İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUMUN ANODİK OKSİDASYON İŞLEMİ İLE KAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan KARAKAFA
506031123

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Eylül 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Eylül 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

EYLÜL 2010

ÖNSÖZ

İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Mühendisliği yüksek lisans programına kayıt olduğum günden itibaren çalışmalarımın her anında bilgisiyle, deneyimleriyle, tavsiyeleriyle, sorularıma çözümsel yaklaşımlarıyla ve hiç esirgemediği anlayışıyla yanımda olan tez danışmanım Sn. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a ve engin bilgisi, deneyimleri ve tecrübeleri ile her zaman öğretici ve yol gösterici olan, anlayışını, hoşgörüsünü ve desteklerini esirgemeyen, bizlere bir arkadaş ve meslektaş gibi yaklaşarak mesleğimizi daha çok sevmemizi sağlayan Sn. Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na, çalışmalarım süresince yardımlarını her zaman sunan Sn. Araş. Gör. Mert GÜNYÜZ ile diğer laboratuar arkadaşlarıma, tez çalışmalarımda benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım İsa Metin ÖZKARA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi her konuda destek veren aileme teşekkür ederim.

Eylül 2010 Hakan KARAKAFA

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. TİTANYUM **3**
2.1 Titanyumun Genel Özellikleri 3
2.2 Ticari Saf Titanyumun Özellikleri 3
2.3 Titanyumun Kullanım Alanları 5
3. TİTANYUMUN ANODİK OKSİDASYONU **7**
3.1 Anodik Oksidasyon Prosesi 7
3.2 Anodik Oksidasyon İşlemini Etkileyen Parametreler 8
3.3 Nanotüp Yapılarının Oluşum Modeli 8
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **11**
4.1 Anodik Oksidasyon İşlemi 11
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri 12
4.3 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri 12
4.4 Islatılabilirlik Ölçümleri 12
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ **13**
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntülerinin İncelenmesi 13
5.2 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi 19
5.3 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Islatılabilirliğe Etkisi 20
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **21**
KAYNAKLAR **23**
EKLER **25**
ÖZGEÇMİŞ **35**

KISALTMALAR

CP-Ti : Ticari Saflıkta Titanyum
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
HMK : Hacim Merkezli Kübik Kristal Yapı
SPH : Sıkı Paket Hegzagonal Yapı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Grade 1 – Grade 7 arasında 5 gruba ayrılmış olan farklı kalitelerdeki CP – Ti malzemelerin genel özellikleri..... 4
Çizelge 5.1: Yüzeyinde nanotüp yapıları görülen 10 V potansiyelde 60 dakika süresince işlem gören 5 mm. kalınlığındaki numune ile 20 V potansiyelde 15 dakika süresince işlem gören 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzey pürüzlülük ölçümleri 19

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Titanyum ve titanyum alaşımlarının kulanım alanları ile ilgili örnekler..... 5
Şekil 3.1: Anodik oksidasyon işlemi ile nanotüp yapılarının oluşum modeli 10
Şekil 4.1: Anodik oksidasyon çalışmalarının yapıldığı düzenek 11
Şekil 5.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin ..... yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 13
Şekil 5.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyindeki nanotüp yapılarının çapları..... 14
Şekil 5.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 15
Şekil 5.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyindeki nanotüp yapılarının çapları..... 15
Şekil 5.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 16
Şekil 5.6: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 17
Şekil 5.7: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 18
Şekil 5.8: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü 18
Şekil A.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... 26
Şekil A.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... 27
Şekil A.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... 27
Şekil A.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... 28
Şekil A.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü..... 28

Şekil B.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 29
Şekil B.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 29
Şekil B.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 29
Şekil B.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 30
Şekil B.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 30
Şekil B.6: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 30
Şekil B.7: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 31
Şekil B.8: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 31
Şekil B.9: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 30 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 31
Şekil B.10: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 30 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 32
Şekil B.11: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 32
Şekil B.12: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 32
Şekil B.13: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 33
Şekil B.14: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü 33

SEMBOL LİSTESİ

V : Volt
M : Molarite
t : Süre
µl : Mikrolitre
R_a : Ortalama yüzey pürüzlülüğü
nm : Nanometre
dk. : Dakika
mm : Milimetre

TİTANYUMUN ANODİK OKSİDASYON İŞLEMİ İLE KAPLANMASI

ÖZET

Günümüzde malzemelere uygulanan farklı yüzey modifikasyon işlemleri ile bu malzemelerin sektörel kullanım alanlarının daha da genişlediği, kullanım sürelerinin arttığı ve ihtiyaca uygun üretimler yapılabildiği görülmektedir. Elektrokimyasal esasa dayanan bir yüzey modifikasyon işlemi olan anodik oksidasyon işlemi ile öncelikli olarak medikal, otomotiv, uzay ve uçak sanayinde istenilen yüzey özelliklerine sahip malzeme üretimleri gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında, ticari saflıktaki titanyum malzemeden (CP-Ti) hazırlanan numunelere, anodik oksidasyon işlemi uygulanarak, numunelerin yüzeyinde homojen bir nanotüp yapısı oluşturulmuş ve daha sonra bu yapının morfolojik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Anodik oksidasyon işleminde, elektrolit olarak hidroflorik asit çözeltisi kullanılmış ve işlemler farklı voltaj seviyeleri ve oksidasyon sürelerinde ve iki farklı kalınlıkta numune tipleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon işlemi uygulanan numunelerin yüzeyinin morfolojik özelikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü ve ıslatılabilirlik ölçümleri ile incelenmiştir. Anodik oksidasyon işlemlerinde hidroflorik asit çözeltisinin derişimi sabit tutulmuştur. Uygulanan voltaj seviyesi ve anodik oksidasyon işlem süresinin numunelerin yüzeyinin morfolojik özelliklerine ve yüzeyde homojen bir nanotüp yapısının oluşumuna büyük etkisi olduğu görülmüştür. Öte yandan, farklı kalınlıktaki numuneler üzerinde oluşan nanotüp yapılarının çapları arasında önemli bir fark bulunmadığı gözlenmiştir. Bu tez kapsamında yapılan deneysel faaliyetlerle, ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) numuneler üzerinde homojen bir nanotüp yapısının oluşumunu sağlayan voltaj seviyesi ve oksidasyon süresi gibi oksidasyon parametreleri belirlenmiştir.

COATING OF TITANIUM BY ANODIC OXIDATION PROCESS

SUMMARY

Nowadays, owing to various surface modification techniques, application areas of materials are expanded, their operational lifetime is increased, and they can be manufactured as to satisfy the requirements. As an electrochemical surface modification technique, anodic oxidation has been mainly used in medical, automotive, aeronautics industries to manufacture materials having required surface properties. In this thesis, anodic oxidation was carried out by using specimens machined from a commercial purity titanium (CP-Ti), and nanotube formation on the surface was realized and the morphological characterization of this structure was made. Anodic oxidation was performed in an aqueous solution of hydrofluoric acid in different voltage levels and processing time by using two different specimens with different thicknesses. The effect of experimental parameters on the morphology of obtained layer by means of SEM examination, surface roughness and wettability measurements. In the anodic oxidation process, concentration of the hydrofluoric acid solution was kept constant. It was shown that applied voltage level and processing time have a significant effect on surface morphology as well as uniform formation of the nanotube structure. On the other hand, no remarkable change was observed on the diameter of the nanotubes formed on the specimens with different thicknesses. As the result of the studies performed in this thesis, optimum processing parameters i.e. voltage level and processing time giving a uniform nanotube structure were determined.

1. GİRİŞ

Titanyum, 1971 yılında William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedilen ve *Martin Heinrich Klaproth* tarafından Yunan mitolojisindeki Titan'a atfen isimlendirilen bir metaldir. Doğada her zaman diğer elementler ile bağlı bir şekilde bulunan titanyum yer kabuğunda en bol bulunan elementler arasında dokuzuncu sırada yer almaktadır. Titanyum öncelikli olarak anataz, brukit, ilmenit, perovskit, rutil, titanit minerallerinde ve birçok demir cevherinde geniş ölçüde bulunmaktadır. Bu minerallerden, titanyumu yüksek konsantrasyonda bulmak zor olsa da sadece rutil ve ilmenit ekonomik öneme sahiptir. Titanyumun cevherden metalik halde eldesi zahmetli ve maliyetli bir süreç gerektirdiği için titanyum pahalı bir malzemedir [1].

Titanyumun korozyona karşı dirençli olması, bütün metaller içinde en yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip olması mühendislik malzemeleri arasındaki önemini arttırmaktadır. Alaşımsız haliyle %45 daha hafif olmasına rağmen bazı çelikler kadar dayanıma sahip olmasından dolayı öncelikle uzay ve uçak sanayinde kullanılmaya başlanan titanyum zamanla üstün özellikleri sayesinde gelişen teknolojik ihtiyaçlara uygun malzemelerde de yer edinmiştir. Titanyumun yüksek dayanım ve yüksek korozyon direnci göstermesi, özellikle denizcilik, kimya ve medikal sektöründeki birçok uygulamada yer bulmasına neden olmuştur. Titanyum, kullanım alanlarındaki performansı, kullanım ömrü ve güvenilirliği ile maliyetleri düşürme açısından olumlu katkılar sunmaktadır. Özellikle hafif ve dayanımlı bir malzeme olmasından dolayı havacılık ve denizcilik sektöründeki araçlarda yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Medikal ve biyomedikal sektöründe kullanılan malzemelerin yüksek kimyasal kararlılığa, yüksek dayanıma ve biyouyumluluğa sahip olması istenildiği için titanyum ihtiyaçları karşılayan özellikleriyle en çok tercih edilen malzemelerdendir [2].

2. TİTANYUM

2.1 Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum sembolü Ti olan 22 atom numaralı kimyasal elementtir. Düşük yoğunluklu, hafif ve yüksek dayanıma sahip bir metaldir. Titanyum demir, alüminyum, vanadyum, molibden gibi elementler ile alaşım yapabilir. Metalik bir element olan titanyum sahip olduğu yüksek dayanım/ağırlık oranı ile bilinir [3,4].

Titanyum yaklaşık 434 MPa çekme dayanımına sahiptir. Bu değer birçok çeliğin çekme dayanımına eşittir, ancak titanyum çeliğe göre %45 daha hafiftir. Titanyum alüminyumdan %60 daha ağır olmasına rağmen en yaygın kullanılan alüminyum alaşımı olan 6061-T6'dan iki kat daha yüksek dayanıma sahiptir [4].

Titanyum, ısıl işlem uygulanmış bazı çelik türleri kadar olmasa da oldukça sert, paramanyetik bir malzemeledir ve ısıl iletkenliği de düşüktür. Çelikte olduğu gibi titanyum da belirli bir yorulma dayanım sınırına sahiptir [4,5].

Titanyumun en önemli kimyasal özelliği üstün korozyon direncidir. Platine yakın bir korozyon direncine sahip titanyum, birçok aside, klor gazına ve tuz çözeltilerine karşı dirençlidir [6]. Titanyumun yüzeyinde yaklaşık 1-2 nm kalınlığında pasif ve koruyucu bir tabaka bulunmaktadır [7].

2.2 Ticari Saf Titanyumun Özellikleri

Saf metalik titanyum (%99,9) ilk olarak Matthew A. Hunter tarafından 1910'da Hunter işleminde $TiCl_4$ ile sodyumun 700–800 °C'de ısıtılmasıyla üretilmiştir. 1925'de Anton Eduard van Arkel ve Jan Hendrik de Boer iyodür veya kristal çubuk işlemini keşfettiklerinde az miktarda çok yüksek saflıkta titanyum elde edilmiştir [8]. Titanyum oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal (SPH), yüksek sıcaklıklarda ise hacim merkezli kübik (HMK) yapı gösteren allotropik bir malzemedir. Yaklaşık olarak 885 ºC civarında sıkı paket hekzagonal yapıdaki α fazı, hacim merkezli kübik yapıdaki β fazına dönüşür. Saf titanyum için bu sıcaklık “β dönüşüm sıcaklığı”

olarak adlandırılır. α fazını kararlı hale getiren azot ve oksijen gibi ara yer elementlerinin etkisi ile bu dönüşüm sıcaklığı yükselirken, yer alan alaşım elementlerinin etkisi ile sıcaklık düşmekte veya artmaktadır [8,9].

Alüminyum, karbon, oksijen ve azot gibi alaşım elementleri α fazını daha kararlı hale getirerek dönüşüm sıcaklığını yükseltirler. β fazını kararlı hale getirip dönüşüm sıcaklığını düşüren elementleri ise izomorf grup ve titanyum ile ötektoid alaşımlar yapan elementler olarak iki ayrı grupta inceleyebiliriz. İzomorf grup β fazı içerisinde tamamen çözünebilen molibden, vanadyum, niyobyum (kolombiyum) elementlerinden oluşmaktadır [10].

Hem β fazını kararlı hale getirmek hem de yüksek sıcaklıklarda görülen metaller arası bileşiklerin oluşumunu azaltmak (veya önlemek) için bu izomorf grup elementleri alaşım içerisine katılmalıdır. Titanyum ile ötektoid alaşımlar yapan elementler ise manganez, demir, krom, kobalt, nikel, bakır ve silisyumdur. Ötektoid sıcaklığı saf titanyumun dönüşüm sıcaklığının 330 ºC kadar altındadır. İzomorf grup elementleri α ve β fazları içerisinde yaklaşık olarak eşit oranda dağılmaktadırlar. Bu nedenle hemen hemen tüm ticari titanyum alaşımları bu elementlerden birini veya birkaçını içermektedir [10,11].

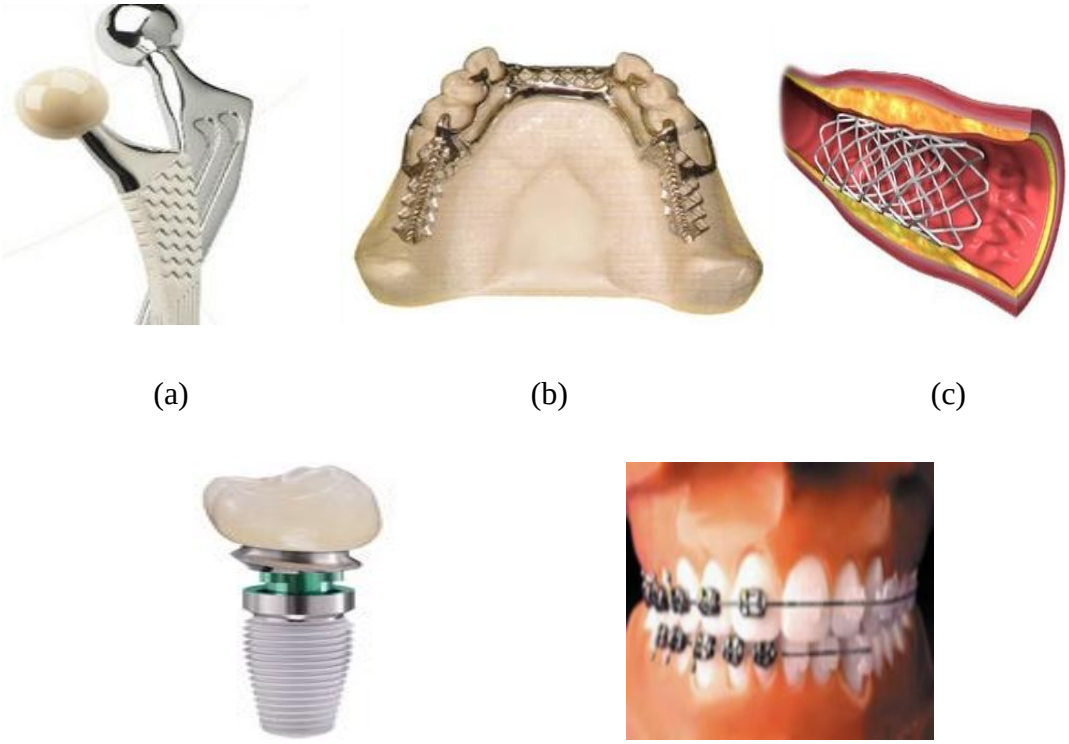
Ticari saflıktaki titanyum (CP – Ti) % 98.5 - % 99.5 oranında titanyum içermekte ve kimyasal bileşimine göre Grade 1 – Grade 7 arasında 5 gruba ayrılmıştır (Çizelge 2.1). CP – Ti genellikle yüksek dayanım gerektirmeyen ancak korozyon direncinin ön planda olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. İçindeki oksijen ve demir en önemli elementlerdir. Bu elementlerin miktarı arttıkça ticari saflıktaki titanyumun çekme ve akma dayanımı da artar [12,13].

Çizelge 2.1: Grade 1 – Grade 7 arasında 5 gruba ayrılmış olan farklı kalitelerdeki CP–Ti malzemelerin genel özellikleri [12,13].

	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları (˚C)		Kimyasal Bileşim (% ağ.)					
			α	β	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade 1	170	240	888	880	0.03	0.1	0.015	0.2	0.18	0
Grade 2	280	340	913	890	0.03	0.1	0.015	0.3	0.25	0
Grade 3	380	450	920	900	0.05	0.1	0.015	0.3	0.35	0
Grade 4	480	550	950	905	0.05	0.1	0.015	0.5	0.4	0
Grade 7	280	340	913	890	0.05	0.1	0.015	0.3	0.25	0.2

2.3 Titanyumun Kullanım Alanları

Metalik titanyum üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Bu nedenle; uzay aracı, uçak ve füze yapımında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu parçalarda, motor türbin kanatlarında ve biyomalzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.1'de biyomalzeme amaçlı kullanılan titanyumdan yapılan bazı implantlar görülmektedir.



(a) (b) (c)

(d) (e)

Şekil 2.1: Titanyum ve titanyum alaşımlarının kulanım alanları ile ilgili örnekler.
(a) Kalça Protezi (b) Diz Protezi (c) Damar Stenti
(d) Diş İmplantı (e) Diş Teli

3. TİTANYUMUN ANODİK OKSİDASYONU

3.1 Anodik Oksidasyon Prosesi

Titanyum ve alaşımları üstün korozyon direnci ve mukavemet değerleri sayesinde özellikle sağlık sektörünün dental ve ortopodik alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Biyomalzeme olarak kullanılan titanyumun biyouyumluluğunu arttırmaya yönelik ihtiyacı karşılamak üzere uygulanan yöntemlerden biri de anodik oksidasyon işlemidir. Anodik oksidasyon işlemi, oluşturulan elektrik alanla birlikte metal ve oksijen iyonlarının difüzyonu yöntemiyle yüzeyinin kaplanılması istenilen metalin anot tarafına yerleştirilmesiyle yüzeyde oksit filminin oluştuğu elektroliz reaksiyonlarına denir [14]. Anodik oksidasyon prosesi yüzeyi kaplanılacak anot, katot, elektrolit, güç kaynağı ve karıştırıcı bulunan bir devreden oluşmaktadır. Titanyumun anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyde oluşturulan oksit filmi malzemenin aşınma direncini, korozyon direncini, yüzey pürüzlülüğünü ve biyouyumluluğu arttırıcı bir rol oynamaktadır. Anodik oksidasyon prosesinde kullanılan anot, katot, elektrolit özellikleri ve güç kaynağının sağladığı elektrik akımının miktarı ile uygulama süresi yüzeyde oluşan oksit filminin yapısal görünümünü ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Anodik oksidasyon işlemi sırasında anotta oluşan reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir [15,16].

Ti/TiO_2 ara yüzeyinde;

$$Ti \leftrightarrow Ti^{+2} + 2e^- \quad \textbf{(3.1)}$$

TiO_2/Elektrolit ara yüzeyinde;

$$2H_2O \leftrightarrow 2O^{2-} + 4H^+ \quad \textbf{(3.2)}$$

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{(3.3)}$$

Tüm ara yüzeylerde;

$$Ti^{2+} + 2O^{2-} \leftrightarrow TiO_2 + 2e^- \quad \textbf{(3.4)}$$

Anodik oksidasyon işlemi esnasında elektrolitin sıcaklığı ölçülebilir ve bir karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak elektrolit içindeki metal ve oksijen iyonlarının difüzyon hızı arttırılabilir. İşlemin uygulanma süresi ve voltaj miktarı oluşturulmak istenilen oksit filminin niteliklerine göre belirlenmektedir [17].

3.2 Anodik Oksidasyon İşlemini Etkileyen Parametreler

Atmosfer koşulları altında altın hariç tüm metallerin yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşmaktadır. Metal yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının özellikleri kontrollü bir oluşum süreci ile geliştirilebilir ve bunun sonucunda metali çevresel şartlara karşı koruyan bir yapı oluşturulabilir. Aynı zamanda yapının yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik özellikleri de geliştirilerek dental ve ortopedik alanlarda kullanılan malzemelerdeki biyouyumluluğu da arttırıcı etkiler ortaya çıkmaktadır. Anodik oksidasyon parametreleri belirlenerek ve etkin parametrelerin kontrolü sağlanarak oksit tabakasının kalınlığı, yoğunluğu, rengi gibi karakteristik özellikleri geliştirilebilir. Prosesin en etkin parametreleri uygun elektrolit seçimi sonrasında voltaj ve voltaj süresidir. Uygun elektrolit seçiminde dikkat edilmesi gereken nokta oluşan oksit tabakası elektrolit içinde çözünmemesidir. Sıkça kullanılan elektrolitler hidroflorik asit, sülfürik asit ve fosforik asit çözeltileridir [18,19].

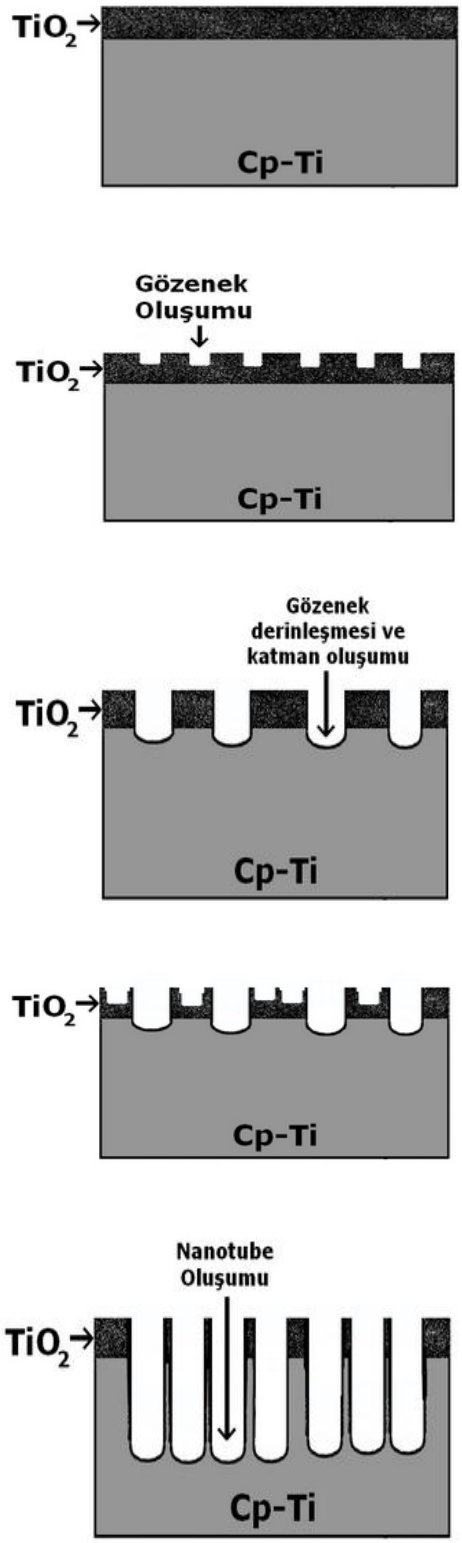
Proses süresince uygulanan voltaj 1 - 250 V aralığında olabilmektedir. Uygulama süresi ise oksit tabakasının kalınlığını direk etkileyeceği için optimum sürenin deneysel çalışmalar ile tespit edilmesi gerekmektedir. Ayrıca uygulanan voltaj değeri oksit tabakasının kalınlığıyla birlikte numune yüzeyindeki renk aralığını da belirlemektedir [20].

3.3 Nanotüp Yapılarının Oluşum Modeli

Hidroflorik asit çözeltisi içindeki gözenekli titanyum oksit oluşumunun elektrokimyası, gözenekli alüminyum oksitten oldukça farklıdır. Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen titanyum üzerinde titanyum oksit nanotüp yapısının oluşumu şu şekilde açıklanabilir: İlk olarak titanyum yüzeyi üzerinde, oksitlenmenin ilk aşamasındaki şiddetli akım yoğunluğu düşmesiyle birlikte ince bir oksit tabakası meydana gelir. Titanyum oksitlenmesiyle meydana gelen hacim değişimi nedeniyle, oksit yapısı içinde gerilmeler oluşur ve bu gerilmeler oksit yapısının kristalizasyonu teşvik eder. Anataz veya rutil gibi yoğun bir kristal yapı oluştuğunda, oksit içindeki

gerilmeler önemli ölçüde azalır. Bu dönüşüm sırasında gözenek oluşumu meydana gelir ve bunlar yapı içinde düzensiz dağılmıştır [20,21]. Farklı çaptaki gözeneklerde çözünme ve oksitlenme hızı da farklıdır. Anodik oksidasyon süresince, gözeneklerin çapları daha homojen hale gelir. Oksit film kalınlığı gözenek duvarında, gözenek tabanından daha fazladır. Sonuç olarak, elektrik alan yoğunluğu gözenek tabanında, gözenek duvarındakinden daha yüksektir ve titanyum altlık malzemeye doğru daha fazla gözenek oluşumuna neden olmaktadır [21].

Ti-O bağ enerjisi yüksek (323 kJ/mol) olduğu için, titanyum oksit içindeki iyon hareketliliğinin düşük ve elektrolit içindeki oksitin kimyasal çözünürlüğü yüksek olması nedeniyle sadece gözeneklerin ince titanyum oksit duvarlarına sahip olacağı varsayılmaktadır. Dolayısıyla anodik oksidasyona uğramamış metalik kısımlar ilk olarak gözenekler arasında bulunacaktır. Gözenekler derinleştikçe, bu metalik alanlardaki elektrik alan büyümekte, bu durumda oksitin oluşum ve çözünme hızı artmakta ve sonuç olarak gözenekler arasında boşluklar oluşmaktadır. Bu nedenle, tüp yapısının oluşumu için boşluk ve tüp oluşumu dengeye ulaşır. Eğer duvardaki veya gözenek tabanındaki titanyum oksit denge değerinde çözünürse, gözenek derinliği sabit kalmakta ve anodik oksidasyon süresiyle değişmemektedir. Anodik oksidasyon süresi arttığında ya da elektrolit olarak kuvvetli bir asit (örneğin hidroflorik asit) kullanıldığında, mevcut gözeneklerin içinde küçük gözeneklerin oluşması da mümkündür [22].



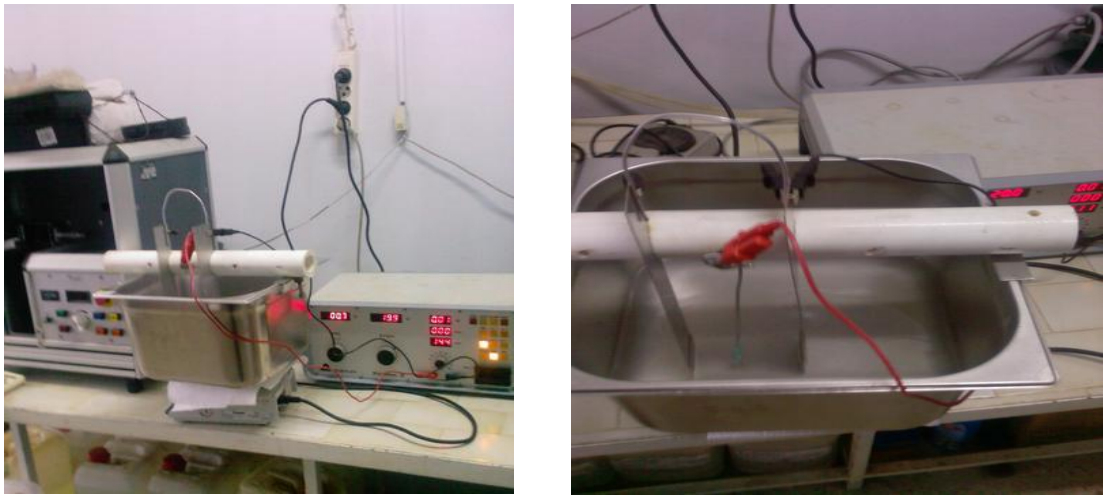
Şekil 3.1: Anodik oksidasyon işlemi ile nanotüp yapılarının oluşum modeli [22].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda ticari saf titanyumun anodik oksidasyon davranışı, anodik oksidasyon işlemi ile yüzeyde nanotüp yapısının oluşturulması ve bu yapının morfolojik karakterizasyonu amaçlanmıştır. Anodik oksidasyon işlemi, farklı voltaj değerlerinde ve farklı işlem sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Morfolojik karakterizasyon çalışmalarında taramalı elektron mikroskobu incelemeleri, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirlik ölçümleri yapılmıştır. İzleyen bölümlerde anodik oksidasyon işleminin ve karakterizasyon çalışmalarının detayları verilmiştir.

4.1 Anodik Oksidasyon İşlemi

Anodik oksidasyon işlemi için 10 mm çapında ticari saf titanyum (Cp-Ti) çubuklardan 5 mm ve 2mm kalınlığında kesilerek hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan anodik oksidasyon işlem düzeneği Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1: Anodik oksidasyon çalışmalarının yapıldığı düzenek.

Anodik oksidasyon işlemi öncesinde numuneler standart yöntemlerle zımparalanmış ve parlatılmıştır. Bir DC güç ünitesi ve elektrolit olarak ağırlıkça %1 hidroflorik asit (HF) çözeltisinin kullanıldığı anodik oksidasyon işlemlerinde numunelere, 10, 20, 30 V değerlerinde 10, 15, 20, 30, 40, 60 ve 80 dakika anodik oksidasyon işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrasında numune yüzeyleri saf su ile temizlenmiş ve taramalı elektron mikroskobu incelenmeleri için hazır duruma getirilmiştir.

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Anodik oksidasyon işlemi sonrası numune yüzeylerinin morfolojik incelemesi JEOL JSM-7000F model bir elektron mikroskobunda farklı büyütmelerde yapılmıştır. Anodik oksidasyon işlemi sonrasında yüzeydeki nanotüp yapıların çapları da elde edilen elektron mikroskobu fotoğraflarından ölçülmüştür.

4.3 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Anodik oksidasyon işlemi sonrası numunelerin yüzey pürüzlülüğü Veeco Dektak 6M Stylus profilometre cihazında 5 mg. yük altında ölçülmüş ve ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) olarak belirtilmiştir.

4.4 Islatılabilirlik Ölçümleri

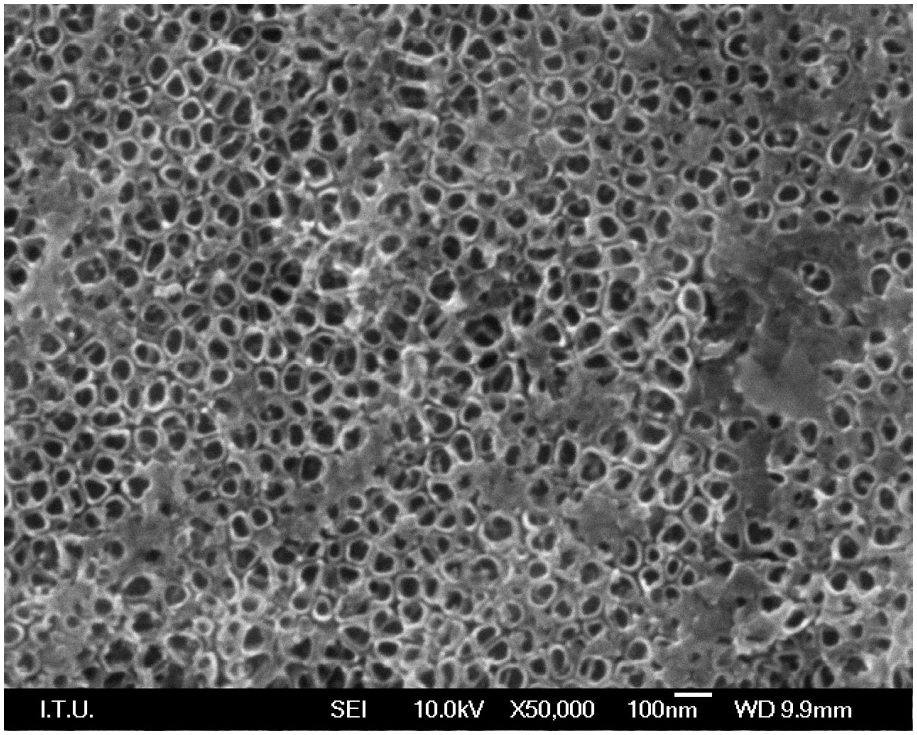
Karakterizasyon testleri dâhilinde yapılan ıslatılabilirlik testi KSV CAM 200 cihazı ile hava ortamında saf suyun ıslatıcı sıvı olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. Islatılabilirlik ölçümlerinde, hacmi 5 µl saf suyun damlatılmasıyla saf suyun numune ile arasında oluşan temas açısının ölçümü yapılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

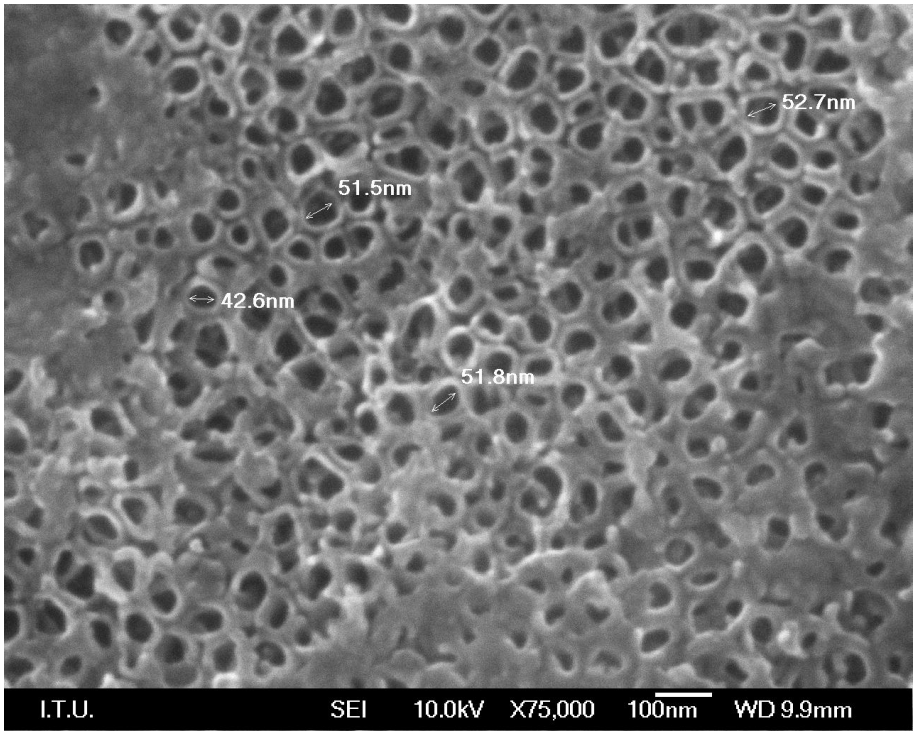
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntülerinin İncelenmesi

Anodik oksidasyon deney çalışmaları süresince ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde işlem gören numunelere uygulanan farklı voltaj ve voltaj süreleri ile yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarında farklılıklar meydana gelmiştir.

5 mm kalınlığındaki numunede nanotüp yapısının 60 dakika süreyle 10 V değerinde bir voltajın uygulanmasıyla elde edildiği görülmüş (Şekil 5.1) ve tüp çaplarının yaklaşık 40-50 nm aralığında olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2).

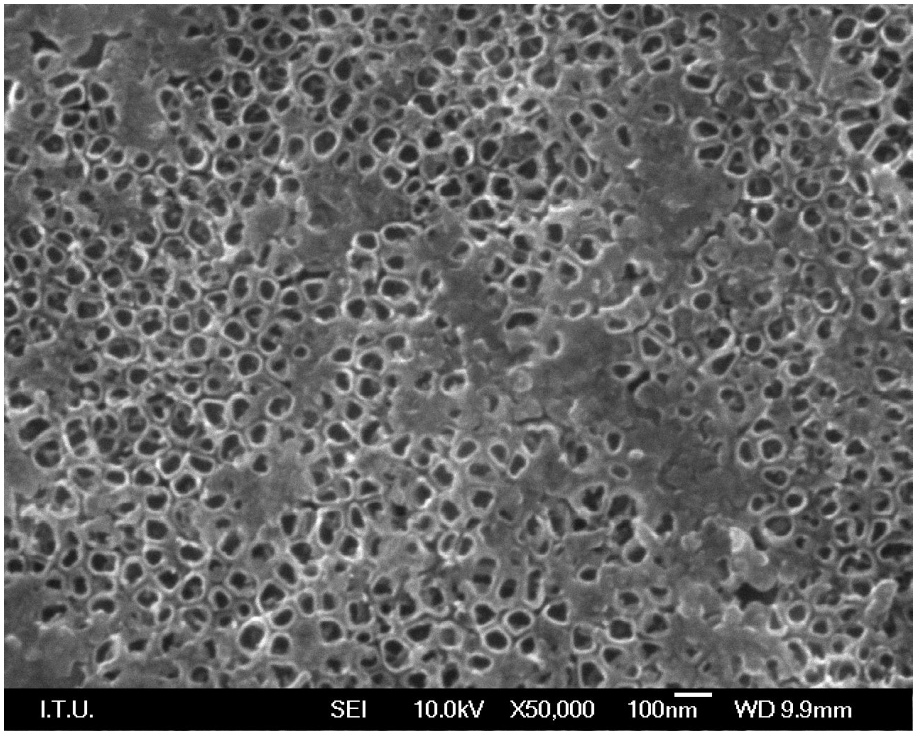


Şekil 5.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

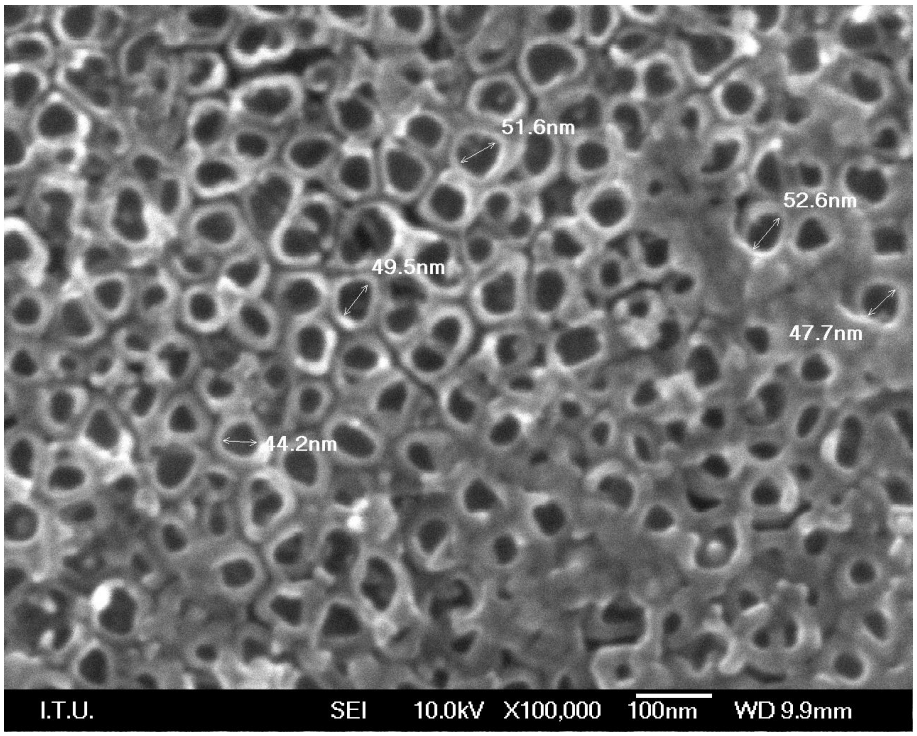


Şekil 5.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyindeki nanotüp yapılarının çapları.

Diğer yandan 2 mm kalınlığındaki numunede nanotüp yapısı 15 dakika süreyle 20 V değerinde bir voltajın uygulanmasıyla elde edilebilmiştir (Şekil 5.3). 2 mm. kalınlığındaki numunelerde tüp çapının 45-55 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 5.4).

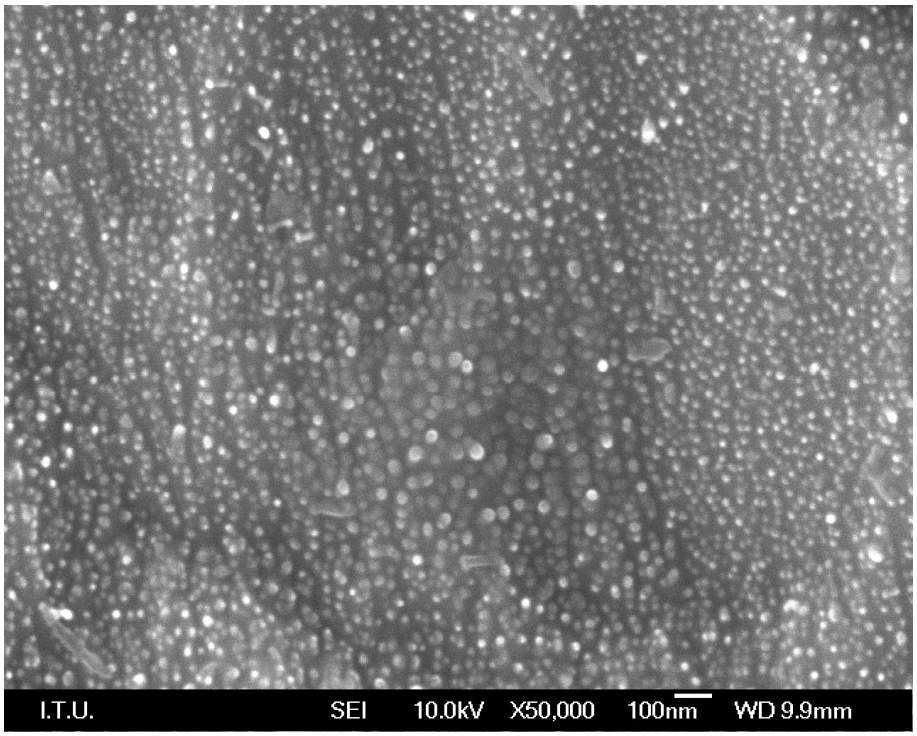


Şekil 5.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

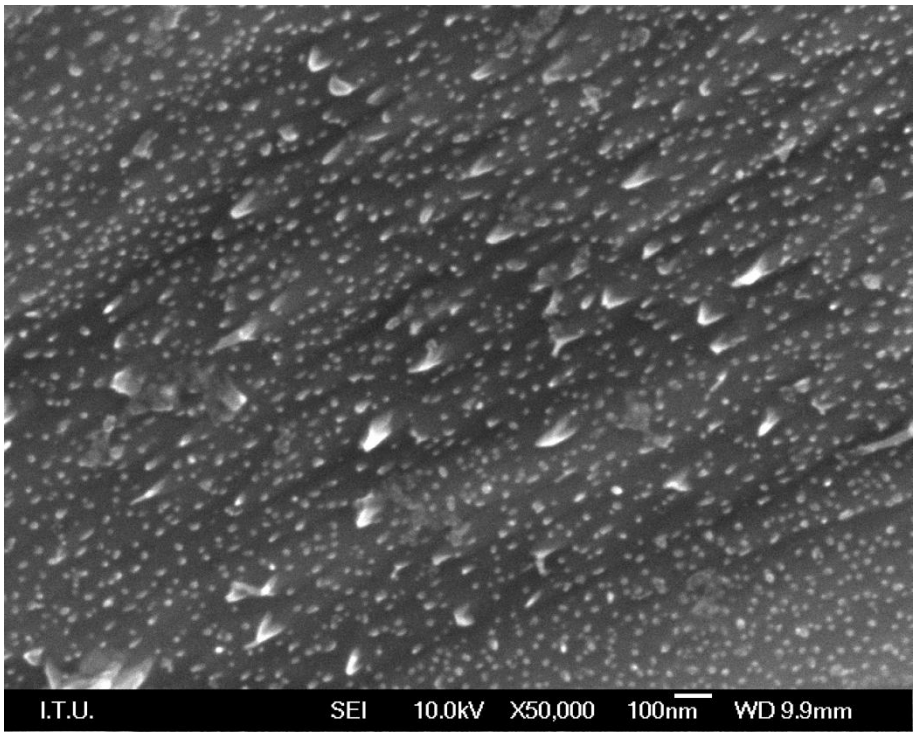


Şekil 5.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyindeki nanotüp yapılarının çapları.

Uygulanan voltaj değerlerinin ve sürelerinin bu değerlerden az olması durumunda yüzeyde nanotüp yapısının oluşmadığı belirlenmiştir. Yüzeyde nanotüp yapısının oluşmadığı anodik oksidasyon koşullarının uygulandığı 5 mm ve 2 mm kalınlığındaki numunelerin temsili taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları sırasıyla Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiş olup, nanotüp yapısının elde edilmediği diğer anodik oksidasyon koşullarında işlem gören numunelerin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları Şekil A.1-Şekil A.5'de görülmektedir. Öte yandan, bu çalışma kapsamında anodik oksidasyon uygulanan numunelerin genel görünümleri Şekil B.1-B.14'de verilmiştir.

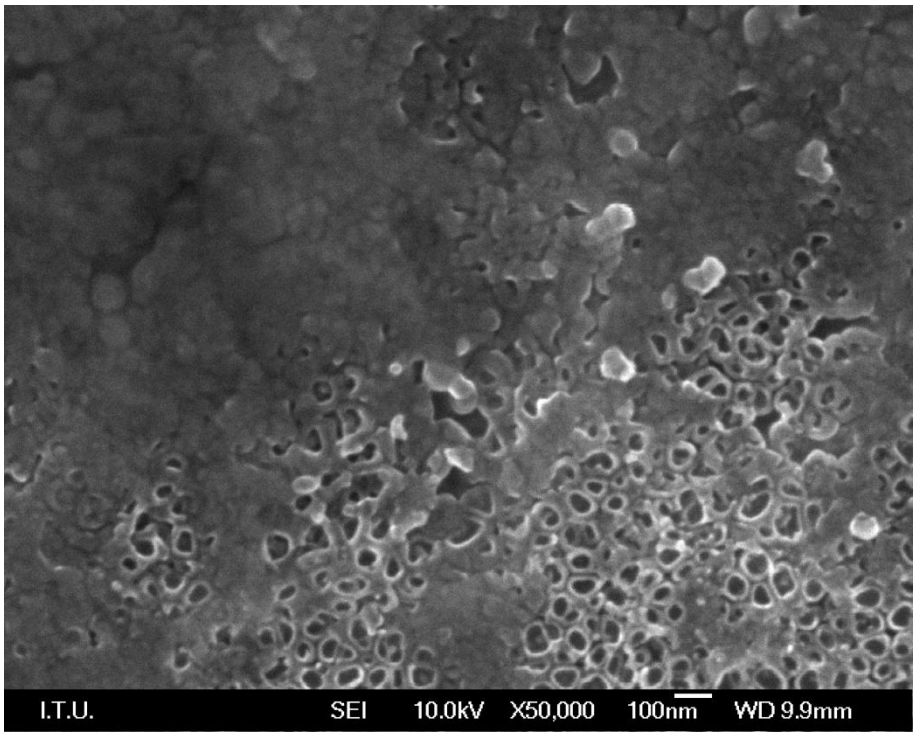


Şekil 5.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

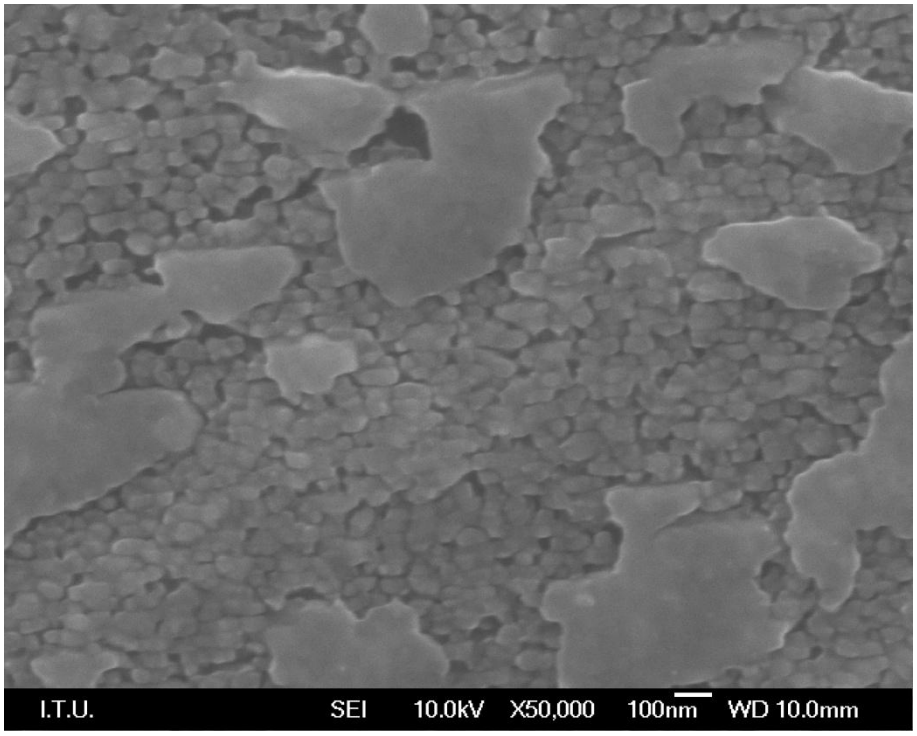


Şekil 5.6: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

Voltaj değerlerinin ve voltaj sürelerinin artması ile numune yüzeyinde oluşan oksit tabakasındaki nanotüp yapılarının bozulmaya başladığı ve yüzeyin daha mat bir görünüm kazandığı gözlemlenmiştir. Voltaj değerlerindeki artış da uygulama süresindeki artış ile aynı etkiyi göstermiş olup oksit tabakasının kalınlığının artmasına ve yüzeydeki nanotüp yapılarının bozulmasına neden olmuştur (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8).



Şekil 5.7: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil 5.8: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

Anodik oksidasyon işlemi uygulanarak istenilen yüzey yapısına sahip hale getirilen numuneler taramalı elektron mikroskobu yardımıyla nanotüp çaplarındaki homojen yapı incelenmiştir. Titanyumun anodik oksidasyonu ile yüzeyinde nanotüp yapıları oluşturmak üzere daha önce yapılan çalışmalar da incelendiğinde değişik voltaj değerleri, voltaj süreleri, elektrolitler, katotlar kullanıldığı görülmüştür. Jianling Zhao, Xiaohui Wang, Renzheng Chen, Longtu Li yaptıkları ‘‘Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation’’ çalışmalarında homojen nanotüp yapılarını ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20V değeri ve 30 dakika işlem süresi uygulayarak elde ettikleri görülmüştür [23].

5.2 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

Anodik oksidasyon işlemi uygulanmış numunelerin yüzeylerinde oluşan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değeri (R_a) uygulanan voltaj ve voltaj süresine göre farklı değerler almaktadır. Çalışmalar sonucu yüzeyindeki oksit tabakasında nanotüp yapıları görülen numunenin yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde değerler Çizelge 5.1’de görülmektedir. Numune yüzeyindeki nanotüp yapılarının oluşumu belirli optimum koşullar altında gerçekleştiği için artan voltaj yüzeydeki nanotüp yapıları içeren oksit tabakasının bozulmasına neden olmaktadır ve yüzey pürüzlülüğünde de bir artış oluşmaktadır. Uygulama süresinin de nanotüp yapılarının oluşumları için belirli optimum değerde olması gerektiği için sürenin azalması nanotüp yapılarının yeterli düzeyde oluşamamasına neden olmasından dolayı yüzey pürüzlülük değeri azalmaktadır. Uygulama süresindeki artışın ise nanotüp yapılarının bozulmasına neden olmasından dolayı yüzey pürüzlülük değerlerini arttırdığı belirtilmektedir [4].

Çizelge 5.1: Yüzeyinde nanotüp yapıları görülen 10 V’da 60 dakika anodik oksidasyon uygulanan 5 mm. kalınlığındaki numune ile 20 V’da 15 dakika anodik oksidasyon uygulanan 2 mm. kalınlığındaki numunenin yüzey pürüzlülük ölçümleri.

	10V-60dk.-5mm.	20V-15dk.-2mm.
R_a	0,32 µm	0,34 µm

5.3 Anodik Oksidasyon Parametrelerinin Islatılabilirliğe Etkisi

Islatılabilirlik değeri, numune yüzeyine damlatılan damla ile yüzey arasındaki temas açısının ölçülmesi ile bulunmaktadır. Numune yüzeyine damlatılan sıvıya bağlı olarak farklı ıslatılabilirlik değerleri oluşabilmektedir. Islatılabilirlik değerlerinin yorumlanmasında damla ile yüzey arasındaki temas açısının 0 ile 90 derece arasında olmasının sıvının ıslatabildiği, temas açısının 90 ile 180 derece arasında olmasının sıvının yüzeyi ıslatamadığı yönünde değerlendirme yapılmaktadır [24].

Anodik oksidasyon işlemi sonrasında yüzeyinde nanotüp yapıları bulunan numunelerin ıslanabilirlik değeri için yüzey ile saf su damlası arasındaki temas açısı 5 mm. kalınlığında olan numune için 80 derece ve 2 mm. kalınlığında olan numune için 82 derece olarak ölçülmüştür. Artan voltaj değerlerinin numune yüzeyindeki nanotüp yapılarının bozulmalarına da neden olmasından dolayı yüzey pürüzlülüğünde artış olmakla beraber damlatılan sıvı ile yüzey arasındaki temas açısında azalma görüldüğü belirtilmektedir [25].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmalar sonucunda anodik oksidasyon işlemi ile voltaj, uygulama süresi ve numune kalınlığı parametreleri üzerinde yapılan değişiklikler dahilinde saf titanyum numunelerin yüzeylerinde titanyum oksit nanotüp yapıları oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

- Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisi içinde 10 V'da 60 dakika süreyle yapılan anodik oksidasyon işlemiyle 5 mm kalınlığındaki CP-Ti numune yüzeyinde nanotüp yapısı oluşturulmuştur. 2 mm kalınlığındaki CP-Ti numune yüzeyinde ise nanotüp yapısı, yine %1 hidroflorik asit çözeltisi içinde 20 V'da 15 dakika süreyle yapılan anodik oksidasyon işlemiyle elde edilmiştir. Numune yüzeyinde nanotüp yapılarının homojen boyutlarda oluştuğu ve numune yüzeyinin parlak metalik renk aldığı gözlemlenmiştir.
- Anodik oksidasyon işlemi için etkin parametrelerin uygulanan voltaj ve uygulama süresi olduğu, uygulama süresinin artmasıyla oluşan nanotüp yapısının homojenliğinin bozulduğu belirlenmiştir.
- Anodik oksidasyon işlemi sonrasında 5 mm kalınlığındaki numune için ortalama yüzey pürüzlülük değerinin 0,32 µm, 2 mm kalınlığındaki numunenin ortalama yüzey pürüzlülük değerinin ise 0,34 µm olduğu belirlenmiştir.
- Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey incelemelerinde homojen görünüme sahip nanotüp çapının 5 mm. kalınlığındaki numunelerde 40 nm ile 50 nm aralığında ve 2 mm. kalınlığındaki numunelerde 45 nm ile 55 nm aralığında olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Lai, Y.K., Sun, L., Chen, C., Nie, C.G., Zuo, J., and Lin, C.J.,** 2005: Optical and electrical characterization of TiO2 nanotube arrays on titanium substrate, *Applied Surface Science*, **252**, 4, 1101-1106.

[2] **Cui, X., Kim, H.-M., Kawashita, M., Wang, L., Xiong, T., Kokubo, T., and Nakamura, T.,** 2009: Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation, *Dental Materials*, **25**, 1, 80-86.

[3] **Kim, D., Schmidt, F.-S., Hahn, R., and Schmuki, P.,** 2008: Gravity assisted growth of self-organized anodic oxide nanotubes on titanium, *Electrochemistry Communications*, **10**, 7, 1082-1086.

[4] **Diamanti, M.V. and Pedeferri M.P.,** 2007: Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corrosion Science*, **49**, 2, 939-948.

[5] **Habazaki, H., Uozumi, M., Konno, H., Shimizu, K., Skeldon, P., and Thompson, G.E.,** 2003: Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, *Corrosion Science*, **45**, 9, 2063-2073.

[6] **Url-1** <http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>, 20.05.2010

[7] **Krebs, R. E.,** 2006: The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide 2nd edition, Westport, CT: Greenwood Press.

[8] **Matthew, J., and Donachie, Jr.,** 1988: TITANIUM: A Technical Guide, p.11, Metals Park, OH: ASM International.

[9] **Barksdale, J.,** 1968: 'The Encyclopedia of the Chemical Elements', "Titanium", Skokie, Illinois: Reinhold Book Corporation.

[10] **Url-2** <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/> Kenneth, B., 1995-2010: Periodic Table of Elements.

[11] **Matthew, J., and Donachie Jr.,** 1988: TITANIUM: A Technical Guide, Appendix J, Table J.2, Metals Park, OH: ASM International.

[12] **Matthew J., and Donachie, Jr.,** 1988: TITANIUM: A Technical Guide, Chapter 4, Metals Park, OH: ASM International.

[13] **Chen, G.Z., Fray, D.J., and Farthing, T.W.,** 2000: Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride", *Nature*, **407**, 361-364.

[14] **Url-3** <http://www.ido.org.tr/default>, 15.05.2010.

[15] **ASM Metals Handbook,** 9. Ed., Volume 3 Properties and Selection : Stainless Steels, Tool Materials and Species-Purpose Metals Titanium and Titanium Alloys, p. 352.

[16] **Meyer, S., Gorges, R., and Kreisel, G.,** 2004: Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition, *Thin Solid Films*, **450**, 276-281.

[17] **ASM Metals Handbook,** 8. Ed., Volume 1 Properties and Selection of Metals, Stainless Steels, Titanium and Titanium Alloys, p. 1147.

[18] **Leyens, C., and Peters, M.,** 2003: Titanium and Titanium Alloys, WILEYWCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.

[19] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M., and Thomsen, P.,** 2001: Titanium in Medicine, Springer Verlag, Heidelberg.

[20] **Url-4** <http://www.titanium.org>, 17.05.2010.

[21] **Imam, M.A., and Fraker, A.C.,** 1996: Titanium alloys as implant materials in medical applications of titanium and its alloys, pp.3-15, Brown, S.A., Lemons, J.E., ASTM, Philedelphia.

[22] **Boyer, R., Welsch, G., and Collings, E.W.,** 1994: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, Asm International , Ohio.

[23] **Zhao J., Wang X., Chen R., Li L.,** 2005: Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Solid State Communications*, **134**, 10, 705-710.

[24] **Yang, B., Uchida M., Kim H.M., Zhang, X. and Kokubo, T.,** 2004: Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, **25**, 6, 1003-1010.

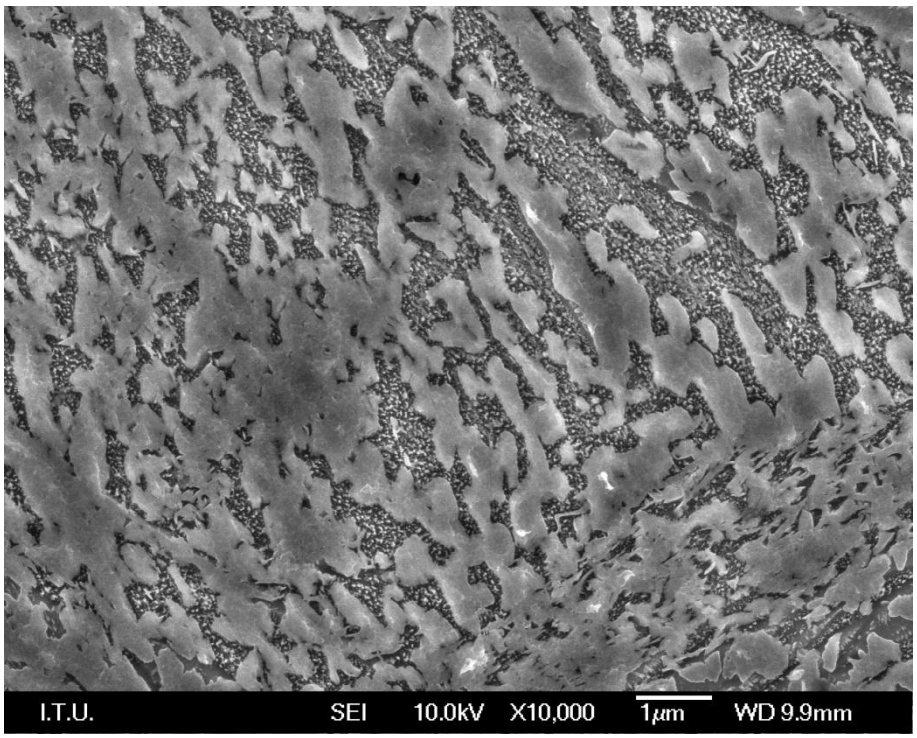
[25] **Kuromoto, N.K., Simao R.A., and Soares G.A.,** 2006: Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization*, **58**, 2, 114-121.

EKLER

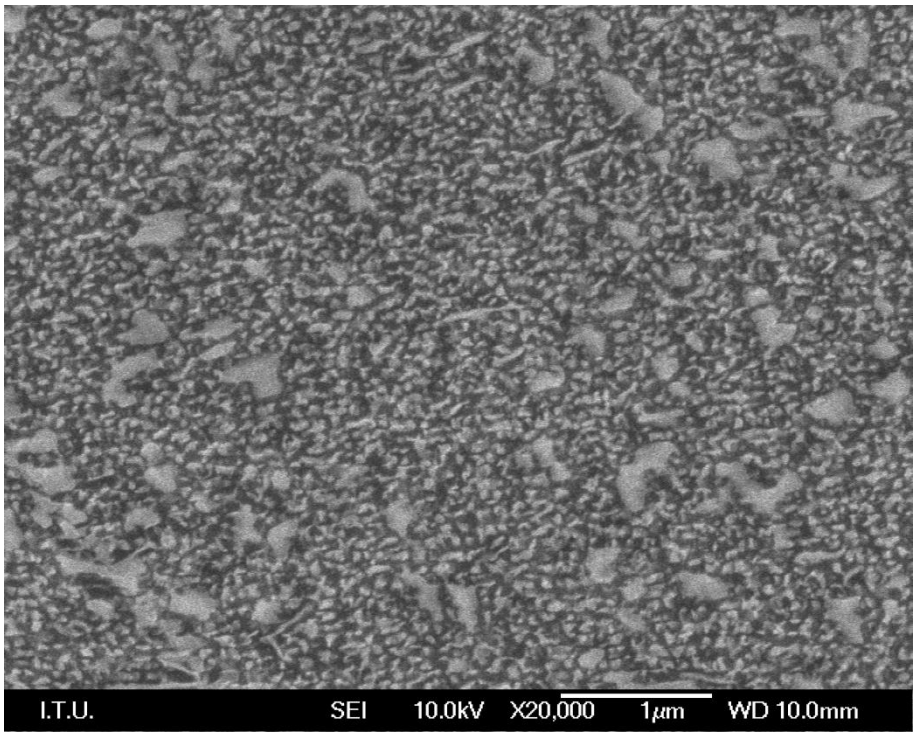
EK A: Farklı koşullarda anodik oksidasyon işlemi uygulanmış CP-Ti numunelerin yüzeyinin taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.

EK B: Farklı koşullarda anodik oksidasyon işlemi uygulanmış CP-Ti numunelerin genel görünümleri.

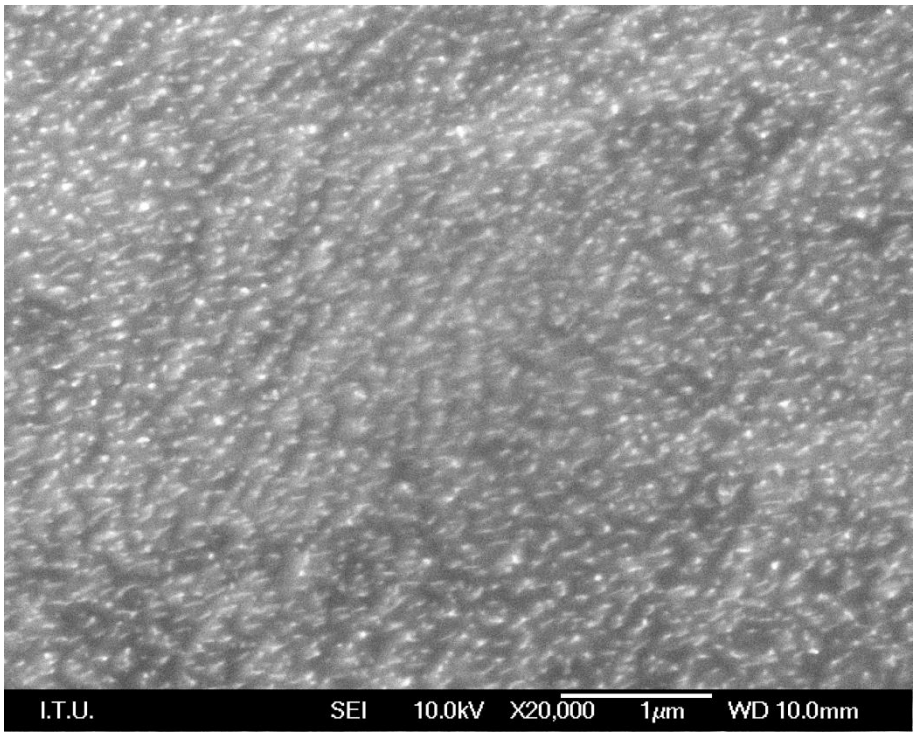
EK A



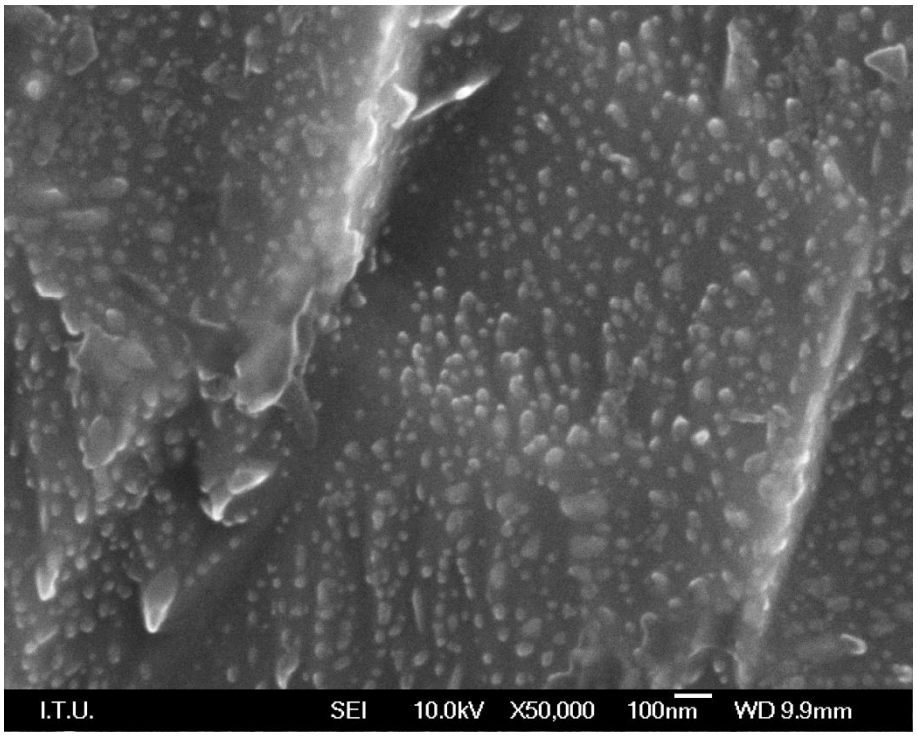
Şekil A.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



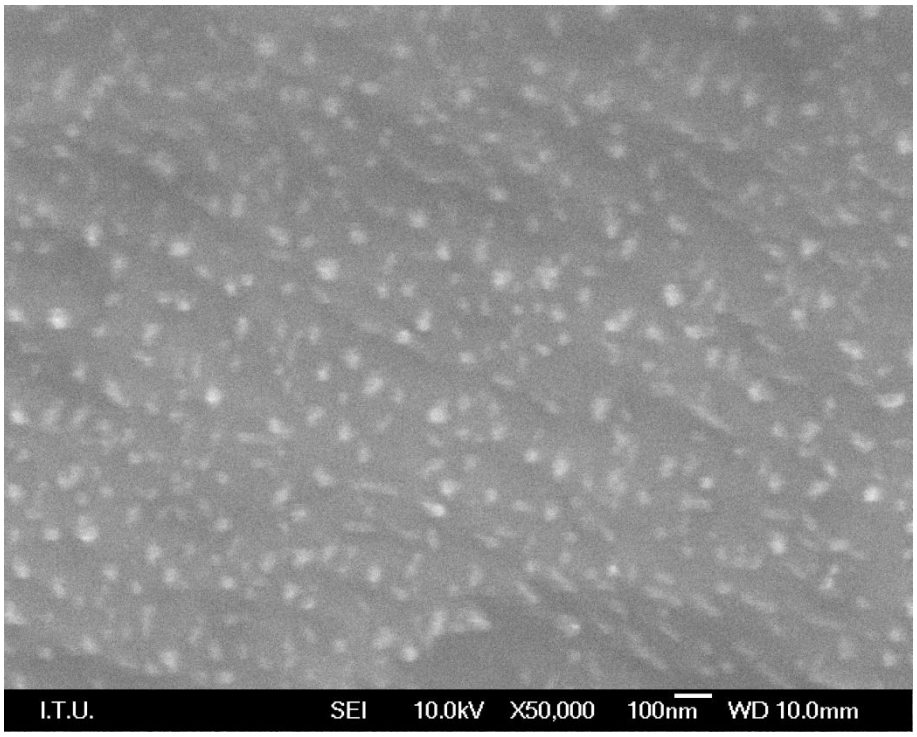
Şekil A.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil A.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



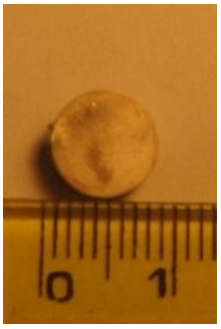
Şekil A.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil A.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin yüzeyinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

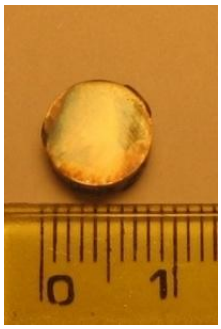
EK B

Şekil B.1: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

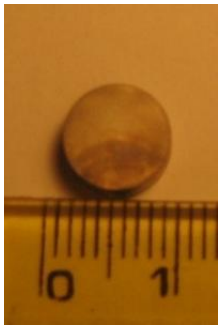


Şekil B.2: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 10 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

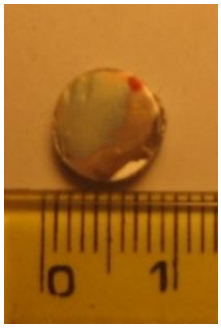
Şekil B.3: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



Şekil B.4: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 15 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

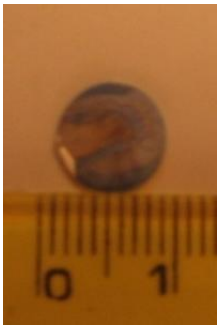


Şekil B.5: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



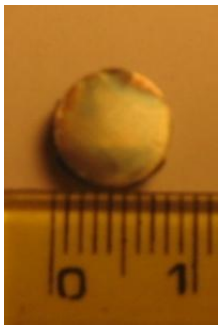
Şekil B.6: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 20 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

Şekil B.7: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

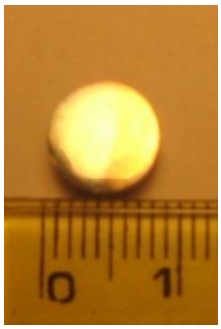


Şekil B.8: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 20 V'da 30 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

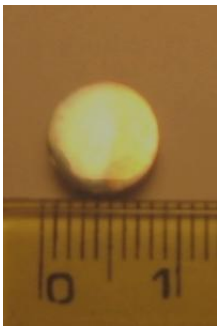
Şekil B.9: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 30 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



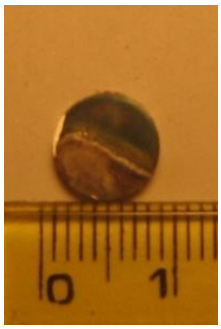
Şekil B.10: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 30 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



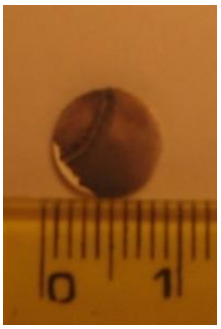
Şekil B.11: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



Şekil B.12: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 60 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



Şekil B.13: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 5 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.



Şekil B.14: Ağırlıkça %1 hidroflorik asit çözeltisinde 10 V'da 80 dk. süreyle anodik oksidasyon uygulanmış 2 mm kalınlığındaki numunenin genel görünümü.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hakan KARAKAFA
Doğum Yeri ve Tarihi: Gaziantep / 19.05.1981
Lisans Üniversite: İstanbul Üniversitesi