir yüzey görünümü göstermektedir. Oluşan mikro gözeneklerin yapısı önceki çalışmalarla uyumludur (X. Zhang, Wu, Lv, Yu, & Dong, 2020b). SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi anodizasyon sırasında oksijen üretimi ile ilişkili nano boyutta porlarında varlık gösterdiği görülmüştür. Anodizasyon işlemi sırasında meydana gelen oksijen kabarcıkları nano boyutta porların oluşmasını sağlar (X. Zhang et al., 2019). Borik asit ilaveli numunenin SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi, borik asit/bor oksit nano-parçacıkların  $TiO_2$  yüzeyinde kümelendiği açıkça görülmektedir. Mikro yapısı incelendiğinde tamamen kristal yapıda olmadığı, açık gözeneklerin çevresinde amorf yapıda tabakaların olduğu görülmektedir. Anodizasyon çözeltisine grafen oksit eklendiğinde, aynı borik asit ilaveli numunede olduğu gibi açık gözenekler etrafında kümelenen grafen oksit yapılarının görüldüğü ve tamamen kristal yapıda olmadığı anlaşılmıştır. Anotlama çözeltisine hidroksiapatitin (HA) eklenmesiyle Ca-P fazının morfolojisi açıkça görülebilir hale geldiği görülmüştür. HA ilaveli numunede ada benzeri yapılarının birbirine bağlı Ca-P kümelerinden oluştuğu görülmektedir. Açık gözenekler etrafındaki Ca-P fazlarının yer yer boşluklu yapı ve kendiliğinden toplanmanın olduğu bu yapılar topaklanma morfolojisine benzer bir şekilde morfolojik bir yapı sergilediği belirlenmiştir.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  elektrolitleri ile anodize edilen tüm numunelerden yaklaşık 2,4  $\mu m$  ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Kesit SEM görüntüleri, SEM ve EDS görüntüleri birlikte incelendiğinde deşarj sırasında açığa çıkan oksijenin anodizasyon işleminden beklendiği gibi gözenekli yapılar oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 27. İşlemsiz, bor, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesi ile anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin SEM görüntüleri (Acar et al., 2022b)

Şekil 28, nanotüp sentezlenen tüm numunelerin yüzey ve kesit SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 28'da görüldüğü gibi en uzun nanotüpler Ti45Nb numunelerinde, en büyük çapa sahip nanotüpler Ti6Al4V numunelerinde ve en kalın duvarlara sahip nanotüpler Cp-Ti numunelerinde bulunmuştur. Cp-Ti numunelerinde nanotüp sentezi sırasında uygulanan voltaj arttırıldığında, nanotüplerin uzunluğu 1 saatlik numunelerde artarken, 2 saatlik numunelerde azalmıştır. Bununla birlikte, en uzun nanotüpler 150V/1h'de Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinde sentezlenirken, daha yüksek anodizasyon süresi ve voltajı daha kısa nanotüplerin elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Titanyum alaşımlarında nanotüplerin üretiminde

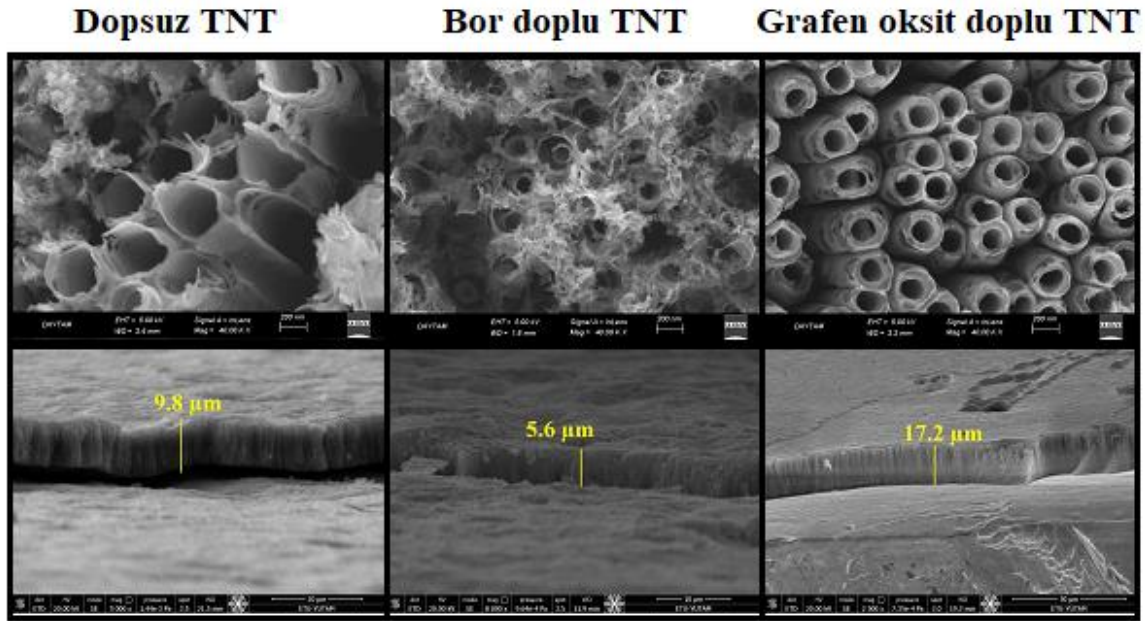
nanotüplerin boyut farklılıklarının nedeninin elektriksel özdirenç farkı olduğuna inanılmaktadır (De las Casas & Li, 2012). Bunun nedeni, titanyum yüzeyler üzerindeki nanotüplerin dağılım oranının, şeklinin ve boyutunun elektriksel dirençten etkilenmesidir (Khudhair et al., 2016).



**Şekil 28.** Tüm TNT'lerin SEM ve kesit SEM görüntüleri

Dopsuz ve doplu TiO<sub>2</sub> nanotüplerin üstten görünüm ve kesit SEM görüntüleri Şekil 29'da gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, anodizasyon çözeltilisine bor ve grafen oksit eklenmesinin nanotüp mimarisini açıkça etkilediği görülmektedir. SEM görüntüleri ve Tablo 10' da verilen değerler incelendiğinde en büyük çaplı nanotüpün dopsuz numuneden elde edildiği görülürken, en kalın duvar kalınlığına sahip olan ve en uzun yapıya sahip olan nanotüpün ise grafen oksit doplu numuneden elde edildiği görülmektedir. Nanotüp sentezi tüm numunelerde aynı anodizasyon koşulları altında gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, boru mimarisinde görülen fark, bor ve grafen oksit doplamanın elektriksel iletkenliği etkileyerek nanotüp oluşum hızını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Önceki araştırmalar, aynı anodizasyon koşulları altında TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sentezinde borunun NH<sub>4</sub>F kadar etkili olmadığını ve daha yavaş TiO<sub>2</sub> büyümesi ve çözünmesine neden olduğunu bulmuştur (Siuzdak et al., 2015). Nanotüp sentezi için grafen oksit kullanan başka bir çalışma, grafen oksitte oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli sayıda çekirdeklenme bölgesi sağlayarak daha rafine ve

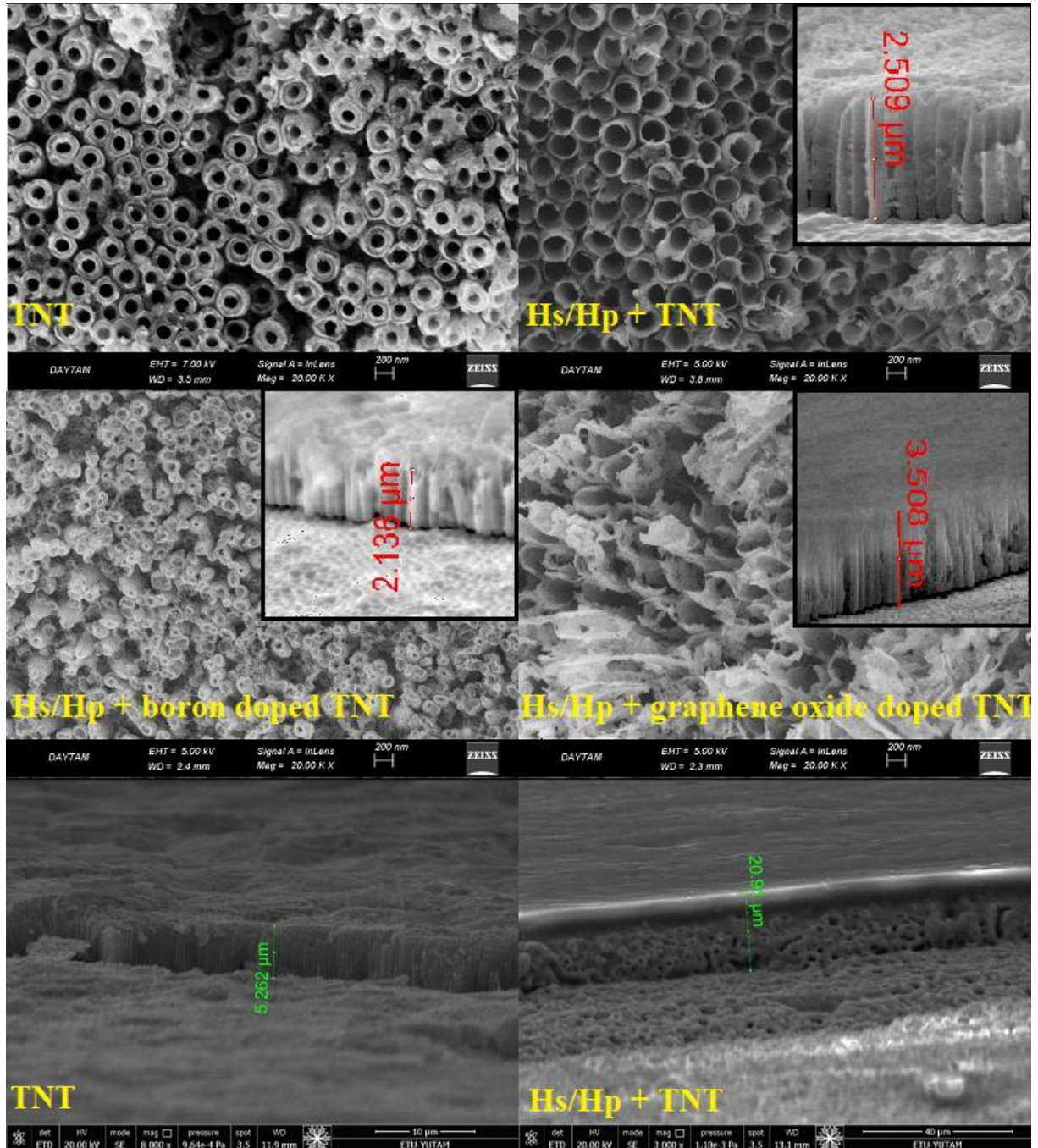
düzenli mikro yapıya sahip nanotüplerin oluşturulabileceğini göstermiştir (Fathyunes, Khalil-Allafi, & Moosavifar, 2019). Bor ve grafen oksit doplu  $TiO_2$  nanotüplerin mimarisi önceki çalışmalarla uyumludur.



**Şekil 29.** İşlemsiz Cp-Ti ve nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin SEM ve kesit SEM görüntüleri

Şekil 30, iki katmanlı TNT sentezlenmiş tüm numunelerin üstten görünüşünü ve kesit SEM görüntülerini göstermektedir.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisi ile TNT sentezi öncesi anodizasyon işleminin uygulanması ve bor ve grafen oksidin TNT imalatına doplanması, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi boru şeklindeki nanotüplerin mimarisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. TNT ve  $H_2SO_4/H_3PO_4$  + TNT nanotüplerin duvar kalınlıkları, SEM görüntülerinde kanıtlandığı gibi değişmiştir.  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisinin ince anodik kaplaması elektrik iletkenliğini değiştirerek daha küçük duvar kalınlıklarına sahip nanotüplerin sentezini mümkün kılmıştır. Aynı şekilde  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisi ile yüzeyde oluşturulan ince film üzerine bor ve grafen oksit doplu nanotüplerin sentezinde de farklı mimarilere sahip nanotüplerin oluşumunu sağlamıştır. Nanotüp sentezi, tüm numuneler için aynı anotlama koşulları altında gerçekleştirilmesine rağmen, tüp mimarisindeki fark, bor ve grafen oksit doplamanın nanotüp oluşum hızını değiştirmesine bağlanmıştır. Daha önce yapılan bir çalışma, aynı anotlama koşulları altında  $TiO_2$  nanotüplerin sentezinde borun  $NH_4F$  kadar etkili nanotüp oluşum hızında etkili olmadığını ve daha yavaş  $TiO_2$  büyümesi ve çözünmesine neden olduğunu göstermiştir (Siuzdak et al., 2015). Nanotüp sentezi için grafen oksit kullanan başka bir çalışma, grafen oksitte oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli sayıda çekirdeklenme bölgesi sağlayarak farklı mimari yapılara sahip nanotüplerin oluşturulabileceğini göstermiştir (Fathyunes et al., 2019). Bu açıdan bor ve grafen oksit doplu  $TiO_2$  nanotüplerin mimarisinin önceki çalışmalarla

uyumlu olduğu görülmüştür. Kesit SEM resimlerinde görüldüğü gibi nanotüp uzunluğu 5.2  $\mu\text{m}$  iken,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisi ile anodize edildikten sonra toplam anodik film uzunluğu 20  $\mu\text{m}$ 'ye ulaşmıştır.

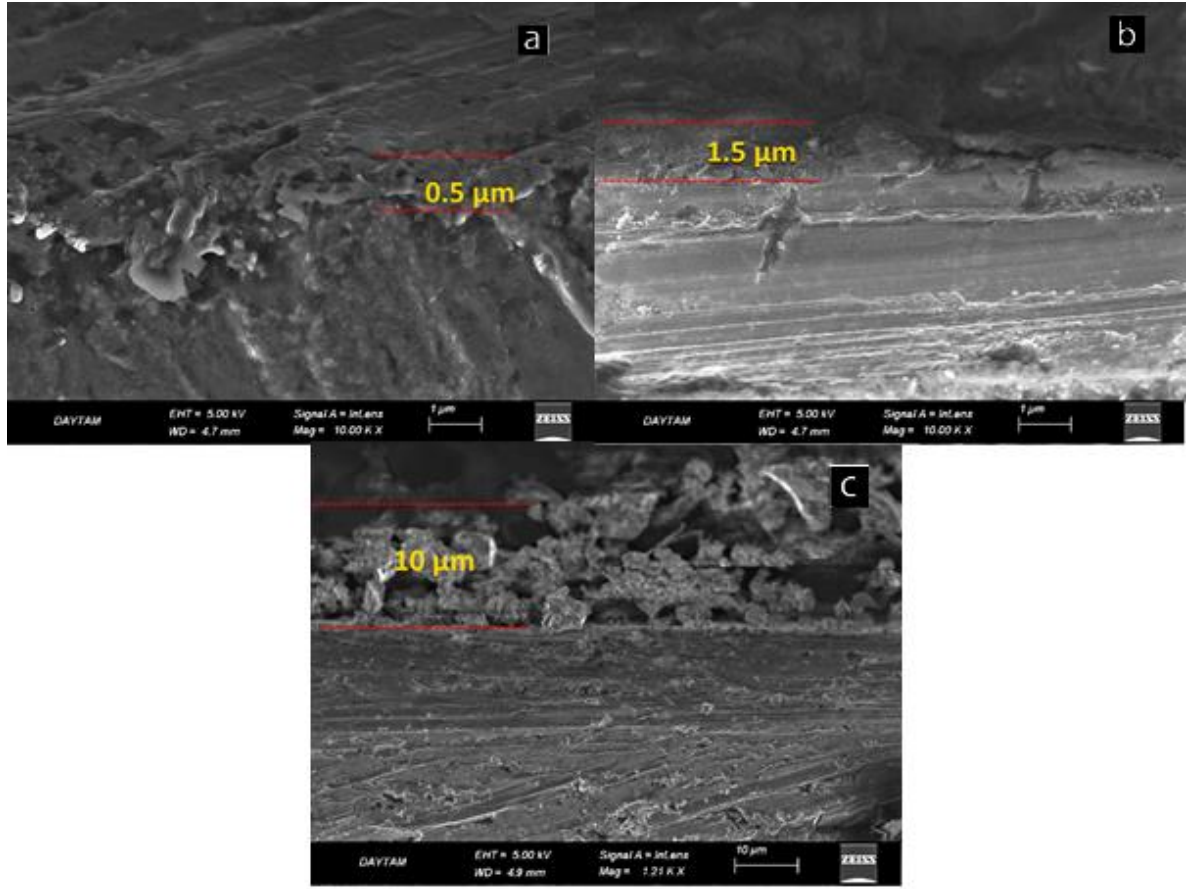


**Şekil 30.** İşlemsiz Cp-Ti ve iki katmanlı nanotüp sentezlenen Cp-Ti numunelerin SEM ve kesit SEM görüntüleri

#### Anodik Filmlerin Kesit SEM Analizleri

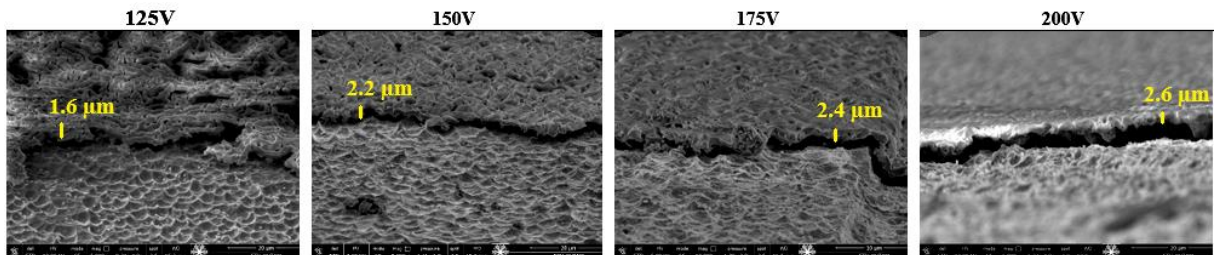
Ti6Al4V numunelerin kesit SEM görüntüleri Şekil 31'de verilmiştir. Anodik filmlerin (20,40 ve 80 dk) kalınlık değerleri sırasıyla 0-0.5  $\mu\text{m}$ , 0.5-1  $\mu\text{m}$  ve 5-10  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Ayrıca, artan anodizasyon süresi ile anodik filmlerin kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Bu,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  pik yoğunluğuna bağlanabilir. Ayrıca SEM ve kesit SEM görüntüleri birlikte

incelendiğinde anodizasyon süresinin artmasıyla yüzeyin daha pürüzlü ve gözenekli hale geldiği görülmektedir.



Şekil 31. Ti6Al4V numunelerin kesit SEM görüntüleri

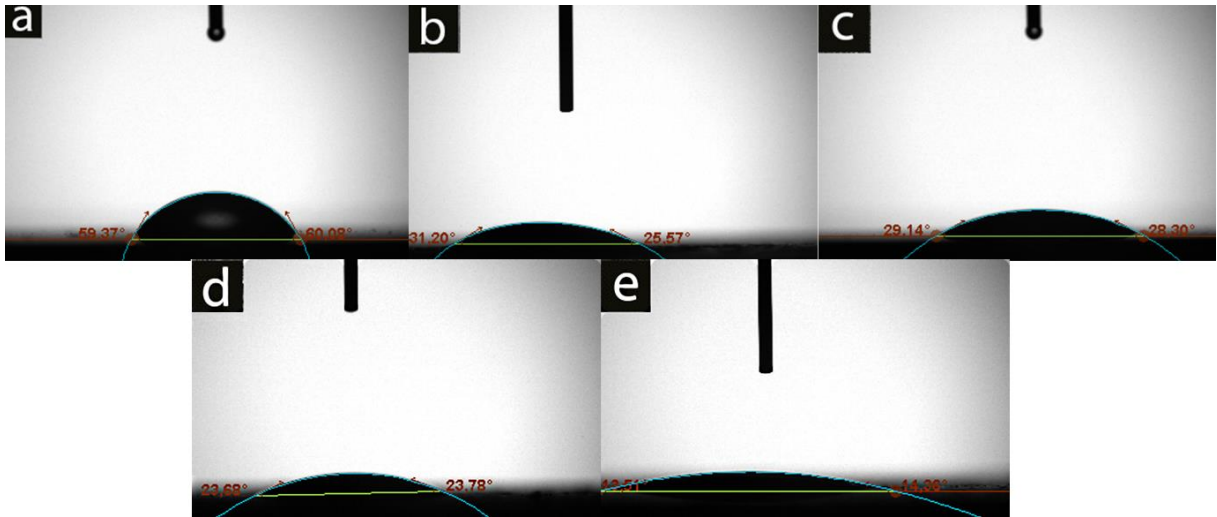
Şekil 32, 125-200 voltajlarda anodize edilen numunelerin kesit SEM görüntülerini göstermektedir. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektrolitte oluşturulan kaplamalar için sırasıyla 125, 150, 175 ve 200 voltajlarda anodize edilen numunelerden 1,6, 2,2, 2,4 ve 2,6 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Uygulanan gerilimin artmasıyla kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ile birlikte kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, deşarj sırasında açığa çıkan oksijenin anotlama işleminden beklendiği gibi yivli ve gözenekli yapılar oluşturduğu görülmektedir (Galvis et al., 2015). Kaplamalar düzensiz dağılıma eğilimi gösterirken, uygulanan voltajın artmasıyla yivli yapıların yerini açık gözeneklere bıraktığı görülmektedir.



Şekil 32. Cp-Ti numunelerin kesit SEM görüntüleri

## Anodik Filmlerin Temas Açısı Analizleri

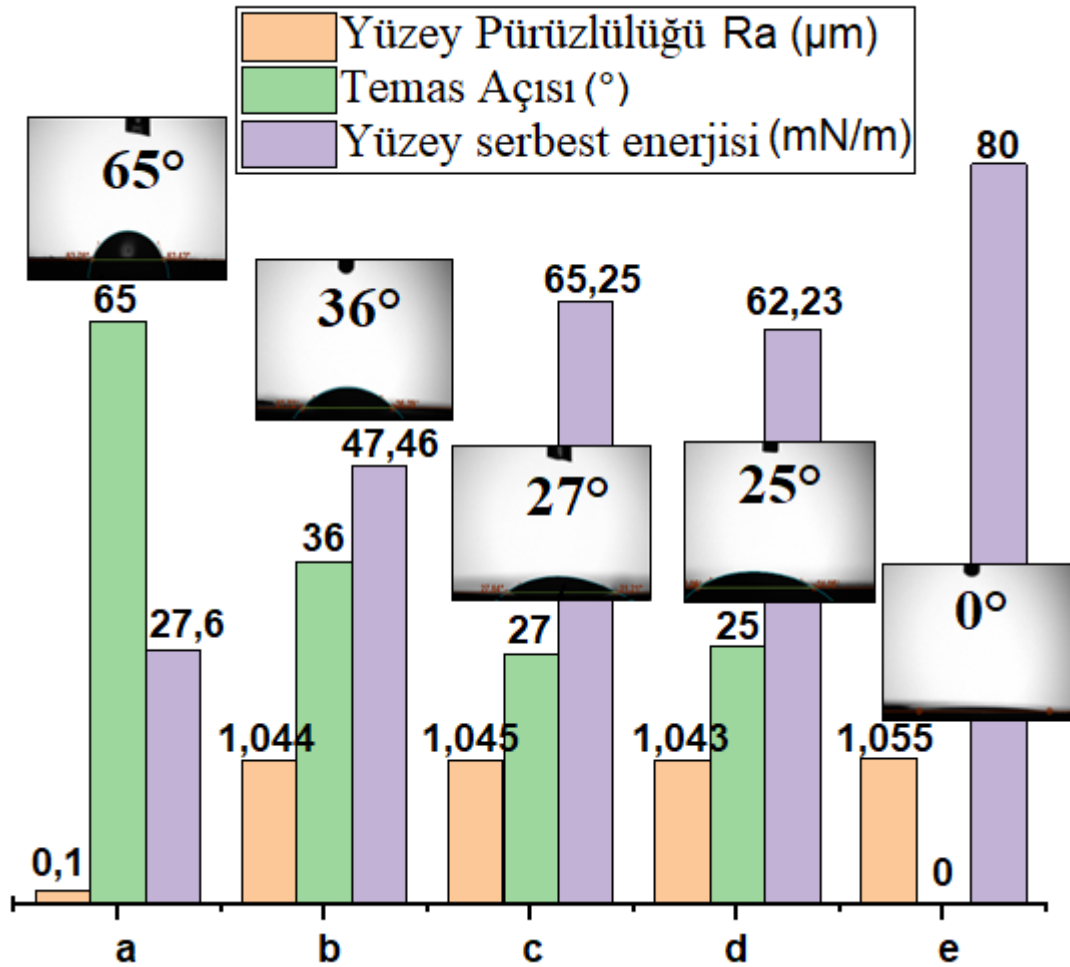
Ti6Al4V numunelerin temas açıları ölçümleri Şekil 33'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, anodize numunelerde işlem görmemiş numuneye göre daha düşük temas açıları ve daha iyi ıslanabilirlik elde edilmiştir. Uygulanan anodizasyon süresi arttıkça temas açısının azaldığı belirlenmiştir. Yüzey ıslanabilirliği genellikle yüksek yüzey serbest enerjisi ve düşük temas açısı ile tanımlanır. Yüzey ıslanabilirliğini etkileyen en önemli faktörler, yüzeyin kimyasal bileşimi, yüzey yükü ve mikroyapısal topografya ile ilgilidir. Bu nedenle anodizasyon süresinin artmasıyla temas açılarının azalması, yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla açıklanabilir. Bu, Wenzel'in mikro/nanometre ölçekli yapıların ıslanabilirliği artırma potansiyeline sahip olduğu teorisine atfedilebilir, çünkü sıvı ile doldurulmuş gözenekli yapılar artan anodizasyon işlem süresi ile artar (Rupp et al., 2006).



Şekil 33. Ti6Al4V numunelerin temas açıları ölçümleri

Tüm Cp-Ti numunelerin temas açısı ölçümleri Şekil 34'de gösterilmiştir. Sonuçlar, tüm anodize edilmiş numunelerin, işlenmemiş numuneye kıyasla daha iyi ıslanabilirlik sergilediğini göstermektedir. Anodizasyon çözeltisine borik asit, grafen oksit ve hidroksiapatit ilavesinin yüzeyin ıslanabilirliğini iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca, anotlama çözeltisine hidroksiapatitin eklenmesi, Cp-Ti numunelerin süperhidrofilik bir karakter sergilemesine neden olmuştur. Bu sonuçlar, anotlama çözeltisinin kimyasal bileşiminin yüzey ıslanabilirliğini değiştirdiğini işaret etmektedir. Yüzey ıslanabilirliğini etkileyen en önemli faktörler, yüzey kimyasal bileşimi, yüzey yükü, yüzey serbest enerjisi ve mikroyapısal topografya ile ilgilidir. Temas açısındaki değişiklikler, Şekil 34'de gösterildiği gibi, anotlama çözeltisinin içeriğindeki değişikliklerin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü ve yüzey serbest enerjisindeki değişikliklerle bağlantılıdır. İşlem görmemiş numune ile karşılaştırıldığında, anodize edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Anodize olmuş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, anodize yüzeylerde oluşan mikro ve nano boyutlardaki açık gözenekler sayesinde suyun temas edebileceği alan

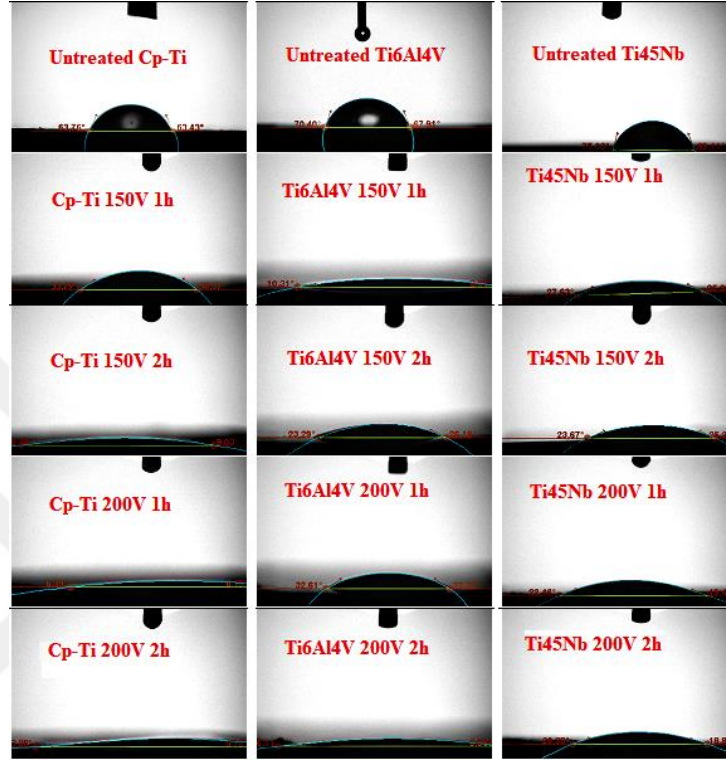
oranının arttığı görülmektedir. Ayrıca anodize olmuş numuneye hidroksiapatit ilavesi ile açık gözenekler etrafında oluşan Ca-P bağlarının oluşturduğu flokülen benzeri yapılar, yüzey serbest enerjisini artırarak ve suyun emilimini kolaylaştırarak süperhidrofilik bir karakter sergilemesini sağlamıştır. Sonuç olarak, en iyi yüzey ıslanabilirliği, HA ilavesiyle anodize edilmiş numuneden elde edilmiştir. Bunun nedeni, Ca-P yapısının suyun temas etmesi için daha geniş bir yüzey alanı ve kılcal kuvvet sağlamasıdır (Qadir, Li, Biesiekierski, & Wen, 2021).



**Şekil 34.** Tüm Cp-Ti numunelerin yüzey pürüzlülüğü, temas açısı ve yüzey serbest enerji ölçümlerinin grafiksel gösterimi: (a) işlemsiz numune, (b) 200 V Hs:Hp=0.75:0.5, (c) borik asit, (d) grafen oksit ve (e) Hidroksiapatit kullanılan anodize numuneler (Acar et al., 2022b)

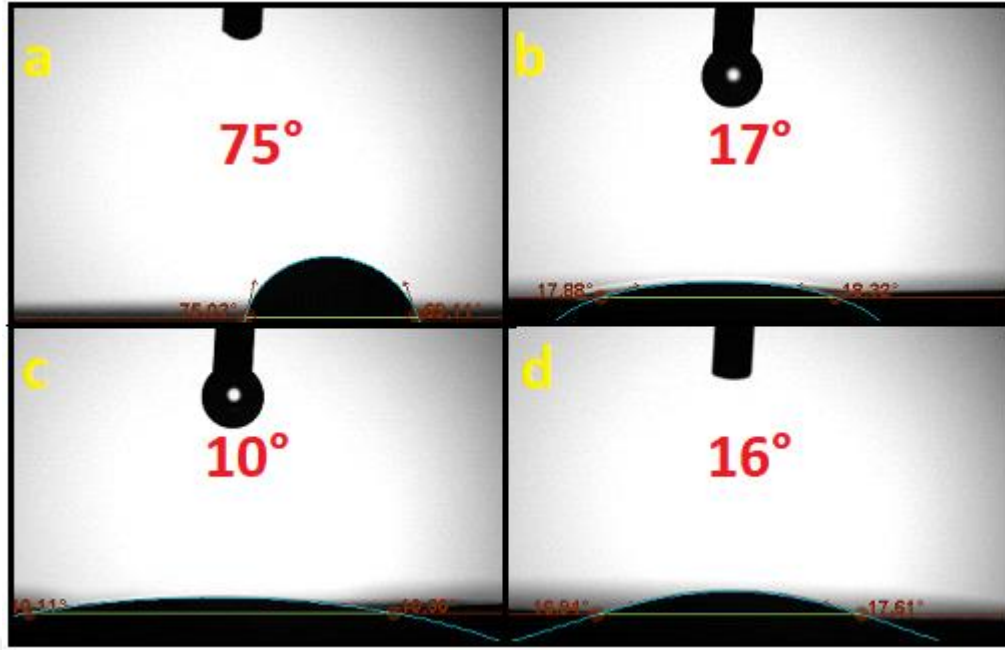
Şekil 35, işlem görmemiş ve nanotüp sentezlenmiş Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerinin temas açısı ölçümlerini göstermektedir. Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde farklı parametrelerle nanotüp sentezi gerçekleştirilmiş ve her üç titanyum alaşımında da her parametre için farklı yüzey ıslanabilirliği gözlemlenmiştir. Sonuçlar, tüm nanotüp sentezi uygulanan numunelerin, işlenmemiş numunelerden daha iyi ıslanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yüzeyin kimyasal bileşimi, yüzey yükü, yüzey serbest enerjisi ve mikro yapı, yüzey ıslanabilirliğini etkileyen en önemli faktörlerdir (Rupp et al., 2006). Üretilen

nanotüplerin çapı, titanyum alaşımları için yüzey ıslanabilirliğindeki değişikliklerle ilgilidir (Kulkarni et al., 2015). Buna göre, mikro/nano yapılar ıslanabilirliği iyileştirme potansiyeline sahiptir. Üretilen nanotüplerin çapı arttıkça suyun temas edebileceği alan artmaktadır. Bu açıdan nanotüp çapı en kısa olan Ti45Nb numuneleri diğer numunelere göre daha yüksek temas açısı değerlerine sahiptir.



**Şekil 35.** Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numunelerine ait temas açısı ölçümleri

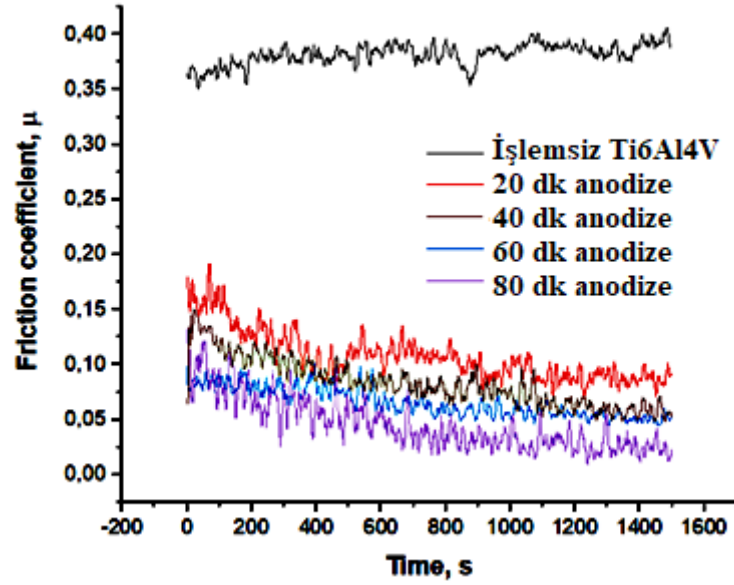
İşlem görmemiş Cp-Ti, doplu TNT ve dopsuz TNT numunelerinin temas açısı ölçümleri Şekil 36'da verilmiştir. Tablo 10 ve yüzey SEM görüntüleri, titanyum yüzeylerde nanotüp sentezinden sonra yüzey pürüzlülüğünün işlem görmemiş numuneye göre arttığını göstermektedir. Beklendiği gibi, tüm nanotüp sentezlenmiş numunelerin yüzey ıslanabilirliği, artan yüzey pürüzlülüğü ve suyun temas edebileceği alan ile işlenmemiş numuneye kıyasla artmıştır (Kakade & Pillai, 2008). Dopsuz TNT, bor doplu TNT ve grafen oksit doplu TNT için sırasıyla yaklaşık 16°, 10° ve 17° temas açıları elde edilmiştir. TNT'lerin yüzey ıslanabilirliğindeki bu çeşitlilik, yüzey pürüzlülüğü, nanotüp çapı ve kimyasal bileşimdeki farklılık ile açıklanabilir (Gulati, Hamlet, & Ivanovski, 2018).



**Şekil 36.** (a) işlemsiz Cp-Ti, (b) dopsuz TNT, (c) bor doplu TNT ve (d) grafen oksit doplu TNT'lerin temas açıları

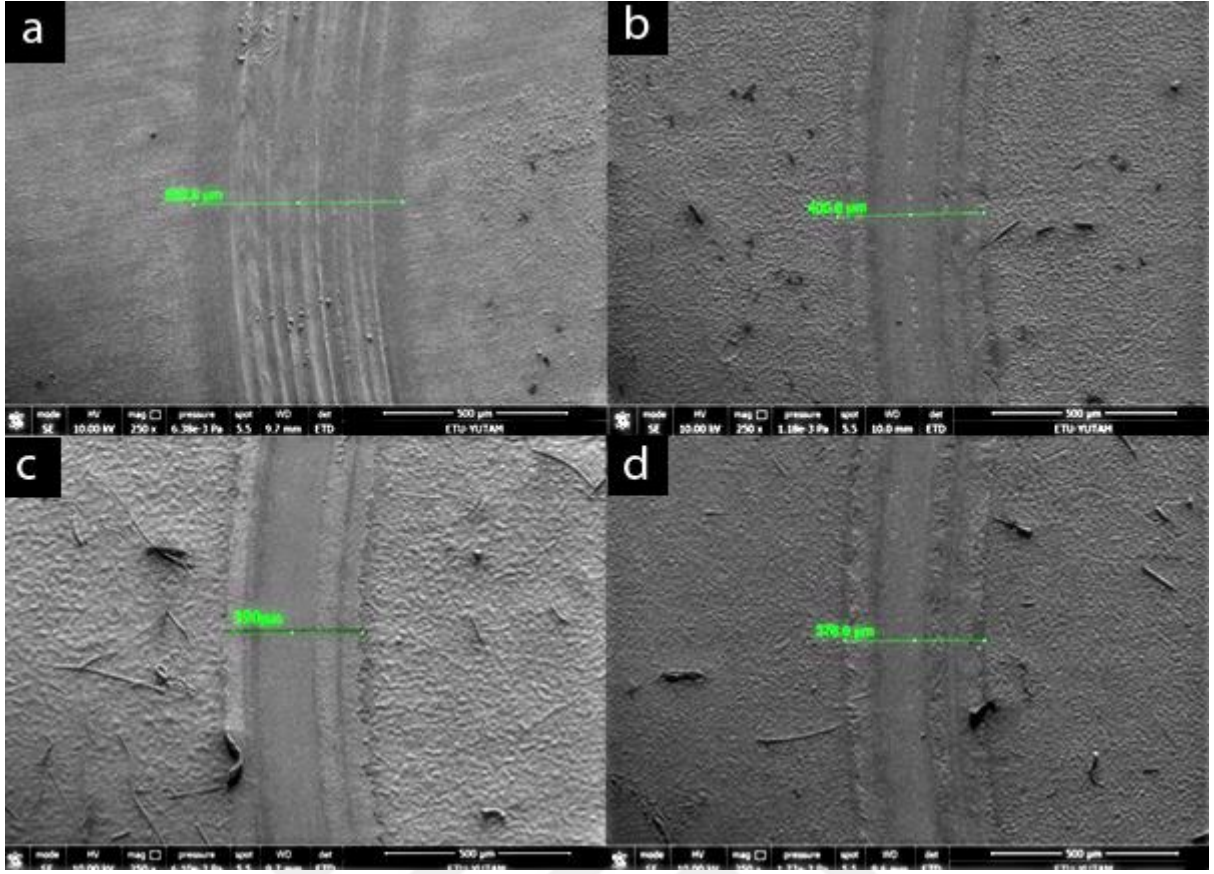
#### **Anodik Filmlerin Tribolojik Analizleri**

İşlem görmemiş Ti6Al4V ve anodize edilmiş Ti6Al4V numuneler için sürtünme katsayısı (CoF) değerleri Şekil 37'de gösterilmiştir. Şekil 37 incelendiğinde, tüm anodize olmuş yüzeyler aşınma deneyi başlangıç aşamalarında yüksek bir sürtünme katsayısı (CoF) değeri göstermiş ve daha sonra stabilize olmuştur. Bu olay, Hertz temas basıncına bağlanabilir. Kayma başlangıç aşamalarında pim ve yüzey pürüzleri arasında temaslar meydana gelir ve bunun sonucunda küçük temas alanlarından dolayı bu kaba temas noktalarında büyük miktarda plastik deformasyon meydana gelir. Tablo 5 ve Şekil 25'te gösterildiği gibi, anodize olmuş numunelerin yüzeyi işlenmemiş yüzeye göre daha pürüzlüdür ve bu nedenle CoF değerleri bu aşamada artar. Ancak belirli bir kayma periyodundan sonra CoF değerleri stabil hale gelmiştir ve bu durum transfer film oluşumu ile açıklanabilir. Sürekli kayma nedeniyle pim ve anodize yüzeyler arasında transfer filmleri oluşur. Daha sonra transfer filmleri içinde kayma gerçekleşir. Transfer filmlerinde kaymaya daha düşük kesme kuvvetleri ve daha düşük bağlanma kuvvetleri ile etki ettiği için, işlenmemiş numuneye kıyasla anodize edilmiş numuneden daha düşük CoF değerleri elde edilmiştir. TiO<sub>2</sub> veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi yapıların düşük kesme kuvvetlerine sahip seramik yapılar olduğu bilinmektedir. Ayrıca yüksek sertlik derecesine sahip seramik filmler, eşleşen gövdelerle daha küçük bir temas alanına neden olur. Bu sayede B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik yapı ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aşınma bilyesi arasındaki temas alanı azaltılmıştır. Birleşen yüzeyler arasındaki temas alanının azalması ve yüzey sertlik değerinin artması, sürtünme katsayısını azaltmış ve aşınma direncini artırmıştır (Yazıcı, Çomaklı, Yetim, Yetim, & Çelik, 2016).



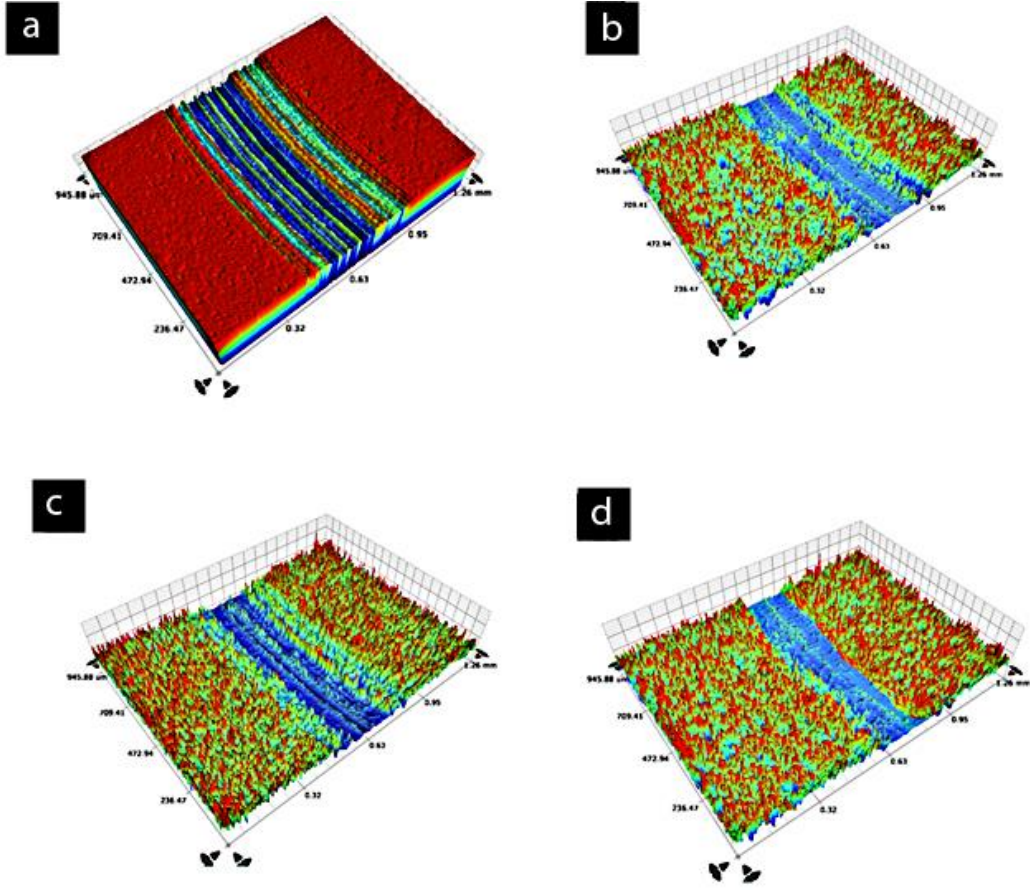
**Şekil 37.** İşlem görmemiş ve anodize edilmiş yüzeylerin sürtünme katsayıları (Acar et al., 2021)

Öte yandan, işlem görmemiş numune aşınma oranı, anodize edilmiş numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 5). Bu, artan yüzey sertliğine ve düşük sürtünme katsayısına bağlanabilir. Şekil 38 ve Şekil 39'da, işlem görmemiş numunenin daha yüksek bir aşınma oranına sahip olduğu ve çok az miktarda abrazif ve adhezif aşınma taşıdığı görülmektedir. Aşınma testi sırasında işlenmemiş Ti6Al4V daha fazla deformasyona tabidir. Şekil 38'de görüldüğü gibi, aşınmış yol üzerinde ince çiziklerin oluşmasına malzeme yüzeyinden yayılan aşındırıcı partiküller neden olmuştur.



**Şekil 38.** Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) işlem görmemiş, (b) 40 dk anodize edilmiş, (c) 60 dk anodize edilmiş ve (d) 80 dk anodize edilmiş numuneler (Acar et al., 2021)

Ayrıca Şekil 38 ve Şekil 39 birlikte incelendiğinde en dar aşınma izi genişliğinin en yüksek yüzey sertlik ölçümlerine sahip olan 80 dakikalık anodize olmuş numunede bulunduğu görülmektedir.

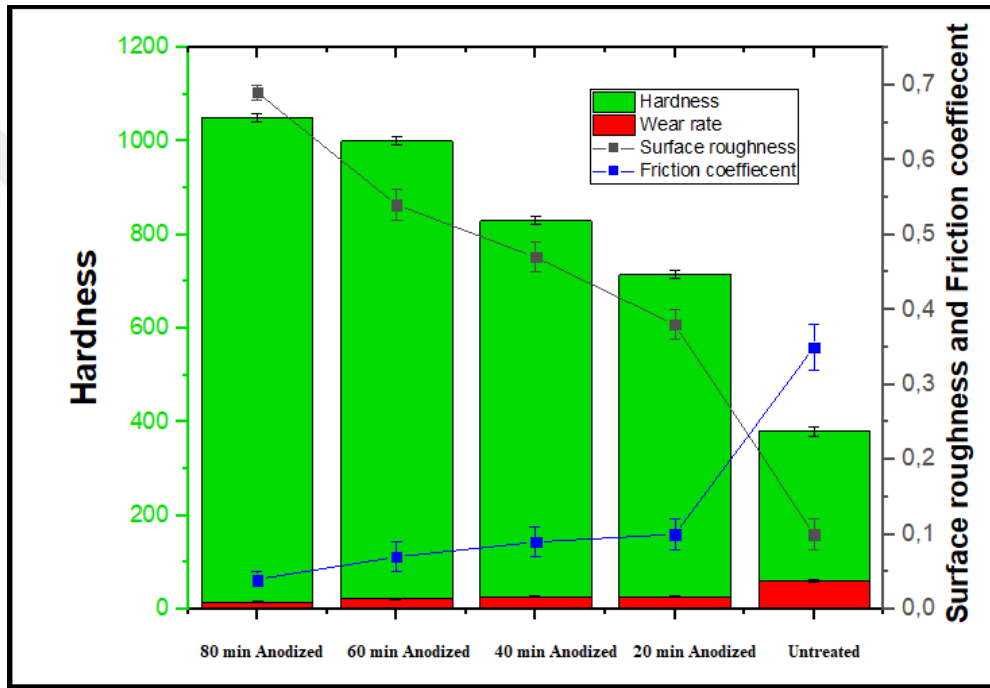


**Şekil 39.** 3D profilometre görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 40 dk anodize edilmiş, (c) 60 dk anodize edilmiş ve (d) 80 dk anodize edilmiş numuneler (Acar et al., 2021)

Son olarak literatürdeki diğer anodizasyon çalışmaları incelendiğinde, anodizasyon yönteminin titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığını arttırdığı ve buna bağlı olarak yüzey sertliğini ve aşınma direncini arttırdığı görülmektedir (Minagar, Berndt, Wang, Ivanova, & Wen, 2012). Literatürdeki diğer anodizasyon çalışmaları ile karşılaştırıldığında, borun anodik filme katkısının önemli olduğu görülmüştür. Diğer çalışmalara göre anodizasyon işleminde uygulanan voltaj daha düşük ve yüzeydeki film kalınlığı daha ince olmasına rağmen yüzeyde oluşan  $B_2O_3$  seramik yapı hem yüzey sertliğini hem de aşınma direncini arttırmış ve sürtünme katsayısını düşürmüştür. Şekil 40 ve Tablo 5 birlikte incelendiğinde anodizasyon süresinin artması numunelerin yüzey sertlik değerlerinde doğru orantılı bir artış sağlarken, dolaylı olarak aşınma hızı değerlerinde azalma sağlamaktadır. Bununla ters orantılı olarak sürtünme katsayılarında azalma olmuştur.

**Tablo 5.** Ti6Al4V Numunelerin Mikro Sertlik, YüzeY Pürüzlülüğü, Temas Açısı, Sürtünme Katsayısı Ve Aşınma Oranı Değerleri

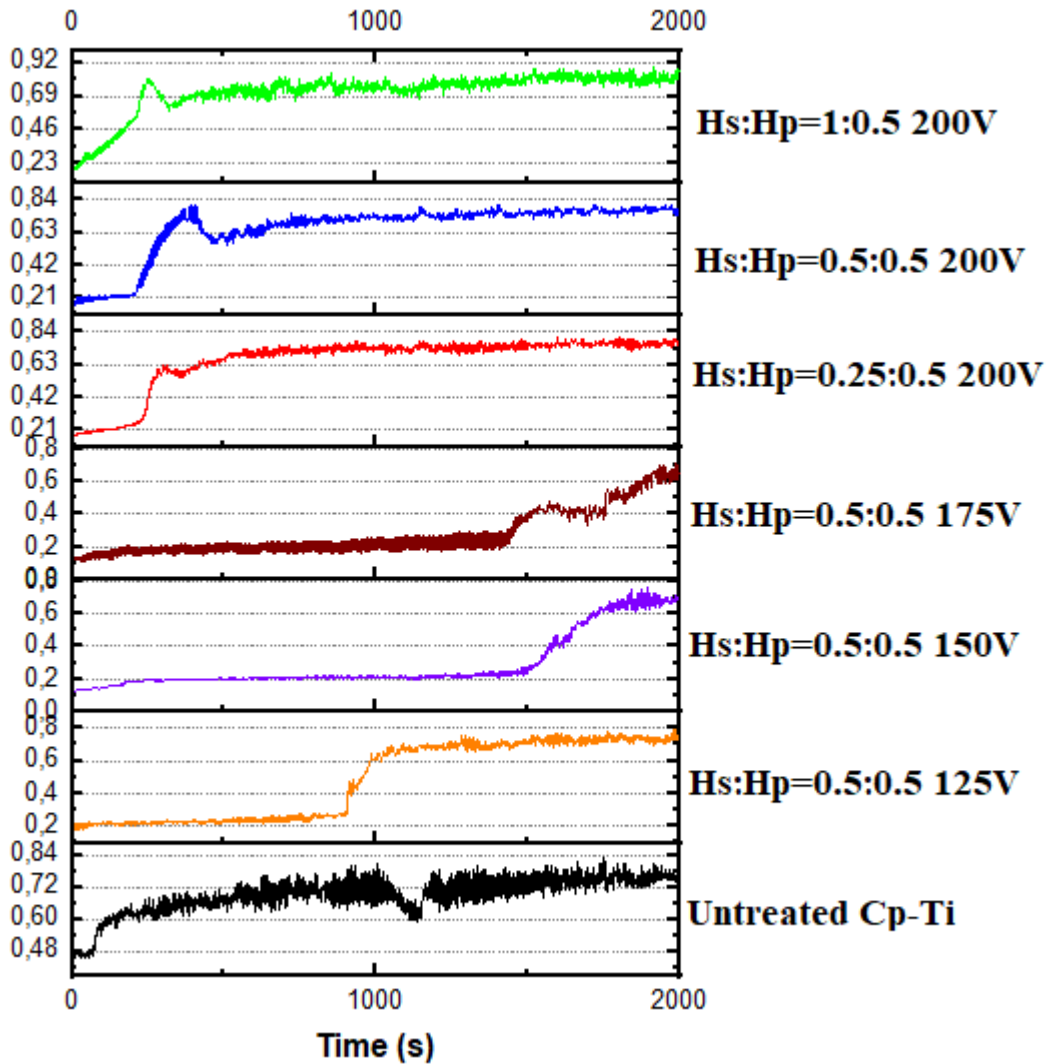
Parametreler	Sertlik (HV <sub>0.1</sub> )	YüzeY pürüzlülüğü (µm)	Temas açısı (°)	Sürtünme katsayısı	Aşınma oranı (x10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)
80 min Anodize	1040-1060	0.69-0.71	10-20	0.04-0.07	0.02
60 min Anodize	990-1010	0.54-0.56	20-25	0.07-0.09	0.022
40 min Anodize	820-840	0.47-0.49	25-30	0.09-0.12	0.024
20 min Anodize	700-730	0.38-0.4	25-30	0.1-0.15	0.026
İşlemsiz Ti6Al4V	370-390	0.10-0.14	55-65	0.35-0.4	0.066



**Şekil 40.** Ti6Al4V numunelerin sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma oranı, pürüzlülük grafikleri (Acar et al., 2021)

Tüm Cp-Ti numunelerin sürtünme katsayısı değerleri Şekil 41'de gösterilmiştir. Muamele edilmemiş numune, kaymanın başlangıcında 0.48'lik bir sürtünme katsayısına sahipti ve kaymanın çoğu, 0.60 ile 0.70 arasındaki değerlerde devam ettiği görülmektedir. Tüm anodize olmuş numuneler için Tablo 6 ve Şekil 41'de verilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri incelendiğinde, anodik filmlerin işlem görmemiş numuneye göre daha düşük ortalama sürtünme katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 125, 150 ve 175 V anodize olmuş numuneler, 200 V anodize olmuş numunelere göre daha düşük ortalama sürtünme katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 125, 150 ve 175 V anodize olmuş numunelerde yaklaşık 1000 saniye sonra sürtünme katsayısı değerlerinde önemli bir artış gözlenmiştir. 125, 150 ve 175 V numunelerde kayma sırasında 1000 saniye sonra gözlenen sürtünme katsayılarındaki önemli artış, anodik filmlerin kırıldığını ve bu da aşınma bilyesinin taban

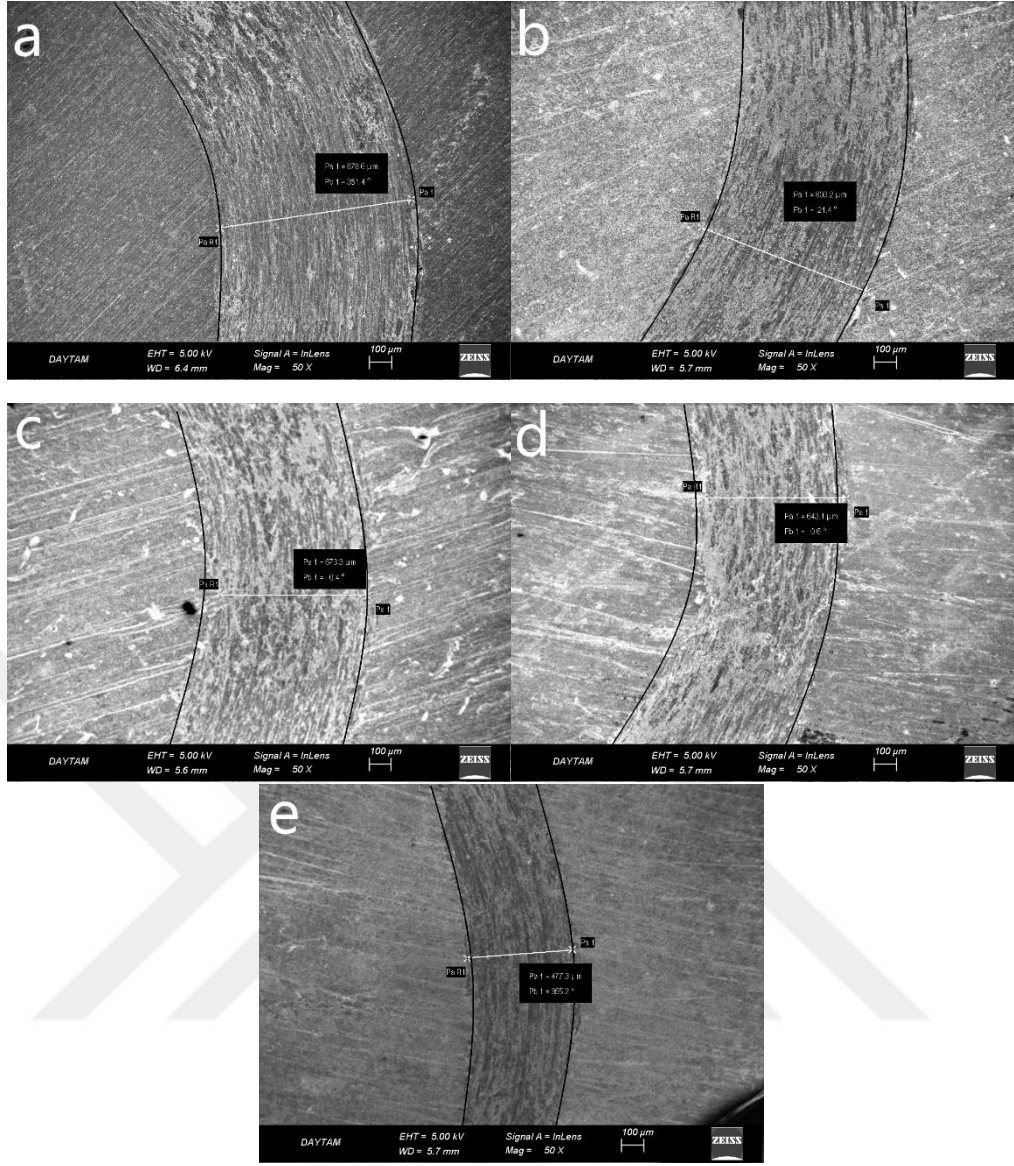
malzeme ile temas ettiğini göstermektedir. 200 V ile anodize edilen numunelerde kaymanın başından sonuna kadar yüksek ve hemen hemen sabit bir sürtünme katsayısı ile kaymayı tamamlamışlardır. 200 V anodize olmuş numunelerde sabite yakın sürtünme katsayısı değerlerinin elde edilmesi, anodik filmlerin kırılmadığını göstermekte ve bu da oluşan rutil fazların anataz fazlarına göre daha yüksek aşınma direncine sahip olduğunu doğrulamaktadır. 200 V'de anodize edilen numuneler ile diğer voltajlarda anodize edilen numuneler arasında elde edilen sürtünme katsayısı değerlerindeki bu fark, açık gözenekli yapıların yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde artırması ve sürtünme katsayısını artırması ile ilişkilendirilmiştir (Dong & Bell, 2000). SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, 200 V anodize edilmiş numunelerde açık gözenek oluşumu belirgindir. 200 V ile anodize edilen tüm numunelerde açık gözenekler oluşurken, 125, 150 ve 175 V ile anodize edilen numunelerde yivli yapılar oluşmuştur. Bunlara ek olarak, 200V ile anodize edilen numunelerin sürtünme katsayısının sürtünme deneyi başlangıcında bir miktar düşmesi, ardından dengeye ulaşması, açık gözenekli yapıların yüzeyden ayrıldığı ve katı yağlayıcılar gibi davrandıklarını açıklar.



Şekil 41. Tüm Cp-Ti numunelerin sürtünme katsayısı değerleri

İşlem görmemiş ve anotlanmış Cp-Ti numunelerin aşınma oranları Tablo 6 ve Şekil 43'te verilmiştir. Anodizasyon işlemi sonrasında tüm parametrelerde anodize olmuş Cp-Ti numunelerinin aşınma oranlarında önemli bir düşüş gözlenmiştir. XRD grafikleri ve kesitsel SEM görüntüleri birlikte incelendiğinde uygulanan voltaj arttıkça anodik filmlerin kalınlıklarının arttığı ve TiO<sub>2</sub> yapısının anatazdan rutil faza dönüştüğü, yivli yapıların ise açık gözenekli yapılara dönüştüğü görülmüştür. Uygulanan gerilimin artması, daha güçlü olduğu bilinen rutil fazın oluşmasını ve yüzey sertliğinin artması sonucunda aşınma direncinin artmasını sağlamıştır. Ayrıca uygulanan voltajdaki artış film kalınlığını artırarak aşınma topunun alt tabakaya ulaşmasını zorlaştırmıştır. Anodizasyon çözeltisindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar oranındaki artış, XRD grafiklerinden de görüleceği gibi açık gözenekli yapılarda rutil fazın yoğunluğunu yivli yapılara göre arttırmıştır. 200 V'de anodize edilen tüm açık gözenekli yapılar arasında en düşük aşınma oranına sahip numune, en yüksek molar oranlı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile anodize edilen açık gözenekli yapıda görülmüştür. Literatürdeki diğer çalışmalar incelendiğinde aşınma direncini etkileyen birçok parametrenin olduğu bilinmesine rağmen rutil oksit fazının aşınma direncine katkısının yadsınamayacak kadar önemli olduğu görülmektedir (Yetim, 2010).

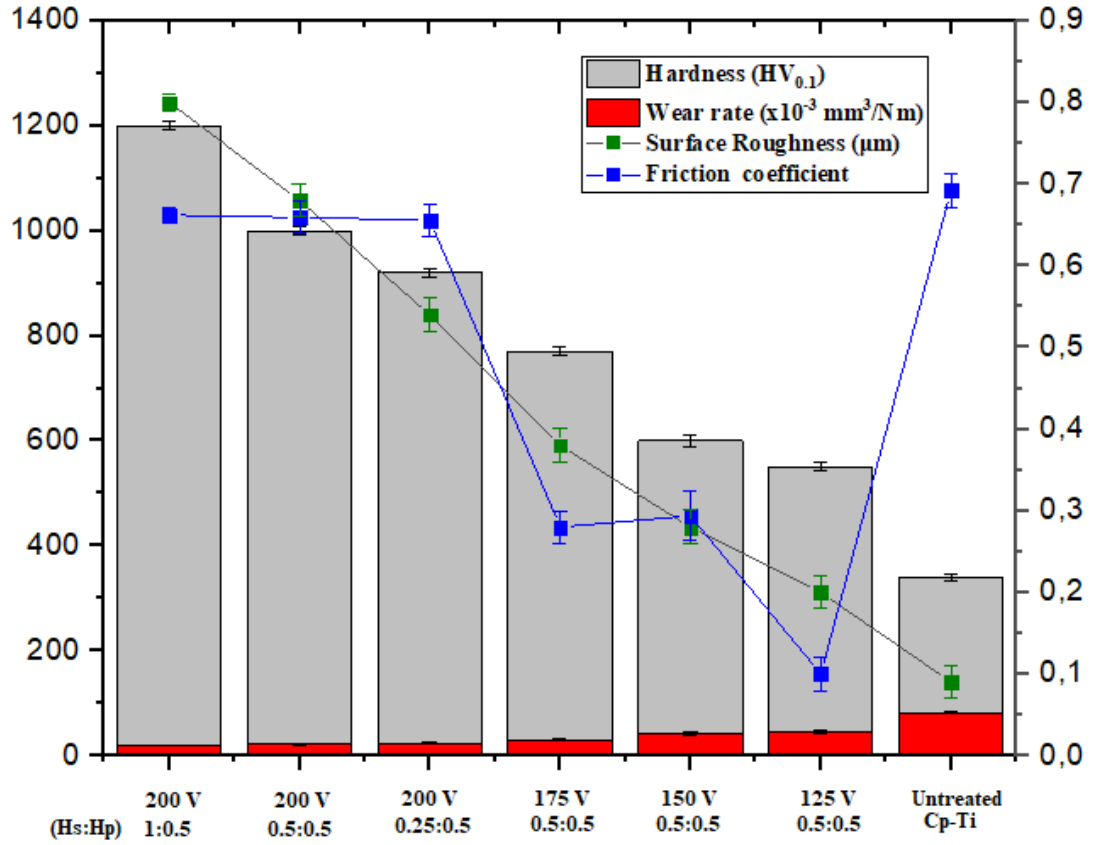
Aşınma izlerinin SEM görüntüleri Şekil 42'de verilmiştir. İz genişliğinden de anlaşılacağı gibi, Cp-Ti aşınma direnci, işlem görmemiş numuneye göre anodizasyon işlemi sonrası tüm parametrelerde artmıştır. Aşınma direncindeki artış, yüzey sertliğinin artması, titanyum oksit film oluşumu, açık gözeneklerde görülen rutil faz yoğunluğu ve filmin katı yağlayıcı özelliği ile ilişkilendirilmiştir. Kristalografik kayma düzlemlerine sahip olduğu bilinen titanyum oksit filmlerin aşınma direncini arttırdığı başka çalışmalarda belirtilmiştir (Aizawa, Mitsuo, Yamamoto, Sumitomo, & Muraishi, 2005). Uygulanan voltajın artırılması, yüzey sertliğini arttırmış ve anataz yapısının rutile dönüşmesini sağlayarak, aşınmaya daha dayanıklı, daha kalın bir anodik film yapısı oluşturmuştur. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar oranındaki artış, açık gözenekli yapılarda rutil faz yoğunluğunu arttırmış ve filmin aşınma direncine katkı sağlamıştır. İşlem görmemiş Cp-Ti numunenin SEM görüntüleri incelendiğinde hem adhezif hem de abrazif tip aşınma olduğu görülmektedir. Cp-Ti üzerindeki aşınma sonucu açığa çıkan partiküller, aşınma izlerinde ince çizikler oluşturmuştur. En dar aşınma izi, daha yüksek yüzey sertliği ve daha yoğun rutil fazı nedeniyle 200 V'de anodize edilen açık gözenekli yapılarda bulunmuştur. Ayrıca anodik filmin kayma sırasında katı yağlayıcı görevi gördüğü ve açık gözeneklerin en yüksek kısımlarının parçalanmasıyla aşınma izlerinin oluştuğu görülmektedir.



**Şekil 42.** Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) İşlem görmemiş Cp-Ti, (b) 125 V Hs:Hp=0.5:0.5, (c) 150 V Hs:Hp=0.5:0.5, (d) 175 V Hs :Hp=0.5:0.5 (e) 200 V Hs:Hp=0.5:0.5 anodize numuneler

**Tablo 6.** İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş Cp-Ti Numunelerin Mikrosertlik, Yüzey Pürüzlülüğü, Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Değerleri

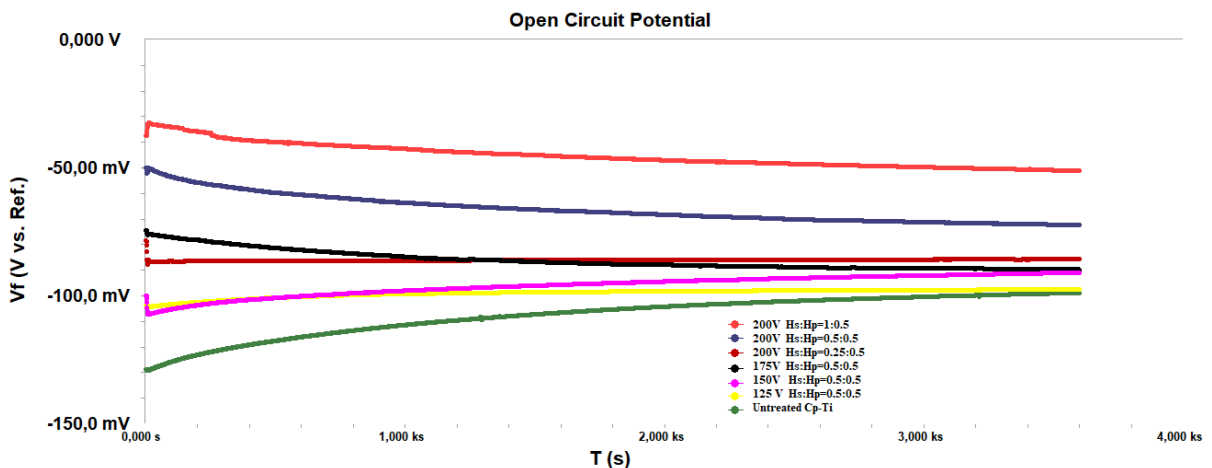
Parametreler	Sertlik (HV <sub>0.1</sub> )	Yüzey pürüzlülüğü (µm)	Sürtünme katsayısı	Aşınma oranı (x10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)
200 V (Hs:Hp =1:0.5)	1200-1250	0.8-0.85	0.662	0.020
200 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	1000-1050	0.68-0.75	0.659	0.022
200 V (Hs:Hp =0.25:0.5)	920-970	0.54-0.62	0.656	0.024
175 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	770-820	0.38-0.44	0.280	0.030
150 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	600-650	0.28-0.32	0.294	0.042
125 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	550-600	0.20-0.24	0.010	0.046
Untreated Cp-Ti	340-370	0.09-0.14	0.692	0.082



Şekil 43. Tüm Cp-Ti numunelerin sertlik, sürtünme katsayısı, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma oranı değerlerinin grafiksel sunumu

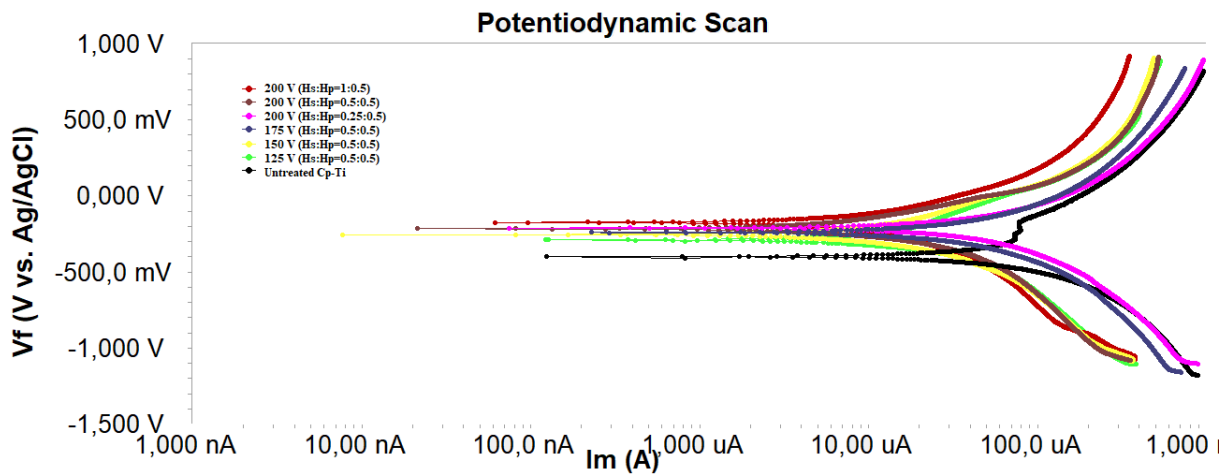
#### Anodik Filmlerin Elektrokimyasal Analizleri

İşlem görmemiş ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinin Açık Devre Potansiyeli (OCP) eğrileri Şekil 44'te gösterilmektedir. Anodize olmuş numunelere uygulanan voltaj ve çözeltideki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molar oranı arttıkça OCP eğrilerinin pozitif yöne doğru kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni, diğer literatür çalışmalarında da görüldüğü gibi, anodizasyon sonrası yüzeyde anataz ve rutil titanyum oksit fazlarının varlığı ile korozyon direncinin artmasıdır (Grothberg et al., 2016).



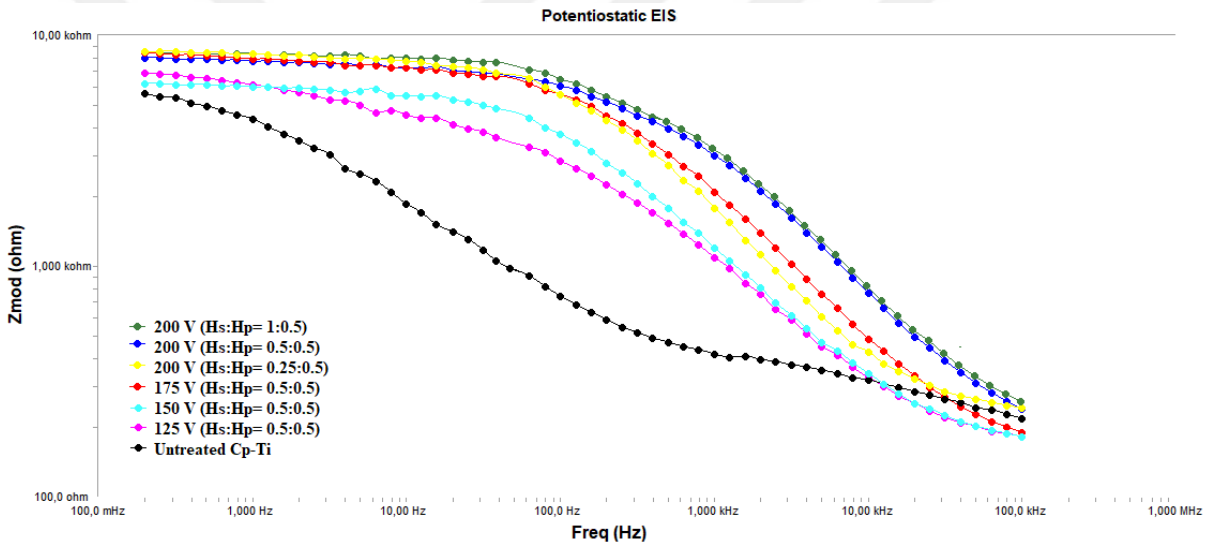
Şekil 44. Tüm Cp-Ti numunelerinin açık devre potansiyel grafikleri

Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) ve korozyon akım yoğunluğu ( $I_{corr}$ ) eğrileri Şekil 45'te verilmiştir. Anodize olmuş numunelerde işlem görmemiş numuneye göre uygulanan voltaj ve çözeltideki  $H_2SO_4$  molar oranındaki artış ile  $E_{corr}$  değerlerinin pozitif yönde değiştiği görülmektedir. İşlemsiz Cp-Ti numune ile karşılaştırıldığında anodize numuneler  $E_{corr}$  değerindeki bu pozitif kayma, korozyon direncinde bir artış olduğunu gösterir. Ayrıca korozyon hızı ile ters orantılı olduğu bilinen  $I_{corr}$  değerleri de korozyon direnci hakkında önemli bilgiler vermektedir. İşlem görmemiş Cp-Ti numunesi ile karşılaştırıldığında, anodize olmuş numunelerde uygulanan voltaj arttıkça  $I_{corr}$  değerlerinde dikkate değer bir düşüş gözlemlendi. Literatürde akım yoğunlukları azaldıkça korozyon direncinin arttığı belirtilmektedir. Bu nedenle en düşük  $I_{corr}$  değerlerine sahip 200 V anodize açık gözenekli yapılarda en yüksek korozyon direnci elde edilmiştir. XRD grafikleri ve kesit SEM görüntüleri birlikte incelendiğinde, 200 V anodize açık gözenekli yapılardan yivli yapılara göre daha yüksek korozyon direnci elde edilmesinin temel nedeninin, rutil fazın daha yoğun ve daha kalın anodik filmlerin varlığı olduğu görülmektedir. Çünkü  $TiO_2$  filminin bariyer görevi yaparak korozyon direncini arttırdığı ve rutil fazın anataz yapısına göre daha güçlü korozyon direnci gösterdiği bilinmektedir (Mutuma, Shao, Kim, & Kim, 2015). Ayrıca açık gözenek sayısı 200 V anodize olmuş numunelerde kaplamaların korozyon direncini etkileyen en önemli parametredir. Çünkü açık gözenek sayısı tane sınırlarının sayısını belirler ve tane sınırı bir korozyon bariyeri görevi görür (Afshari & Dehghanian, 2009). Bu nedenle numunelerin korozyon direncinde mikro yapının etkili olduğu gözlemlenmiştir. 200 V'de anodize edilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde  $H_2SO_4$  molar oranının artmasıyla açık gözenek çapı küçülmüş ve yüzeyde daha yoğun açık gözenekler oluşmuştur. Daha basit bir ifadeyle,  $H_2SO_4$  molar oranının artmasıyla tane sınırlarının sayısı artmıştır. Bu sayede Hs:Hp=1:0.5'ten diğer 200 V anodize olmuş numunelere göre en yüksek korozyon direnci değeri elde edilmiştir.



Şekil 45. Tüm Cp-Ti numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

EIS sonuçları, Bode grafikleri Şekil 46'da gösterilmiştir. Elde edilen simüle EIS sonuçları Tablo 7'de listelenmiştir. Yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), numunelerin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için önemli bir parametredir. Yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), kaplama ile ana malzeme arasındaki korozyon oranını temsil eder. Cp-Ti üzerinde doğal olarak oluşan oksit tabakası anodize numunelere göre daha ince olduğu için  $R_{ct}$  değeri daha düşüktür. Anodize numuneler ise anataz ve rutil titanyum oksit varlığı sayesinde üstün dirençleri ve zayıf kapasitansları ile yalıtkan görevi görürler. Kesit SEM görüntüleri ve XRD grafikleri birlikte incelendiğinde uygulanan voltajın artmasıyla film kalınlığının arttığı ve ayrıca filmlerdeki  $TiO_2$  yapısının anataz'dan rutil okside dönüştüğü görülmektedir. En yoğun rutil oksit yapısı 200V anodize açık gözenekli yapılarda görülmektedir. Artan film kalınlığı ve rutil oksit varlığı filmlerin  $R_{ct}$  değerlerini artırmıştır. Bu nedenle, açık gözenekli yapılara sahip filmler, yivli yapılara sahip filmlerden daha yüksek  $R_{ct}$  değerlerine sahiptir.

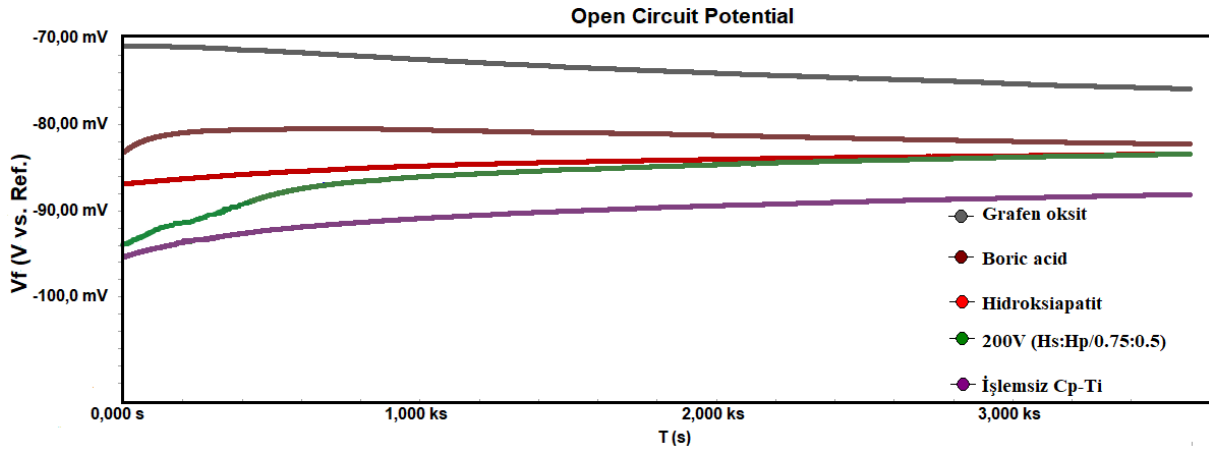


Şekil 46. İşlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin Bode çizimleri

Tablo 7. İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında EIS Ölçümleri İle Elde Edilen Elektrokimyasal Özellikleri

Parametreler	$R_s(\Omega cm^2)$	$C_{dl} \times 10^{-7}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_f \times 10^5$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_f \times 10^{-5}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}(\Omega cm^2)$
200 V (Hs:Hp =1:0.5)	80	0.945	3.70	0.118	8.11
200 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	75	0.989	3.36	0.136	7.96
200 V (Hs:Hp =0.25:0.5)	67	1.560	2.82	0.205	6.80
175 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	65	1.950	2.43	0.228	6.30
150 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	57	2.036	2.04	0.339	5.70
150 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	52	3.132	1.68	0.445	4.60
125 V (Hs:Hp =0.5:0.5)	45	3.736	1.36	0.556	3.40
İşlemsiz Cp-Ti	41	4.896	-	-	2.19

Şekil 47, işlemsiz ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinin Açık Devre Potansiyeli (OCP) eğrilerini göstermektedir. İşlemsiz Cp-Ti numunenin OCP'si, Şekil 47'de gösterildiği gibi 0.94 V seviyesinde bulunmaktadır. Anotlama işleminin Cp-Ti numunesi üzerinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, hidroksiapatit, borik asit ve grafen oksit ile ayrı ayrı uygulanmasıyla, OCP değerlerinin artırdığı görülmektedir. Anodik filmlerden sırasıyla -0.088 V, -0.086 V, -0.082 V ve -0.072 V OCP değerleri elde edilmiştir. Tüm anodize edilmiş numunelerin OCP eğrilerinin, işlem görmemiş numuneye kıyasla pozitif yönde kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni, anotlamanın ardından yüzeyde korozyon direncini artıran anataz ve rutil titanyum oksit fazlarının bulunmasıdır.

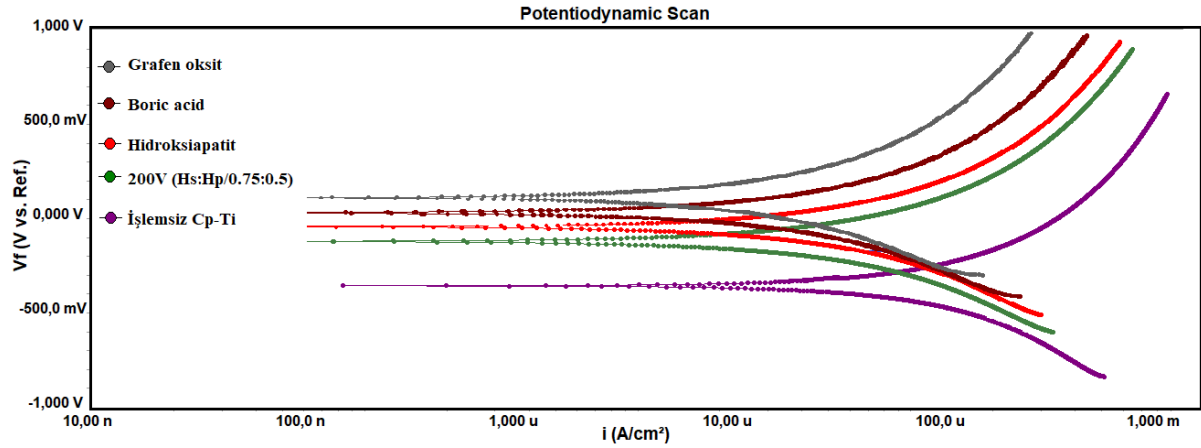


Şekil 47. İşlem görmemiş ve anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin açık devre potansiyel grafikleri

Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) ve korozyon akımı yoğunluğunun ( $I_{corr}$ ) eğrileri ve değerleri Şekil 48 ve Tablo 8'de gösterilmektedir. Anodize numunelerde  $E_{corr}$  değerlerinin işlem görmemiş numunelere göre olumlu yönde değiştiği görülmektedir. Anodize yüzeylerde oluşan rutil ve anataz TiO<sub>2</sub>'nin varlığı, işlem görmemiş numuneye göre korozyon direncini arttırmıştır. TiO<sub>2</sub> yapısının korozyona karşı bir bariyer görevi gördüğü bilinmektedir. Anodize çözeltilisine borik asit ve grafen oksit ilavesi  $E_{corr}$  değerleri üzerinde daha olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.  $E_{corr}$  değerindeki bu pozitif kayma, korozyon direncinde bir artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca korozyon hızı ile ters orantılı olduğu bilinen  $I_{corr}$  değerleri de korozyon direnci hakkında önemli bilgiler vermektedir. Anodize numunelerde işlem görmemiş Cp-Ti numunelerine kıyasla  $I_{corr}$  değerlerinde önemli bir düşüş görülmüştür. Literatür, azalan akım yoğunlukları ile korozyon direncinin arttığını belirtmektedir (Afshari & Dehghanian, 2009). Bu nedenle en yüksek korozyon direnci, borik asit ve grafen oksit ilave edilerek en düşük  $I_{corr}$  değerleri ile 200 V'ta anodize edilen numunelerde elde edilmiştir. Bunun nedeni, bor ve grafen ile kaplanmış en dış yüzeylerin TiO<sub>2</sub>'nin koruyucu bariyer özelliğini arttırmasıdır (Yu et al., 2015).

**Tablo 8.** İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş doplu Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında Potansiyodinamik Korozyon Testlerinin Sonuçları

Parametreler	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Grafen oksit	487	495	-120	$3.20 \times 10^{-6}$
Boric acid	482	486	-135	$3.60 \times 10^{-6}$
Hidroksiapatit	465	472	-192	$23.4 \times 10^{-6}$
200 V (Hs:Hp =0,75:0.5)	453	460	-200	$26.4 \times 10^{-6}$
İşlemsiz Cp-Ti	264	278	-452	$102.0 \times 10^{-6}$

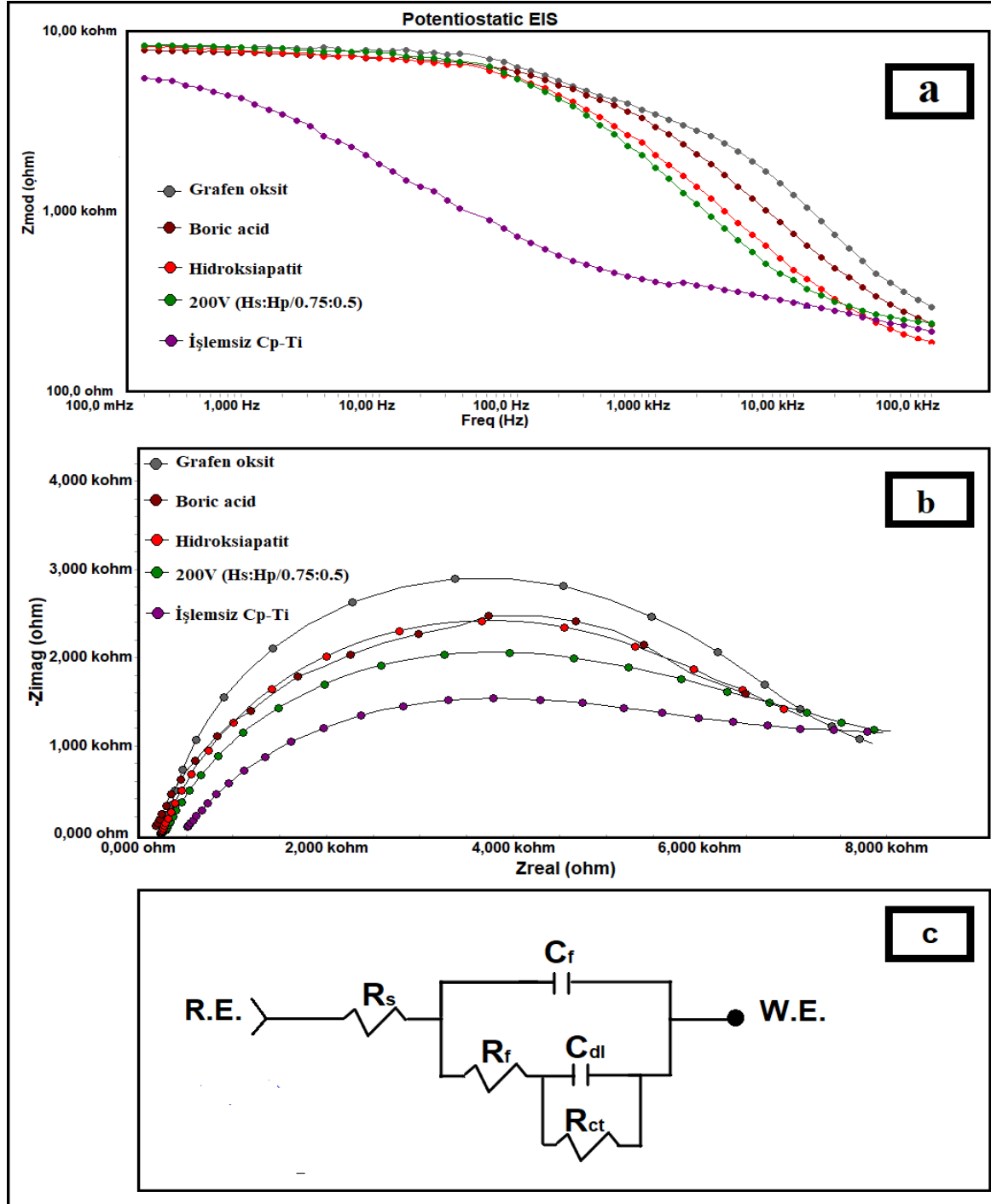


**Şekil 48.** İşlem görmemiş ve anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Bode ve Nyquist grafikleri Şekil 49'da gösterilmiştir. Elde edilen simüle edilmiş EIS sonuçları Tablo 9'da listelenmiştir. Yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), numunelerin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için önemli bir parametredir. Yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), kaplama ile ana malzeme arasındaki korozyon oranını temsil etmektedir. Cp-Ti üzerinde doğal olarak oluşan oksit tabakası anodize numunelere göre daha ince olduğu için  $R_{ct}$  değeri daha düşüktür. Anodize numuneler ise anataz ve rutil titanyum oksit varlığı sayesinde üstün dirençleri ve zayıf kapasitansları ile yalıtkan görevi görürler. Borik asit ilaveli çözeltideki anodize numunelerin korozyon direnci, grafen oksit ilaveli çözeltideki anodize numunelerin korozyon direnci ile karşılaştırıldığında, grafen oksit ile anodize numunenin daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Her ikisinin de  $TiO_2$ 'nin koruyucu bariyer özelliğine katkıda bulunmasına rağmen, SEM resimleri grafen oksidin açık gözenekleri borik asitten daha iyi kapattığını ve açık gözeneklerde daha iyi bir yüzey dağılımına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, grafen oksit eklenmiş numunede SBF'nin alt tabakaya ulaşması daha zor olduğu anlaşılmıştır (Yu et al., 2015). Şekil 49-c, tüm anodize edilmiş numuneler için eşdeğer devreleri gösterir.  $R_s$ , SBF çözelti direncini,  $R_{ct}$  yük transfer direncini ve  $R_f$ , birinci anotlama  $TiO_2$  katmanındaki kaplama direncini göstermektedir. Kaplamanın kapasitansı ve ikinci anodizasyon (bor, grafen ve hidroksiapatit tabakasının) kapasitansı sırasıyla  $C_{dl}$  ve  $C_f$ 'dir.

**Tablo 9.** İşlem Görmemiş ve Anodize Edilmiş doplu Cp-Ti Numunelerin Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında EIS Ölçümleri İle Elde Edilen Elektrokimyasal Özellikleri

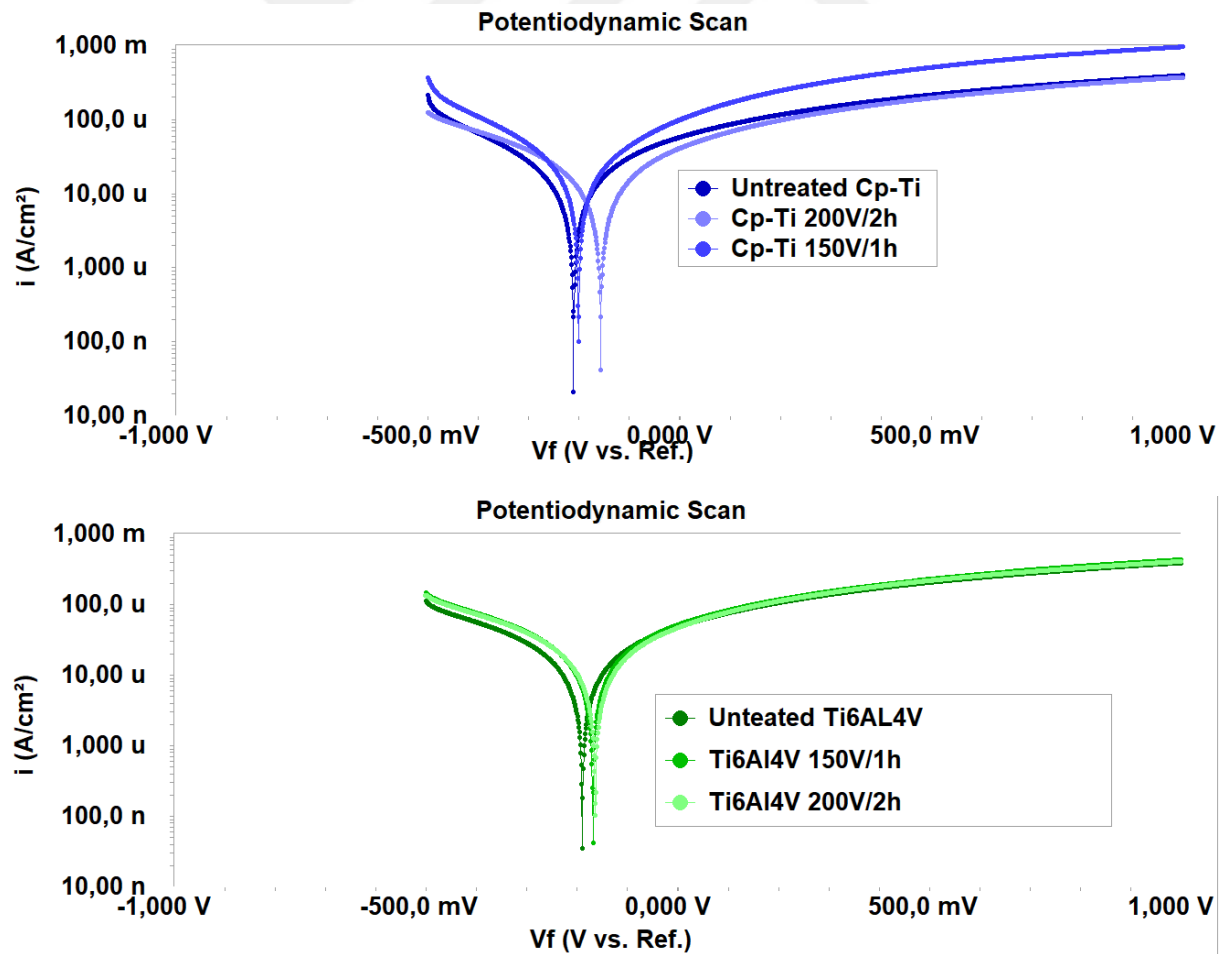
Parametreler	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} \times 10^{-7}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_f \times 10^5$ ( $\Omega\text{.cm}^2$ )	$C_f \times 10^{-5}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}(\Omega\text{cm}^2)$
Grafen oksit	82	0.913	3.57	0.118	8.21
Boric acid	76.42	0.996	2.83	0.226	7.86
Hidroksiapatit	64	2.016	2.14	0.337	6.12
200V(Hs:Hp=0.75:0.5)	55	3.122	1.78	0.445	5.63
İşlemsiz Cp-Ti	40	4.896	-	-	2.21



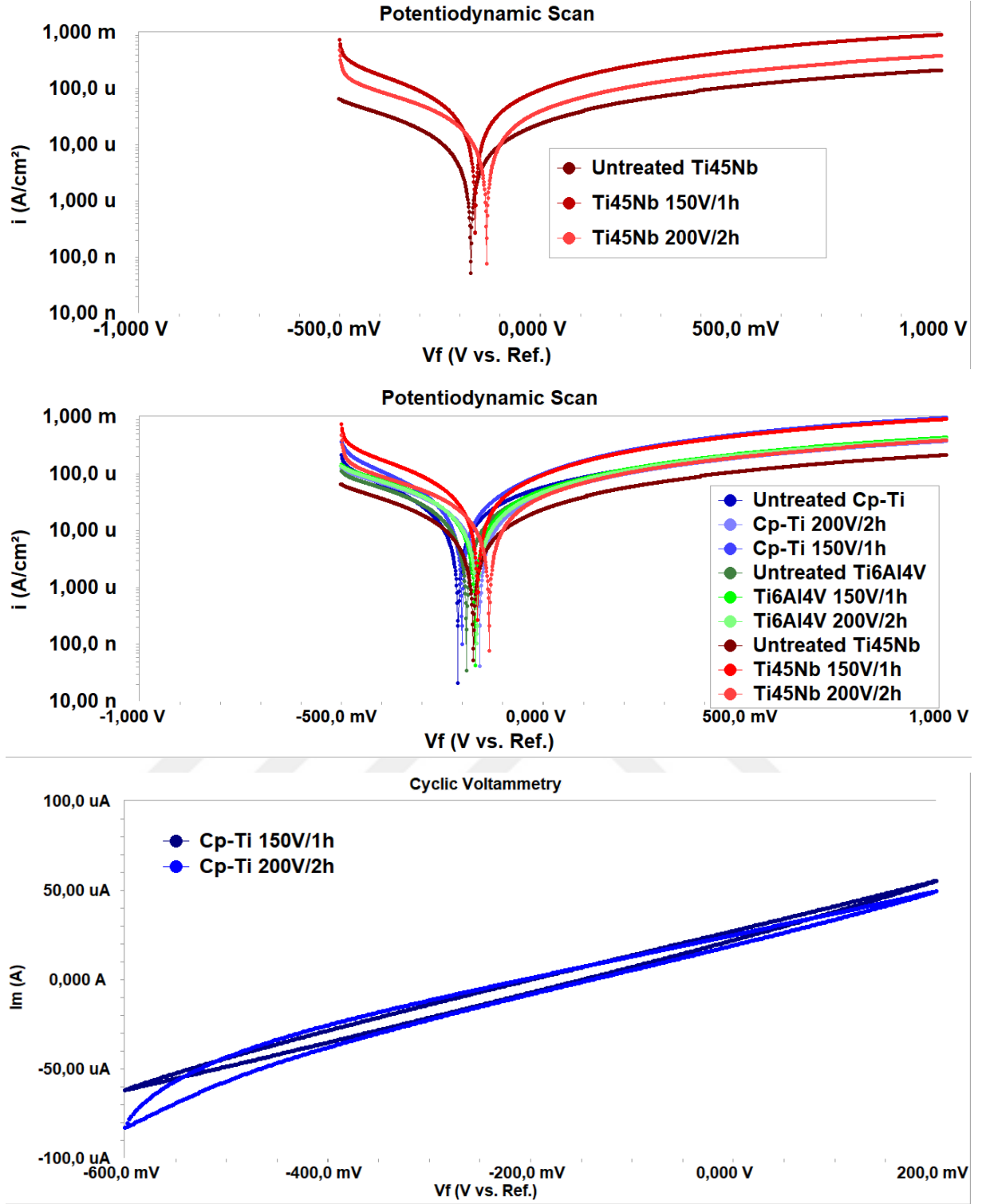
**Şekil 49.** Bode (a), Nyquist (b) çizimleri ve (c) anodize edilmiş doplu Cp-Ti numunelerin eşdeğer model devresi

Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) ve korozyon akımı yoğunluğu ( $I_{corr}$ ) eğrileri Şekil 50'de gösterilmektedir. TiO<sub>2</sub> nanotüp sentezi gerçekleştirilen numuneler için  $E_{corr}$  değerlerinin olumlu yönde değiştiği görülmektedir. TiO<sub>2</sub> nanotüplerle sağlanan yüzeylerin  $E_{corr}$  değerlerindeki bu pozitif kayma, işlem görmemiş numunelere kıyasla korozyon direncinde bir artışa işaret etmektedir. XRD grafikleri ve enine kesit SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, Ti45Nb numunelerinin korozyon direncinin daha yüksek olmasının temel nedeninin, rutil fazın daha yoğun ve daha kalın anodik katmanlarının varlığı olduğu bulunmuştur (Akbari et al., 2018). Çünkü TiO<sub>2</sub> filminin bir bariyer görevi görerek korozyon direncini arttırdığı ve rutil fazın anataz fazından daha güçlü korozyon direncine sahip olduğu bilinmektedir.

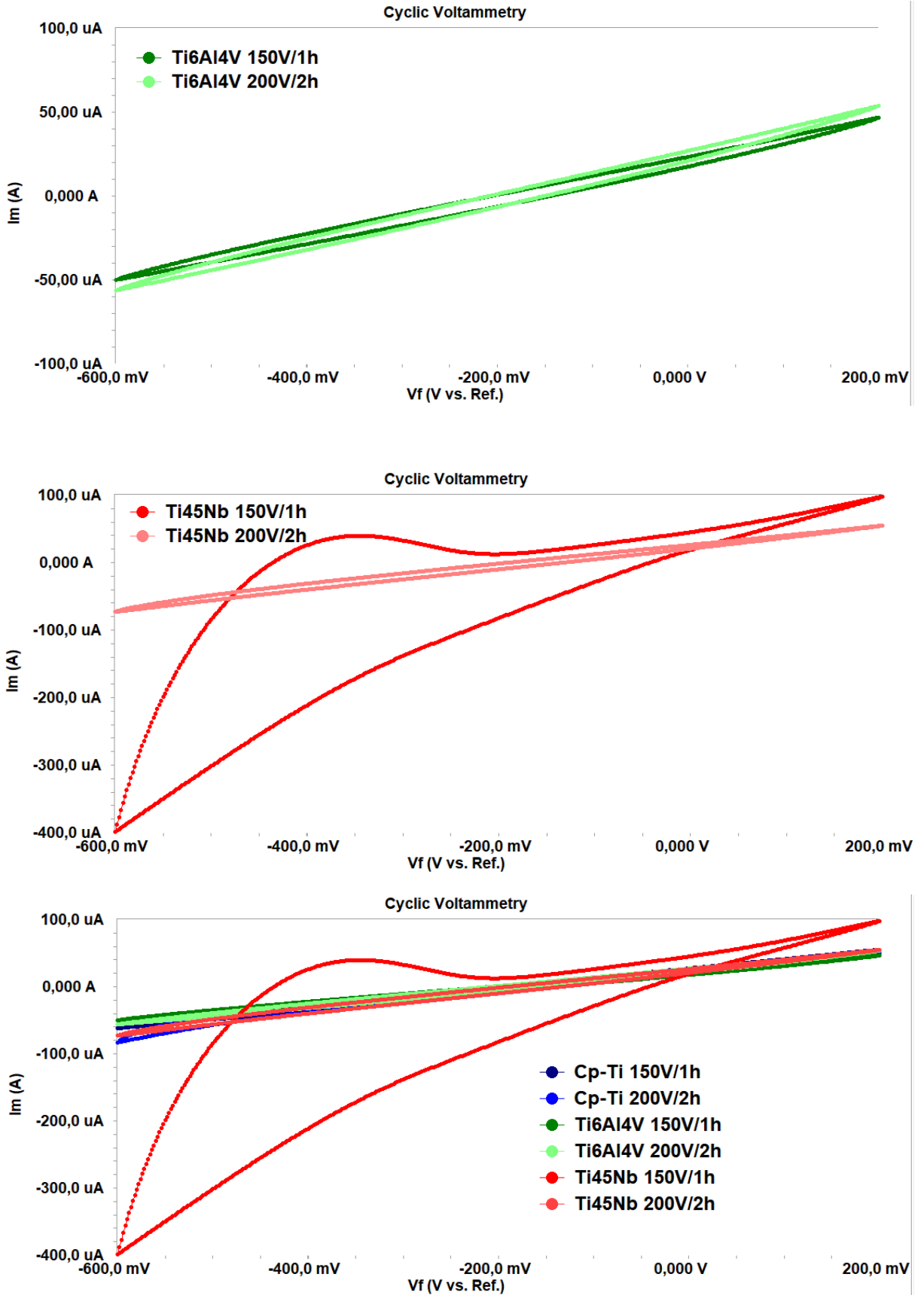
Şekil 50-b ve Şekil 50-c, 10 mV/s'lik bir tarama hızında 3 farklı titanyum alaşımının döngüsel voltametre (CV) eğrilerini göstermektedir. Buna göre, en uzun nanotüp uzunluğuna sahip Ti45Nb 150V/1h numunesi en yüksek spesifik kapasitansı gösterdi. Diğer numunelere kıyasla kapasitanstaki bu fark, numuneler arasındaki nanotüp uzunluğu ve elektriksel iletkenlik davranışındaki farkla açıklanabilir (Fabregat-Santiago et al., 2008).



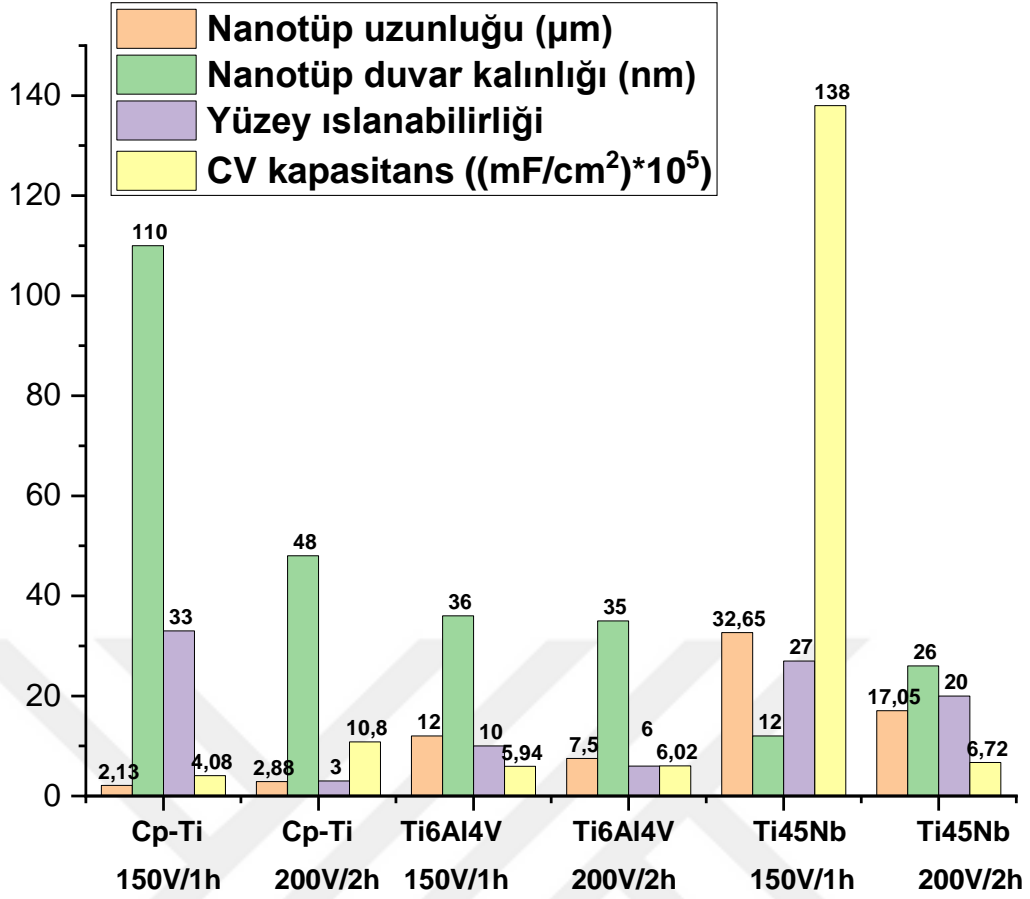
Şekil 50. Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam)



**Şekil 50.** Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam)



**Şekil 50.** Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu (devam)

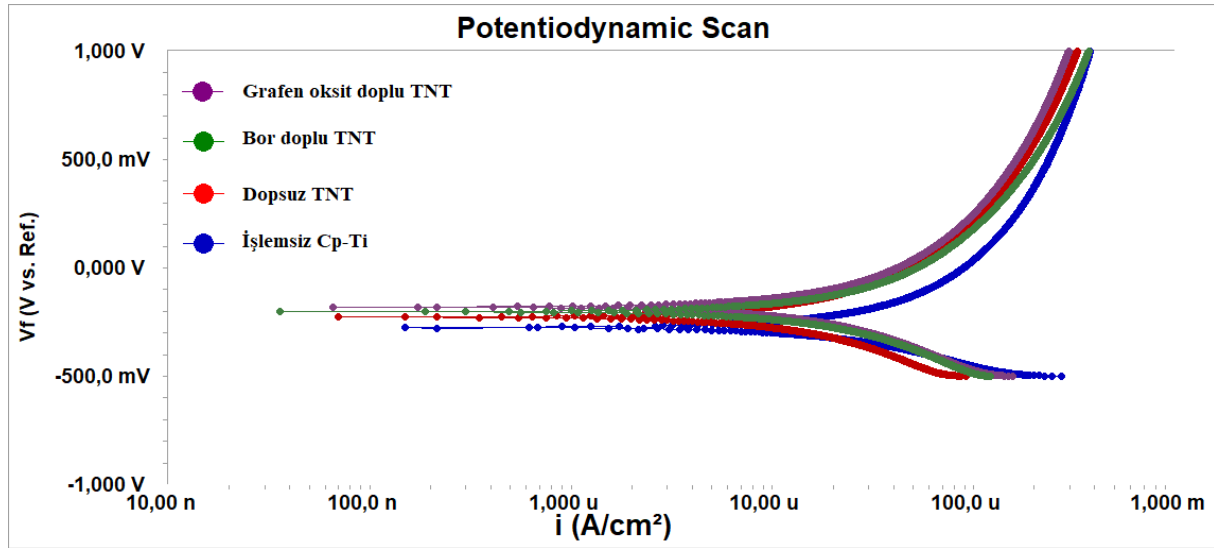


Şekil 50. Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde sentezlenen TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CV eğrileri ve TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uzunluk, duvar kalınlığı, temas açısı ve CV'ye özgü kapasitans değerlerinin grafiksel sunumu

Şekil 51 ve Tablo 10, doplu ve dopsuz TNT'lerin korozyon potansiyeli (E<sub>corr</sub>) ve korozyon akımı yoğunluğu (I<sub>corr</sub>) için eğrileri ve değerleri gösterir. TNT üzerinde oluşan anataz TiO<sub>2</sub>'nin varlığı, işlem görmemiş numuneye kıyasla korozyon direncini arttırmıştır. Bor mimarinin, korozyon testi sırasında SBF sıvısının alt tabakaya ulaşmasını engelleyerek korozyon direncini arttırdığı bilinmektedir (Yan et al., 2015). Doplu TNT'lerin E<sub>corr</sub> değerleri üzerinde dopsuz TNT'ye göre daha olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. TNT'lerin bor ve grafen oksit ile doplanmasında sonra E<sub>corr</sub> değerindeki pozitif kayma, doplama işlemi ile korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Ayrıca korozyon hızı ile ters orantılı olduğu bilinen I<sub>corr</sub> değerlerinde doplama işleminden sonra önemli bir düşüş gözlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda TiO<sub>2</sub>'ye bor ve grafenin eklenmesinin TiO<sub>2</sub>'nin en dış yüzeydeki koruyucu bariyer özelliğini arttırdığı belirtilmiştir (Acar et al., 2022b). TNT'lere bor ve grafen oksit ilavesi, böylece korozyon direncini artmasını sağlamıştır.

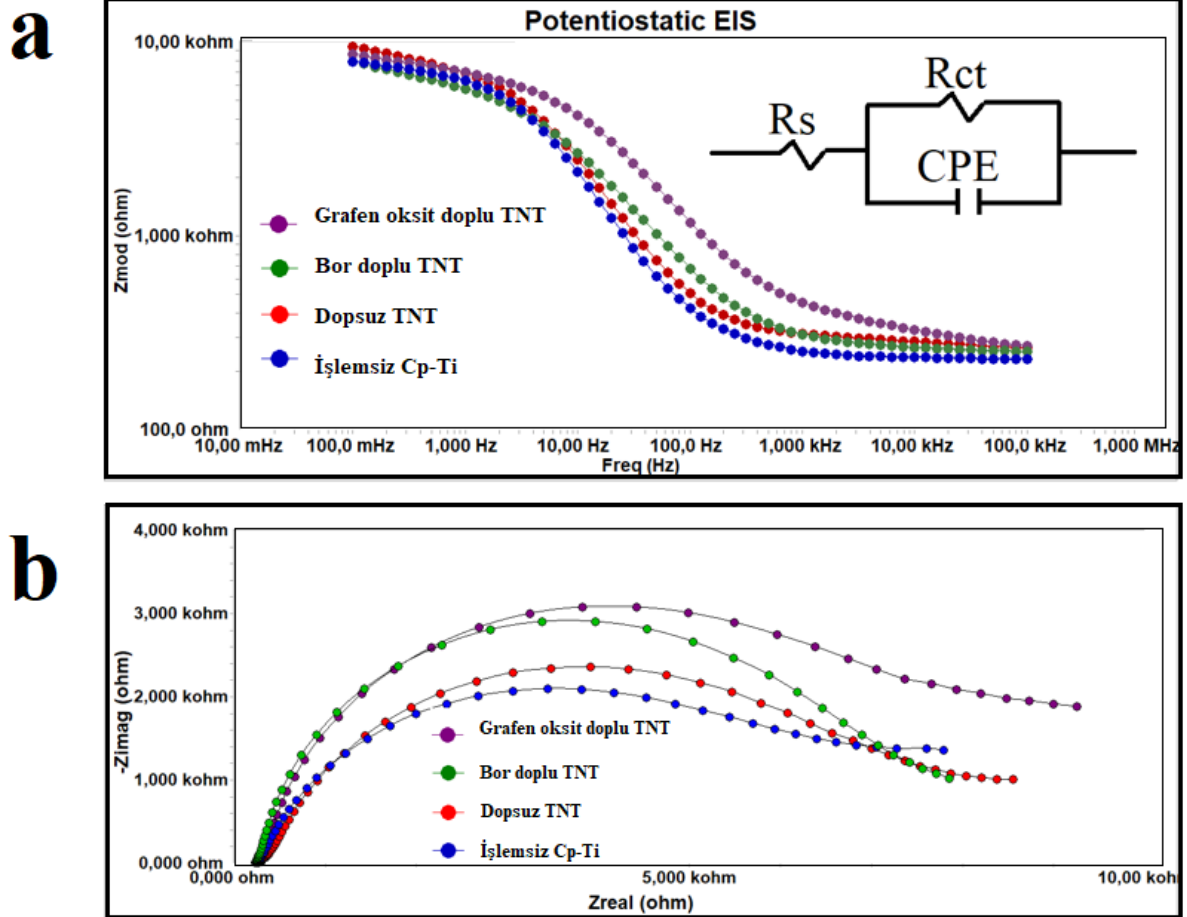
**Tablo 10.** İşlemsiz Cp-Ti, Dopsuz TNT ve Doplu TNT'nin Korozyon ve Tribokorozyon Test Sonuçları

Parametreler	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_s(\Omega c$ m <sup>2</sup> )	$R_{ct}(\Omega cm^2)$	Film kalınlığı ( $\mu m$ )	Yüzey pürüzlülüğü ( $\mu m$ )	Sertlik (HV <sub>0.1</sub> )	Aşınma oranı ( $\times 10^{-3}$ mm <sup>3</sup> /N m)
Grafen oksit doplu TNT	-122	$3.25 \times 10^{-6}$	81.40	8.16	17.2	3.4	1100-1150	0.22
Bor doplu TNT	-143	$3.86 \times 10^{-6}$	75.14	7.72	5.6	3.5	900-920	0.28
TNT	-172	$21.3 \times 10^{-6}$	68	6.5	9.8	3.6	560-580	0.65
İşlemsiz Cp-Ti	-455	$102.2 \times 10^{-6}$	42	2.32	-	0.318	340-360	0.89



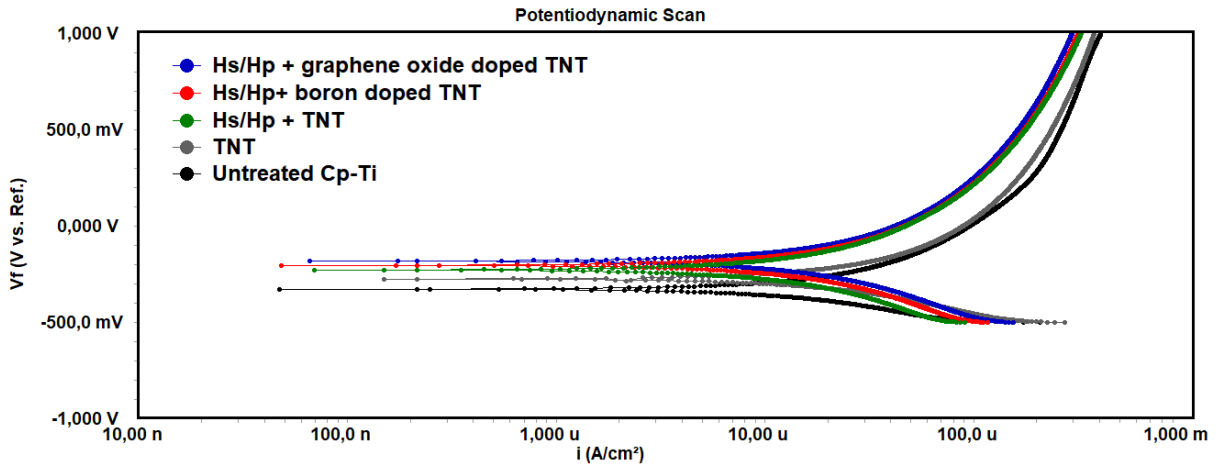
**Şekil 51.** Doplu ve dopsuz TNT'lerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Bode ve Nyquist grafikleri Şekil 52'de gösterilmiştir. Elde edilen simüle edilmiş EIS sonuçları Tablo 10'da listelenmiştir. Sunulan eşdeğer devre modelinde,  $R_s$ ,  $R_{ct}$  ve CPE sırasıyla çözelti direncini, yük transfer direncini ve sabit faz elemanını temsil etmektedir (Acar et al., 2022b). Yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ), kaplama ile ana malzeme arasındaki korozyon oranını temsil eder. Cp-Ti üzerinde doğal olarak oluşan oksit tabakası TNT ile sentezlenen numunelerden daha ince olduğu için  $R_{ct}$  değeri daha düşüktür. Dopsuz ve doplu TNT numunelerinde anataz titanyum oksit oluşumu bir bariyer görevi görür. Bor doplu TNT'nin korozyon direnci ile grafen oksit doplu TNT'nin korozyon direnci karşılaştırıldığında, grafen oksit doplu numunenin daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu bulundu. Her ikisi de  $TiO_2$ 'nin koruyucu bariyer özelliğine katkıda bulunsa da, grafen doplu TNT'lerin daha uzun oluşumu, bor doplu TNT ile aynı süre anodizasyon işlemine tabi tutulmasına rağmen, korozyon direncinin de artmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, SBF'nin grafen oksit eklenmiş numunede alt tabakaya ulaşmasının daha zor olduğu sonucuna varılmıştır (Çomaklı, 2021).



**Şekil 52.** İşlemsiz Cp-Ti, dopsuz TNT ve doplu TNT numunelerine ait Bode (a) ve Nyquist (b) grafikleri

İki katmanlı TNT sentezi gerçekleştirilen numunelerin korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) ve korozyon akımı yoğunluğu ( $I_{corr}$ ) için eğriler ve değerler Şekil 53 ve Tablo 11'de gösterilmektedir. İşlem görmemiş numuneye kıyasla, TNT üzerinde üretilen anataz ve rutil  $TiO_2$ 'nin varlığı korozyon direncini arttırmıştır. Korozyon testi sırasında SBF sıvısının alt tabakaya ulaşmasını engelleyerek, Cp-Ti yüzeyinde üretilen anodik kaplamaların korozyon direncini iyileştirdiği bilinmektedir. Sonuç olarak, TNT sentezinden önce  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltisi ile muamele edilen numuneler, film kalınlığı daha kalın olduğu için daha güçlü korozyon direnci sergilemiştir. Doplu TNT'lerin  $E_{corr}$  değerleri üzerinde dopsuz TNT'ye göre daha olumlu bir etkisi olmuştur. TNT'lerin bor ve grafen oksit ile doplanmasının ardından  $E_{corr}$  değerindeki artış, doplama yönteminin korozyon direncini iyileştirdiğini göstermektedir. Doplama işlemi sonrası korozyon hızı ile ters orantılı olduğu bilinen  $I_{corr}$  değerlerinde önemli ölçüde düşüş görülmüştür. Daha önceki araştırmalara göre,  $TiO_2$ 'nin en dış yüzeydeki koruyucu bariyer özelliği, bor ve grafen ilavesiyle gelişmiştir. TNT'lerin korozyon direnci böylece bor ve grafen oksit ilavesiyle artmıştır (Acar et al., 2022b).

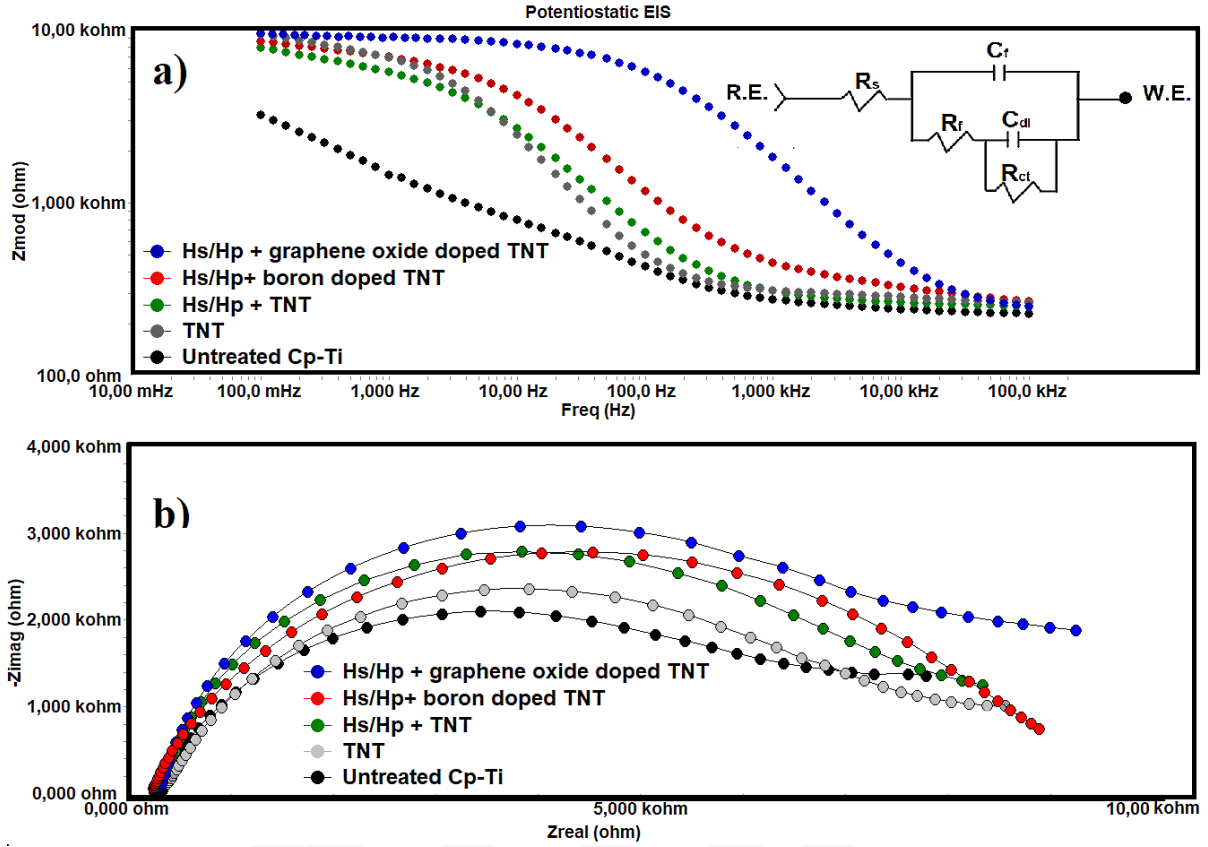


Şekil 53. İki katmanlı dopsuz ve doplu TNT'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 11. İşlemsiz ve Kaplanmış iki katmanlı TNT Numunelerden Simüle Edilmiş Vücut Sıvısında Elde Edilen Elektrokimyasal Değerler

Parametreler	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )*10 <sup>-6</sup>	$R_s$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$C_{dl} \times 10^{-7}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_f \times 10^5$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	$C_f \times 10^{-5}$ (F.cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}$ (Ωcm <sup>2</sup> )
Hs/Hp+ grafen oksit doplu TNT	-117	3.20	83	0.908	3.62	0.114	8.33
Hs/Hp + bor doplu TNT	-125	3.45	78	0.970	2.97	0.214	7.94
Hs/Hp + TNT	-200	19.82	70	2.010	2.24	0.325	6.56
TNT	-295	24.3	58	3.115	1.92	0.438	6.03
İşlemsiz Cp-Ti	-445	101.6	42	4.890	-	-	2.26

Şekil 54'te iki katmanlı TNT sentezi gerçekleştirilen numunelerin Bode ve Nyquist grafikleri sunulmaktadır.  $R_{ct}$  değeri Cp-Ti'de daha düşüktür çünkü doğal olarak oluşan oksit tabakası orada anodize edilmiş numunelere göre daha incedir. Buna karşılık, anodize edilmiş numuneler, anataz ve rutil titanyum oksidin varlığından kaynaklanan yüksek dirençleri ve düşük kapasitansları nedeniyle yalıtkan olarak işlev görür. Grafen oksit doplu TNT ve bor doplu TNT'nin korozyon direncinin karşılaştırılması, grafen oksit doplu TNT'nin daha büyük bir korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Her ikisi de TiO<sub>2</sub>'nin koruyucu bariyer özelliğine katkıda bulunsa da, TNT mimarisindeki geometrik farklılık, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, SBF'nin alt tabakaya ulaşması için önemli bir parametredir. Sonuç olarak, grafen oksit doplu TNT numunesinde, SBF'nin alt tabakaya ulaşması daha zor olduğu görülmüştür (Yu et al., 2015).

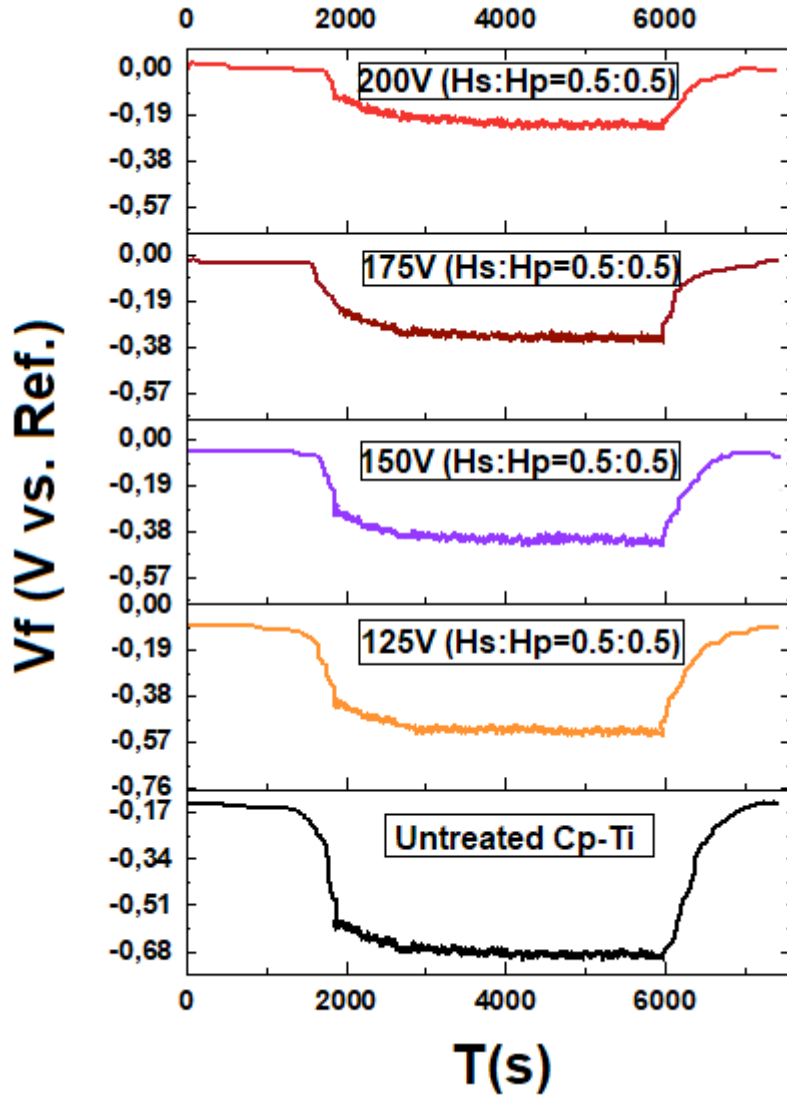


**Şekil 54.** İşlemsiz Cp-Ti, iki katmanlı dopsuz TNT ve doplu TNT'nin Bode (a) ve Nyquist (b) eğrileri

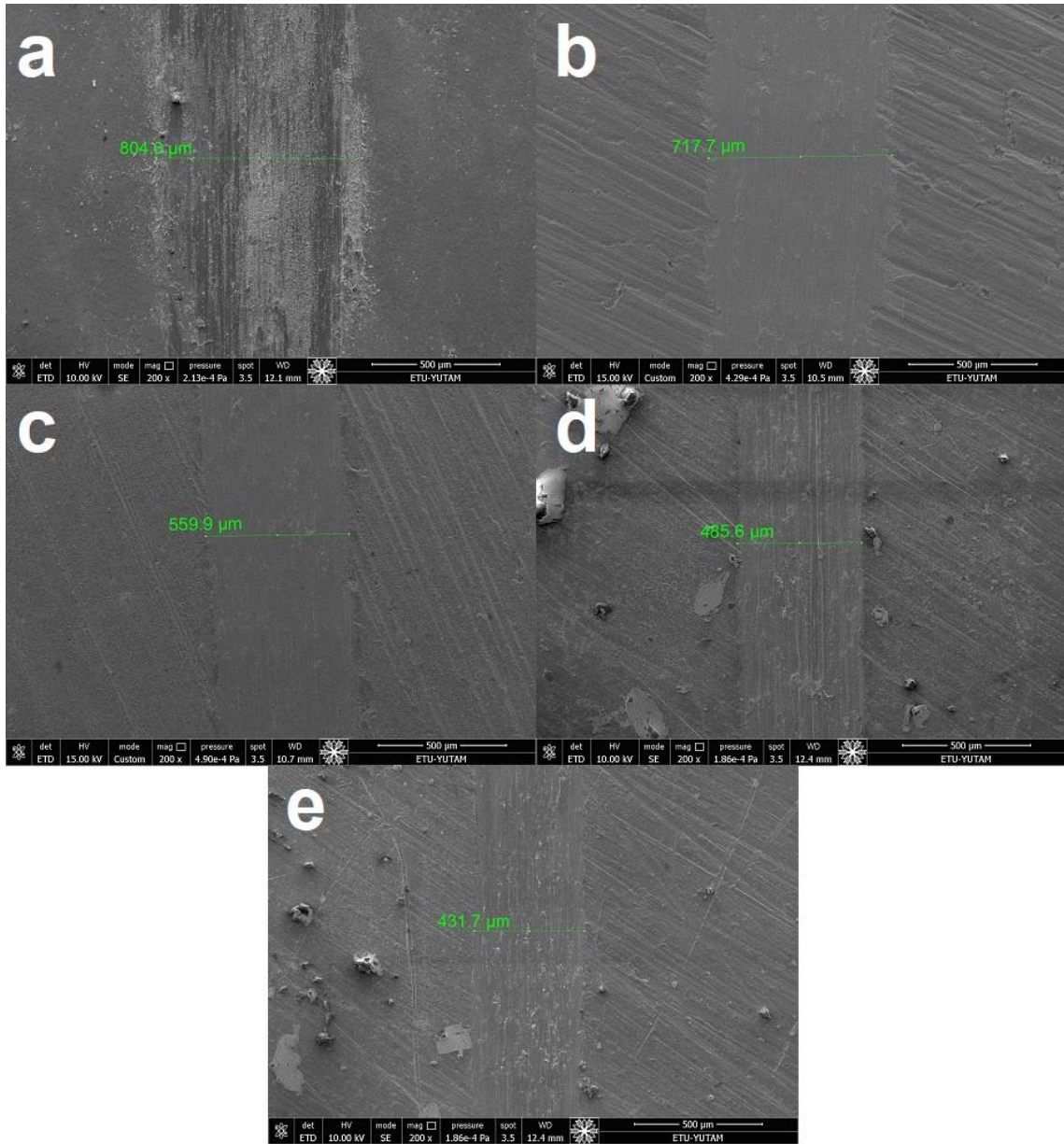
### Anodik Filmlerin Tribokorozyon Analizleri

SBF'de tribo-korozyon analizleri yapılan işlem görmemiş ve anodize edilmiş Cp-Ti numunelerinin açık devre potansiyel grafikleri Şekil 55'de gösterilmiştir. İşlem görmemiş Cp-Ti numunesinde, sürtünme işlemi sırasında OCP değerinde önemli bir düşüş gözlenmiş ve sürtünme işlemi tamamlanana kadar neredeyse sabit devam etmiştir. Doğal  $TiO_2$  tabakasının, sürtünme işlemi başlar başlamaz Cp-Ti yüzeyinden ayrılması beklenir, çünkü işlem görmemiş numunede bulunan doğal oksit tabakasının zayıf kuvvetlerle bile hasar gördüğü bilinmektedir. Sürtünme işlemi tamamlandıktan sonra OCP değerinin dengeye döndüğü gözlemlendi. Ayrıca 125V, 150V ve 200V anodize edilmiş numuneler, tribo-korozyon testinin tamamında sabit bir OCP (sırasıyla  $-250$  mV,  $-200$  mV ve  $50$  mV) gösterdi. Tüm anodize edilmiş numuneler, OCP'nin sürtünme işlemi boyunca hafifçe düştüğü ve ardından sürtme hareketi durduğunda hemen denge değerine yükseldiği benzer davranış sergiledi. Aşınma oranlarına bakıldığında en fazla aşınmanın işlem görmemiş numunede olduğu görülürken, eloksallı numunelerde hem aşınma hem de korozyon testinde olduğu gibi eloksal işleminde uygulanan gerilimin artmasının aşınma oranını azalttığı görülmüştür. Tribokorozyon testi. Tribokorozyon işlemi sırasında ortalama en yüksek OCP değerleri ve en düşük aşınma oranı 200V anodize edilmiş numuneden elde edilmiştir. Tribokorozyon testinde uygulanan anotlama voltajının artmasıyla oluşan rutil

faz yoğunluğu ve artan film kalınlığı etkili rol oynamıştır. Ayrıca yüzey sertliğinin malzemelerin tribokorozyon özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Archard eşitliğine göre artan yüzey sertliği sayesinde kaplama sistemi ile aşınma bilyesi arasındaki temas azalır ve bu da aşınma direncinin artmasında etkin rol oynar. Sonuç olarak uygulanan voltaj arttıkça anataz  $TiO_2$  yapısının rutil  $TiO_2$ 'ye dönüşmesi hem yüzeyin korozyon koruyucu bariyer özelliğini arttırmış hem de yüzey sertliğini artırarak ve aşınma direncini güçlendirerek tribokorozyon davranışını iyileştirmiştir.



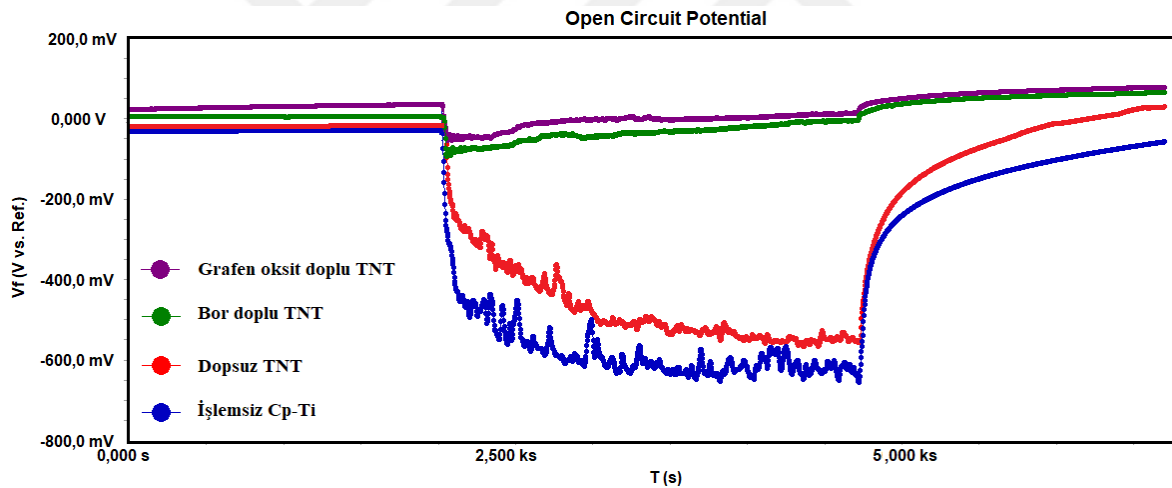
Şekil 55. Tribokorozyon testleri sırasında işlemsiz Cp-Ti, anodize edilmiş numunelerin açık devre potansiyeli



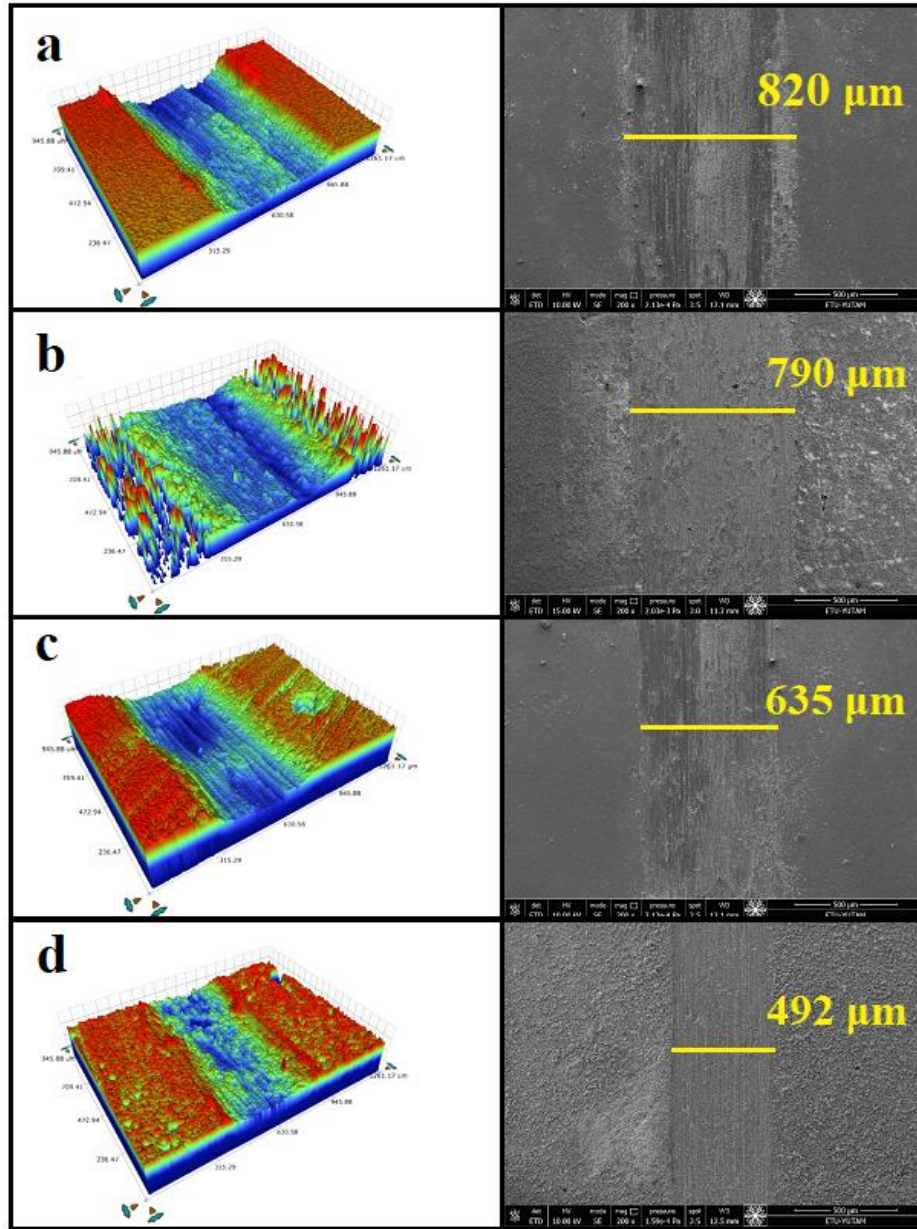
**Şekil 56.** Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri: (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) 125 V Hs:Hp=0.5:0.5, (c) 150 V Hs:Hp=0.5:0.5, (d) 175 V Hs:Hp=0.5 :0.5 (e) 200 V Hs:Hp=0.5:0.5 anodize numuneler

SBF'de tribokorozyon analizleri yapılan işlem görmemiş Cp-Ti, dopsuz TNT ve doplu TNT'lerin açık devre potansiyeli (OCP) grafikleri Şekil 57'de gösterilmektedir. Cp-Ti numunesi, sürtünme işlemi sırasında OCP değerinde önemli bir düşüş gözlemlenmiş ve sürtünme işlemi tamamlanana kadar hemen hemen sabit kalmıştır. Doğal TiO<sub>2</sub> tabakasının, sürtünme işlemi başlar başlamaz Cp-Ti yüzeyinden ayrılması beklenir, çünkü işlem görmemiş numunedeki doğal oksit tabakasının zayıf kuvvetler tarafından bile zarar gördüğü bilinmektedir (Palacio & Bhushan, 2010). Dopsuz TNT, bor doplu TNT ve grafen oksit doplu TNT'nin ortalama OCP değerlerinin tümü pozitif yönde kaymıştır. Tüm TNT'ler, sürtünme işlemi sırasında OCP'nin hafifçe düştüğü ve ardından sürtünme işlemi durduğunda hemen dengeye yükseldiği benzer davranış sergilemişlerdir. Şekil 58 ve Tablo 9'da görüldüğü gibi en fazla

aşınma hızının işlem görmemiş numunede olduğu, TNT numunelerine bor ve grafen oksit ilavesinin ise aşınma oranını azalttığı görülmüştür. Ortalama en yüksek OCP değerleri ve en düşük aşınma oranı, tribokorozyon işlemi sırasında grafen oksit doplu TNT'den elde edilmiştir. Tribokorozyon testinde hem üretilen filmlerin kalınlığı hem de film yapısına bor ve grafen oksidin doplanması etkili rol oynamıştır. Bor ve grafen oksidin TNT'ye doplanması, Tablo 9'da görüldüğü gibi titanyum numunelerinin yüzey sertliğinde önemli bir artış sağladığından, yüzey sertliğinin malzemelerin tribokorozyon özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Archard yasasına göre artan yüzey sertliği sayesinde kaplama sistemi ile aşınma bilyesi arasındaki temas azalır ve bu da aşınma direncinin artmasında etkin rol oynar (H. Liang et al., 2021). TNT'lerin yapısına bor ve grafenin eklenmesi, hem en dış yüzeyin korozyon koruyucu özelliklerini arttırarak hem de aşınma direncini güçlendirerek, SBF sıvısındaki titanyum numunenin tribokorozyon direncini iyileştirmiştir. Grafen oksit doplu TNT numunesinde hem en uzun nanotüp sentezine sahip olarak en iyi korozyon direnci hem de en yüksek sertliğe sahip olarak en yüksek aşınma direnci elde edilmiştir. Sonuç olarak, grafen oksit doplu TNT numunesi, tribokorozyon testinde en büyük gelişmeyi göstermiştir.



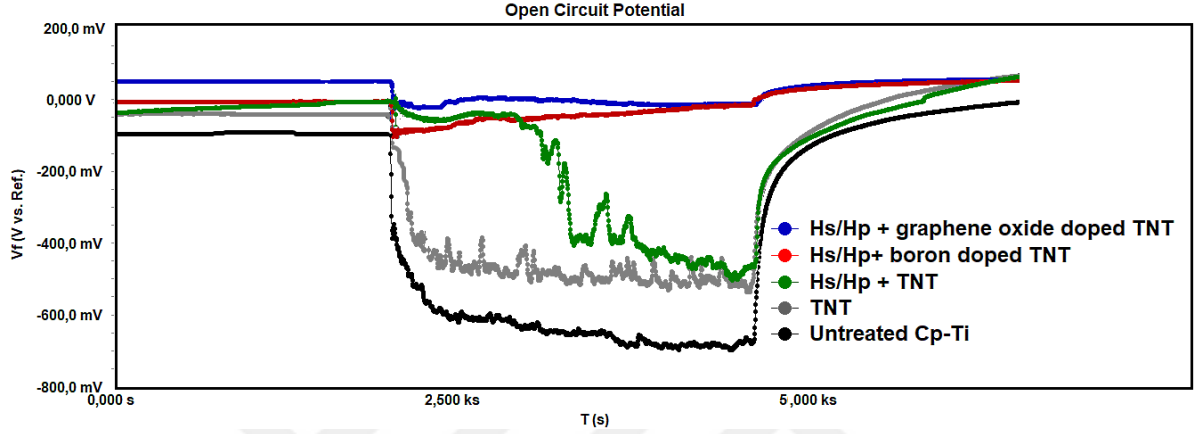
Şekil 57. Tribokorozyon testleri sırasında elde edilen açık devre potansiyeli



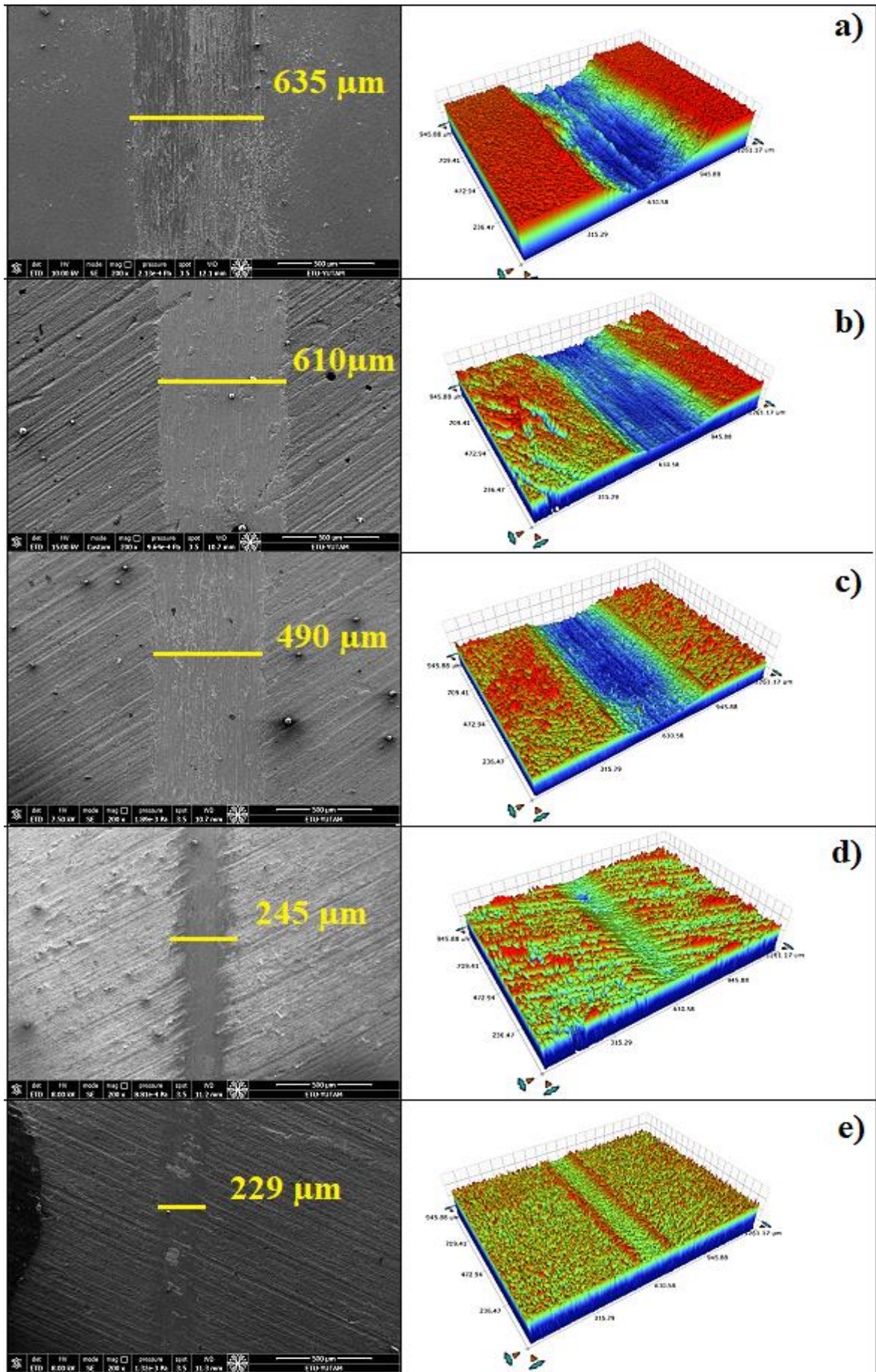
**Şekil 58.** (a) işlemsiz Cp-Ti, (b) dopsuz TNT, (c) bor doplu TNT ve (d) grafen oksit doplu TNT'nin 3D profilometre ve SEM görüntüleri

SBF'de tribokorozyon analizleri yapılan işlem görmemiş Cp-Ti, dopsuz TNT ve doplu TNT'lerin açık devre potansiyel (OCP) grafikleri Şekil 60'da gösterilmektedir. Tüm TNT'ler, sürtünme işlemi sırasında OCP'nin hafifçe düştüğü ve daha sonra sürtünme işlemi bittiğinde hemen dengeye yükseldiği benzer davranış sergiledi. Şekil 61 ve Tablo 11'de görüldüğü gibi en yüksek aşınma hızının işlem görmemiş numunede olduğu ve TNT numunelerine bor ve grafen oksit ilavesinin aşınma oranını azalttığı görülmüştür. Ortalama en yüksek OCP değerleri ve en düşük aşınma oranı, tribokorozyon işlemi sırasında grafen oksit doplu TNT'den elde edildi. Tribokorozyon testinde hem üretilen filmlerin kalınlığı hem de film yapısına bor ve grafen oksidin doplanması etkili rol oynamıştır. Tablo 11'de gösterildiği gibi, TNT'ye bor ve grafen oksit ilavesinin bir sonucu olarak titanyum numunelerinin yüzey sertliği önemli ölçüde

artmıştır ve yüzey sertliğinin bir malzemenin aşınma davranışında çok önemli bir rol oynadığı iyi bilinmektedir. TNT'lerin yapısına bor ve grafenin eklenmesi, hem en dış yüzeyin korozyon koruyucu özelliklerini artırarak hem de aşınma direncini artırarak SBF sıvısındaki titanyum numunesinin tribokorozyon direncini iyileştirmiştir. Grafen oksit doplu TNT numunesinde hem en uzun nanotüp sentezi ile en iyi korozyon direnci hem de en yüksek sertlik ile en yüksek aşınma direnci elde edilmiştir. Sonuç olarak, grafen oksit doplu TNT numunesi, tribokorozyon testinde en büyük gelişmeyi göstermiştir.



Şekil 59. Tribokorozyon testleri sırasında işlenmemiş Cp-Ti, iki katmanlı dopsuz TNT ve doplu TNT'nin açık devre potansiyeli



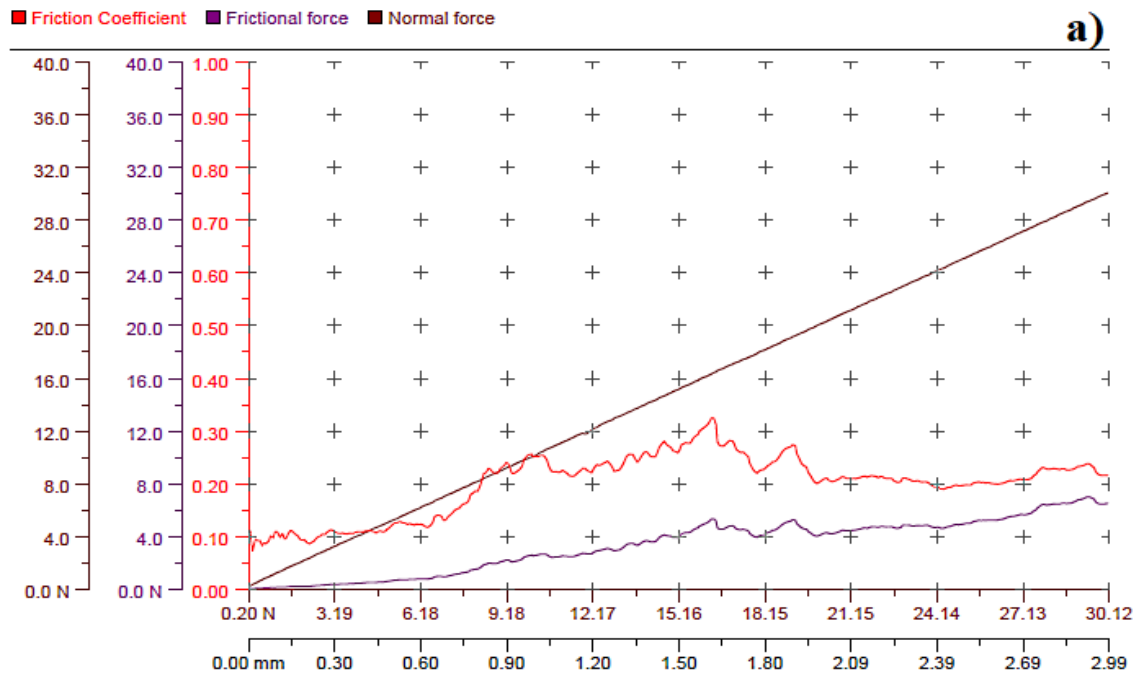
Şekil 60. (a) İşlemsiz Cp-Ti, (b) TNT, (c) Hs/Hp+ TNT, (d) Hs/Hp+ bor doplu TNT, (e) Hs/Hp+ grafen oksit doplu TNT'nin 3D profilometre ve SEM görüntüleri

**Tablo 12.** İşlemsiz Cp-Ti, Dopsuz TNT ve Doplu TNT'nin Korozyon ve Tribokorozyon Testinin Sonuçları

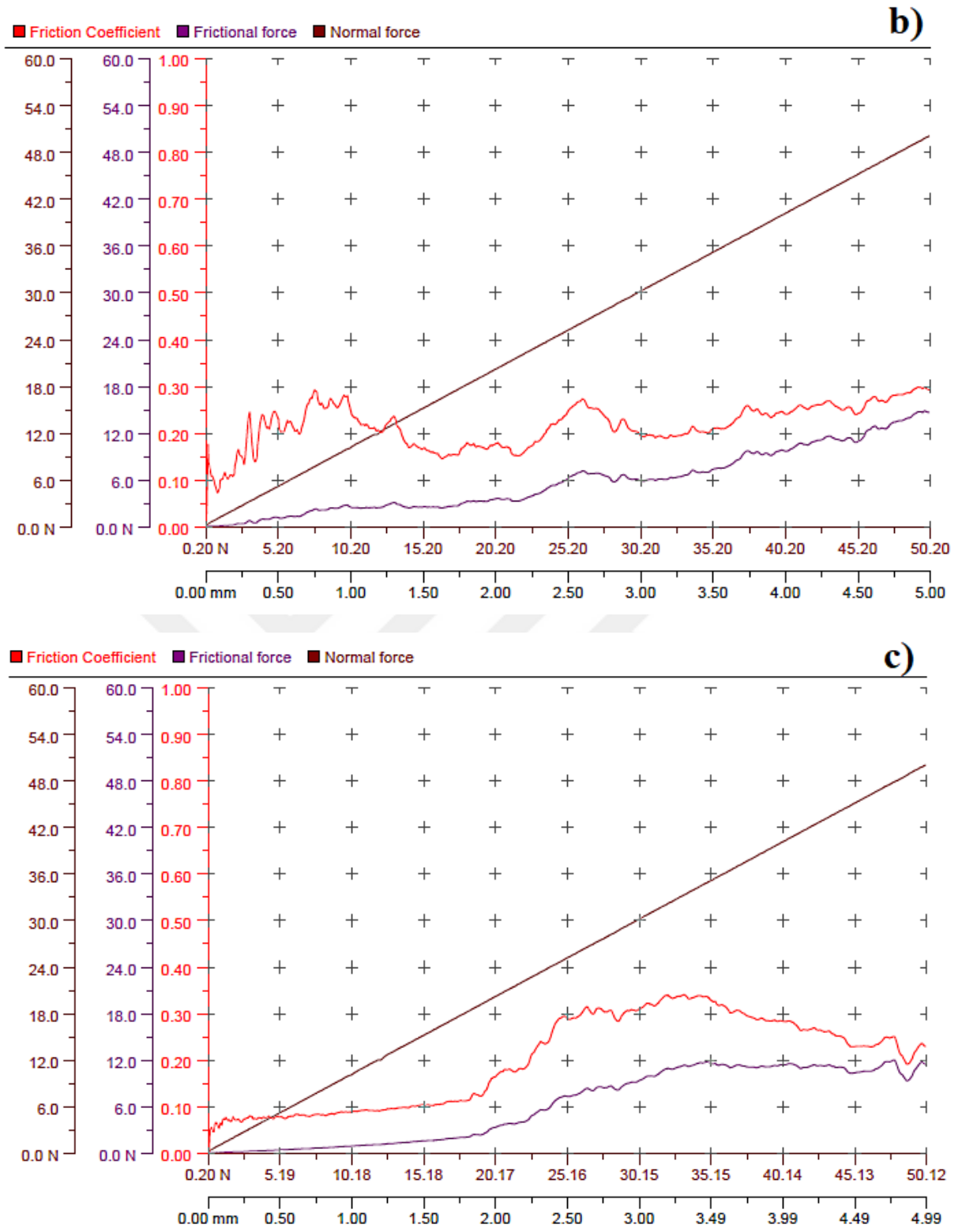
Parametreler	Film kalınlığı (μm)	Nanotüp boyu (μm)	Yüzey pürüzlülüğü (μm)	Sertlik (HV <sub>0.1</sub> )	Aşınma oranı (x10 <sup>-3</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)
Hs/Hp+ grafen oksit doplu TNT	21.90	3.509	3.4	1150-1220	0.12
Hs/Hp + bor doplu TNT	20.537	2.36	3.5	1000-1100	0.16
Hs/Hp + TNT	20.91	2.509	3.6	850-900	0.65
TNT	5.62	5.62	3.6	650-700	0.72
İşlemsiz Cp-Ti	-		0.318	340-360	0.76

### Anodik Filmlerin Adezyon Analizleri

TNT sentezlenen tüm numunelerde, kaplama adezyon mukavemetleri arasındaki farkı belirlemek için kaplamalara çizik testi uygulanmıştır. TNT sentezlenmiş numunelerin çizik testlerinden elde edilen çizik test grafikleri ve mikroskop görüntüleri Şekil 62'de verilmiştir. Test grafikleri ve mikroskop görüntüleri birlikte incelendiğinde, TNT numunesinin kaplamasının Hs/Hp numunesine göre ana malzemeden daha erken ve daha düşük kuvvetlerde ayrılmaya başladığı görülmüştür. TNT numunesinin kaplamasının 11N'de yüzeyden tamamen ayrıldığı ve Hs/Hp numunesinin kaplamasının 12N'de yüzeyden tamamen ayrıldığı belirlenmiştir. Hs/Hp + TNT kaplamanın adezyon mukavemetinin arttığı ve 20N'de ana malzemeden ayrılmaya başladığı ve 23N'de ana malzemeden tamamen ayrıldığı görülmüştür. TNT üretiminden önce, Cp-Ti numunelerinin bir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi ile muamele edilmesinin TNT'lerin adezyon mukavemetini yaklaşık iki kat artırdığı görülmüştür.

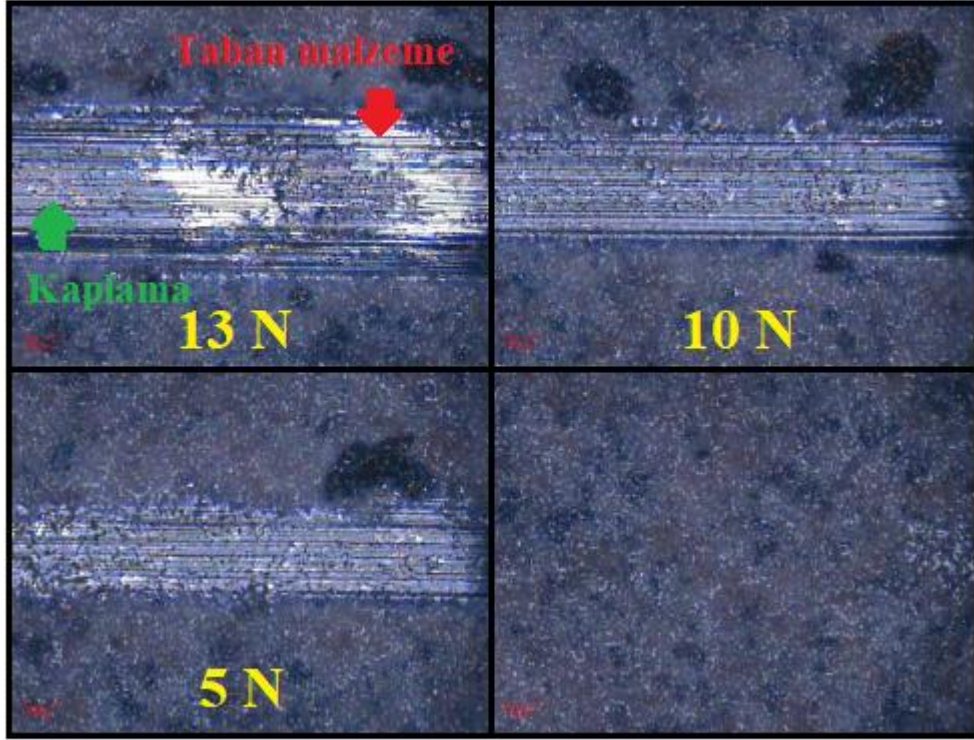


**Şekil 61.** (a) Hs/Hp, (b) TNT, (c) Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam)

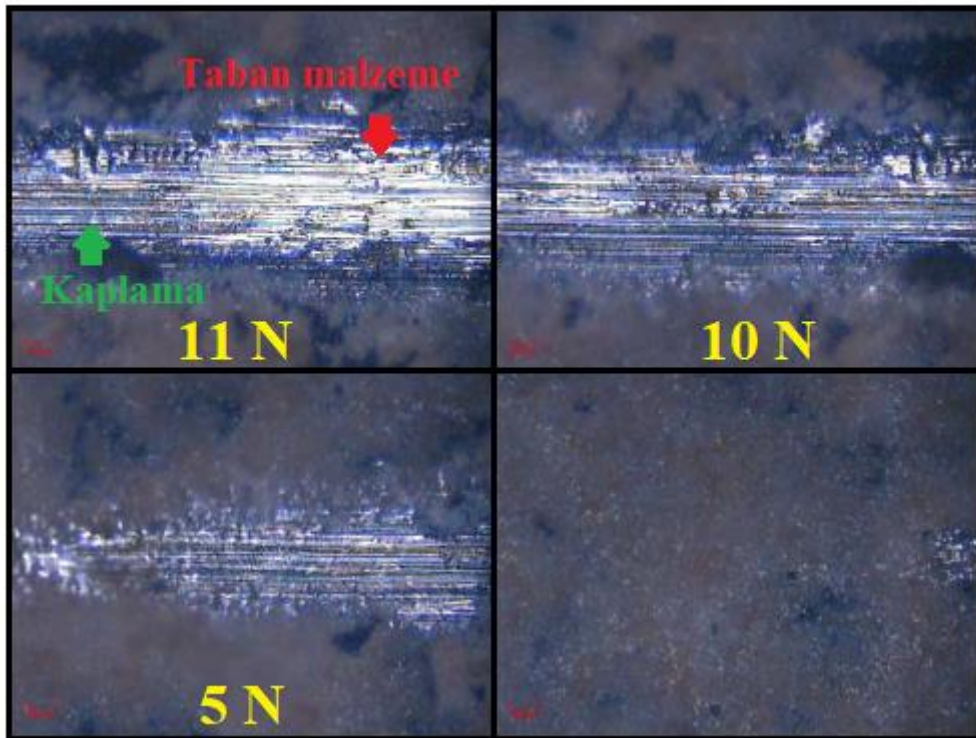


Şekil 61. (a) Hs/Hp, (b) TNT, (c) Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam)

a)

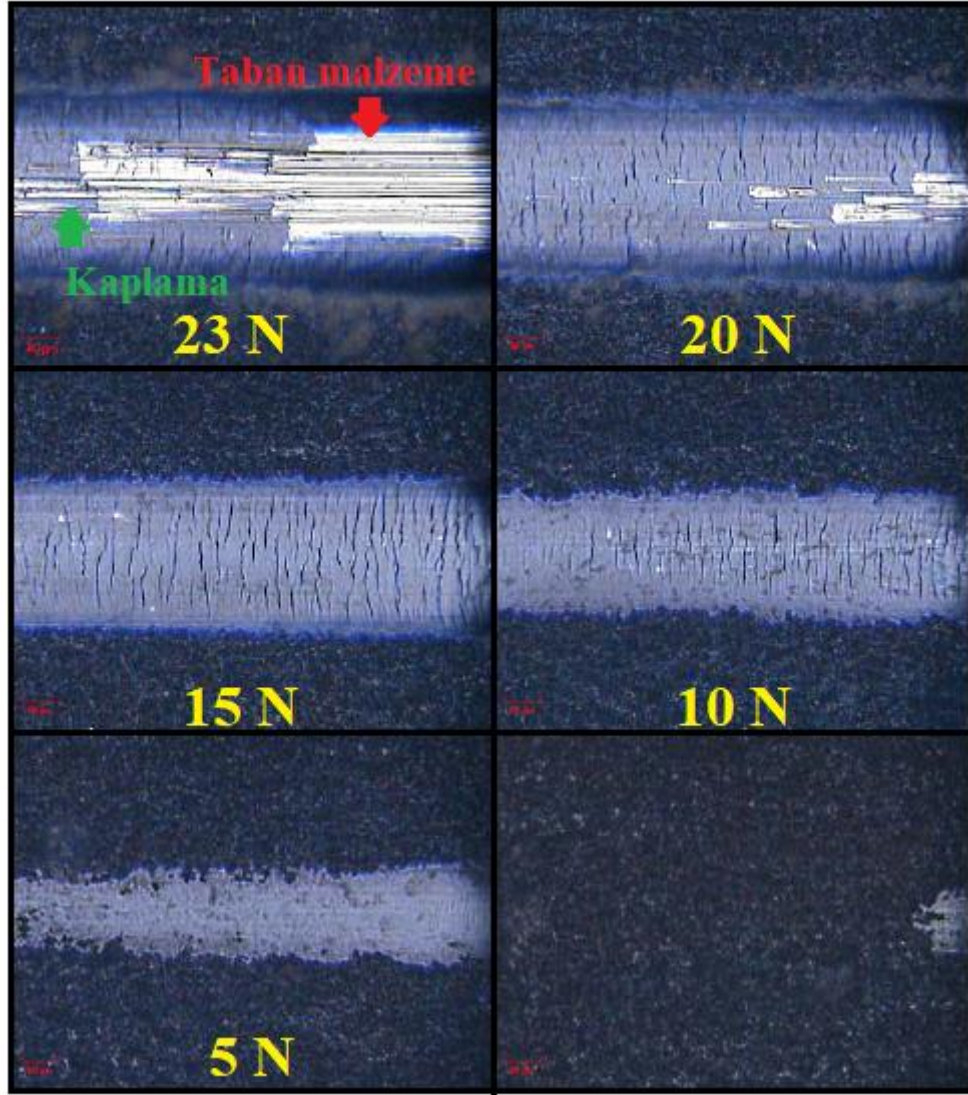


b)



Şekil 61. (a) Hs/Hp, (b) TNT, (c) Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri (devam)

c)



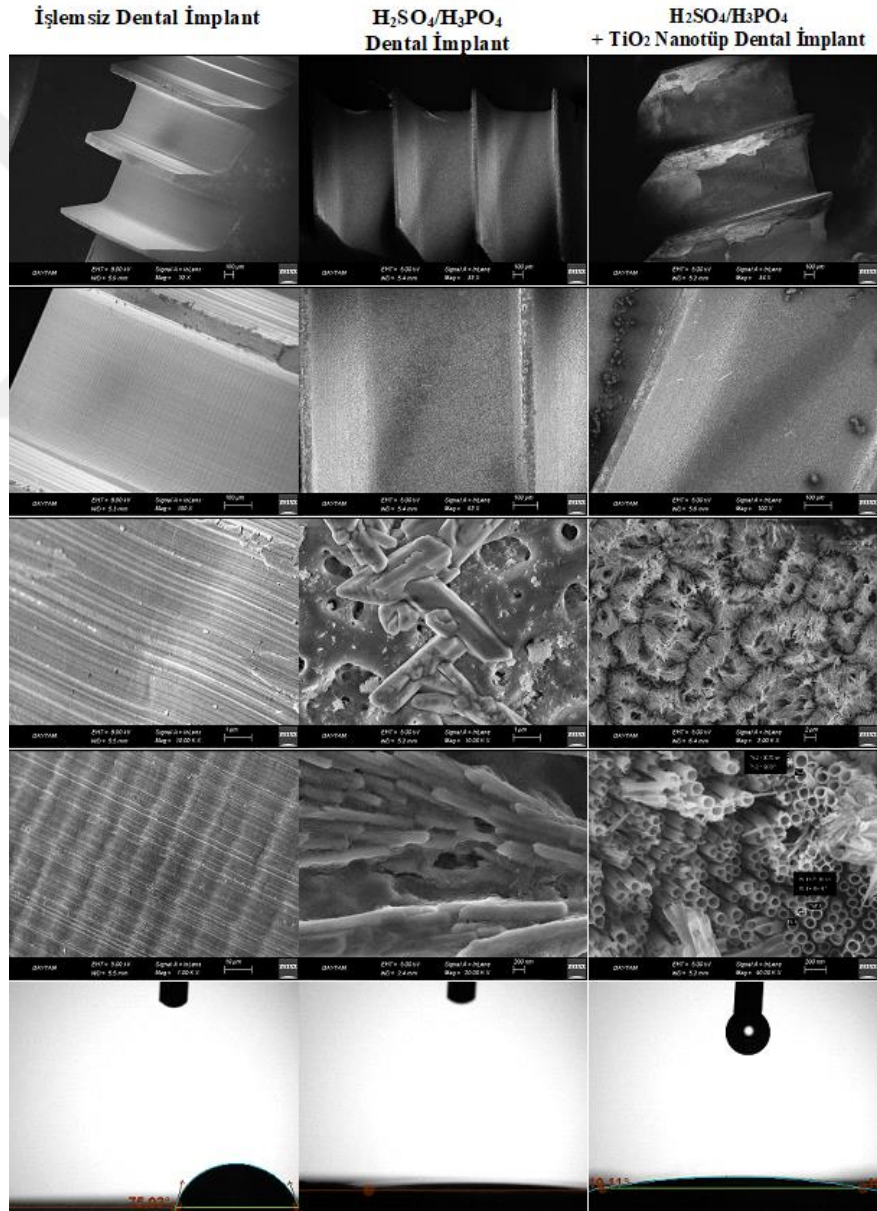
Şekil 61. (a) Hs/Hp, (b) TNT, (c) Hs/Hp + TNT için çizik testinden elde edilen optik resimler ve kritik yük değerleri

### Nihai Ürün Olarak Üretilen Dental İmplantlar

Tez kapsamında (bor, grafen oksit ve hidroksiapatit doflu olmak üzere),  $H_2SO_4/H_3PO_4$  (1. Grup) ve  $H_2SO_4/H_3PO_4 + TiO_2$  Nanotüp (2.Grup) olmak üzere nihai ürün olarak dental implantlar üretilmiştir. Dental implantların tribolojik, elektrokimyasal, yapışma mukavemeti ve yüzey ıslanabilirliği deneylerine ait göstermiş olduğu performanslar ve SEM görüntüleri sunulmuştur.

**Tablo 13.** Dental İmplantların Tribolojik, Elektrokimyasal, Yapışma Mukavemeti ve Yüzey Islanabilirliği Deneylerine Ait Göstermiş Olduğu Performanslar

Parametreler	Yüzey Islanabilirliği	Korozyon dayanımı	Tribokorozyon Dayanımı	Aşınma Dayanımı	Anodik Film Yapışma Mukavemeti
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ TiO<sub>2</sub> Nanotüp Dental İmplant (bor, grafen ve hidroksiapatit doplu)</b>	***	***	***	***	***
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Dental İmplant (bor, grafen ve hidroksiapatit doplu)</b>	***	***	***	***	**
<b>İşlemsiz Dental İmplant</b>	*	*	*	*	*



**Şekil 62.** Nihai ürün olarak üretilen dental implantların SEM görüntüleri ve temas açıları

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, TiO<sub>2</sub> nano yapıları ve bu yapılara bor, grafen oksit ve hidroksiapatit doplanmış halleri Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb numuneleri üzerinde anodizasyon yöntemiyle oluşturarak deneysel çalışmalar yapılmış ve yüzey ıslanabilirliği iyileştirilmiş, mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri geliştirilmiş yeni nesil dental implantlar üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Farklı anodizasyon süreleriyle Ti6Al4V malzemesi üzerinde oluşan borik/sülfürik asit anodik filmin yapısal ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmadaki bulgular aşağıdaki gibidir:

- XRD, XPS ve Raman analizlerinde elde edilen sonuçlara göre, anodizasyon çözeltisine borik asit ilave edilerek Ti6Al4V yüzeyinde oluşturulan TiO<sub>2</sub> anodik filmde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik yapısının olduğu anlaşılmıştır.
- Anodizasyon işleminde bor atomlarının ara yer pozisyonlarında konumlandığı gözlemlenmiştir. Kafes distorsiyonuna ve plastik deformasyona neden olan bu olay sonucunda yüzey sertliğinin arttığı tespit edilmiştir.
- Uygulanan anodizasyon işlem süresinin artması ile Ti6Al4V'un yüzey pürüzlülüğünün değiştiği gözlemlenmiştir. Anodizasyon işlemi sonrasında yüzeyin gözenekli ve daha pürüzlü bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.
- Anodizasyon süresi en yüksek olan numunede daha büyük ve daha fazla gözenek oluşumunun yüzey ıslanabilirliğini arttırdığı anlaşılmıştır. Uygulanan anodizasyon işlem süresinin artması, yüzey pürüzlülüğünü artırarak sıvının yüzeye temas etme olasılığının artmasını sağlamıştır.
- Anodizasyon işlemi uygulandıktan sonra, işlemsiz Ti6Al4V'ye göre tüm anodize olmuş numunelerde aşınma direncinde artış görülmüştür. En yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliği, en uzun süre anodizasyon işlemine tabi tutulmuş numuneden elde edilmiştir.

Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> molar oranlarına sahip anodizasyon çözeltileri ile ve farklı voltajlarda anodize edilmiş Cp-Ti numunelerin yapısal, tribolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- XRD, Raman ve XPS analizlerinde de görüldüğü gibi uygulanan gerilimdeki artış ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün molar oranındaki artış deşarj yoğunluğunu artırmış ve TiO<sub>2</sub> yapısının anatazdan rutil faza dönüşmesini sağlamıştır.
- Anodizasyon işleminde uygulanan voltajın 200 V'a ulaşması ark oluşumu sırasında ısınmayı kolaylaştıran yüksek direnci artırarak yivli yapıların açık gözenekli yapılara dönüşmesini sağlamıştır.
- Uygulanan anodizasyon işlemlerinden sonra Cp-Ti numunelerin yüzey sertliği ve yüzey pürüzlülüğü değişmiştir. Uygulanan voltajın ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün molar oranının artırılması, rutil faz oluşumunu artırmış ve yüzey sertliğini arttırmıştır. Yüzeyde oluşan açık gözenekli yapılar, yüzey pürüzlülüğünde önemli bir artış sağlamıştır.
- En yüksek aşınma direnci değerleri, rutil fazın en yoğun olduğu ve en yüksek yüzey sertlik değerlerinin elde edildiği açık gözenekli yapılarda elde edilmiştir.
- Açık gözenekli filmler, yivli filmlerden daha kalın ve daha yoğun bir rutil faza sahiptir, dolayısıyla açık gözenekli filmler daha yüksek korozyon direnci sergilemiştir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> anodizasyon çözeltisine borik asit, grafen oksit ve hidroksiapatit eklenerek ve Cp-Ti üzerine anodizasyon uygulanarak yüzey ıslanabilirliği ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

- Anodizasyon işlemi sonrası XRD grafiklerinde anataz ve rutil faz oluşumu gözlenmiş ve Raman grafikleri ile birlikte incelendiğinde anodizasyon çözeltisine eklenen borik asit, grafen oksit ve hidroksiapatitin TiO<sub>2</sub> kristal yapısını bozmadığı tespit edilmiştir.
- Uygulanan anodizasyon işlemi sonrasında numunelerin yüzey pürüzlülüğü artmış ve artan yüzey pürüzlülüğü yüzey ıslanabilirliğinde iyileşmesini sağlamıştır.
- Anodizasyon işleminden sonra elde edilen açık gözenekli yapılar yüzey alanının artmasını sağlayarak, sıvının yüzeyle temas edebilme olasılığını artırmıştır. En iyi ıslanabilirlik, en yüksek yüzey serbest enerjisine sahip hidroksiapatit ilaveli numunede elde edilmiştir. Yüzeyde oluşan Ca-P bağlarının sağladığı kapiler kuvveti sayesinde, ıslanabilirlikte süperhidrofilik davranış sergilemesini sağlamıştır.
- Kristal yapıdaki rutil fazın varlığı korozyon direncinin gelişmesini sağlamıştır. Grafen oksit ilaveli çözelti ile anodize edilen numune, en yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüş çünkü grafen oksit, TiO<sub>2</sub>'nin korozyon koruyucu bariyer özelliğini arttırmıştır.

Cp-Ti, Ti6Al4V ve Ti45Nb üzerinde farklı parametrelerde nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir. Oluşan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Uygulanan voltajın 150V'dan 200V'a yükseltilmesi, TiO<sub>2</sub> yapısının anataz'dan rutil'e dönüşmesini sağlamıştır. Raman grafikleri anataz fazının ana faz olduğunu doğrularken, XPS sonuçlarına göre artan voltajlı anodik filmlerde anataz ve rutil fazının birlikte bulunması O ve Ti piklerinde küçük kaymalara neden olmuştur.
- Nanotüp sentezi sırasında anotlama işleminin parametrelerindeki değişiklikler nanotüp uzunluğunu ve çapını etkilemiştir. En büyük çapa sahip nanotüpler 200V/2h parametresinde Ti6Al4V numunesi üzerinde sentezlenen numunede görülmüştür.
- Oluşturulan nanotüplerin çap uzunluğu, yüzey ıslanabilirliğinde önemli bir rol oynamıştır. En uzun nanotüp, en iyi korozyon direncini ve en yüksek spesifik kapasitansı sergileyen Ti45Nb 150V/1h numunesinden elde edilmiştir.

Cp-Ti numuneleri üzerinde dopsuz, bor doplu ve grafen oksit doplu TNT sentezlenmiş ve yapısal özellikleri, yüzey ıslanabilirliği, korozyon direnci ve tribokorozyon davranışları incelenmiştir. Bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- TNT sentezi sonrası XRD grafiklerinde anataz TiO<sub>2</sub> fazı oluşumu gözlenmiş ve Raman grafikleri ile birlikte incelendiğinde anodizasyon çözeltilisine eklenen bor ve grafen oksidin TNT kristal yapısını bozmadığı belirlenmiştir.
- Bor ve grafen oksit varlığı XPS analizi ile doğrulanmıştır. XPS analiz sonuçlarına göre bor ve grafen oksit ara yer alanları ile birlikte, kafes içindeki oksijen atomlarının yerlerini alarak ikame alanlarında da konumlandıkları doğrulanmıştır.
- Bor ve grafen oksit doplama işlemleri nanotüplerin oluşum mimarisini ve hızını etkilemiş ve en uzun nanotüpler grafen oksit doplu TNT'den elde edilmiştir.
- Islanabilirlik, TNT sentezlenen tüm numunelerde gelişme göstermiştir. TNT mimarisinin sağladığı avantaj neticesinde, SBF sıvısının alt tabakaya ulaşması zorlaşmış ve korozyon direnci artmıştır. En uzun nanotüplerin elde edildiği grafen oksit doplu numunenin en yüksek korozyon direnci performansı sergilediği görülmüştür.
- TNT yapısına bor ve grafenin girmesi, titanyum numunelerin yüzey sertliğinde artışa neden olmuştur. Yüzey sertliğinde ki bu artış aşınma direncinin artmasını sağlamıştır. En yüksek yüzey sertliğine ve korozyon dayanımına sahip olan grafen oksit doplu TNT, en iyi tribokorozyon direnci performansını sergilemiştir.

Cp-Ti numuneleri üzerinde  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltileri ile anodik filmler üretilmiş ve bu anodik filmler üzerinde dopsuz, bor doplu ve grafen oksit doplu TNT'ler sentezlenmiş ve yapısal özellikleri, korozyon direnci ve tribokorozyon davranışları incelenmiştir.

- TNT üretimi sonrası XRD grafiklerinde anataz  $TiO_2$  faz oluşumu görülmüş ve anodizasyon çözeltilisine bor ve grafen oksit ilavesinin TNT'nin kristal yapısı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.
- TNT'de bor ve grafen oksitlerin varlığını incelemek için XPS kullanılarak, bu bileşiklerin sadece arayer bölgeleri değil, aynı zamanda kafes içindeki oksijen atomunu değiştirerek ikame yerlerini de işgal ettiği anlaşılmıştır.
- TNT sentezinden önce Cp-Ti numunelerinin bir  $H_2SO_4/H_3PO_4$  çözeltileri ön anodizasyon işlemine tabi tutulmasıyla TNT'lerin yapışma mukavemetinin yaklaşık iki kat arttığı görülmüştür.
- Nanotüplerin mimarisi bor ve grafen oksit doplama prosedürlerinden etkilenmiş ve grafen oksit doplu TNT'den en uzun nanotüpler elde edilmiştir.
- TNT mimarisi, SBF sıvısının alt tabakaya ulaşmasını engellemiş ve en uzun nanotüplerin elde edildiği grafen oksit doplu TNT, en yüksek korozyon direncini göstermiştir. En yüksek yüzey sertliğine ve korozyon dayanımına sahip olan grafen oksit doplu TNT, en iyi tribokorozyon direnci performansını sergilemiştir.

## Öneriler

Bu tez çalışmasında üretilen dental implantların yapısal, tribolojik, elektrokimyasal ve yüzey ıslanabilirliği özellikleri iyileştirilmiştir. Üretilen dental implantlara biyouyumluluk testleri ve mekanik dayanımını belirleyebilmek adına yorulma, burulma ve çekme testleri yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Acar, M. T., Kovacı, H., & Çelik, A. (2021). Enhancement of the tribological performance and surface wettability of Ti6Al4V biomedical alloy with boric/sulfuric acid anodic film. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 9(3), 35024.
- Acar, M. T., Kovacı, H., & Çelik, A. (2022a). Comparison of the structural properties, surface wettability and corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated on Cp-Ti, Ti6Al4V and Ti45Nb. *Materials Today Communications*, 104396.
- Acar, M. T., Kovacı, H., & Çelik, A. (2022b). Improving the wettability and corrosion behavior of Cp-Ti by applying anodization surface treatment with the addition of boric acid, graphene oxide and hydroxyapatite. *Materials Today Communications*, 103683.
- Acar, M. T., Kovacı, H., & Çelik, A. (2022c). Investigation of corrosion and tribocorrosion behavior of boron doped and graphene oxide doped TiO<sub>2</sub> nanotubes produced on Cp-Ti. *Materials Today Communications*, 104182.
- Afshari, V., & Dehghanian, C. (2009). Effects of grain size on the electrochemical corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Fe coatings in alkaline solution. *Corrosion Science*, 51(8), 1844–1849.
- Aizawa, T., Mitsuo, A., Yamamoto, S., Sumitomo, T., & Muraishi, S. (2005). Self-lubrication mechanism via the in situ formed lubricious oxide tribofilm. *Wear*, 259(1–6), 708–718.
- Akbari, E., Di Franco, F., Ceraolo, P., Raeissi, K., Santamaria, M., & Hakimzad, A. (2018). Electrochemically-induced TiO<sub>2</sub> incorporation for enhancing corrosion and tribocorrosion resistance of PEO coating on 7075 Al alloy. *Corrosion Science*, 143, 314–328.
- Albrektsson, T., & Sennerby, L. (1991). State of the art in oral implants. *Journal of Clinical Periodontology*, 18(6), 474–481. Retrieved from <https://doi.org/10.1111/j.1600-051X.1991.tb02319.x>
- Albrektsson, T., & Wennerberg, A. (2005). The impact of oral implants-past and future, 1966-2042. *J Can Dent Assoc*, 71(5), 327.
- Boyer, R. R., & Rosenberg, H. W. (1983). Beta Titanium Alloys in the 1980's. *Atlanta*, 1984.
- Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., & Grimes, C. A. (2005). The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 20(1), 230–236.
- Çelik, A., Acar, M. T., Yetim, T., Kovacı, H., & Yetim, A. F. (2020). Improving structural, tribological and electrochemical properties of Ti6Al4V alloy with B-doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Tribology International*, 146. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106210>
- Chagas, G. R., & Weibel, D. E. (2017). UV-induced switchable wettability between superhydrophobic and superhydrophilic polypropylene surfaces with an improvement of adhesion properties. *Polymer Bulletin*, 74(6), 1965–1978.
- Chandrasekhar, P. S., Chander, N., Anjaneyulu, O., & Komarala, V. K. (2015). Plasmonic effect of Ag@ TiO<sub>2</sub> core-shell nanocubes on dye-sensitized solar cell performance based on reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanotube composite. *Thin Solid Films*, 594, 45–55.
- Cheung, K. H., Pabbruwe, M. B., Chen, W.-F., Koshy, P., & Sorrell, C. C. (2021). Thermodynamic and microstructural analyses of photocatalytic TiO<sub>2</sub> from the

- anodization of biomedical-grade Ti6Al4V in phosphoric acid or sulfuric acid. *Ceramics International*, 47(2), 1609–1624.
- Chiang, C. Y., Chiou, S. H., Yang, W. E., Hsu, M. L., Yung, M. C., Tsai, M. L., ... Huang, H. H. (2009). Formation of TiO<sub>2</sub> nano-network on titanium surface increases the human cell growth. *Dental Materials*, 25(8), 1022–1029. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.03.001>
- Çomaklı, O. (2021). Improved structural, mechanical, corrosion and tribocorrosion properties of Ti45Nb alloys by TiN, TiAlN monolayers, and TiAlN/TiN multilayer ceramic films. *Ceramics International*, 47(3), 4149–4156.
- De las Casas, C., & Li, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources*, 208, 74–85.
- Dhir, S. (2013). Biofilm and dental implant: The microbial link. *Journal of Indian Society of Periodontology*, 17(1), 5.
- Dong, H., & Bell, T. (2000). Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment. *Wear*, 238(2), 131–137.
- Duraccio, D., Mussano, F., & Faga, M. G. (2015). Biomaterials for dental implants: current and future trends. *Journal of Materials Science*, 50(14), 4779–4812. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9056-3>
- Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., & Breme, J. (2004). Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25(26), 5705–5713.
- Elias, C.N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). Biomedical applications of titanium and its alloys Biological Materials Science 46-49. *Biological Materials Science*, (March), 1–4. Retrieved from [www.tms.org/jom.html](http://www.tms.org/jom.html)
- Elias, Carlos Nelson, Oshida, Y., Lima, J. H. C., & Muller, C. A. (2008). Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(3), 234–242.
- Fabregat-Santiago, F., Barea, E. M., Bisquert, J., Mor, G. K., Shankar, K., & Grimes, C. A. (2008). High carrier density and capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotube arrays induced by electrochemical doping. *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11312–11316.
- Fathyunes, L., Khalil-Allafi, J., & Moosavifar, M. (2019). Development of graphene oxide/calcium phosphate coating by pulse electrodeposition on anodized titanium: Biocorrosion and mechanical behavior. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 90, 575–586.
- Feng, B., Weng, J., Yang, B. C., Qu, S. X., & Zhang, X. D. (2003). Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. *Biomaterials*, 24(25), 4663–4670.
- Ferraris, S., Bobbio, A., Miola, M., & Spriano, S. (2015). Micro- and nano-textured, hydrophilic and bioactive titanium dental implants. *Surface and Coatings Technology*, 276, 374–383. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.042>
- Fujibayashi, S., Neo, M., Kim, H. M., Kokubo, T., & Nakamura, T. (2004). Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials*, 25(3), 443–450. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00551-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00551-9)
- Galvis, O. A., Quintero, D., Castaño, J. G., Liu, H., Thompson, G. E., Skeldon, P., & Echeverría, F. (2015). Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes and effects of coating morphology

- on adhesive bonding. *Surface and Coatings Technology*, 269, 238–249.
- Gao, Y., Sun, Y., & Guo, D. (2014). Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with low roughness on Ti-6Al-4V substrates via anodization. *Applied Surface Science*, 314, 754–759. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.059>
- Geetha, M., Singh, A. K., Muraleedharan, K., Gogia, A. K., & Asokamani, R. (2001). Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 329(1–2), 264–271. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01604-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01604-8)
- Geng, J. P. A., Tan, K. B. C., & Liu, G. R. (2001). Application of finite element analysis in implant dentistry: A review of the literature. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 85(6), 585–598. Retrieved from <https://doi.org/10.1067/mp.2001.115251>
- Gittens, R. A., Scheideler, L., Rupp, F., Hyzy, S. L., Geis-Gerstorfer, J., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2014). A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Acta Biomaterialia*, 10(7), 2907–2918. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.03.032>
- Greenfield, E. (1913). Implantation of artificial crown and bridge abutments. *Dent Cosmos*, 55, 364.
- Grotberg, J., Hamlekhan, A., Butt, A., Patel, S., Royhman, D., Shokuhfar, T., ... Mathew, M. T. (2016). Thermally oxidized titania nanotubes enhance the corrosion resistance of Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 677–689.
- Gulati, K., Hamlet, S. M., & Ivanovski, S. (2018). Tailoring the immuno-responsiveness of anodized nano-engineered titanium implants. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(18), 2677–2689.
- Hajzus, J. R., Biacchi, A. J., Le, S. T., Richter, C. A., Walker, A. R. H., & Porter, L. M. (2018). Contacts to solution-synthesized SnS nanoribbons: dependence of barrier height on metal work function. *Nanoscale*, 10(1), 319–327.
- Hisbergues, M., Vendeville, S., & Vendeville, P. (2009). Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 88(2), 519–529.
- Ho, Y.-H., Man, K., Joshi, S. S., Pantawane, M. V, Wu, T.-C., Yang, Y., & Dahotre, N. B. (2020). In-vitro biomineralization and biocompatibility of friction stir additively manufactured AZ31B magnesium alloy-hydroxyapatite composites. *Bioactive Materials*, 5(4), 891–901.
- Hotchkiss, K. M., Reddy, G. B., Hyzy, S. L., Schwartz, Z., Boyan, B. D., & Olivares-Navarrete, R. (2016). Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation. *Acta Biomaterialia*, 31, 425–434.
- Hussein, R. O., Zhang, P., Nie, X., Xia, Y., & Northwood, D. O. (2011). The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surface and Coatings Technology*, 206(7), 1990–1997.
- Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M., & Otsuka, Y. (2015). Surface modifications and their effects on titanium dental implants. *BioMed Research International*, 2015. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2015/791725>
- Jeong, J. H., Jung, D. W., Shin, E. W., & Oh, E. S. (2014). Boron-doped TiO<sub>2</sub> anode materials

- for high-rate lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 604, 226–232. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.069>
- Kakade, B. A., & Pillai, V. K. (2008). Tuning the wetting properties of multiwalled carbon nanotubes by surface functionalization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(9), 3183–3186.
- Khudhair, D., Bhatti, A., Li, Y., Hamedani, H. A., Garmestani, H., Hodgson, P., & Nahavandi, S. (2016). Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 1125–1142.
- Kulkarni, M., Patil-Sen, Y., Junkar, I., Kulkarni, C. V., Lorenzetti, M., & Iglič, A. (2015). Wettability studies of topologically distinct titanium surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 129, 47–53.
- Kuznetsov, M. V., Zhuravlev, J. F., & Gubanov, V. A. (1992). XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 58(3), 169–176.
- Laidani, N., Cheyssac, P., Perriere, J., Bartali, R., Gottardi, G., Luciu, I., & Micheli, V. (2010). Intrinsic defects and their influence on the chemical and optical properties of TiO<sub>2</sub>-x films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(48), 485402.
- Lautenschlager, E. P., & Monaghan, P. (1993). Titanium and titanium alloys as dental materials. *International Dental Journal*, 43(3), 245–253.
- Li, S., Hao, Y., Yang, R., Cui, Y., & Niinomi, M. (2002). Effect of Nb on microstructural characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr alloy for biomedical applications. *Materials Transactions*, 43(12), 2964–2969. Retrieved from <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2964>
- Liang, H., Qiao, D., Miao, J., Cao, Z., Jiang, H., & Wang, T. (2021). Anomalous microstructure and tribological evaluation of AlCrFeNiW<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.5</sub> high-entropy alloy coating manufactured by laser cladding in seawater. *Journal of Materials Science & Technology*, 85, 224–234.
- Liang, X., Du, P., Li, S., & Zhang, C. (2021). Tribological properties of additive manufactured Ti6Al4V against cemented carbide under dry sliding conditions. *Tribology International*, 107358.
- Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 47(3–4), 49–121. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- Lugovskoy, A., & Lugovskoy, S. (2014). Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 43, 527–532.
- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., & Schmuki, P. (2007). TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2), 3–18.
- Mandracci, P., Mussano, F., Rivolo, P., & Carossa, S. (2016). Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology. *Coatings*, 6(1), 7.
- Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875–2888.

- Mollavali, M., Falamaki, C., & Rohani, S. (2015). Preparation of multiple-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with nitrogen, carbon and nickel with enhanced visible light photoelectrochemical activity via single-step anodization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12239–12252.
- Morais, L. S., Serra, G. G., Muller, C. A., Andrade, L. R., Palermo, E. F. A., Elias, C. N., & Meyers, M. (2007). Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: immediate loading and metal ion release. *Acta Biomaterialia*, 3(3), 331–339.
- Mortazavi, G., Jiang, J., & Meletis, E. I. (2019). Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied Surface Science*, 488, 370–382.
- Muddugangadhar, B. C., Amarnath, G. S., Tripathi, S., Dikshit, S., & Divya, M. S. (2011). Biomaterials for dental implants: An overview. *International Journal of Oral Implantology and Clinical Research*, 2(1), 13–24.
- Mutuma, B. K., Shao, G. N., Kim, W. D., & Kim, H. T. (2015). Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 1–7.
- Palacio, M., & Bhushan, B. (2010). A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology. *Tribology Letters*, 40(2), 247–268.
- Patel, N., Dashora, A., Jaiswal, R., Fernandes, R., Yadav, M., Kothari, D. C., ... Miotello, A. (2015). Experimental and theoretical investigations on the activity and stability of substitutional and interstitial boron in TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(32), 18581–18590.
- Perera, S. D., Mariano, R. G., Vu, K., Nour, N., Seitz, O., Chabal, Y., & Balkus Jr, K. J. (2012). Hydrothermal synthesis of graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Acs Catalysis*, 2(6), 949–956.
- Pierre, C., Bertrand, G., Rey, C., Benhamou, O., & Combes, C. (2019). Calcium phosphate coatings elaborated by the soaking process on titanium dental implants: Surface preparation, processing and physical–chemical characterization. *Dental Materials*, 35(2), e25–e35. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.10.005>
- Qadir, M., Li, Y., Biesiekierski, A., & Wen, C. (2021). Surface Characterization and Biocompatibility of Hydroxyapatite Coating on Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes via PVD Magnetron Sputtering. *Langmuir*, 37(16), 4984–4996. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00411>
- Rekha, M. Y., & Srivastava, C. (2019). Microstructure and corrosion properties of zinc-graphene oxide composite coatings. *Corrosion Science*, 152, 234–248.
- Revathi, A., Borrás, A. D., Muñoz, A. I., Richard, C., & Manivasagam, G. (2017). Degradation mechanisms and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 1354–1368.
- Rocci, A., Rocci, M., Rocci, C., Scoccia, A., Gargari, M., Martignoni, M., ... Sennerby, L. (2013). Immediate loading of Brånemark system TiUnite and machined-surface implants in the posterior mandible, part II: a randomized open-ended 9-year follow-up clinical trial. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 28(3).
- Rupp, F., Scheideler, L., Olshanska, N., De Wild, M., Wieland, M., & Geis-Gerstorfer, J. (2006). Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the*

- Sarraf, M., Zalnezhad, E., Bushroa, A. R., Hamouda, A. M. S., Rafieerad, A. R., & Nasiri-Tabrizi, B. (2015). Effect of microstructural evolution on wettability and tribological behavior of TiO<sub>2</sub> nanotubular arrays coated on Ti-6Al-4V. *Ceramics International*, 41(6), 7952–7962. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.136>
- Sarraf, Masoud, Abdul Razak, B., Dabbagh, A., Nasiri-Tabrizi, B., Abu Kasim, N. H., & Basirun, W. J. (2016). Optimizing PVD conditions for electrochemical anodization growth of well-adherent Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes on Ti-6Al-4V alloy. *RSC Advances*, 6(82), 78999–79015. Retrieved from <https://doi.org/10.1039/c6ra11290k>
- Sartoretto, S. C., Alves, A. T. N. N., Resende, R. F. B., Calasans-Maia, J., Granjeiro, J. M., & Calasans-Maia, M. D. (2015). Early osseointegration driven by the surface chemistry and wettability of dental implants. *Journal of Applied Oral Science*, 23(3), 272–278. Retrieved from <https://doi.org/10.1590/1678-775720140483>
- Schulze, C., Weinmann, M., Schweigel, C., Keßler, O., & Bader, R. (2018). Mechanical properties of a newly additive manufactured implant material based on Ti-42Nb. *Materials*, 11(1), 124.
- Siuzdak, K., Szkoda, M., Lisowska-Oleksiak, A., Grochowska, K., Karczewski, J., & Ryl, J. (2015). Thin layer of ordered boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated in a novel type of electrolyte and characterized by remarkably improved photoactivity. *Applied Surface Science*, 357, 942–950.
- Smeets, R., Stadlinger, B., Schwarz, F., Beck-Broichsitter, B., Jung, O., Precht, C., ... Ebker, T. (2016). Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration. *BioMed Research International*, 2016. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2016/6285620>
- Sul, Y.-T., Johansson, C., Wennerberg, A., Cho, L.-R., Chang, B.-S., & Albrektsson, T. (2005). Optimum Surface Properties of Oxidized Implants for Reinforcement of Osseointegration: Surface Chemistry, Oxide Thickness, Porosity, Roughness, and Crystal Structure. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 20(3).
- Surah, S. S., Vishwakarma, M., Kumar, R., Nain, R., Sirohi, S., & Kumar, G. (2019). Tuning the electronic band alignment properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes by boron doping. *Results in Physics*, 12, 1725–1731.
- Szkoda, M., Siuzdak, K., Lisowska-Oleksiak, A., Karczewski, J., & Ryl, J. (2015). Facile preparation of extremely photoactive boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. *Electrochemistry Communications*, 60, 212–215. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.09.013>
- Terheyden, H., Lang, N. P., Bierbaum, S., & Stadlinger, B. (2012). Osseointegration - communication of cells. *Clinical Oral Implants Research*, 23(10), 1127–1135. Retrieved from <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2011.02327.x>
- Tuna, T., Wein, M., Swain, M., Fischer, J., & Att, W. (2015). Influence of ultraviolet photofunctionalization on the surface characteristics of zirconia-based dental implant materials. *Dental Materials*, 31(2), e14–e24.
- Williams, D. F. (1981). Implants in dental and maxillofacial surgery. *Biomaterials*, 2(3), 133–146. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(81\)90039-9](https://doi.org/10.1016/0142-9612(81)90039-9)
- Xie, K., Zhang, H., Sun, S., & Gao, Y. (2019). Functions of boric acid in fabricating TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of organic contaminants and hydrogen evolution. *Molecular Catalysis*, 479, 110614.

- Yadav, H. M., & Kim, J.-S. (2016). Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 123–129.
- Yan, Y., Zhang, X., Mao, H., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X. (2015). Hydroxyapatite/gelatin functionalized graphene oxide composite coatings deposited on TiO<sub>2</sub> nanotube by electrochemical deposition for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 329, 76–82. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.115>
- Yazıcı, M., Çomaklı, O., Yetim, T., Yetim, A. F., & Çelik, A. (2016). Effect of sol aging time on the wear properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films prepared by a sol-gel method. *Tribology International*, 104, 175–182. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.041>
- Yetim, A. F. (2010). Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. *Surface and Coatings Technology*, 205(6), 1757–1763.
- Yu, Z., Di, H., Ma, Y., He, Y., Liang, L., Lv, L., ... Luo, Z. (2015). Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 276, 471–478. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.027>
- Zhang, X., Wu, Y., Lv, Y., Yu, Y., & Dong, Z. (2020a). Formation mechanism, corrosion behaviour and biological property of hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 386, 125483.
- Zhang, X., Wu, Y., Lv, Y., Yu, Y., & Dong, Z. (2020b). Formation mechanism, corrosion behaviour and biological property of hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 386(February), 125483. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125483>
- Zhang, X., Yu, Y., Jiang, D., Jiao, Y., Wu, Y., Peng, Z., ... Dong, Z. (2019). Synthesis and characterization of a bi-functional hydroxyapatite/Cu-doped TiO<sub>2</sub> composite coating. *Ceramics International*, 45(6), 6693–6701.
- Zhang, Y., Shen, Y., Gu, F., Wu, M., Xie, Y., & Zhang, J. (2009). Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films. *Applied Surface Science*, 256(1), 85–89.
- Zheng, B., Dong, F., Yuan, X., Huang, H., Zhang, Y., Zuo, X., ... Wang, X. (2020). Microstructure and tribological behavior of in situ synthesized (TiB+TiC)/Ti6Al4V (TiB/TiC=1/1) composites. *Tribology International*, 145(November 2019), 106177. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106177>
- Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H., & Toda, H. (2005). Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*, 398(1–2), 28–36.

## ÖZGEÇMİŞ

<b>Kişisel Bilgiler</b>	
<b>Adı Soyadı:</b> <b>Doğum tarihi:</b> <b>Doğum Yeri:</b> <b>Uyruğu:</b> <b>Adres:</b> <b>Tel:</b> <b>E-mail:</b>	Muhammet Taha ACAR
<b>Eğitim</b>	
<b>Lise:</b> <b>Lisans:</b> <b>Yüksek lisans:</b> <b>Doktora:</b>	Erzurum Anadolu Lisesi Yıldız Teknik Üniversitesi Atatürk Üniversitesi Atatürk Üniversitesi
<b>Yabancı Dil Bilgisi</b>	
İngilizce:	İyi
<b>Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar</b>	
<b>Tezden Üretilmiş Yayınlar</b>	
	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Enhancement of the tribological performance and surface wettability of Ti6Al4V biomedical alloy with boric/sulfuric acid anodic film</li><li>2. Improving the wettability and corrosion behavior of Cp-Ti by applying anodization surface treatment with the addition of boric acid, graphene oxide and hydroxyapatite</li><li>3. Investigation of corrosion and tribocorrosion behavior of boron doped and graphene oxide doped TiO<sub>2</sub> nanotubes produced on Cp-Ti</li><li>4. Comparison of the structural properties, surface wettability and corrosion resistance of TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated on Cp-Ti, Ti6Al4V and Ti45Nb</li></ol>