



Elektrokimyasal Yöntemle Titanyum Plakaların Alkali ve Asit Çözeltilerde Anodizasyonu

Anodization of Titanium Plates in Alkaline and Acidic Solutions Using Electrochemical Methods

Elmas Sava¹, Ecem Koçak¹, Berna Yerli¹, Feride Şermin Utku²

¹ Biyomedikal Mühendisliği Bölümü
Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu, Tekirdağ

² Biyomedikal Mühendisliği Bölümü
Yeditepe Üniversitesi, Ataşehir, İstanbul
sermin.utku@yeditepe.edu.tr

Özetçe

Günümüzde artan ihtiyaçlar doğrultusunda ve gelişen teknolojiyle birlikte özellikle biyomedikal alanda biyomalzeme ve implantların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi oldukça önemli kazanmıştır. Bir yüzey iyileştirme tekniği olan anodizasyon, medikal sanayinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu çalışmada, farklı sürelerde ve alkali derişimlerinde uygulanan anodizasyonla yüzeyleri işlevselleştirilmiş Titanyum plakaların iletkenlikleri belirlenmiş ve taramalı elektron mikroskopuyla karakterize edilmiştir. Çalışmanın amacı, Titanyumun aşınma direnciyle birlikte biyoyumluluğunun ve hücre tutunmasını sağlayacak şekilde mikro-nanoboyutta gözenekliliğin artırılmasıdır. Çalışmada, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi istemi doğrultusunda, metalik yüzeylerin kemik dokusu ile kaynaşmasını sağlayıcı kaplama uygulamalarının yapılması hedeflenmiştir.

Bu amaçla, Titanyum plakaların 1,0 M ve 1,7 M potasyum hidroksit çözeltisinde 50 V'da farklı sürelerde anodizasyonlarını takiben, 1,5:0,3:0,3M oranında sülfürik asit - fosforik asit - hidrojen peroksit çözeltisinde 50 V'da elektrokimyasal asit aşındırma yapılmıştır. Karakterizasyon neticesinde alkali derişiminin yüzeyde oluşan Titanyum dioksit kaplamanın fiziksel özelliklerini etkileyen önemli parametre olduğu, artan anodizasyon süresi ve alkali derişimine paralel olarak kaplamaların gözenekliliklerinin arttığı belirlenmiştir.

Abstract

Nowadays, in line with increasing needs and evolving technology especially in the biomedical

field, improvement of surface properties of biomaterials and implants has gained importance. As a surface treatment technique, anodic oxidation has gained importance in the medical field. In this study, titanium surfaces were functionalized by means of anodization using anodization length and alkaline concentration as experimental parameters, and were characterized using scanning electron microscopy. The aim of this study was to improve low wear resistance of titanium as well as biocompatibility and cellular adhesion, by means of increased micro-nanoporosity. To this end, the titanium plates were anodized in 1 M or 1.7 M potassium hydroxide solutions at 50 V for varying periods of time, followed by anodization in 1.5 M sulfuric acid - 3 M hydrogen peroxide - 3 M phosphoric acid solution at 50 V for five minutes. The experimental results indicated that the alkaline concentration was the main determinant in this study to affect the physical properties of the titanium dioxide surface. Experimental data indicated that the highest amount of micro-nanoporosity was obtained when the substrates were treated in 1.7 M potassium hydroxide solution for 20 minutes at the anodization potential of 50 V followed by anodization at the same potential in 1.5 M sulphuric acid - 0.3 M hydrogen peroxide - 0.3 M phosphoric acid solution for 5 minutes.

Biyomalzemeler ve Biyoelektrik Malzemeler

2. Gün 26 Eylül 2014 Cuma (17.00-18.30)

1. Giriş

Biyolojik ortamlarda kullanılan malzemelerin başarısı büyük oranda yüzey özelliklerine bağlıdır. Yüzey iyileştirme işlemleri sonrasında implantın kemiğe tutunabilmesinin daha kaliteli bir hal alması amaçlanır. Dünya'da ve ülkemizde toplum yaşlanması, osteoartrit gibi yıkıcı ve sakatlayıcı hastalıklardaki artış diz ve kalça implantlarının kullanımını artırmaktadır.

Günümüzde implantların biyoyumlu ve kalıcı olması, diğer bir ifadeyle kemik çevresi ile kaynaşabilmesi istenmektedir. Vücuda yerleştirilen bir malzeme, vücut sıvıları ve diğer organlar ile çeşitli etkileşimlere maruz kalmaktadır. İmplantın vücuda yerleştirilmesi sonrasında implant ile vücut dokuları arasında etkileşim olmaktadır. Biyomedikal sistemlerin üretiminde kullanılan malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi gereksinimi bu nedenle ortaya çıkmaktadır. Bu gereksinim implant malzemesi olarak yaygın bir biçimde kullanılan tüm metalik malzemeler, hatta en çok kullanılan Titanyum ve alaşımları için de söz konusudur.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla temas ederler. İmplant yüzeylerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, implantın kararlılığının ve kemiğe tutunabilmesinin önemli belirleyicilerindedir. İmplant yüzeylerinin biyoaktif moleküllerle kaplanması, nanoteknolojik çalışmaların öncelikli araştırma konularından biri olmuştur [1].

Hafif, güçlü, parlak, korozyona karşı dirençli, grimsi bir geçiş metali olan, alüminyum, vanadyum, molibden gibi elementlerle alaşımı yapılabilen Titanyum, anodize edilerek, tıpta ortopedik implantların, dental endodontik malzemelerin ve dental ortodontik implantların imalatında vs. kullanılmaktadır [2].

Anodizasyon, yüzey mikroyapısı ve yüzey kimyasındaki değişiklikleri işlem sürecinde arttıran bir yüzey modifikasyonudur. Belirli ve kontrol edilen bir akım yoğunluğu (genellikle doğru akım DA), kaplanacak metal (iş parçası) ile uygun bir katot arasında, yine belirli bir süre için geçirilir. Bu süre, oluşacak film tabakasının özellik ve kalınlığına göre belirlenir [3].

Anodizasyon yöntemiyle, Titanyum üzerinde oluşturulan oksit tabakasının yüzeye yüksek adhesiyonla bağlanarak Titanyum'un korozyon direncini iyileştirme sürecinde, anot potansiyeli, elektrolitin yapısı ve akım şiddeti gibi kontrol parametreleriyle kaplama kalınlığının artırılması, yüzeyin kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi, yüzeyin renklendirilmesi ve pürüzlü bir yüzey elde edilmesi mümkündür [4]. Pürüzlü yüzeyin oluşturulmasıyla, mikrobeyuttaki hücrelerin asidik anodizasyon sonrasında oluşan gözeneklere yerleşmeleri, gelişim sürecinde de nanoboyuttaki gözeneklere uzatılırla tutunarak farklılaşmaları söz konusudur [5].

Bu çalışmada, Titanyum plakalarının literatürde varolan çalışmalara dayanarak, farklı süreler, anot potansiyeli, asidik ve alkali çözeltiler içeren anodizasyon protokollerinin hazırlanması ve mikro - nanoboyutta gözeneklilikte yüzey oluşturulması amaçlanmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

Ticari saflıkta, 1 mm kalınlığında Titanyum plakalar giyotinle 25x10mm boyutlarında kesilmiştir. Yüzeyleri 600 sertliğindeki zımpara kağıdıyla parlatılmış, daha sonra, 10 dakika süreyle ultrasonik banyoda asetonda temizlenerek yüzeydeki yağ ve kalıntılar uzaklaştırılmıştır.

2.2. Çözeltiler

Hem asidik, hem de alkali çözelti derişimleri literatür taraması sonucunda saptanmıştır. Herbir anodizasyon sürecinde 500 cc çözelti kullanılmıştır.

Asidik çözelti: Merck kalitesinde Sülfürik Asit, H₂SO₄, Hidrojen Peroksit, H₂O₂, ve Fosforik Asit, H₃PO₄, kullanılmıştır. 1,5:0,3:0,3M oranında H₂SO₄:H₂O₂:H₃PO₄, içeren asit çözeltisi hazırlanmıştır [5].

Alkali çözeltiler: Merck kalitesinde 1M ve 1,7M KOH içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Literatürde 0,1M-5,0M KOH derişim aralığında yapılmış çalışmalar bulunmaktadır.

2.3. Yöntem

Titanyum plakalar Şekil 1'de gösterilen deney düzeneğinde, önce alkali çözeltide, ardından asit çözeltisinde DC Güç Kaynağı kullanılarak 50 V'da anodize edilmiştir.



Şekil 1: Sabit voltaj kaynağı, ısıtmalı sirkülasyonlu su banyosu içeren deney düzeneği.

Deneyler, sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak çözeltilerin 35°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Güç kaynağının anot ucuna Ti plaka, katot ucuna paslanmaz çelik bağlanmıştır. DC güç kaynağı (Serenson DCS/50-20E) kademeli olarak 50 V'a ayarlanmıştır.

Titanyum plakalar Tablo 1'de de gösterildiği gibi, iki gruba ayrılarak, birinci gruptaki Titanyum plakalar 1M alkali çözelti içerisinde 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dakika süreyle ve ikinci gruptaki Titanyum plakalar da 1,7M alkali çözelti içerisinde 5, 10, 15, 20 dakika süreyle elektrodların arasında yaklaşık 2 cm mesafe olacak şekilde anodize edilmiştir. Titanyum plakalar distile sudan geçirilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur. Titanyum plakalar daha sonra asit çözeltisi içinde 5 dakika süreyle anodize edilerek, distile sudan geçirilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur.

Biyomalzemeler ve Biyoelektrik Malzemeler

2. Gün 26 Eylül 2014 Cuma (17.00-18.30)

Seçilen süreler, literatürde yeralan çalışmalara dayanarak belirlenmiştir. Sonuçların FE-SEM ile görüntülemeyle saptanabilecek şekilde gözeneklilik farkı yaratacağı düşüncesiyle 5-60 M-dk/cm² aralığında dağılım sergileyen derişim-süre/alan bağıntısı çıkarılarak Tablo 1'de verilmiştir.

2.4. Karakterizasyon

2.4.1. Görüntüleme

Titanyum oksit yüzeyler 15 kV'da FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope) (JEOL JSM 7000F FEI) kullanılarak herhangi bir kaplama yapılmadan, iletken karbon bant kullanılarak alınmıştır.

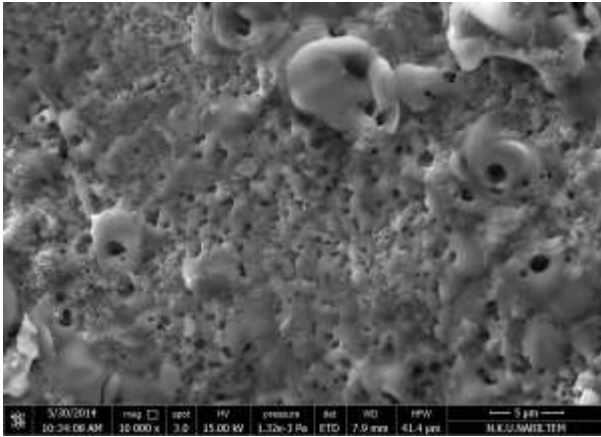
2.4.2. İletkenlik Ölçümü

Anodize olmuş Titanyum oksit plakaların iletkenlik ölçümleri dijital multimetre kullanılarak yapılmıştır. Elektrodlar, oksit tabakasının yüzeyine karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek, direncin uzunlukla doğrudan bağıntılı olması nedeniyle, tüm ölçümler aynı mesafeden alınmıştır.

3. Sonuçlar

3.1. Görüntüleme Sonuçları

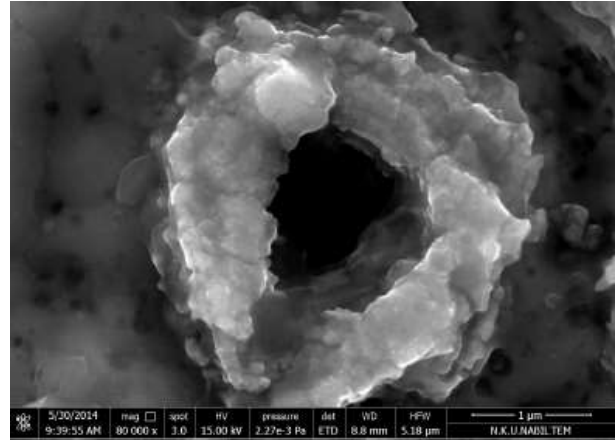
En yüksek sayıda ve farklı boyutlarda gözenek içeren Titanyum oksit yüzeyin FE-SEM kullanılarak herhangi bir kaplama yapılmadan 15 kV'da alınan görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2: 20 dakika 1,7M KOH ve sonrasında 5 dakika asit çözeltilerinde 50V'da anodize edilmiş numune.

3.2. İletkenlik Ölçümü Sonuçları

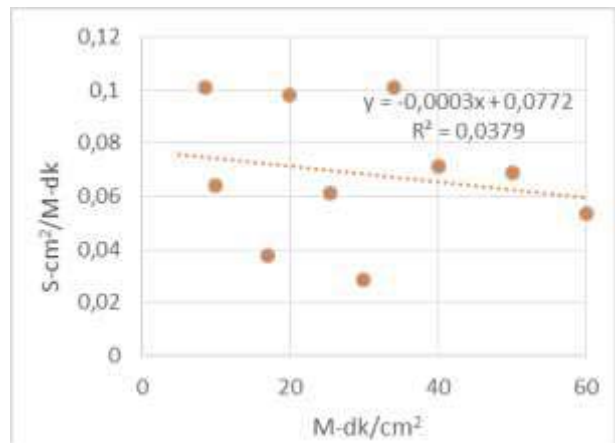
1M ve 1.7M KOH çözeltilerinde alkali, sonrasında asidik anodizasyon gerçekleştirilen Titanyum plakaların iletkenlik değerleri Tablo 2'de verilmiştir. İletkenlik verilerinin derişime bağılı değişimi grafik olarak Şekil 4'de gösterilmiştir. Sonuçlardan 5 dakika süreyle 1M KOH kullanılarak gerçekleştirilen anodizasyona ait iletkenlik verisinin oldukça düşük olması nedeniyle bu değer dışarıda bırakılarak yapılan inceleme sonucunda grafiğin eğilim çizgisi ve R² değeri, molarite ve süreye bağılı iletkenlik değişiminin sıfıra yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil 3: Mikrometre boyutundaki gözeneğe ait detay görüntü.

Tablo 1: Anodizasyon ve İletkenlik Verileri

Molarite (M)	Süre (dakika)	İletkenlik (Siemens)	Molarite-Süre/alan	S-mm ² /M-dk
1	5	0,086	5	0,017
1	10	0,64	10	0,064
1	20	1,96	20	0,098
1	30	0,86	30	0,028
1	40	2,85	40	0,071
1	50	3,44	50	0,068
1	60	3,22	60	0,053
1,7	5	0,86	8,5	0,101
1,7	10	0,64	17	0,037
1,7	15	1,56	25,5	0,061
1,7	20	3,44	34	0,101



Şekil 4: Anodize edilmiş Titanyum numunelerin iletkenlik verilerinin alkali derişimi ve süreye bağıntılı sonuçları.



Biyomalzemeler ve Biyoelektrik Malzemeler

2. Gün 26 Eylül 2014 Cuma (17.00-18.30)

4. Tartışma

Çalışmanın sonuçlarının incelenmesiyle titanyum oksit plakalarında oluşan renk değişiminin, hem alkali ve asit çözeltilerinin derişimine, hem de anodizasyon süresine bağlı olduğu görülmüştür. Gerilimin uygulanma süresi, Titanyum oksit kalınlığına etki eden en önemli faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Anodizasyon sırasında meydana gelen Titanyum dioksit oluşumunu sağlayan kimyasal tepkimeler şunlardır.

Ti/TiO₂ arayüzeyinde;



TiO₂ / elektrolit arayüzünde;



Tüm arayüzlerde;



Anodizasyonla birlikte plakaların yüzeyinde Titanyum iyonu oluşmaktadır. Anodizasyon süresinin ilerlemesiyle birlikte, yüzeyde bulunan su moleküllerinin oksidasyonu sonucunda oluşan oksijen moleküllerinin Titanyum iyonlarıyla reaksiyona girmesi ve alkali çözeltide bulunan hidroksit iyonlarının Titanyum katyonlarını çekmesi sonucunda, oksit tabakasının altında bulunan Titanyum katyonlarının üst katmanlardaki boşlukları doldurmak üzere yüzeye doğru hareket ederek altta boşluklar bırakması söz konusudur. Böylelikle, gözenekli yapılar oluşmakta ve süreye bağlı olarak gözeneklerin sayısı ve büyüklüğü artmaktadır.

4.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi Sonuçları

Yukarıda da açıklandığı üzere, yüksek derişimde alkali çözeltide anodize edilen Titanyum plakalarda mikrometre ve nanometre boyutundaki gözeneklilik düşük derişimde alkali çözeltide anodize edilen plakalara göre daha belirgin olarak gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopuyla görüntülenen Titanya plakalarda en optimum sayıda ve mikro ve nano boyutta gözenekliliğin önce 20 dakika süreyle 50 V'da 1,7M KOH çözeltisinde, sonrasında da beş dakika süreyle asit çözeltisinde anodize edilen titanyum plakalarda oluştuğu saptanmıştır (Şekiller 2, 3).

4.2. İletkenlik Sonuçları

Titanyumun iletkenliği yüzeyinde oluşan TiO₂ tabakasının kalınlığıyla bağıntılı olarak azalır. Titanyum plakanın yüzeyinde oluşan oksit tabakası yarı iletken özelliği göstermekle birlikte, oksitlenen yüzeyde oluşan gözeneklilik sonucunda hem Titanyum oksit tabakasının yüzey alanının hem de gözeneklerin derinliklerinin artmasıyla, gözeneklerin dibinden metal Titanyum tabana olan mesafe azaldığından, iletkenliğin artması, dijital multimetre ile yapılan iletkenlik ölçümü sonrasında da gözlemlenmiştir. Yüksek derişimdeki alkali çözeltide anodize edilmiş olan titanyum plakaların iletkenlik değerleri düşük derişimde alkali çözeltide anodize edilmiş olan numunelere göre daha kararlı sonuçlar vermiştir. 1,7M KOH çözeltisinde 20 dk anodize edilmiş, ardından 5 dk asitle anodize edilmiş olan Titanyum plakanın diğer numunelere göre iletkenliğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen, Şekil 4'de iletkenliğin alkali derişimine göre değişimine ait eğilim çizgisinin eğiminin 0,0003 olduğu görülmektedir. R² değeri de belirgin bir değişimin olmadığını gösterecek şekilde 0,0379 olarak bulunmuştur. Çalışmanın iletkenlik özelliklerine ilişkin

bulguları, başlangıçta öne sürülen Titanyum oksit yüzeylerin uygulanan potansiyelden bağımsız olarak sabit akım sergilemesine ilişkin bulgularla uyumlu olmakla birlikte, iletkenlik ölçümlerinin potansiyostat kullanılarak daha hassas yapılması daha güvenilir verilerin alınmasını sağlayacaktır.

5. Çıkarımlar

Çalışmalarda yüksek derişimdeki çözeltiyle 20 dakika süreyle anodizasyon sonrasında yüksek sayıda ve farklı büyüklüklerde gözenekler elde edilmiştir. Plakaların iletkenlik değerleri derişime oranla sınırlandırıldığından, sonraki çalışmalarda bu derişimde daha uzun süreyle anodizasyon çalışması yapılarak, daha gözenekli yapıların elde edilmesi planlanmaktadır.

Teşekkür

Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e bu çalışmayı İTÜ Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü, Korozyon Laboratuvarı'nda gerçekleştirmemizi sağladığı için teşekkür ederiz.

6. Kaynakça

- [1] Havıtcıoğlu, H., "İmplant malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi", *TOTBİD (Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği) Dergisi*, 10., 178-183, 2011.
- [2] Pasinli, A., "Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4., 25-34, 2004.
- [3] Kim, H. M., Kokubo, T., Kawashita, M., Nakamura, T. "Bioactive Metals: Preparation and Properties", *Journal of Materials Science, Materials and Medicine*, 15., 99-107, 2004.
- [4] Utku, F.S., Seckin, E., Goller, G., Tamerler, C., Urgan, M., "Carbonated Hydroxyapatite Deposition at Physiological Temperatures on Ordered Titanium Oxide Nanotubes Using Pulsed Electrochemistry", *Ceramics International*, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.004, 2014.
- [5] Jiang, P., Lin, L., Zhang, F., Dong, X., Ren, L., Lin, C., "Electrochemical construction of micro-nano spongelike structure on titanium substrate for enhancing corrosion resistance and bioactivity", *Electrochimica Acta*, 107., 16-25, 2013.
- [6] Kahar, S.D., Macwan, A., Oza, R., Oza, V., Shah, S., "Characterization and Corrosion Study of Titanium Anodized Film Developed in KOH Bath", *Journal of Engineering Research and Application*, 3., 441-445, 2013.