

## Farklı Anotlama Voltajlarının Nanoporoz Titanyum Oksit Yapısına Etkisi

Tuncay DİKİCİ<sup>1</sup>, Mustafa TOPARLI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İzmir Katip Çelebi Üni., Malzeme Bilimi ve Müh., İzmir

<sup>2</sup>Dokuz Eylül Üni., Metalurji ve Malzeme Müh., İzmir

e-posta: tuncay.dikici@ikc.edu.tr, mustafa.toparli@deu.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

Bu çalışmanın amacı, elektrokimyasal anotlama ile titanyum (Cp-Ti) yüzeyinde farklı voltajlarda (5, 10, 20, 40, 80V ) oluşturulan nanoporoz titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>) yapılarının incelenmesi ve farklılıkların analiz edilmesidir. TiO<sub>2</sub> yapılar, %1,5 HF ilaveli elektrolit içinde 30 dakika süre ile bir doğru akım (dc) kaynağı yardımıyla üretilmiştir. Titanyum yüzeyinde anotlama ile üretilen nanopor yapıların çapları, duvar kalınlığı, porlar arası mesafe ve film kalınlıkları gibi fiziksel özellikleri ve bunların yanı sıra yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliği tespit edilmiştir. Farklı voltajlarda titanyum yüzeyinde oluşturulan nanoporoz TiO<sub>2</sub> filmlerin kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi; X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir.

### Anahtar kelimeler

Nanoporoz titanyum oksit, Yüzey morfolojisi, Yüzey pürüzlülüğü, Por çapı, Film kalınlığı

## The effects of different anodizing voltages on the nanoporous titanium oxide

### Abstract

The purpose of this study was to investigate and analyze the nanoporous titanium oxide layers produced on titanium (Cp-Ti) by electrochemical anodization with different voltages (5, 10, 20, 40, 80 V). Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) layers were formed in a %1.5 HF solution using a dc power supply for 30 min. The effect of applied potential on the physical properties of nanoporous structure including pore diameter, wall thickness, interpore distance and film thickness was studied. The surface roughness and wettability of anodized Ti surfaces were investigated. The chemical composition and morphology of nanoporous TiO<sub>2</sub> layers X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

### Key words

Nanoporous titanium oxide, Surface morphology, Surface roughness, Pore diameter, Film thickness

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Titanyum (Ti) ve titanyum alaşımları dental ve ortopedik implant malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Titanyum esaslı malzemelerin bu şekilde yaygın kullanılmasını sağlayan faktör mükemmel mekanik özelliğe, yüksek korozyon direncine ve iyi bir biyouyumluluğa sahip olmasıdır [2-5]. Titanyum yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> tabaka, sahip olduğu birçok fonksiyonel özellikleri ile gaz sensörü [6,7], kendi kendini temizleme [8,9], güneş enerji dönüşümü [10], ıslatabilirlik [11] ve fotokatalitik [12] uygulamalarında dikkat çekmektedir.

Titanyum yüzeyinde atmosferik ortamda kendiliğinden bir TiO<sub>2</sub> tabaka oluşmaktadır. Ti implantın, insan vücuduna yerleştirilmesi ile implant yüzeyindeki TiO<sub>2</sub> tabakası dokularla doğrudan temas eder [13-15]. Titanyum yüzey

modifikasyon işlemi ve yüzeyde oluşturulan TiO<sub>2</sub> tabakasının yapısı burada önemli rol oynar. Yüzey topografyası da; hücre adhezyonu, yayılması, göçü, proliferasyonu ve farklılaşması gibi biyomalzemelere hücre yanıtlarını düzenlemede anahtar bir role sahiptir. Çeşitli yüzey modifikasyonları Ti esaslı yüzeylerin ve insan hücreleri arasında arayüzey özelliklerini artırmada etken olarak kullanılmaktadır [16].

Titanyumun anotlama prosesi flor içerikli su bazlı ve susuz elektrolitlerde potansiyostatik rejimde yürütülmektedir [17,18,20-24,25,26,27,29]. Yapılan çalışmalarda titanyum altlık üzerinde düşey olarak kendiliğinden organize olan TiO<sub>2</sub> nanotüpler oluşturulmuştur [20]. Çeşitli çalışma parametreleri (elektrolit tipi, kompozisyonu ve sıcaklığı, v.b.) altında 20-300 nm arasında çapa [17,26,29-32] ve 1mm'ye kadar kalınlıkta [18,19,33] nanotüp yapıları üretilmiştir. Buna rağmen elektrokimyasal yöntem

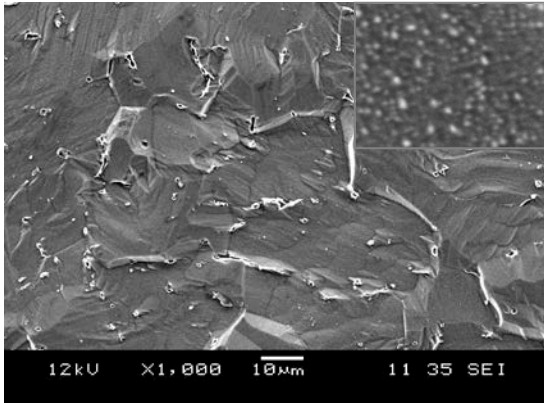
ile üretilen nanopor dizilimleri hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır [28,34 -36].

Çalışmamızda, titanyum (Grade 2) metali yüzeyinde elektrokimyasal anotlama ile oluşturulan nanopor  $TiO_2$  yapısını doğrudan etkileyen voltaj parametresinin etkisi araştırılmıştır.

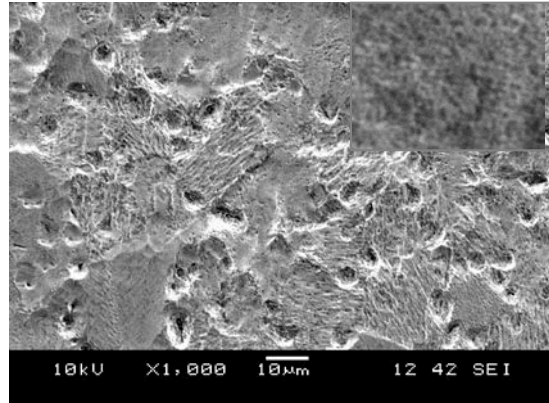
## 2. Deneysel çalışmalar

Deneysel çalışmalarda 25 mm çapında ve 6mm kalınlığında saf titanyum (Grade 2) numuneler kullanıldı. Ti numunelerin yüzeyleri 80-1200 grit SiC ile zımparalandı. Zımparalanan numuneler aseton ve distile su içinde ultrasonik yıkama yardımıyla temizlendi. Anotlama işlemi oda sıcaklığında, bir DC güç kaynağı (CRS Power) yardımıyla %1.5HF çözelti içinde yürütüldü. Anodik oksitleme zamanı 30 dk. olup, her bir numuneye uygulanan voltaj miktarı sırasıyla 5, 10, 20, 40 ve 80V'dur. Anot-katot arası mesafe 3 cm olarak ayarlanmıştır.

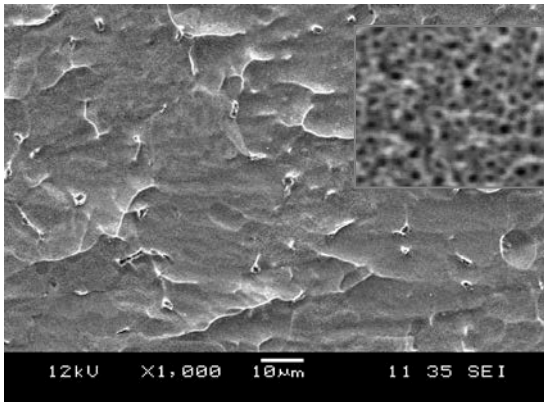
Anotlama sonucu Ti yüzeylerde oluşturulan nanoporoz  $TiO_2$  tabakaların morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey topografyaları atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir.



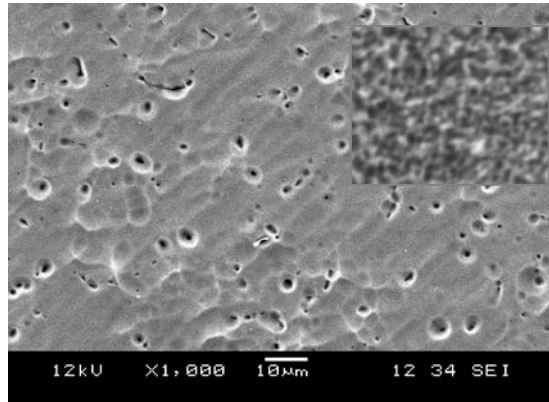
a



b



c

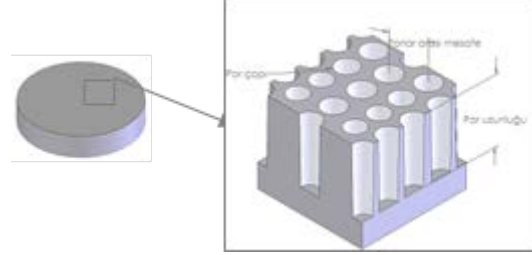


d

$TiO_2$  tabakaların kimyasal kompozisyonu X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde/DEU-İZMİR) yardımıyla analiz edilmiştir. Bu analizlerin yanı sıra, yüzey filmlerine ait yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

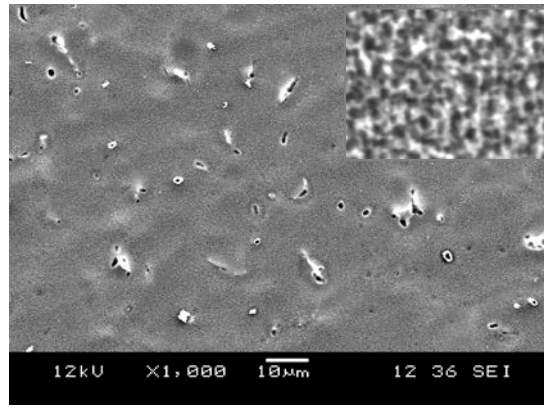
## 3. Sonuç ve tartışma

Elektrokimyasal anotlama ile titanyum yüzeyinde titanyum oksit ( $TiO_2$ ) nanopor yapılarının oluşturulması üzerinde çalışmalar yürütüldü.



Şekil 1. İdeal  $TiO_2$  nanopor yapısı

Çalışma kapsamında farklı voltaj değerlerinde kaplamalar yapıldı. Yüzeyde oluşturulan nanoporoz  $TiO_2$  tabaka; por çapı ( $\varnothing_d$ ), porlar arası mesafe ( $P_b$ ), duvar kalınlığı ( $W$ ) ve por uzunluğu ( $L_p$ ) gibi fiziksel özellikler ile karakterize edilebilir (Şekil 1).

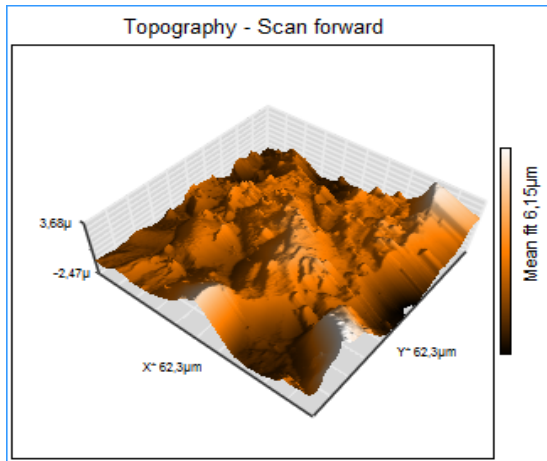


e

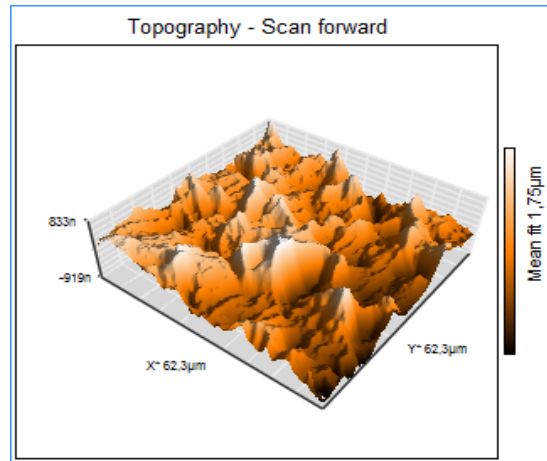
Şekil 2. Anotlanmış numunelerin SEM görüntüleri a) 5V b) 10V c) 20V d) 40V ve e) 80V

Titanyum numunelere uygulanan elektrokimyasal anotlama sonucu oluşan kaplama tabakalarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil.2’de verilmiştir. Anotlama sırasında meydana gelen kimyasal çözünme ve elektrokimyasal anotlama prosesinin neticesinde farklı yüzey yapıları oluşmuştur. 5V’da yapılan anodik oksitleme sonucu yüzeyde gözenekli bir yapı oluşmamakla birlikte

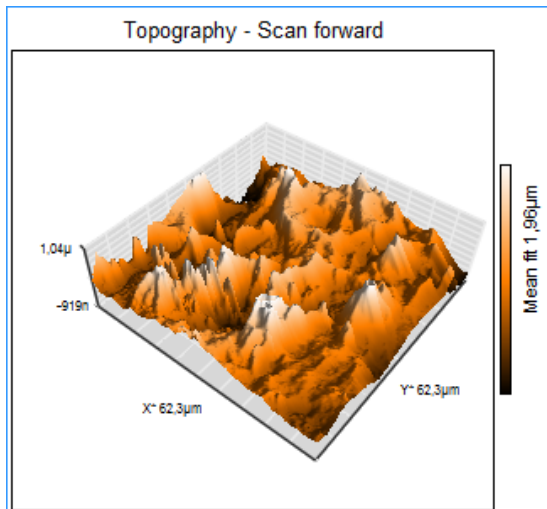
(Şekil 2a), 10V’da yapılan anotlamada yüzeyde ~3-5µm boyutlarında mikro çukurlar tespit edilmiştir ve yüzeyin her bölgesinde nanopor yapısı oluşmamıştır (Şekil 2b). Gözenekler farklı boyutta, şekilsiz ve homojen olmayan bir dağılım göstermektedir. Üniform por yapısına sahip yüzey 20V uygulanan titanyum yüzeyinde gözlemlenmiştir (Şekil 2c).



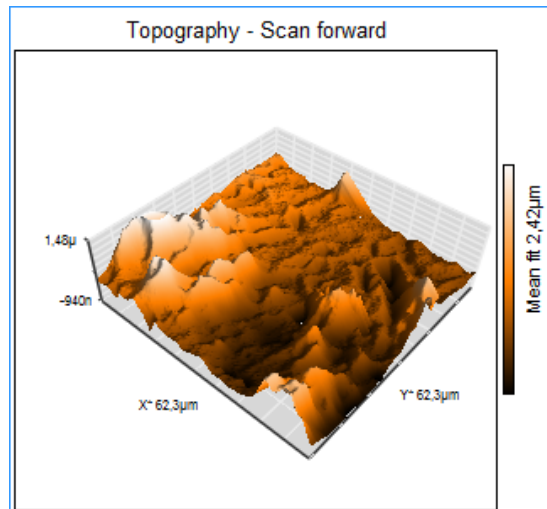
a



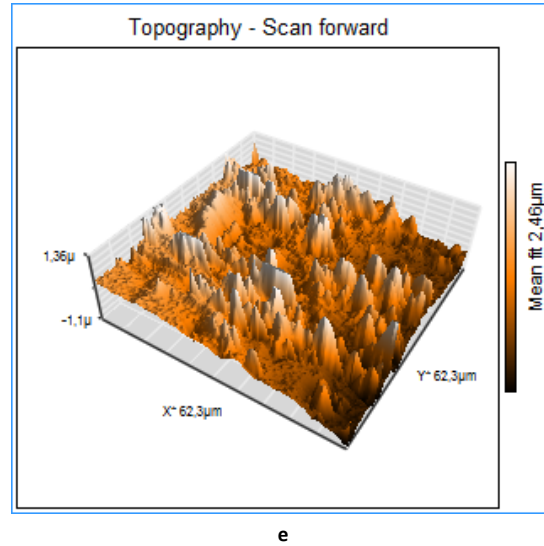
b



c



d



Şekil 3. Anotlanmış numunelerin AFM görüntüleri a) 5V b) 10V c) 20V d) 40V ve e) 80V

20V'ta yüzeyde oluşturulan nanoporların ortalama çapı ( $\varnothing_d$ )  $\sim 45\text{nm}$ 'dir. Porlar arası mesafe ( $P_b$ )  $\sim 100\text{nm}$  ve duvar kalınlığı ( $W$ )  $\sim 70\text{nm}$  olarak ölçülmüştür. Artan voltaj miktarı ile yüzeyde mikro porlar oluşmuştur. Bu mikroporlar konik şekilli olup, ortalama por çapı  $\sim 3\mu\text{m}$ 'dir. Bunun yanı sıra nanoporların şekilleri dairesellikten uzaklaşmaya başlamıştır (Şekil 2 d-e). 80V'da yapılan anotlama işlemiyle mikro porlar şekilsiz bir form kazanırken, nano gözeneklilikte daha düzenli ve homojen bir yapıya dönüşmüştür.

**Tablo 1.** Anotlanmış titanyum numunelerin yüzey özellikleri

Numune kodu (Uygulanan voltajlar)	Yüzey pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )	Temas açısı( $^\circ$ )
1. numune (5V)	$R_a = 0,85 \pm 0,02$	$62,47 \pm 0,25$
2. numune (10V)	$R_a = 0,27 \pm 0,02$	$32,34 \pm 0,77$
3. numune (20V)	$R_a = 0,27 \pm 0,01$	$50,75 \pm 4,20$
4. numune (40V)	$R_a = 0,32 \pm 0,01$	$13,44 \pm 0,08$
5. numune (80V)	$R_a = 0,21 \pm 0,01$	$8,89 \pm 0,51$

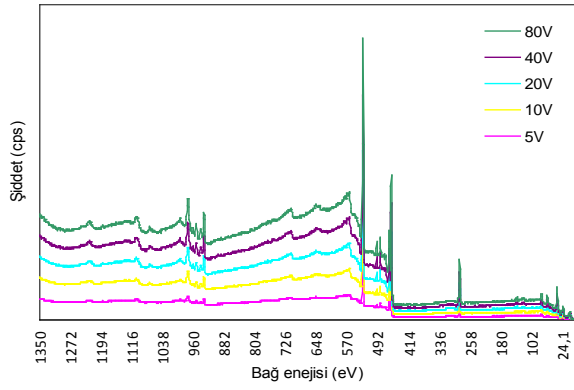
Titanyum metalinin yüzeyinde elektrokimyasal anotlama ile farklı voltajlarda oluşturulan  $\text{TiO}_2$  tabakalarına ait yüzey topografyaları Şekil 3'de verilmiştir. Tüm yüzeylerde tepelikler ve çukurlar hakimdir. En düşük voltajda (5V) yapılan anotlama sonucu kimyasal çözünmenin neticesinde oluşan

pürüzlü yüzeyin topografyasında girinti ve çıkıntılar arasındaki fark daha büyüktür ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Voltaj miktarı arttıkça yüzeylerde girinti ve çıkıntılar daha lokal ve yüzeydeki dalgalanma azalmıştır.

Anotlanmış titanyum yüzeylerin pürüzlülüğü ve temas açısı değerleri Tablo.1'de verilmiştir. En yüksek yüzey pürüzlülüğü değeri ( $R_a$ ), en düşük voltajda (5V) anotlama yapılan 1. numunede  $0,85\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Buna karşın en düşük pürüzlülük değeri ise ( $R_a=0,21$ ) en yüksek voltajda (80V) anotlanan yüzeyde elde edilmiştir. 10V ve 20V da titanyum yüzeyinde oluşan  $\text{TiO}_2$  tabakalarının yüzey pürüzlülüğü değerleri aynıdır. Titanyum yüzeylerde en düşük temas açısı değeri 80V da anotlanan titanyum yüzeyinde ölçülmüştür (Tablo 1). En yüksek temas açısı değeri ise 1. numunede elde edilmiştir. Genel anlamda tüm yüzeyler hidrofilik özelliktedir.

**Tablo 2.** Anotlanmış numunelerin yüzey kompozisyonu

Element (%)	Numuneler				
	1. (5V)	2. (10V)	3. (20V)	4. (40V)	5. (80V)
Ti	11.43	14.90	13.37	13.03	15.29
O	56.21	55.14	53.49	50.62	53.58
C	31.28	28.60	28.95	31.42	25.67
F	1,08	1.36	4.19	4.93	5.46



**Şekil 4.** Anotlanmış numunelerin XPS Spektrumu

Tablo 2 ve Şekil 5'te farklı voltajlarda anotlanan numunelerin yüzey kompozisyonlarına ait bilgiler verilmiştir. Bütün yüzeylerde titanyum (Ti), oksijen (O), karbon (C) ve flor (F) elementleri vardır. ~ 530 eV'daki pik titanyum oksitin ( $\text{TiO}_2$ ) varlığını doğrulamaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Titanyum numunelere HF çözeltisi içinde elektrokimyasal yöntem ile 5 farklı voltaj değerinde anotlama yapılmıştır. Uygulanan farklı voltaj değerleri sonucu yüzeylerde oluşan oksit tabakalarının morfolojik yapıları nano ve mikro ölçekte por çapı, şekli ve dağılımı açısından farklılık sergilemiştir. Bunlar içinde ideale en yakın yüzey yapısı 20V da yapılan anotlama elde edilmiştir. Buna karşın en yüksek pürüzlülük değeri 5V'da yapılan anotlama ile oluşurken, en düşük temas açısı değeri ise 80V'da yapılan anotlama neticesinde oluşan yüzeyde ölçülmüştür. Anotlama prosesinde nanopor yapısına, uygulanan voltaj miktarının önemli bir etkide bulunduğu görülmüştür.

#### Kaynaklar

- Assad, M., Chernyshov, A., Leroux, M.A. and Rivard, C.H., 2002. *Biomed. Mater. Eng.* 12-225.
- Baram, N. Starosvetsky, D. Starosvetsky, J. Epshtein, M. Armon, R. and Ein-Eli, Y., 2009. *Electrochim. Acta.* 54-3381.
- Bugea, C., Luongo, R., Di Iorio, D., Cocchetto, R. and Celletti, R., 2008. *Int. J. Periodontics Restor. Dent.* 28-145.
- Bauer, S., Kleber, S. and Schmuki, P., 2006. *Electrochem. Commun.* 8-1321.

- Fang, D., Huang, K., Liu, S. and Qin, D. *Electrochem. Commun.*, 2009. 11-901.
- Fujishima, A., Honda, K. and Kikuchi, S., 1969. *Chem. Soc. Jpn.* 72-282.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. *Nature* 238-37.
- Ganeles, J., Zollner, A., Jackowski, J., Ten Bruggenkate, C., Beagle, J. and Guerra, F., 2008. *Clin. Oral Implants Res.* 19-1119.
- Kokubo, T., 1998. *Acta Mater.*, 7-2519.
- Liu, X., Chu, P.K. and Ding, C., 2004. *Mater. Sci. Eng. R* 47-49.
- Macak, J., Tsuchiya M. H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., 2007. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2007. 11-3.
- Mils, A., Hill, G., Bhopal, S., Parkin, I.P. and Neill, S.A., 2003. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160-185.
- Mor, G.K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A., 2005. *Nano Lett.* 5-191.
- Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K. and Grimes, C.A., 2006. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90-2011.
- Ortiz, G.F., Hanzu, I. Djenizian, T., Lavela, P., Tirado, J.L. and Knauth, P., 2009. *Chem. Mater.* 21-63.
- Paulose, M., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Peng, L., Popat, K.C., Mor, G.K., Desai, T.A. and Grimes, C.A., 2007. *J. Phys. Chem. C* 111-14992.
- Quan, X., Yang, S., Ruan, X. and Zhao, H., *Environ. Sci. Technol.*, 2005. 39-3770.
- Regan, B. O. and Gratzel, M., 1991. *Nature* 353-737.
- Rothschild, A., Edelman, F. and Komem, Y. F., 2000. *Cosandey, Sens. Actuat. B* 67-282.
- Shankar, K., Basham, J.I., Allam, N.K., Varghese, O., Mor, G.K., Feng, X., Paulose, M. J., Seabold, A., Choi, S. and Grimes, C.A., 2009. *J. Phys. Chem. C* 113-6327.
- Shankar, K., Mor, G.K., Prakasam, H.E., Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A., 2007. *Nanotechnology* 18-065707.
- Shin, Y. and Lee, S., 2008. *Nano Lett.* 8-3171.
- Sul, Y.T., Johansson, C.B., Petronis, S., Krozer, A., Jeong, Y., Wennerberg, A. and Alrbektsson, T., 2002. *Biomaterials*, 23-491.
- Takebe, J., Itoh, S., Okada, J. and Ishibashi, K., 2000. *J. Biomed. Mater. Res.*, 51-398.
- Tian, M. Adams, B. Wen, J. Asmussen, R.M. and Chen, A., 2009. *Electrochim. Acta* 54-3799.
- Tsuchiya, H., Macak, J.M., Taveira, L., Balaur, E., Ghicov, A., Sirotna, K. And Schmuk P., 2005. *Electrochem. Commun.* 7-576.
- Yang, B., Uchida, M., Kim, H.M. Zhan, X. and Kokubo, T., 2004 *Biomaterials*, 25-1003.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M.,

- Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T., 1997. *Nature* 338-388.
- Yamamichi, N., Itose, T., Neiva, R. and Wang, H.L., 2008. *Int. J. Periodontics Restor. Dent.* 28-163.
- Varghese, O.K. Paulose, M. K Shankar,. Mor, G.K. and Grimes, C.A., 2005. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5-1158.
- Wang, N., Li, X., Wang, Y., Quan, X. and Chen, G., 2009. *J. Chem. Eng.*, 146-30.
- Watcharenwong, A., Chanmanee, W., R. de Tacconi, N., Chenthamarakshan, C.R., Kajitvichyanukul. and Rajeshwar, P. K., 2007. *J. Mater. Res.* 22-3186.
- Wang, J. and Lin, Z. J., 2009. *Phys. Chem. C* 113-4026.
- Wang, D., Liu, Y., Yu, B., Zhou,F. and Liu, W., 2009. *Chem. Mater.* 21-1198.
- Zhang, G., Huang, H., Zhang, Y., Chan, H.L.W. and Zhou, L., 2007. *Electrochem. Commun.* 9-2854.
- Zakrzewska, K., Radecka, M. and Rekas, M., 1997. *Thin Solid Films*, 310-161.