



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**VÜCUT İÇİ SERT DOKULAR İÇİN
KAPLANMIŞ ŞEKİL HAFIZALI NİTİNOL'ÜN
MEKANİK VE BİYO-UYUMLULUK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ali FEYZULLAH

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak - 2026
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ali FEYZULLAH tarafından hazırlanan “Vücut İçi Sert Dokular İçin Kaplanmış Şekil Hafızalı Nitinol’ün Mekanik ve Biyo-uyumluluk Özelliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 22/01/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mesut UYANER

.....

Danışman

Prof. Dr. Ahmet AVCI

.....

Üye

Prof. Dr. Necati ATABERK

.....

Üye

Prof. Dr. Ahmet CAN

.....

Üye

Doç. Dr. Mehmet Turan DEMİRCİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../2026 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 23DR19007 nolu proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Mürsel EKREM bu tez çalışmasının ikinci danışmanıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ali FEYZULLAH

22.01.2026

ÖZET

DOKTORA TEZİ

VÜCUT İÇİ SERT DOKULAR İÇİN KAPLANMIŞ ŞEKİL HAFIZALI NİTİNOL'ÜN MEKANİK VE BİYO-UYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ali FEYZULLAH

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2026, 153 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ahmet AVCI

Prof. Dr. Necati ATABERK

Prof. Dr. Mesut UYANER

Prof. Dr. Ahmet CAN

Doç. Dr. Mehmet Turan DEMİRCİ

Bu tez çalışmasında, biyomedikal implant uygulamalarına yönelik NiTi ve Ag katkılı NiTi (NiTiAg) alaşımı toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş, ardından yüzeye biyolojik fonksiyonlar kazandırmak amacıyla elektrosin yöntemiyle PCL esaslı nanofiber kaplamalar hazırlanmıştır. Tozlar 700 MPa basınç altında sıkıştırılarak disk ve silindirik formda numuneler elde edilmiş ve yeşil numuneler Ar atmosferinde sinterlenmiştir. Üretim sonrası yoğunluk ölçümlerinde NiTi'nin yeşil yoğunluğu 5,42 g/cm³ iken sinterleme sonrası 5,80 g/cm³'e çıkmış, porozite yüzde 12,5'ten yüzde 6,3'e düşmüştür. NiTiAg'de ise yeşil yoğunluk 5,76 g/cm³, sinter yoğunluğu 5,83 g/cm³ olarak elde edilmiş, porozite yüzde 7,3'ten yüzde 6,0'a gerilemiştir.

Basma testlerinde NiTi'nin ortalama maksimum basma dayanımı 681 MPa, Young modülü 264 GPa ve maksimum şekil değiştirme yüzde 3,55; NiTiAg numunelerinde 746 MPa, 249 GPa ve yüzde 3,85 değerleri elde edilmiştir. DSC analizinde NiTi için östenit dönüşümü ısıtma çevriminde As = 1 °C'de başlayıp Af = 19 °C civarında tamamlanmış, soğutma çevriminde ise martenzit dönüşümü Ms = -9 °C'de başlayıp Mf = -25 °C civarında tamamlanmıştır. NiTiAg'de dönüşüm sıcaklıkları daha düşük değerlere kaymış, ısıtma çevriminde As = -8 °C ve Af = 4 °C olarak belirlenmiş, soğutma çevriminde martenzit dönüşümü Ms = -16 °C'de başlayıp Mf = -22 °C civarında tamamlanmıştır.

Kaplanmış numunelerde kaplama kalınlığı 0,4 ile 0,7 mm aralığında değişmiş, nanofiber morfolojisinde NiTi-PCL grubunda lif çapı 500 nm, NiTiAg-PCL+HA+CS grubunda ise 800 ile 1400 nm aralığında yoğunlaşmıştır. Temas açısı PCL'de yaklaşık 110° iken, PCL+HA'da 100 ile 105°, PCL+CS'de 80 ile 85° ve PCL+HA+CS'de 70 ile 75° aralığına düşmüştür. İyon salımı sonuçlarında kaplamasız gruplarda Ni²⁺ 3,2 ile 3,5 µg/L seviyesinde ölçülürken, PCL kaplamalı numunelerde 0,3 ile 1,1 µg/L aralığına gerilemiş, kaplamasız NiTiAg'de Ag+ yaklaşık 0,57 µg/L iken kaplı gruplarda 0,25 ile 0,55 µg/L aralığında bulunmuştur. Sonuç olarak NiTiAg alaşımı ve PCL esaslı kompozit kaplamalar; mekanik performans, dönüşüm sıcaklığı kontrolü, ıslanabilirlik ve iyon salımı açısından implant uygulamaları için umut vadeden bir kombinasyon sunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyoyuymululuk, Elektro-eğirme, Fonksiyonel Biyopolimer Kaplama Mekanik Alaşımlama, NiTi, NiTiAg, Toz Metalurjisi.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF MECHANICAL AND BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF COATED SHAPE MEMORY NITINOL FOR INTRA- BODYHARD APPLICATIONS

Ali FEYZULLAH

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2026, 153 Pages

Jury

**Prof. Dr. Ahmet AVCI
Prof. Dr. Necati ATABERK
Prof. Dr. Mesut UYANER
Prof. Dr. Ahmet CAN
Assoc. Prof. Dr. Mehmet Turan DEMİRCİ**

In this thesis study, NiTi and Ag-added NiTi (NiTiAg) alloys intended for biomedical implant applications were produced by the powder metallurgy method. Subsequently, PCL-based nanofiber coatings were prepared by the electrospinning technique to impart biological functions to the surface. The powders were compacted under a pressure of 700 MPa to obtain disk- and cylindrical-shaped specimens, and the green compacts were sintered under an Ar atmosphere. In post-production density measurements, the green density of NiTi increased from 5.42 g/cm³ to 5.80 g/cm³ after sintering, while porosity decreased from 12.5% to 6.3%. For NiTiAg, the green density and sintered density were obtained as 5.76 g/cm³ and 5.83 g/cm³, respectively, and the porosity decreased from 7.3% to 6.0%.

In compression tests, the average maximum compressive strength of NiTi was 681 MPa, its Young's modulus was 264 GPa, and its maximum strain was 3.55%. For NiTiAg samples, these values were 746 MPa, 249 GPa, and 3.85%, respectively. DSC analysis indicated distinct transformation peaks in both alloys during heating and cooling. For NiTi, the austenite transformation during heating started at approximately As = 1 °C and was completed at around Af = 19 °C, while the martensitic transformation during cooling started at approximately Ms = -9 °C and was completed at around Mf = -25 °C. For NiTiAg, the transformation temperatures shifted toward lower values; the austenite transformation started at approximately As = -8 °C and was completed at around Af = 4 °C, whereas the martensitic transformation during cooling started at approximately Ms = -16 °C and was completed at around Mf = -22 °C.

In the coated specimens, the coating thickness varied between 0.4 and 0.7 mm. In terms of nanofiber morphology, the fiber diameter ranged from 500 to 600 nm in the NiTi-PCL group and from 800 to 1400 nm in the NiTiAg-PCL+HA+CS group. The contact angle was approximately 110° for PCL, decreased to 100-105° for PCL+HA, 80-85° for PCL+CS, and further to 70-75° for PCL+HA+CS. In ion release results, Ni²⁺ levels were measured at 3.2-3.5 µg/L in uncoated groups, while they decreased to the range of 0.3-1.1 µg/L in PCL-coated specimens. Ag⁺ was approximately 0.57 µg/L in uncoated NiTiAg, whereas values between 0.25 and 0.55 µg/L were obtained in coated groups. In conclusion, the NiTiAg alloy and PCL-based composite coatings have presented a promising combination for implant applications in terms of mechanical performance, transformation temperature control, wettability, and ion release behavior.

Keywords: Biocompatibility, Electrospinning, Functional Biopolymer Coating, Mechanical Alloying, NiTi, NiTiAg, Powder Metallurgy.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, uzun soluklu ve zaman zaman zorlayıcı bir akademik çalışma sürecinin sonunda tamamlanmıştır. Çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi, bilimsel yaklaşımı ve yönlendirmeleriyle bana rehberlik eden danışmanım Prof. Dr. Ahmet Avcı'ya saygı ve şükranlarımı arz ederim. Tez sürecinin olgunlaşmasına katkılarıyla değer katan, görüş ve değerlendirmeleriyle çalışmaya önemli bir perspektif kazandıran eş danışmanım Prof. Dr. Mürsel Ekrem'e de teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi süresince yapıcı geri bildirimleri, eleştirel değerlendirmeleri ve yol gösterici önerileriyle çalışmanın gelişimine katkı sağlayan Prof. Dr. Necati Ataberk ve Doç. Dr. Mehmet Turan Demirci'ye ayrıca teşekkür ederim. Süreç boyunca aldığım bu akademik katkılar, çalışmanın daha sağlıklı bir zeminde ilerlemesini sağlamıştır.

Tez çalışmam sırasında ihtiyaç duyduğum anlarda bilgi ve emekleriyle destek veren Doç. Dr. İmran Oral'a, Dr. Yasin Uslugil'e, Dr. Musa Yılmaz'a ve katkı sunan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Gerek teknik yardımları gerekse motivasyon veren yaklaşımları, bu sürecin daha verimli ve sürdürülebilir ilerlemesinde önemli rol oynamıştır.

Bu yoğun süreçte anlayışı, sabrı ve desteğiyle her zaman yanımda duran ve varlığıyla hayatıma anlam katan sevgili eşime Betül'e, neşesiyle bana güç veren ve gülüşüyle içimi aydınlatan canım kızım İpek Bilge'ye gönülden teşekkür ederim. Onların sevgisi ve huzuru, zorlandığım anlarda yeniden odaklanmamı sağlayan en önemli motivasyon kaynağım olmuştur.

Hayata dair duruş ve değerlerimde izi olan, beni ayakta tutan ve her koşulda yanımda olup bugünlere gelmemde büyük emekleri bulunan sevgili anneme en derin minnet duygularımı ifade ederim. Bu süreçte desteğini esirgemeyen, moral ve motivasyonumun canlı kalmasına katkı sağlayan sevgili ablam Zehra ve kardeşim Zeynep'e de içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca, rehberliği ve emeğiyle hafızamda daima yaşayan ve bu zorlu süreci başarıyla atlatmamı göremeden hayata gözlerini yuman babamı sevgi, saygı ve rahmetle anıyorum. Bu çalışmanın tamamlanmasında, onun hatırasına duyduğum bağlılığın da ayrı bir yeri vardır.

Ali FEYZULLAH
KONYA-2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Şekil Hafıza Etkisi	5
2.2. Şekil Hafızalı Alaşımlar	9
2.3. SMA Özellikteki Ni-Ti Alaşımları	14
2.4. NiTi Üretim Yöntemleri	23
2.5. Metallerin Polimer Kaplanması ve NiTi'nin Kaplama Uygulamaları.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Metal Numunelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	40
3.1.1. Tozların hazırlanması.....	42
3.1.2. Mekanik alaşımlama	44
3.1.3. MA öncesi ve sonrası tozların karakterizasyonu	46
3.1.4. Tozların sıkıştırılması ve sinterlenmesi	48
3.1.5. Sinterli silindirik numunelerin test ve analizleri.....	51
3.2. Kaplama ve Biyouyumluluk Testleri.....	56
3.2.1. Disk numunelerin kaplama öncesi hazırlığı.....	57
3.2.2. Elektrospin için polimer çözeltilerinin hazırlanması	61
3.2.3. Numunelerin elektrospin yöntemiyle kaplanması	63
3.2.4. Fiberlerin morfolojisi ve fonksiyonel yapısının belirlenmesi.....	64
3.2.5. Biyouyumluluk testleri.....	66
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	73
4.1. Metal Numunelerin Karakterizasyonu.....	73
4.1.1. Tozların karakteristiği.....	73
4.1.2. Sinterlenmiş numunelerin karakteristiği	79
4.2. Kaplanmış numune analizleri	88
4.2.1. Fiberlerin morfolojisi ve fonksiyonel yapısının belirlenmesi.....	88
4.2.2. Biyouyumluluk testleri.....	98

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	109
5.1. Sonuçlar	109
5.2. Öneriler	112
6. KAYNAKLAR	114



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. NiTi'nin biyomedikal uygulama örnekleri	1
Şekil 2.1. SMA'larda östenitik dönüşüm sonrası Young Modülü artarken SMP'lerde camsı geçiş dönüşümü sonrası Young Modülü azalmaktadır.....	5
Şekil 2.2. SMP bobin kanla temas ettiğinde genişlemekte ve gözenekleri ~200 µm'ye çıkarak tromboz oluşumunu desteklemektedir. Tamamen genişlemiş polimer yapısına sahip bobinin kapladığı hacim, kıvrılmış formun kapladığı hacmin yaklaşık dört katıdır.	7
Şekil 2.3. Boeing denemeler yaptığı sıcaklık tetiklemeli SME şevronlar	8
Şekil 2.4. SMA'larda östenit-martenzit dönüşümünün mikroyapısal davranışı	9
Şekil 2.5. SMA malzemede katlanma düzlemleri (varyantlar) ve gerilme durumunda katların açılması.....	10
Şekil 2.6. İki dik manyetik alanda çok hassas pozisyonlama yapan FSMA esaslı aktüatör	13
Şekil 2.7. Ti-zengin NiTi'nin 700°'de 10 dakika havada oksitlenmesi sonucu yüzeyde oluşan yoğun TiO ₂ tabakasının 100.000X büyütmede FIB-SEM görüntüsü.....	15
Şekil 2.8. Vena ceva filtresi ve vücut içine implantasyonu.....	16
Şekil 2.9. Eklemeli imalatla üretilmiş NiTi kemik fiksasyonlarının mandibula çatlağı uygulaması	17
Şekil 2.10. AgNP'lerin mikrobiyal hücre üzerindeki etki mekanizması	20
Şekil 2.11. Sırtında TEN bulunan bir kadın hastada: (A) hastaneye yatıştan hemen önce yaygın gözlemlenen deri ayrılması, (B) Günde iki kez gümüş nitrat uygulamasının üçüncü günündeki tedavi takibi, (C) Taburcu edilmeden önce yedinci günde çekilen tedavi sonrası ilgili bölgelerin yeterli epitelizasyonu görülmektedir.	21
Şekil 2.12. Seçici lazer sinterleme (SLM) yöntemi ile üretim prosesi	23
Şekil 2.13. Kristalit boyutu ve kafes geriniminin MA süresine bağlı değişimi.....	24
Şekil 2.14. Yüksek enerjili MA işlemi sonucu bilye ve vial yüzeyinin toz ile kaplanması	27
Şekil 2.15. Statik ve sterik stabilizasyon ile iki taneciğin topaklanamaması	28
Şekil 2.16. NiTi tozların silindirik formda sıkıştırıldığı tek eksenli kalıp örneği	30
Şekil 2.17. Sıcak tek eksenli pres	32
Şekil 2.18. Mikrodalga sinterleme düzeneği	33
Şekil 2.19. NiTiO-PDA-Ag kaplamanın hazırlanması ve kaplama yapısı	35

Şekil 3.1. Toz numunelerden sinterli disk ve silindir üretimi aşamaları	43
Şekil 3.2. BANDELIN Sonopuls HD 2200 sonikatör	44
Şekil 3.3. RETSCH PM100 planeter MA cihazı	45
Şekil 3.4. EMPYREAN Panalytical difraktometresi.....	46
Şekil 3.5. Ham ve MA'lanmış tozların incelenmesinde kullanılan ZEISS GeminiSEM 500 FE-SEM cihazı.....	47
Şekil 3.6. SEM görüntülerinden partikül boyutu ölçümü yapmak için Image J yazılımıyla uygulanan gürültü filtresi.....	48
Şekil 3.7 Tozların sıkıştırıldığı tek eksenli kalıbın birleştirilmiş ve ayrılmış resmi.....	49
Şekil 3.8. Tüp fırında yeşil numunelere uygulanan ısıtma grafiği	50
Şekil 3.9. Protech PT-1700T-L5010LB1W tüp fırın.....	51
Şekil 3.10. RADWAG hassas terazi ve yoğunluk ölçme kiti	52
Şekil 3.11. EMCOTEST Durascan G5 HV50 sertlik ölçüm makinesi.....	52
Şekil 3.12. HV50 ölçümü sırasında meydana gelen radyal çatlak izleri.....	53
Şekil 3.13. Basma testinde kullanılan ZWICK/ROELL Z100 cihazı.....	54
Şekil 3.14. ZEISS Evo-LS10 taramalı elektron mikroskobu.....	54
Şekil 3.15. METTLER TOLEDO DSC1 ölçüm cihazı	55
Şekil 3.16. Sinterlenmiş disk numunelerin kaplama işlemine hazır hale getirilme aşamaları	58
Şekil 3.17. Numunelerin zımparalanmasında kullanılan diskli parlaticı.....	59
Şekil 3.18. Sitrik asit pasivasyonu sonucu oluşan nikel tuzu nedeniyle renksiz solüsyon renginin yeşile dönmesi	60
Şekil 3.19. Silanın kürlendiği Protech, PP-M1700-8L-IC, 5 kW mufla fırın.....	60
Şekil 3.20. Kaplanmaya hazır hale getirilmiş disk formundaki numuneler	61
Şekil 3.21. Elektrospin kaplama için kullanılan solüsyonların hazırlanma aşamaları ...	61
Şekil 3.22. Elektrospin cihazı ve numune kaplama düzeneği	64
Şekil 3.23. Elektrospin ile PCL+HA kaplanmış disk numuneler	64
Şekil 3.24. Sarı çizgiyi kesen fiberlerin kalınlığı Image J ile ölçülmüştür.....	66
Şekil 3.25. Şişme testi için PBS'ye daldırılmış 2 adet PCL+HA kaplı numune.....	68
Şekil 3.26. Tartım sonrası kurutma fırınına konulmadan önce PCL+HA kaplı disk numuneler	70
Şekil 3.27. Her bir kaplama türü için biyobozunurluk testi sonrası elde edilen ve iyon salım testi için HNO ₃ eklenip bozdolabında muhafaza edilen ekstraktlar.....	71

Şekil 3.28. Perkin Elmer marka Optima 2100 DV ICP-OES spektrometresi	72
Şekil 4.1. Ni, Ti, Ag, MA'lanmış NiTi, MA'lanmış NiTiAg, sinterlenmiş NiTi ve sinterlenmiş NiTiAg'ye ait karşılaştırmalı XRD grafikleri	75
Şekil 4.2. Saf Ni, Ti ve Ag; MA'lanmış NiTi ve NiTiAg; sinterlenmiş NiTi ve sinterlenmiş NiTiAg'nin kafes gerinimi, kristal boyutu ve dislokasyon yoğunluğu grafiği	76
Şekil 4.3. Mekanik alaşımlama öncesi küresel Ni, Ti ve Ag toz karışımının SEM görüntüsü	77
Şekil 4.4. Mekanik alaşımlama sonucu NiTiAg toz karışımında kırılma ve soğuk kaynaklanma bölgeleri	78
Şekil 4.5. MA öncesi ve sonrası alınan SEM görüntülerine göre partükül boyutu histogramları	79
Şekil 4.6. Sinterlenmiş NiTi ve NiTiAg'nin yeşil, sinterli ve teorik yoğunluk grafiği ..	80
Şekil 4.7. Disk ve Silindirik Numunelere ait HV50 sertlik değerleri	81
Şekil 4.8. HV50 testi sırasında meydana gelen Palmqvist tipi çatlak izi	82
Şekil 4.9. Sinterlenmiş silindirik NiTi ve NiTiAg numunelerin basma gerileme-şekil değiştirme ve basma tokluğu grafiği	84
Şekil 4.10. Basma testi sonrası kırılan parçalardan alınan SEM görüntüsü	85
Şekil 4.11. NiTiAg numunelerde kırılma sonrası çatlak ilerlemesi ve parçalanma durumu	86
Şekil 4.12. Sinterlenmiş NiTi ve NiTiAg'nin DSC grafiği	87
Şekil 4.13. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+HA kaplamanın SEM görüntüsü ..	89
Şekil 4.14. PCL+HA kaplamanın EDS haritası	90
Şekil 4.15. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+CS kaplamanın SEM görüntüsü ..	91
Şekil 4.16. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+CS+HA kaplamanın SEM görüntüsü	92
Şekil 4.17. PCL+HA+CS kaplamanın SEM ve element haritalama görsellerinin karşılaştırılması	93
Şekil 4.18. PCL+HA+CS kaplı NiTiAg disk numunesinin elementel spektrum grafiği ..	94
Şekil 4.19. Numuneler üzerine uygulanan kaplamalara ait fiber kalınlıkları	95
Şekil 4.20. PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplamalı numunelerden alınan FT-IR grafisi	97

Şekil 4.21. PCL ve PCL+HA+CS kaplamaların sesil damla metodu ile temas açısının ölçümü	99
Şekil 4.22. PBS temas açısının kaplamatürüne göre değişimi	100
Şekil 4.23. Elektrospinleme ile PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplanmış NiTi ve NiTiAg disk numunelerin PBS içinde zamana bağlı şişme davranışları.....	101
Şekil 4.24. NiTi ve NiTiAg numunelere uygulanan çeşitli kaplamaların PBS içinde çözünmeleri sonucu kütle kaybı ölçümü	103
Şekil 4.25. PCL+HA kaplamanın biyobozunurluk testi öncesi ve PBS'ye daldırılan numunenin 28 gün sonundaki SEM görüntüsü.....	104
Şekil 4.26. PCL+HA+CS kaplamanın biyobozunurluk testi öncesi ve PBS'ye daldırılan numunenin 28 gün sonundaki SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.27. NiTi ve NiTiAg çıplak ve çeşitli kaplamalar uygulanmış numunelerin kümülatif Ni^{2+} iyon salım grafiği.....	106
Şekil 4.28. NiTiAg içerikli çıplak ve çeşitli kaplamalar uygulanmış numunelerin kümülatif Ag^{+} iyon salımı grafiği	108

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. NiTi'ye eklenen alaşım elementlerinin NiTi'nin mekanik özellikleri ve dönüşüm sıcaklıklarına etkisi.....	19
Tablo 3.1. Metal içeriği ve kaplama türlerine göre üretilmesi gereken asgari disk numune sayısı	40
Tablo 4.1. Ni, Ti, Ag, B19' NiTi ve B2 NiTi'ye ait JCPDS kartlarında bildirilen başlıca XRD pik açıları (ICDD, 2025)	74
Tablo 4.2. Basma testinden elde edilen mekanik parametreler.....	84



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

SİMGELER

%	Yüzde oranı
β	Pik genişliği (radyan)
ε	Mikro gerinme
θ	Bragg açısı
λ	X-ışını dalga boyu (nm)
ρ	Yoğunluk (g/cm ³)
D	Kristal boyutu (nm)
KIC	Kırılma tokluğu
t	Zaman
T	Sıcaklık (°C)

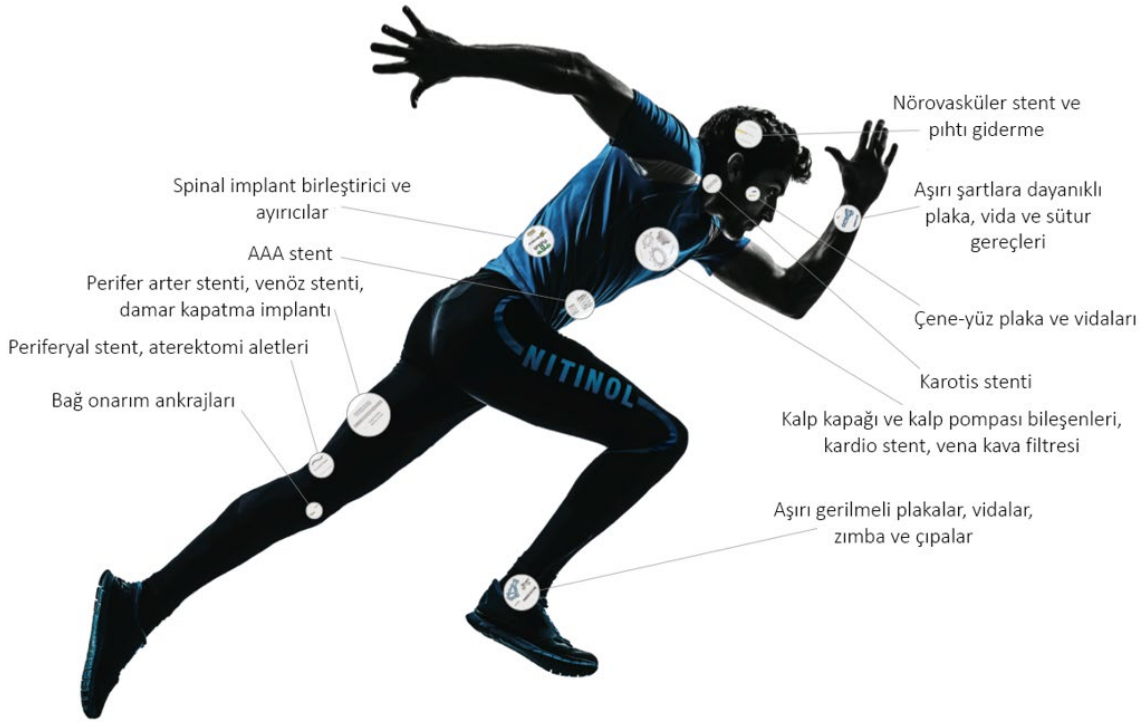
KISALTMALAR

AA	Asetik asit
Af	Östenit bitiş sıcaklığı (Austenite Finish)
Ağ.	Ağırlıkça
AM	Eklemeli imalat (Additive Manufacturing)
As	Östenit başlangıç sıcaklığı (Austenite Start)
At.	Atomik olarak
BPR	Bilye toz ağırlığı oranı (Ball to Powder Ratio)
CS	Kitosan (Chitosan)
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EPD	Elektroforetik biriktirme (Electrophoretic Deposition)
FA	Formik asit
FAPAS	Elektrik akımı ile etkinleştirilen, basınç destekli sentezleme
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FSMA	Ferromanyetik şekil hafızalı alaşım (Ferromagnetic Shape Memory Alloy)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

HA	Hidroksiapatit (Hydroxy apatite)
Hac.	Hacimce
HV	Vickers Sertliği (Hardness Vickers)
ICP-OES	Endüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometrisi
IPE	İzopropanol
LPS	Lipopolisakkarit
MA	Mekanik alaşımlama (Mechanical Alloying)
Mf	Martenzit bitiş sıcaklığı (Martensite Finish)
MM	Mekanik öğütme (Mechanical Milling)
Ms	Martenzit başlangıç sıcaklığı (Martensite start)
NiTi	Ağırlıkça %55Ni, %45 Ti içeren Ni-Ti alaşımı, nitinol
NiTiAg	Ağırlıkça %1 Ag katkılı nitinol
PBS	Fosfat tamponlu salin (Phosphate Buffered Saline)
PCA	Proses kontrol ajanı (Process Control Agent)
PCL	Polikaprolakton
PVA	Polivinil alkol
PWM	Darbe Genişlik Modülasyonu (Pulse Width Modulation)
SBF	Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
SLM	Seçici lazer sinterleme (Selective Laser Sintering)
SMA	Şekil hafızalı alaşım (Shape Memory Alloy)
SMC	Şekil hafızalı kompozit (Shape Memory Composite)
SME	Şekil hafıza etkisi (Shape Memory Effect)
SMHCM	Şekil hafızalı hibrit kompozit malzeme
TIG	Tungsten soygaz (Tungsten Inert Gaz)
TM	Toz Metalürjisi
VAR	Vakumlu ark eritme (Vacuum Arc Remelting)
VIM	Vakumlu indüksiyon eritme (Vacuum Induction Melting)
WC	Tungsten karbür (Tungsten carbide)
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

1. GİRİŞ

Günümüzde ortopedik uygulamalarda kullanılan implantlardan beklenen performans, yalnızca yüksek dayanım ve uzun servis ömrü ile sınırlı değildir. İmplantın biyolojik ortamla uyumu, vücut dokularıyla etkileşimi, yüzeyinin hücre tutunmasına elverişliliği ve özellikle enfeksiyon riskini azaltabilmesi, klinik başarıyı doğrudan etkileyen temel kriterlerdendir. Sert doku onarımında kullanılan metalik implantlar, taşıyıcı iskelet görevini yerine getirirken aynı zamanda çevre dokularla güvenli bir arayüz oluşturmak zorundadır. Bu nedenle güncel biyomalzeme araştırmaları, mekanik yeterlilik ve biyolojik fonksiyon yaklaşımını birlikte hedefleyen çok yönlü bir tasarım anlayışına yönelmektedir (X. Liu vd., 2024).



Şekil 1.1. NiTi'nin biyomedikal uygulama örnekleri (Anonymous, t.y.-a)

Bu bağlamda NiTi (Nitinol) alaşımları, şekil hafıza etkisi ve süperelastik davranışı sayesinde tel, zımba, plak gibi ortopedik fiksasyon elemanları, vasküler ve periferik stentler, ortodontik ark telleri ile endodontik eğeler gibi çeşitli tıbbi cihazlarda uzun süredir öne çıkan akıllı biyomalzemeler arasındadır (Şekil 1.1). NiTi'nin fonksiyonel karakteri, B2 östenit ile martenzit fazları arasındaki difüzyonsuz ve tersinir katı hâl dönüşümüne dayanmaktadır. Süperelastiklik, genellikle belirli bir Af sıcaklığı üzerinde gerilme ile indüklenen östenit fazdan martenzit oluşumu, yük kaldırıldığında ise

martenzitten östenite geri dönüş davranışı sonucu ortaya çıkmaktadır. Böylece malzeme yüksek seviyede geri kazanılabilir şekil değiştirme sergileyebilmektedir. Şekil hafıza etkisinde ise malzeme martenzitik durumda deforme olmasının ardından, ısıtma ile ters dönüşüm tetiklenerek ezberletilmiş şekle yönelim gerçekleşmektedir. Dolayısıyla her iki davranış da aynı dönüşüm mekanizmasından kaynaklanmakla birlikte ortaya çıkış koşulları ve geri kazanımın tetiklenmesi bakımından birbirinden ayrılmaktadır.

Bununla birlikte NiTi esaslı implantların biyomedikal başarısı yalnızca akıllı malzeme davranışı ile açıklanamamalıdır. Bir malzemenin klinik güvenlik ve uzun dönem performansı; bakteriyel kolonizasyonun sınırlandırılması, aşınma ve korozyon kontrolü, buna bağlı iyon salımının azaltılması, yüzeyin hücresel yanıtı destekleyecek şekilde düzenlenmesi gibi arayüz odaklı gereksinimlerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle NiTi esaslı sert doku implant tasarımında iki tamamlayıcı yaklaşım öne çıkmaktadır. Birincisi, kompozisyon ve işlem parametreleri üzerinden dönüşüm sıcaklıkları, mekanik dayanım ve yorulma direnci gibi malzemenin iç yapısına ait özellikleri optimize etmeye yönelik alaşım ve mikroyapı tasarımıdır. İkincisi ise yüzey mühendisliği uygulamalarıyla korozyon direncini artırmak, metal iyonu salımını sınırlamak ve aynı anda biyoyumluluğu, hücre-yüzey etkileşimini ve antibakteriyel fonksiyonları güçlendirecek bir biyolojik arayüz oluşturmaktır.

Alaşım tasarımı kapsamında, NiTi matrisine düşük oranlarda element ilavesi (mikroalaşımlama) yapıldığında ana fazın mikroyapı, fonksiyonellik ve çalışma koşullarındaki performansı değişebilmektedir. Bu bağlamda gümüş (Ag), antibakteriyel etki ve biyoyumluluğa katkı potansiyeli nedeniyle dikkat çeken bir alaşımlama elementidir. Literatürde Ag^+ iyonlarının geniş spektrumlu antibakteriyel aktivite gösterebildiği ve bu sayede implant yüzeyinde enfeksiyon riskini azaltmaya katkı sağlayabildiği bildirilmektedir (Rai vd., 2009). Diğer taraftan belirli sınırlar dışındaki Ag oranı; mekanik özellikler, faz dengesi ve biyolojik bakımdan bazı olumsuz sonuçlara sebep olabilmektedir. Bu nedenle NiTiAg sistemlerinde katkı oranının optimizasyonu gerekli olmakta, başka bir ifadeyle antibakteriyel fayda ile mekanik ve fonksiyonel özellikler arasında bir denge kurulması gerekmektedir.

NiTi ve türevi alaşımların üretiminde farklı yöntemler kullanılmakla birlikte toz metalurjisi ve türevi süreçler diğerlerine göre bazı önemli avantajlar sunar. Bu avantajlar arasında bileşimin hassas kontrolü, porozite ve mikroyapının hassas şekilde ayarlanabilmesi, karmaşık geometrilere uyarlanabilirlik özellikleri dikkat çekmektedir.

Toz metalurjisinin alt üretim yöntemlerinden biri olan mekanik alaşımlama (MA) ve öğütme (MM) tekniği; bileşimi oluşturan tozların temelde çarpışma, sıkışma ve sürtünme olmak üzere üç mekanik etki sonucu deformasyon, soğuk kaynaklanma ve kırılma döngülerinin gerçekleştiği bir üretim sürecini ifade eder (Suryanarayana, 2001a). Bu yöntem, ana faza eklenen bileşenlerin mikro ve nano ölçekte matrise hapsolmasını, böylece aşırı doymuş çözeltiler oluşmasını, daha etkin ve homojen dağılım sağlanmasını ve difüzyon mesafelerinin kısılmasını mümkün kılmaktadır. Bu doktora tezi kapsamında, saf NiTi ve Ag mikroalaşımlı NiTi tozlarından toz metalurjisi yöntemiyle numuneler üretilmiş, ayrıca biyouyumluluğu artırmak amacıyla polimer esaslı kaplamalardan oluşan bir yüzey modifikasyonu geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Biyolojik performansın artırılmasında malzemenin yüzey özellikleri kritik rol oynamakta; hücre tutunması, protein adsorpsiyonu, ıslanabilirlik, korozyon davranışı ve antibakteriyel etki gibi pek çok süreci aynı anda etkilemektedir. Bu nedenle metal yüzeylerin biyobozunur polimer veya seramiklerle kaplanması, pürüzlülük ve yüzey alanı kontrolünün yanı sıra biyolojik uyumu destekleyen özellikleri aynı yapıda birleştiren güçlü bir strateji olarak değerlendirilmektedir. Bu tez çalışmasında da yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi, elektrospin yöntemiyle üretilen nanofiber yapıdaki PCL (polikaprolakton) iskeletli polimer kaplamalar ile sağlanmıştır. Elektrospin ile oluşturulan bu nanofiber kaplama; yüksek değerde yüzey/hacim oranı, ayarlanabilir gözeneklilik, kalınlığın kontrol edilebilmesinin yanı sıra biyoseramik, biyopolimer veya ilaç gibi bileşenlerin yapıya dahil edilebilmesi gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca osteojenik¹ ve biyoaktif² etki için hidroksiapatit (HA), biyofonksiyonel katkı için kitosan (CS) içeren varyasyonlar da değerlendirilmiştir. Tez hedefiyle uyumlu olarak, kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde temas açısı, şişme ve biyobozunurluk performansları da araştırılmıştır.

Netice olarak bu doktora tezinin amacı, günümüzde vücut içinde kemik doku tedavilerinde kullanılmakta olan NiTi implantlara kıyasla mekanik ve kimyasal özellikleri iyileştirilmiş, biyouyumluluğu artırılmış alternatif bir alaşım yapısı ve yüzey mimarisi geliştirmektir. Bu doğrultuda implant adayı malzemenin iskeletini oluşturan

¹ Osteojenik etki: Bir hücre, doku ya da biyomalzemenin yeni kemik oluşumunu başlatması veya artırması durumudur.

² Biyoaktif etki: Malzemenin canlı dokuyla yalnızca uyumlu değil, dokuyla etkileşime girerek hedeflenen bir biyolojik yanıtı başlatması ve çoğu zaman dokuya biyokimyasal bağlanmayı desteklemesi durumudur.

NiTi'ye mikroalaşım düzeyinde Ag ilave edilmiştir. Tozlardan homojen bir yapı elde edilmesi, yapıdaki safsızlıkların (impuritelerin) hassas biçimde kontrol edilebilmesi ve özellikle NiTi içinde çözünürlüğü çok sınırlı olan Ag'nin ayrı bir faz olarak kalması yerine matris içinde mümkün olduğunca çözünmesi amacıyla mekanik alaşımlama ve sinterleme yöntemi tercih edilmiştir. Üretilen metal iskeletlerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ve biyolojik etkileşimi yönlendirmek için bazı kimyasal yüzey işlemleri uygulanmış, ardından yüzeyler PCL esaslı nanolif kaplamalar ile modifiye edilmiştir. Böylece mekanik, kimyasal ve morfolojik özellikleri kemik dokunun gereksinimlerine daha yakın, vücutta inflamasyon³, implant gevşemesi ve fibrozis⁴ gibi olumsuz doku yanıtını en aza indirecek bir yapı elde edilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında üretilen NiTi ve NiTiAg numunelerin kaplama öncesinde temel mekanik davranışları, kaplama sonrasında ise şişme, biyobozunurluk ve iyon salımı gibi biyomedikal performans göstergeleri incelenmiş ve geliştirilen sistemin başarıları bu çıktılar üzerinden değerlendirilmiştir.

Tez beş ana bölümden oluşmaktadır: Birinci bölümde problem tanımı, çalışmanın amacı ve kapsamı sunulmaktadır. İkinci bölümde şekil hafızalı alaşımlar, NiTi ve NiTiAg sistemleri, toz metalürjisi, mekanik alaşımlama yaklaşımları ve kaplama teknolojilerine ilişkin literatür değerlendirilmektedir. Üçüncü bölümde izlenen metodoloji ve nedenleri, malzeme temini, numune üretimi, yüzey hazırlama, kaplama adımları, analiz ve karakterizasyon yöntemleri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Dördüncü bölümde elde edilen bulgular sunulmakta ve literatürle ilişkilendirilerek tartışılmaktadır. Beşinci bölümde ise genel sonuçlar ve gelecek çalışmalara yönelik önerilere yer verilmektedir.

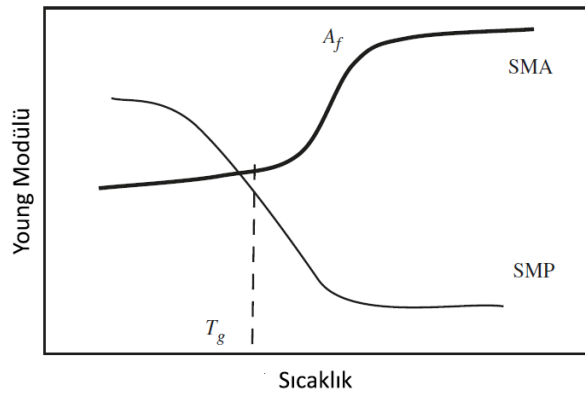
³ İnflamasyon: Doku hasarı, enfeksiyon veya yabancı cisme karşı organizmanın başlattığı, koruyucu biyolojik tepkidir.

⁴ Fibrozis: Doku hasarı veya kronik inflamasyon sonrası aşırı kollajen birikimiyle normal dokunun yerini sert ve kalın skar (bağ) dokusunun almasıdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafıza etkisi (SME), bir malzemenin uygun koşullarda şekil değiştirildikten sonra sıcaklık, gerilme, elektrik/manyetik alan, ışık benzeri bir dış uyaran uygulanması sonucu önceden hafızalanan şekline kısmen ya da tamamen geri dönebilmesi özelliğidir. Bu davranışın mühendislik açısından en kritik yanı, şekil sabitleme (geçici şeklin korunması) ve şekil geri kazanımının (hafızalanmış şekle dönüş) birlikte yönetilebilmesidir (W. M. Huang vd., 2010). SME, tek bir malzeme sınıfına özgü bir özellik olmamakla birlikte çalışma mekanizması malzemenin türü ve mikro yapısına göre farklılık göstermektedir (Islam vd., 2025). Şekil hafızalı alaşımlarda (SMA) şekil geri kazanımının temel mekanizması, difüzyonsuz ve tersinir nitelikteki termoelastik martenzitik dönüşümdür. Deformasyon sırasında martenzit varyantları⁵ yeniden düzenlenerek belirli bir yönde tercihli hâle gelir; ısıtma ile bu yapı tekrar östenit faza dönüşür ve malzeme önceden hafızalanmış şekline kısmen ya da tamamen geri döner (Ozair vd., 2022). Buna karşılık şekil hafızalı polimerlerde (SMP) hafıza etkisi, zincir segmentlerinin⁶ camsı geçiş veya erime gibi anahtarlama olayları sırasındaki hareketinin kontrolü, ağ yapısı ve sert segmentler gibi kalıcı şekli tutan bileşenler üzerinden açıklanmaktadır. Bu nedenle SMP'lerde hafıza davranışı, malzeme mimarisi ve geçiş sıcaklıkları kontrol edilerek uygulamaya göre ayarlanabilmektedir. (Sun vd., 2012).



Şekil 2.1. SMA'larda östenitik dönüşüm sonrası Young Modülü artarken SMP'lerde camsı geçiş dönüşümü sonrası Young Modülü azalmaktadır (Tobushi vd., 2006).

⁵ Martenzit varyantları: Martenzit fazının aynı kristal yapıya sahip ama farklı yönelmiş alt biçimli bölgeleridir.

⁶ Zincir segmentleri: Bir polimer zincirinin üzerinde hareket edebilen, dönüp bükülebilen kısa bölümlerdir.

Özetle, SMA ve SMP’lerde hafızalanmış şeklin geri kazanımı yönünden ortak davranış özelliği gözlenirse de sebep-sonuç mekanizması, mikro yapı ve Şekil 2.1’de görüldüğü gibi mekanik özellikler yönünden oldukça farklı bir işleyiş söz konusudur.

Son yıllarda SME’nin yalnızca metal ve polimerlerle sınırlı olmadığı, seramik ve kompozitlerde de şekil hafıza davranışının sergilenebildiği görülmektedir. Şekil hafızalı seramikler (SMC) başlığı altında sınıflandırılan bu çalışmalarda, özellikle faz dönüşümü veya ferroelastik yeniden yönelme gibi tersinir yapı değişimleriyle ilişkilendirilen yaklaşımlar tartışılmakta, yüksek sıcaklık ve zorlu ortamlar için sahip oldukları avantaj ve potansiyellerden bahsedilmekte, gevreklik ve döngüsel dayanım konusunda sahip oldukları problemler hakkında çözümler aranmaktadır (W. Zheng vd., 2024). Bu yaklaşımın dikkat çekici bir örneğinde, elektrospinning yöntemiyle üretilen ve hizalanan zirkonya esaslı nanofiberlerden spiral bükümlü, yay formunda lif demetleri elde edilmiş, bu yapıların yüksek sıcaklık koşullarında yapay kas benzeri aktüatör olarak kullanılabilmesi sağlanmıştır. (Du vd., 2020).

Hibrit özellikli kompozit SME sistemleri, farklı malzemelerin üstün niteliklerini tek bir kompozit mimaride bir araya getirerek şekil hafıza davranışının performansını ve uygulama potansiyelini artırabilmesi bakımından, bu alanda son yılların en önemli gelişmeleri arasında yer almaktadır. Şekil hafızalı hibrit kompozitlerde (SMHCM) amaç; (Joule ısınması, indüksiyon, UV gibi) tetikleme yöntemlerini çeşitlendirmek, geri kazanım davranışını, mekanik özellikleri ayarlamak ve çok işlevliliği (örneğin biyobozunurluk, şekil geri kazanımı ve ilaç salımı) tek bir tasarımda bir araya getirmektir. (Ozair vd., 2022). Bu yaklaşım, örneğin bir SMA telin cam elyaf-reçine matris gibi bir kompozit yapı içinde kullanılmasıyla somutlaştırılabilmektedir (Q. Meng , ve Hu, 2009).

SME özellik gösteren sistemlerin mühendislikte ilgi çekici bulunmasının temel nedeni, şekil hafıza davranışının yalnızca malzeme bileşimine bağlı değil, aynı zamanda mikro ve makro yapı ile tasarlanabilir bir özellik olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yaklaşımı görünür kılan alanlardan biri, 3B tekniğiyle oluşturulmuş bir yapının herhangi bir dış uyaranla şekil, özellik veya fonksiyon değiştirecek özellikte programlanması olarak tanımlanan 4B baskı tekniğidir ve bu alanda kapsamlı derlemeler mevcuttur (Momeni vd., 2017). 4B üretim tekniği, SME’ye malzeme biliminin ötesinde geometri, topoloji, hesaplamalı tasarım, çok malzemeli mimari, üretim süreçleri ve uyaran kontrollü programlama gibi sahaları bir araya getiren multidisipliner bir yaklaşım getirmektedir.



Şekil 2.2. SMP bobin kanla temas ettiğinde genişlemekte ve gözenekleri $\sim 200 \mu\text{m}$ 'ye çıkarak tromboz oluşumunu desteklemektedir. Tamamen genişlemiş polimer yapısına sahip bobinin kapladığı hacim, kıvrılmış formun kapladığı hacmin yaklaşık dört katıdır.

SMA dışındaki SME uygulamalarına bakıldığında, biyomedikal alanda SMP'lerin giderek daha yaygınlaşan biçimde kullanıldığı görülür. İntrakraniyal anevrizma⁷ tedavisinde kullanılan endovasküler cihazlarda, gözenekli SMP köpüklerin hastaya özgü geometriye uyarlanabilmesi ve hedef bölgede genişleyerek doluluk, oklüzyon⁸ performansını artırma potansiyeli nedeniyle yoğun şekilde incelendiği, hastaya özel tasarım ve akış-ısı transferi optimizasyonuna yönelik çalışmalar yayımlandığı rapor edilmektedir (Cabaniss vd., 2024; Pineda-Castillo vd., 2022). Ayrıca SMP köpük kaplı embolizasyon coil'lerinin performansına yönelik deneysel çalışmalar da literatürde yer almaktadır (Boyle vd., 2017). Benzer biçimde, 4D baskı tekniği ile kişiye özel ve mimarisi optimize edilmiş şekil hafızalı stentler üretilebilmektedir. Bu doğrultuda negatif Poisson oranlı (auxetic) geometriye sahip kişiselleştirilmiş SMP vasküler stentlerin 4D baskıyla üretildiği ve yapısal optimizasyon ile hızlı şekil geri kazanımının hedeflendiği çalışmalar rapor edilmiştir (Lin vd., 2020). Bunun yanı sıra 4D baskının periferik stentlerde uzun süreli ilaç salımı gibi ek fonksiyonlarla birleştirildiği örnekler de mevcuttur (Y. Zhou vd., 2021). Örneğin Echeverría ve arkadaşları, intrakraniyal anevrizma embolizasyonu için Şekil 2.2'de görülen ve kendiliğinden genişleyen, gözenekli SMP içeren TrellisX coil sistemini in vivo olarak değerlendirmiş, polimerin genişlemesi dikkate alındığında ortalama paket yoğunluğunun %17'den %43'e

⁷ İntrakraniyal anevrizma: Beynin atardamarlardan birinin zayıf bir noktanın baloncuk gibi dışı doğru genişlemesidir.

⁸ Oklüzyon: Kapanma, tıkanma veya bir yapının iç boşluğunun doldurulması demektir.

yükseldiğini ve 12 ay izlemede cihazla ilişkili ciddi advers olay⁹ bildirilmediğini rapor etmiştir (Echeverría vd., 2023).

SME'nin popülerleşen bir diğer kullanım alanı giyilebilir ve akıllı tekstil uygulamalarıdır. Isıl konfor ve nem yönetimi gibi gereksinimlere yanıt veren şekil hafızalı aktif tekstillerde, kumaşın belirli bir uyaran altında gözenek yapısı ya da yüzey morfolojisi değişebilen, böylece ısı ve nem transferi ayarlanabilen, kırışıklıklarını kendiliğinden giderebilen, nefes alabilirliği ile su geçirmezliği koşullara göre değiştirilebilen, sıkılık ve şekil kontrolü sağlayıp vücuda uyum sağlayan fonksiyonel ürünler geliştirilebilmektedir. Bu alanda mekanizmaları ve uygulama örneklerini bir arada ele alan güncel derlemelerin bulunduğu bildirilmektedir (Y. Wang vd., 2022).



Şekil 2.3. Boeing denemeler yaptığı sıcaklık tetiklemeli SME şevronlar (Calkins vd., 2006)

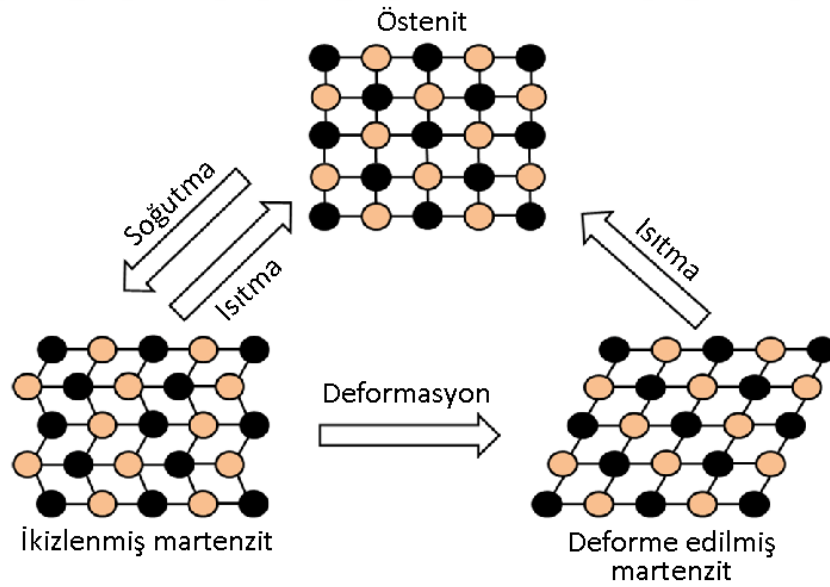
SME'nin konvansiyonel ve biyomedikal uygulamalarının yanı sıra, zorlu çevresel koşullarda çalışan sistemlerde de kullanıldığını gösteren uzay ve havacılık örnekleri dikkat çekicidir. NASA Glenn'de geliştirilen NiTi esaslı süperelastik spring tire (yaylı tekerlek) konsepti, gezegen yüzeyi görevlerinde kullanılan roverlar için yüksek dayanım ve engebeli zemine uyum sağlayan bir çözüm olarak raporlanmaktadır. Ayrıca bu konseptin, deneysel karakterizasyon sonuçlarıyla doğrulanan ve sayısal modelleme çalışmalarıyla optimize edilen bir geliştirme süreci üzerinden ilerletildiği belirtilmektedir (Luckner vd., 2025; Naghipour vd., 2024). Küçük uydularda ise, güneş paneli gibi yapıların fırlatma sırasında güvenle tutulup yörüngede serbest bırakılmasına yönelik SMA esaslı kavrama-serbest bırakma mekanizmaları, NASA teknik raporlarında ve teknoloji dokümanlarında gösterilmiştir (Guzik ve Allen, 2018). Jet motoru gürültüsünü azaltmaya yönelik olarak, SMA aktüatörler ile açılıp kapanabilen değişken geometrili

⁹ Advers olay: İstenmeyen tıbbi durumdur.

şevron yapılarının kullanıldığı sistemlerin havacılık literatüründe yer aldığı bildirilmektedir (Şekil 2.3) (Calkins vd., 2006). Bu çalışmalar, SME'nin çok disiplinli bir uygulama alanına sahip olduğunu ortaya koymakta; ilerleyen yıllarda malzeme mimarisi, üretim yöntemleri ve tetikleme stratejilerindeki gelişmelerle birlikte daha yüksek performanslı ve uygulamaya özgü SME sistemlerin yaygınlaşmasının beklendiğine işaret etmektedir.

2.2. Şekil Hafızalı Alaşımlar

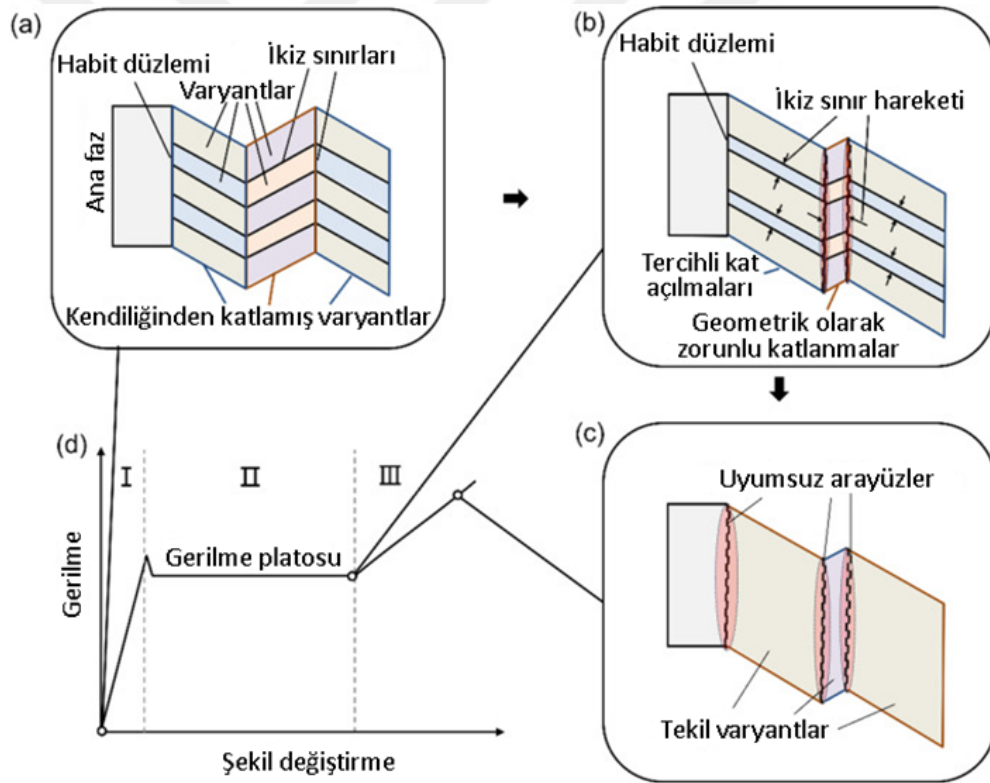
Şekil hafızalı alaşımlar (SMA'lar), dışarıdan uygulanan bir uyarın altında yüksek geri kazanılabilir şekil değiştirme gösterebilen ve bu davranışı difüzyonsuz (yer değiştirmeli) martenzitik faz dönüşümü üzerinden sağlayan alaşımlardır. SMA'ları klasik alaşımlardan ayıran temel nokta, deformasyonun önemli bir kısmının dislokasyon hareketinden ziyade, atomların komşuluklarının korunduğu faz dönüşümü ve ikizlenme (twinning) - ikiz çözülmesi (detwinning) gibi tersinir mikro mekanizmalarla gerçekleştirmesidir (Şekil 2.4). Bu nedenle SMA ailesi içinde hem sıcaklıkla tetiklenen şekil hafıza etkisi hem de uygun sıcaklık aralığında yükleme-boşaltma ile ortaya çıkan süperelastiklik davranışı birlikte görülebilir (Robertson vd., 2012; Van Humbeeck, 2001).



Şekil 2.4. SMA'larda östenit-martenzit dönüşümünün mikroyapısal davranışı (Abidin vd., 2019)

SMA'ların tarihsel gelişimi, martenzitik dönüşümlerin anlaşılmasıyla paralel olarak ilerlemiştir. Şekil hafıza benzeri davranışın ilk gözlemlerinin 1930'larda Au-Cd

sisteminde yapıldığı, takip eden yıllarda Cu-esaslı sistemlerde de benzer etkilerin araştırıldığı ve 1960'lı yıllarda Ti-Ni (Nitinol) alaşımlarının ortaya çıkmasıyla SMA'ların hızlı bir uygulama ivmesi kazandığı kabul edilmektedir (Buehler vd., 1963; Kumar Patel vd., 2020). SMA davranışının merkezinde, yüksek simetrlili ana faz (östenit) ile düşük simetrlili martenzit arasında gerçekleşen tersinir dönüşüm bulunur. Örneğin NiTi'de yüksek simetrlili faz B2 (kübik CsCl tipi kristal) yapıdadır. Bu faz yüksek sıcaklıklarda görülürken soğutma veya gerilme etkisi sonucu doğrudan veya R-fazı üzerinden monoklinik B19' martenzite dönüşüm gerçekleşir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi martenzit içinde farklı varyantların kendiliğinden ikizler halinde oluşması, dış gerilme altında bu varyantların yönlenmesi (detwinning), diğer bir deyişle ikizlenme katlarının açılması ve ardından uygun koşullarda bu dönüşümün ters yönde gerçekleşmesi, makro ölçekte şekil geri kazanımı olarak gözlenmektedir (Allafi vd., 2002).



Şekil 2.5. SMA malzemede katlanma düzlemleri (varyantlar) ve gerilme durumunda katların açılması (Y. Chen vd., 2025)

Elastisite, atomlar arası bağların tersinir olarak uzayıp kısılmasına dayalı, yük kalktığında tamamen geri kazanılan şekil değiştirme davranışdır (Callister, 2019). Süperelastiklik ise bir malzemenin yüksek miktarda tersinir şekil değiştirme gösterebilme

karakteridir. Bu davranış literatürde, Şekil 2.5'te görüldüğü gibi yalnızca bağ esnemesi değil, gerilme ile tetiklenen (östenitten martenzite) faz dönüşümünün tersinir uzamaya katkı sağlaması nedeniyle psödoelastisite (sahte elastiklik) olarak da ifade edilmektedir (Pelton vd., 2000). Bu sayede çeliklerde tersinir şekil değiştirme %0,8-1,0 seviyelerinde kalırken, NiTi'de yaklaşık %6-8 gibi daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir (Duerig vd., 1999).

Süperelastik davranışın temelinde de SME'ye benzer biçimde, östenit fazındaki malzemenin yükleme sırasında gerilme etkisiyle martenzite dönüşmesi ve yükün kaldırılmasıyla martenzitin yeniden östenite geri dönüşmesiyle gerçekleşmektedir (Auricchio vd., 1997). Bu çevrim, gerilme-şekil değiştirme eğrisinde karakteristik bir plato ve histerezis oluşturur. Yük kaldırıldığında ise kalıcı plastik deformasyon oluşmadığı için numune büyük ölçüde başlangıç şekline geri dönmektedir. Bu açıdan süperelastiklik, termoelastik martenzitik dönüşüm temelli SMA sistemlerine özgü bir davranış olup şekil hafızası gösteren diğer malzeme sınıflarında (ör. SMP'ler) aynı anlamda bir geri kazanım söz konusu değildir (Behl ve Lendlein, 2007; Sun vd., 2012). SMA dışındaki şekil hafızalı sistemlerde yük kaldırıldığında kendiliğinden tam geri dönüş gerçekleşmeyebilir. Buna karşın uygun bir uyaran uygulandığında malzeme programlanmış (hafızalanmış) şekline geri dönebilmektedir (Behl ve Lendlein, 2007).

Literatürde manyetik tetiklemeli SMA'lar bulunsa da, sıcaklık tetiklemeli SMA'lar daha yaygın çalışılmış ve çok sayıda uygulama alanı bulmuştur (Kakeshita ve Ullakko, 2002; Van Humbeeck, 2001). Bir alaşımın SMA davranışı göstereceği yönünde üretim öncesi bazı öngörüler yapılabilmekle birlikte, bu davranışı kesin sınırlarla tanımlayan genel kriterler henüz ortaya konulamamıştır (S. Liu vd., 2021; Xue vd., 2016). Bu nedenle, metal bileşim kombinasyonlarının SMA karakter sergileyip sergilemeyeceğini önceden değerlendirmek için fonon hesapları, kristalografik uyum (compatibility) modelleri ve CALPHAD¹⁰ temelli hesaplamalı tasarım yaklaşımlarına başvurulmaktadır (Arróyave vd., 2015; Kumar ve Waghmare, 2020; Lee vd., 2019; Lemke vd., 2021). Buna ek olarak, bazı SMA sistemlerinde dönüşüm sıcaklıkları ile manyetik veya elektronik özelliklerin valans elektron yoğunluğu (e/a : elektron atom oranı) ile ilişkili olduğu, belirli alaşım ailelerinde e/a oranının 6,95 - 7,15 olduğu aralıkta

¹⁰ CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): Çok bileşenli alaşım sistemlerinde faz diyagramlarını ve denge fazlarını termodinamik veriler kullanarak hesaplamalı olarak öngören bir modelleme yaklaşımıdır.

SMA nitelik elde edildiği ve pratik bir tasarım parametresi olarak değerlendirilebildiği bildirilmektedir (González-Legarreta vd., 2015; Khan vd., 2018). Genel olarak bir alaşım sisteminin SMA özelliği gösterebilmesi için genel olarak üç temel ön koşulu sağlaması beklenmektedir:

- i. Sahip olduğu fazlar arasındaki dönüşümün difüzyonsuz ve büyük ölçüde tersinir olması (termoelastik martenzit yapı) (Sedlák vd., 2012),
- ii. Dönüşüm sırasında oluşan mikro yapıların (varyant veya ikiz düzeni) dış gerilme altında yönlenebilir ve geri döndürülebilir olması (Arghavani, Jamal, 2010),
- iii. Dönüşümün tekrarlarında geri dönüşü bozan plastik hasarın ve uyumsuz arayüz enerjisinin (histerezisin) sınırlı kalması (Küçükler, t.y.).

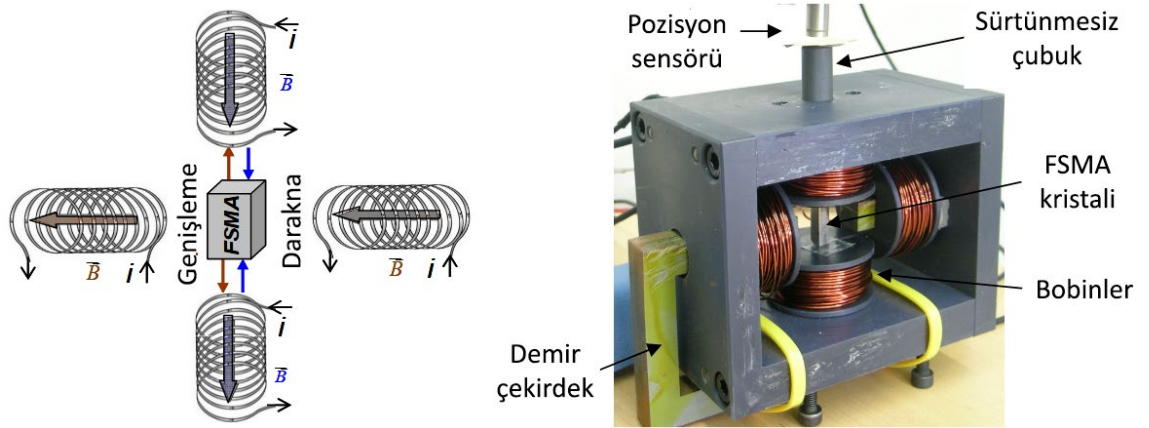
Bu çerçeve, martenzitik dönüşümlerin kristalografik kuramına dayanan PTMC¹¹ gibi klasik yaklaşımlar ile açıklanmaktadır ve bunlar, östenit-martenzit arayüz uyumluluğu, ikizlenme geometrisi, dönüşümün kolaylığı ve histerezis genişliği üzerinde doğrudan belirleyici özelliklerdir (Gu vd., 2018). Örneğin Hume-Rothery karakterli¹² Cu esaslı bazı sistemlerde β -fazın kararlılığı ile uzun mesafeli düzenlilik ve elektron yoğunluğu temelli parametreler arasında ilişki bulunduğu, ısı işleme düzenlilik düzeyinin değiştirilmesinin dönüşüm davranışını etkileyebildiği gösterilmiştir (Mañosa vd., 1998; Mazzer vd., 2022; Recarte vd., 2004). NiTi özelinde ise dönüşüm sıcaklıklarının bileşime aşırı duyarlı olduğu, Ni içeriğindeki çok küçük sapmaların dahi dönüşüm sıcaklıklarında belirgin kaymalar oluşturabildiği ve bu nedenle hedeflenen dönüşüm aralığı için kompozisyon kontrolünün kritik olduğu vurgulanmaktadır (Carl vd., 2017a; Rowolt vd., 2021). Son yıllarda kristalografik uyumluluk, cofactor conditions¹³ temelli süper-uyumluluk yaklaşımı ile alaşım tasarımında hedeflenen bir ölçüt hâline gelmiştir. Bu koşullara yaklaşılan bileşimlerde dönüşüm histerezisinin daraldığı ve çevrimsel fonksiyonel kararlılığın iyileştiği bildirilmektedir (Chen vd., 2013; Zarnetta vd., 2010).

¹¹ PTMC (Martenzitik Dönüşümlerin Fenomenolojik Teorisi): Östenit-martenzit dönüşümü sırasında oluşan şekil değişimi, varyant yönelmesi ve ikizlenme ilişkilerini kristalografi ve deformasyon geometrisi üzerinden açıklayan teoridir.

¹² Hume-Rothery karakter: Bir alaşımda faz kararlılığının ve yapı tipinin esas olarak elektron yoğunluğu (e/a oranı) tarafından belirlenmesidir.

¹³ Cofactor conditions: Martenzitik dönüşüm sırasında östenit ile martenzit arasındaki ara yüzeyin tam uyumlu (koherent) ve gerilmesiz olmasını sağlayan özel kristalografik koşullardır.

SMA'lar, alaşım ailesi açısından geniş bir yelpazeye sahiptir. NiTi esaslı alaşımlar biyomedikal uygunluk, ysek çevrim ve fonksiyonel kararlılık gibi avantajlar sunarken, Cu-esaslı alaşımlar daha düşük maliyet, geniş dönüşüm sıcaklık aralığı gibi konularda daha üstün özellikler göstermektedir. Fe esaslı sistemler özellikle sismik ve akıllı yapı uygulamalarında ilgi çekmekte; FSMA (ferromanyetik şekil hafızalı alaşım) gibi çok fonksiyonlu, manyetik alanla tetiklenebilen Husler alaşımları ise temassız uyarılabilen hızlı yanıtlı aktüatör, sensör ve titreşim kontrol uygulamalarında ysek şekil değiştirme potansiyeli sunmaları nedeniyle ne çıkmaktadır (Kapoor, 2017; Van Humbeeck, 2001). Örneğin Asua ve arkadaşları tarafından temassız nanopozisyonlama amacıyla FSMA kullanılarak üretilen düzenek şekil 2.6'te görülmektedir. FSMA'ların aktivasyonu için çok ysek manyetik alan gerektiği için bobinlere 4-16 ms sürelili PWM darbeler şeklinde 250A akım uygulanarak 0.42-0.5 T manyetik alan meydana getirilmekte ve tetikleme sağlanmaktadır. FSMA, uygulanan manyetik alan kaybolduğunda şeklini korumaya devam ettiği için akım kesildiğinde de sistemsel pozisyonlama korunmaktadır.



şekil 2.6. İki dik manyetik alanda çok hassas pozisyonlama yapan FSMA esaslı aktüatör

SMA uygulamalarına bakıldığında, en bilinen örnekler kendiliğinden genişleyen stentler, ortodontik teller ve minimal invaziv cihaz bileşenleridir ve burada sperelastikliğin yanı sıra uygun dönüşüm sıcaklıklarına ayarlanabilirlik de kritik rol oynamaktadır (Kapoor, 2017). Havacılık ve uzay sahasında, 1960'ların sonlarından itibaren boru bağlantıları için (CryoFit gibi) şekil hafızalı kaplin ve benzeri uygulamalar rapor edilmiştir. Düşük sıcaklıkta genişletilip montajlandıktan sonra ısınma sonucu sıkı geçme sağlayan bu kuplaj sistemi, uygulandığı yerde güvenilir bağlantı ve sızdırmazlık çözümü sunmuştur (Schetky, 2000). Yapı mühendisliğinde ise SMA elemanların enerji

sönümlleme ve yeniden merkezleme yetenekleri nedeniyle sismik dayanım ve damper elemanı olarak kullanımlarıyla ilgili geniş bir araştırma sahası bulunmaktadır (Costanza vd., 2024). Örneğin Dolce ve arkadaşları, betenarme bir yapı üzerindeki kolon-kiriş düğümlerine yerleştirdikleri SMA çaprazlama elemanının (payanda) histerezisini kullanarak deprem titreşimini sönümlemeyi hedeflemişlerdir. Bu şekilde en az 1000 çevrim boyunca bozulma olmadan sistemin çalışabildiği ve 600 kN maksimum kuvvet, 200 kN yeniden merkezleme kuvveti elde edilebildiği raporlanmıştır (Dolce vd., 2001).

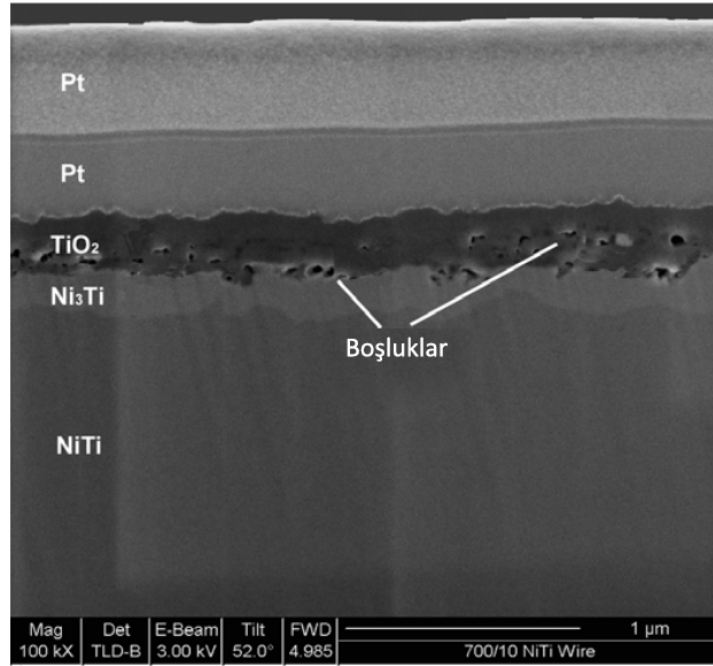
2.3. SMA Özellikteki Ni-Ti Alaşımları

SMA'larda olduğu gibi NiTi alaşımları da şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik gibi fonksiyonel davranışlarını, östenit-martenzit dönüşümünün (çoğunlukla B2 ↔ B19' ve bazı koşullarda R-fazı üzerinden) tersinir karakterinden almaktadır. Tıbbi cihazlar başta olmak üzere pek çok uygulamada NiTi'yi özel yapan nokta ise iyi derecede geri kazanılabilir şekil değiştirme kapasitesi ve süperelastik şekil değiştirme miktarı, yüksek yorulma performansı, yapısal stabilitesi ve diğer SMA'lara göre daha üstün biyoyumluluk özelliklerine sahip olmasıdır (Kapoor, 2017).

Daha önce bahsedildiği gibi NiTi alaşımında bileşimi oluşturan Ni-Ti oranındaki çok küçük değişimler bile dönüşüm sıcaklıklarını ve mikro yapıyı ciddi manada etkilemektedir. Literatürde, özellikle at.% 50 Ni civarında NiTi bileşiminde %0,1 mertebesindeki atomik Ni artışının Ms başta olmak üzere dönüşüm sıcaklıklarını yaklaşık 10 K düşürdüğü belirtilmektedir (Frenzel vd., 2007). Ayrıca Ni içeriğindeki artış, dönüşüm sıcaklıklarını ve histerezisi azaltmakta ve ısı işlem sonucu meydana gelen yaşlandırma ile birlikte Ni₄Ti₃ benzeri çökeltiler oluşturarak malzemenin yorulma direncini iyileştirmekte, ancak biyoyumluluğu düşürmektedir (Carl vd., 2017b). Dolayısı ile Ni-zengin NiTi'nin çoğu zaman hedefi, süperelastikliğin oda veya vücut sıcaklığı aralığında güvenli ve tekrarlanabilir biçimde sağlanmasıdır. Bu doğrultuda NiTi'nin dönüşüm sıcaklıklarının, kullanım sıcaklığında östenit stabil olacak şekilde tasarlanması gerektiği bildirilmekte, bu malzemelerin termomekanik davranışının proses hassasiyeti nedeniyle özel üretim tasarımı ve mikro yapı kontrolü gerektirdiği vurgulanmaktadır (Anonymous, 2021; Yin vd., 2024).

NiTi'de Ti oranındaki artışın ise işlenebilirliği iyileştirdiği, gevrekliği ve dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı, Şekil 2.7'da görüldüğü gibi yüzeyde pasif TiO₂ tabakası oluşturarak biyoyumluluğu iyileştirdiği, ancak Ti₂Ni ve Ni₃Ti'nin özellikle SME ve

süperelastikliği bozarak proses sırasında kaçınılması veya kontrollü yönetilmesi gereken bir faz olabildiği ayrıntılı olarak belirtilmektedir (Bhagyaraj vd., 2013).



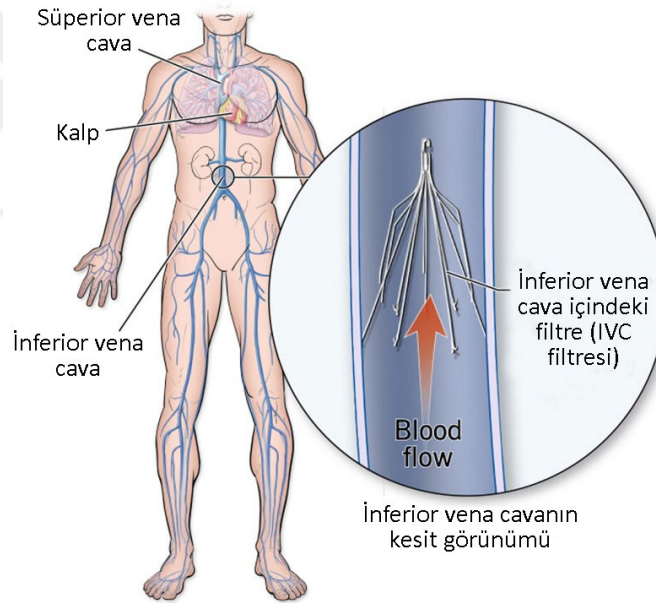
Şekil 2.7. Ti-zengin NiTi'nin 700°'de 10 dakika havada oksitlenmesi sonucu yüzeyde oluşan yoğun TiO₂ tabakasının 100.000X büyütmede FIB-SEM görüntüsü (Zhu vd., t.y.)

Mikroyapısal değişimlerin dönüşüm sıcaklığı ve histerezise etkisi değerlendirildiğinde; iç gerilme birikimi, dislokasyonlar, nokta kusurları ve ikinci faz-arayüz etkileşimleri, arayüz hareketine karşı sürtünme ve enerji kaybını artırarak aktivasyon bariyerini¹⁴ yükseltmektedir. Bu durum, ileri ve ters dönüşüm yollarının zorlaşmasıyla birlikte termal ve mekanik histerezisin genişlemesine, dönüşüm sıcaklıklarının işlem geçmişine de bağlı olarak kaymasına yol açmaktadır (Kim vd., 2022a). Özellikle martenzit fazında tercihli biçimde oluşturulan dislokasyon ağları, arayüz hasarı gibi kusurlar, faz veya ikiz arayüzlerinde (pinning etkisiyle¹⁵) engel oluşturarak arayüz hareketini zorlaştırmakta ve böylece dönüşüm sıcaklıklarını yükseltmektedir. (Fernandes vd., 2011; S. Wang vd., 2011).

¹⁴ Aktivasyon bariyeri: Bir faz dönüşümünün başlayabilmesi için ihtiyaç duyulan asgari enerji miktarıdır.

¹⁵ Pinning etkisi: Dislokasyonların çökeltiler, ikinci fazlar, kusurlar ya da iç gerilmeler tarafından yerinde tutulması ve hareketlerinin kısıtlanmasıdır.

Mikroyapının dönüşüm sıcaklıkları ve histerezisi bu denli belirgin biçimde etkileyebilmesi, NiTi'nin biyomedikal uygulamalarında yalnızca anlık fonksiyonel davranışın değil, aynı zamanda servis ömrü boyunca kararlılığın da kontrol edilmesini gerekli kılar. Nitekim NiTi'de tekrarlı termal ve mekanik çevrimler, dönüşüm arayüzlerinin hareketiyle birlikte plastikleşmeye ve dislokasyon birikimine yol açabilmekte, bu birikim ise dönüşüm sıcaklıklarında, histereziste ve yorulma davranışında zamanla değişimlere neden olabilmektedir (Pelton, 2011). Ayrıca biyolojik ortamda bulunan klorür iyonlarının yüzeyde yerel korozyona yol açabildiği, bu sırada Ni'nin çözeltiye geçtiği ve salım hızının korozyon ürün tabakasının¹⁶ yapısı ile maruziyet süresine bağlı olduğu gösterilmiştir (Hu vd., 2010). Dolayısıyla NiTi esaslı implant ve girişim cihazlarında, hedeflenen performansın sürdürülebilirliği açısından mikroyapı kontrolü kadar yüzey oksit tabakasının kararlılığı, korozyon direnci ve iyon salımı da tasarımın önemli bileşenleri arasında yer almaktadır (Nasakina vd., 2019).

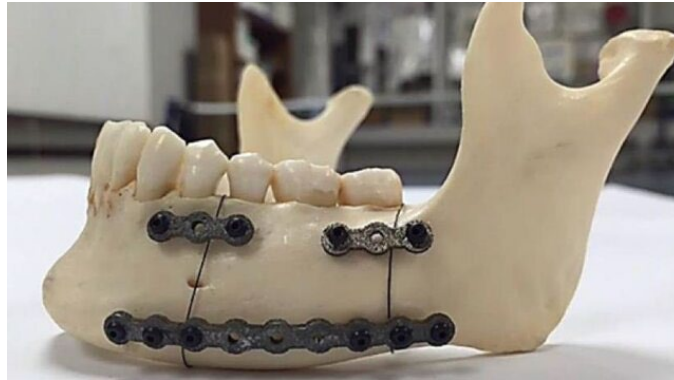


Şekil 2.8. Vena cava filtresi ve vücut içine implantasyonu (Anonymous, t.y.-c)

NiTi'nin biyomedikal alanlarda kullanımı araştırıldığında çok geniş bir uygulama sahası ile karşılaşılmaktadır. Koroner veya periferik stentler, kalp kapak bileşenleri,

¹⁶ Korozyon ürün tabakası: Metalin korozyona uğraması sonucu yüzeyde oluşan oksit, hidroksit, tuz veya karma bileşiklerden oluşan ince tabakadır.

kılavuz teller, filtreler, ortodontik braketler, vena cava filtreleri¹⁷ (Şekil 2.8), embolizasyon koilleri, kemik fiksasyon tel veya zımbaları (Şekil 2.9) NiTi'nin biyomedikal kullanımlarından yalnızca bazılarıdır. Çeşitliliğe rağmen bu uygulamaların çoğunda implant malzemesinden beklenenler; mekanik fonksiyonu, biyouyumluluk kriterlerini ve minimal invaziv tasarım şartlarını yerine getirmeleridir. Örneğin vasküler girişim cihazlarına odaklanan güncel bir derleme, NiTi'nin stent ve kılavuz tel tasarımlarında süperelastiklik ve yorulma performansı nedeniyle tercih edildiğini ve cihaz miniaturizasyonu arttıkça malzeme-yüzey mühendisliği ihtiyacının daha da kritikleştiğini vurgulamaktadır (Yin vd., 2024). Diğer bir deyişle, insizyon ve operasyonu daha lokal seviyeye azaltmak için giderek daha küçük tıbbi cihaz ve gereçler tasarlanmakta, ancak bunun sonucunda malzemeye ait yüzey ve mikro yapı kontrolü çok daha hayati bir rol haline gelmektedir. Örneğin Agarwal ve arkadaşları, lazer toz ergitme yöntemiyle üretilen NiTi stentlerde hedeflenen ince strut¹⁸ geometrisine ulaşmanın süreç kaynaklı boyutsal sapmalar ve yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeniyle zorlaştığını bildirmişlerdir. Çalışmada strut çapı, tasarımda 100 µm olarak belirlenmesine karşın, üretilen değerlerin 148-201 µm aralığına çıktığı rapor edilmiştir. Buna ek olarak elektropolisaj ile yüzey pürüzlülüğünün %87'ye kadar azaltılabildiği ve bu iyileştirmenin küçük ölçekli stent geometrilerinde yüzey kalitesi ile fonksiyonel performansın kontrolünde kritik olduğu belirtilmiştir (Agarwal vd., 2025).



Şekil 2.9. Eklemeli imalatla üretilmiş NiTi kemik fiksasyonlarının mandibula çatlak uygulaması (Farjam, 2018)

¹⁷ Venöz filtresi: Ven içine yerleştirilen ve pıhtıyı tutarak akciğerlere gitmesini önlemeyi amaçlayan koruyucu bir tıbbi cihazdır. En sık yerleştirildiği yer Vena cava inferior olduğu için günlük pratikte çoğu zaman vena cava (IVC) filtresi anlamında kullanılmaktadır.

¹⁸ Strut: Özellikle stentlerde, ağ yapısını oluşturan ince tellerin adıdır.

NiTi'nin klinikteki güçlü konumuna rağmen, metalik yapıdan ayrılan Ni^{+2} iyonunun canlı organizma içinde sitotoksik¹⁹ özellik göstermesi, ayrıca pH ve ortam iyonlarına bağlı olarak hidroksit ($NiOH^+$ veya $Ni(OH)_2$) gibi oksijenli bileşikler (ROS, Reactive Oxygen Species), klorür ($NiCl^+$ gibi) ve proteinlerle kompleksler oluşturması nedeniyle NiTi'nin saf metal olarak kullanımı yönünde önemli engeller mevcuttur. Çünkü bu iyon ve bileşikler, lokal veya sistemik aşırı duyarlılık oluşturarak inflamasyon meydana getirmekte, özellikle böbrek ve karaciğerde fonksiyonel bozukluğa neden olmakta, hatta çeşitli kanser türleri ile ilişkilendirilen komplikasyonlara sebebiyet vermektedir (Nordberg, 2007; Tjen ve Yang, 2023). Örneğin Sussman ve arkadaşları, nitinol tellerden Ni salımını pH değişimi ve inflamasyon koşullarını taklit eden H_2O_2 , NaOCl ve HOCl varlığında izlemiş, pH azaldıkça ve oksidan derişimi arttıkça Ni salımının anlamlı biçimde yükseldiğini rapor etmiştir. Buna ek olarak NaOCl ve HOCl maruziyetinin bazı oksitli yüzeylerde çukurcuk korozyonu ile makroskopik hasar oluşturabildiği gösterilmiş, inflamasyon sonrası implant çevresindeki lokal bölgede Ni salımını hızlandırabileceği vurgulanmıştır (Sussman vd., 2022). Benzer şekilde Váľková ve arkadaşları 2018 yılda yaptıkları bir çalışmada, fizyolojik ve osteoartrit²⁰ insan osteoblastlarını²¹ NiTi ile temas ettirerek inflamasyonla ilişkili gen ekspresyonunu²² incelemiştir. Sonuçlar, NiTi temasının özellikle osteoartrit osteoblastlarda enflamasyon ve doku yıkımıyla ilişkili biyolojik yanıtları artırdığını göstermiştir. Bu bulgular, NiTi'ye verilen hücresel yanıtın doku durumuna bağlı olarak değişebildiğine ve bazı koşullarda proinflatuvar²³ yanıtın güçlenebileceğine işaret etmektedir (Váľková vd., 2018).

NiTi'nin iyon salımı, korozyon ve implant olarak kullanımıyla ilişkili enfeksiyon gibi konular, yüzey modifikasyonu ve alaşımlama üzerinden iyileştirme arayışlarına hızlandırıcı bir etki oluşturmuştur. Bu noktada NiTi'ye üçüncü veya dördüncü element ilavesi (NiTi ternary veya quaternary alaşımları) literatürde iki ana ortak hedefi yerine getirmesi bakımından öne çıkmaktadır. Bunlardan ilki dönüşüm sıcaklıklarını, histerezisi, mekanik dayanımı ve yorulma ömrünü ayarlamak; ikincisi ise malzemeye radyopasite²⁴, antibakteriyellik, korozyon dayanımı gibi ek fonksiyonellikler kazandırmaktır (Kim vd.,

¹⁹ Sitotoksiste: Bir maddenin çeşitli etkilerle hücrelere zarar verme potansiyelidir.

²⁰ Osteoartrit (kireçlenme): Eklem kıkırdığının zamanla aşınması ve bozulması ile ortaya çıkan eklem hastalığıdır.

²¹ Osteoblast: Olgun hemik hücresine (osteosit) dönüşebilen öncül hücredir.

²² Gen ekspresyonu: Bir genin aktif hale gelip hücre içinde protein oluşturmasıdır.

²³ Proinflatuvar: İnflamasyonu durmunu artıran veya başlatan anlamına gelmektedir.

²⁴ Radyopasite: Bir malzemenin X-ışınını soğurma kapasitesidir.

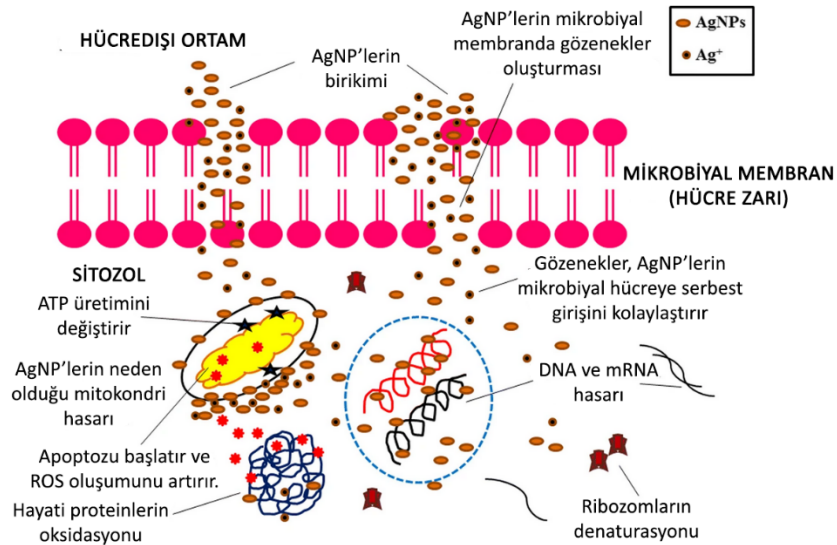
2022a). Örneğin Cu katkısının, NiTi’de iç gerilmeyi azaltarak dönüşüm sıcaklıkları ve histerezisin azalmasına neden olduğu, ayrıca antibakteriyellik etkisini artırdığı rapor edilmektedir (Uslugil vd., 2025). Hf, Zr gibi elementler ise Ti gibi davranarak dönüşüm sıcaklıklarını yukarı çekmektedirler (Behvar vd., 2025; Kim vd., 2022b). NiTi’nin radyolojik geçirgenliğinin fazla olması, floroskopiyle²⁵ anlık takip gereken uygulamalarda dezavantaj oluştururken Pt, Pd W, Cr, Er gibi yüksek atom numaralı elementlerin NiTi ile alaşımlanması sonucu alaşımın radyopasitesi artırılabilir (Tuissi vd., 2016). Ayrıca Ta gibi elementlerle modifiye edilmiş NiTi sistemlerinde biyouyumluluk, korozyon ve X-ray görünürlük gibi konuların birlikte ele alındığı güncel derlemeler de mevcuttur (S. Zhou vd., 2025). Bu doğrultuda genel bir çerçeve oluşturması için literatürdeki yayınlar taranarak Tablo 2.1’de görüldüğü gibi çeşitli alaşım elementlerinin NiTi’nin dönüşüm sıcaklığı, histerezis, geri kazanılabilir süperelastik uzama, yorulma, mukavemet ve sünekliğine etkileri belirtilmiştir.

Tablo 2.1. NiTi’ye eklenen alaşım elementlerinin NiTi’nin mekanik özellikleri ve dönüşüm sıcaklıklarına etkisi (G. Baigonakova vd., 2020a; Behvar vd., 2025; T. W. Duerig ve Melton, 1989; Frenzel vd., 2015; Karaca vd., 2014; Nam vd., 1990; Uslugil vd., 2025; Wei ve Xinqing, 2009; Xu vd., 2024; Xue vd., 2017)

Alaşım Elementi	Dönüşüm sıcaklıkları (Ms, Af)	Histerezis	ε _{SE} (Geri kazanılabilir süperelastik uzama)	Yorulma direnci	Çekme dayanımı	Süneklik
Ni	↓↓	↓ veya ↔	↑ ⁱ	↑ ⁱⁱ	↑	± ^{III}
Ti	↑↑	↑ veya ↔	↓ ^{IV}	↓ veya ±	↔ veya ↓	±
Cu	↓ veya ↔	↓ V	↔ ^{VI}	↑ ^{VII}	↑	± ^{VIII}
Hf	↑↑	↑	± ^{IX}	↓ veya ±	↑↑	↓
Zr	↑	↑	±	±	↑	↓
Pd, Pt, Au	↑↑	↑ veya ↔	↔	±	↑ veya ↔	↔ veya ±
Fe, Co, Cr	↓	±	↓	↓ veya ±	↑	↓
Nb	±	↑↑	±	± ^X	↔ veya ±	±
Ag ^{XI}	↔	↔	↑ ^{XII} veya ↓ ^{XIII}	±	↑ ^{XII} veya ↓ ^{XIII}	↑ ^{XII} veya ↓ ^{XIII}
↑↑: Güçlü artırıcı etki ↔: Belirgin bir değişim yok / yaklaşık aynı ↑: Zayıf artırıcı etki ±: Şartlara bağlı / değişken						
I. Özellikle Af oda sıcaklığının altına çekilirse II. Uygun yaşlandırma (çökelti) işlemleri ile III. Aşırı yaşlandırmada düşebilir. IV. Oda sıcaklığında süperelastik aralığı daraltır. V. Aynı zamanda histeresizi daraltır. VI. Çoğu zaman sabit kalır. VII. Çevrimsel stabilite artabilir. VIII. Yüksek Cu oranında gevrekleşme riski meydana gelir.				IX. Yüksek sıcaklıkta korunabilir, gerilmeleri artabilir. X. Uygulamada çoğu zaman kuplaj ve tek seferlik aktuasyon kullanılır. XI. Ağ. %0,5-2,5 aralığı için geçerlidir. XII. Ağ. %0,5-1 arası için geçerlidir. XIII. Özellikle ağ. %2 ve üzeri için geçerlidir.		

²⁵Floroskopi: X-ışınları ile vücudun gerçek zamanlı olarak görüntülenmesini sağlayan bir tıbbi görüntüleme yöntemidir.

NiTi'ye eklenen Ag'nin sertlik ve dayanım gibi mekanik özellikleri artırabildiği pek çok çalışmada bildirilmektedir (Baigonakova vd., 2020b; Marchenko, vd., 2022; Oh vd., 2006). Buna karşılık dönüşüm sıcaklıklarına etkisi daha değişken olup, Ag'nin matriste etkin Ni/Ti oranını nasıl etkilediğine, ayrı bir faz olarak kalıp kalmadığına ve porozite gibi mikroyapısal unsurlara bağlıdır. Bu nedenle literatürde Ag ilavesinin dönüşüm sıcaklıklarını bazı çalışmalarda artırdığı, bazı çalışmalarda ise azalttığı rapor edilmiştir (Bahramyan vd., 2024; Jhou vd., 2018; Oh vd., 2006). Diğer taraftan Ag katkısının antibakteriyelliği artırdığı pek çok çalışma ile doğrulanmıştır (Baigonakova vd., 2024; Y. F. Zheng vd., 2011). Örnek olarak Baigonakova ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, NiTi tel numunelerde at. %0,1 Ag katkısının akma dayanımını ~350 MPa'dan ~435 MPa'a, çekme dayanımı yaklaşık ~1370 MPa'dan ~1450 MPa'ya artırdığını, kopma uzamasına ise ~%32'den ~%34'e artırarak sınırlı ölçüde etki ettiğini göstermişlerdir (Baigonakova vd., 2020a). Diğer taraftan Salman ve arkadaşları, VAR ile üretilen Ni-Ti-Ag alaşımlarında Ag ilavesinin uygun aralıkta basma dayanımını artırabildiğini rapor etmişlerdir. Çalışmaya göre ağ. %3 Ag içeren numunelerde basma gerilmesi ~1055 MPa'dan ~1507 MPa'ye çıkmış ve ~%42 artış elde edilmiştir (Salman vd., 2022). Marchenko ve arkadaşları ise, SHS ile üretilen gözenekli NiTi alaşımlarına at. %0,5'ten az olmak üzere Ag nanoparçacık ilavesinin, basma altında maksimum kırılma şekil değiştirmesini %7'den %27'ye yükselttiğini, buna karşın nihai dayanımın yaklaşık 70 MPa seviyesinde korunduğunu bildirmişlerdir (Marchenko vd., 2022).



Şekil 2.10. AgNP'lerin mikrobiyal hücre üzerindeki etki mekanizması (Prasher vd., 2018)

Gümüş, oligodinamik etkisi, zayıf iyon salımı, mikroorganizmalarda membran hasarı, oksidatif stres gibi etkiler sayesinde farmakoloji ve tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılan antimikrobiyal metallere biridir ve klinik olarak farklı formlarda, farklı amaçlara yönelik olarak değerlendirilmektedir (Şekil 2.10). Literatürde Ag'nin biyomedikal kullanımı çeşitli biçim ve amaçlar çerçevesinde sınıflandırılmaktadır. İyonik gümüş (Ag^+) ve gümüş tuzları (ör. gümüş nitrat), gümüşün doğal yollardan temin edilebilir formudur ve eski dönemlerden beri yara temizliği, antisepsi gibi amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Ayello vd., t.y.). Bunun yanında gümüş sülfadiazin (SSD), özellikle yanık ve enfekte yaralarda antimikrobiyal kontrol amacıyla kullanılan bir maddedir ve SSD'nin kateter ve endotrakeal tüp²⁶ gibi yüzeylerde kaplama amaçlı kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur (Shrestha vd., 2024; White ve Cooper, 2005). Ag'nin nispeten yeni sayılabilecek bir diğer uygulaması ise nanoparçacık (AgNP) formunda kullanımıdır. Dolayısı ile AgNP'ler, antibakteriyel özellik kazandırılmak istenen yüzeye kaplanmakta veya yapıyı oluşturan maddeye kolayca karıştırılmaktadır. Bu nedenle AgNP'ler tıbbi gereç, implant gibi biyomedikal cihazlardan buzdolabı rafları, bilgisayar klavyeleri gibi çok geniş bir sahada uygulama bulunmaktadır (Mondal vd., 2024; Meher vd., 2024; Rodrigues vd., 2024).



Şekil 2.11. Sırtında TEN bulunan bir kadın hastada: (A) hastaneye yatıştan hemen önce yaygın gözlemlenen deri ayrılması, (B) Günde iki kez gümüş nitrat uygulamasının üçüncü günündeki tedavi takibi, (C) Taburcu edilmeden önce yedinci günde çekilen tedavi sonrası ilgili bölgelerin yeterli epitelizasyonu görülmektedir.

²⁶ Endotrakeal tüp: Solunum yoluna ağızdan veya burundan yerleştirilerek hava yolunu açık tutan ve akciğerlere oksijen verilmesini sağlayan tıbbi bir tüptür.

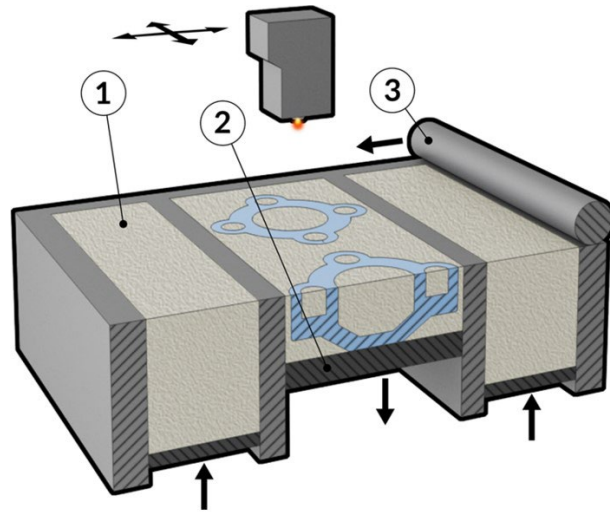
Ag'nin biyolojik etkileri incelendiğinde, örneğin Martinez ve arkadaşları yaptıkları *in vivo* çalışmada (Şekil 2.11), ağır deri kaybı ile seyreden toksik epidermal nekroliz (TEN)²⁷ olgularında yara bakımı için ağ. %0,5 gümüş nitrat (AgNO₃) sprey uygulamış ve uygulamanın enfeksiyonu önlemeye yardımcı olabildiğini, re-epitelizasyonun ortalama 5-10 gün içinde sağlandığını ve belirgin bir sistemik toksisite gözlenmediğini bildirmişlerdir (Martinez vd., 2023). Benzer şekilde, Berra ve arkadaşları SSD kaplanmış endotrakeal tüplerin bakteri oluşumuna etkisini incelemiş ve SSD kaplı tüplerde hiç bakteriyel büyüme görülmezken, kaplanmamış tüplerde belirgin oranda kolonizasyon saptandığını bildirmiştir (Berra vd., 2008). Ag nanoparçacıklarına yönelik bir örnekte Alfaluji ve arkadaşları, elektrosin ile üretilen PCL-AgNP nanoliflerde Ag miktarı arttıkça yüzeyin daha hidrofilik olduğunu ve *E. coli* ile *S. aureus*'a karşı belirgin antibakteriyel etki oluştuğunu göstermiştir. Çalışmada ayrıca ağ. %0,4 AgNP seviyesinde mekanik dayanımın arttığı, daha yüksek oranlarda ise Ag'nin topaklanması nedeniyle dayanımın yeniden azaldığı bildirilmiştir (Alfaluji vd., 2025).

NiTi'ye Ag kullanılarak antibakteriyel etki kazandırmak için temelde iki yaklaşım; kütleli (bulk) NiTiAg alaşımı üretme veya NiTi'nin yüzeyine Ag içeren film kaplama yöntemlerinden biri tercih edilebilmektedir. Literatürdeki çalışmalarda kütleli üretim yöntemi ile gözenekli NiTiAg alaşımlarının biyoyumluluk ve antibakteriyellik açısından incelendiği ve %1-2 Ag seviyelerine kadar mekanik özellikler, antibakteriyel etkinlik ve hücre uyumluluğun birlikte sağlandığı gösterilmiştir (Baigonakova vd., 2024; Zheng vd., 2011). Ag içerikli yüzey kaplamalarında ise NiTi'nin mikroyapısı aynı kalarak şekil hafıza ve süperelastik davranışını bozmadan kontrollü iyon salımı ile antibakteriyellik elde edilebilmektedir. Örneğin yapılan bir çalışmada NiTi yüzeyine AgNP katkılı polidopamin kaplaması uygulanarak kontrollü antibakteriyel aktivite kazandırılmaya çalışılmış; Ag iyon salımının zamana bağlı davranışı rapor edilerek kaplamanın hem sürdürülebilir antibakteriyel etki sağladığı hem de salım hızının güvenli sınırlar içinde kaldığı gösterilmiştir (Li vd., 2024). Benzer şekilde, NiTi üzerinde nano-Ag katkılı oksit kaplamalarla antibakteriyellik ve korozyon dayanımını birlikte artırmayı hedefleyen çalışmalar yapılmış ve bu yaklaşımın her iki performans kriterinde de belirgin iyileşme sağlayabildiği gösterilmiştir (Karabudak vd., 2017).

²⁷ Epidermal nekroliz: Epidermin hücre ölümü nedeniyle geniş alanlarda ayrılıp soyulması durumudur.

2.4. NiTi Üretim Yöntemleri

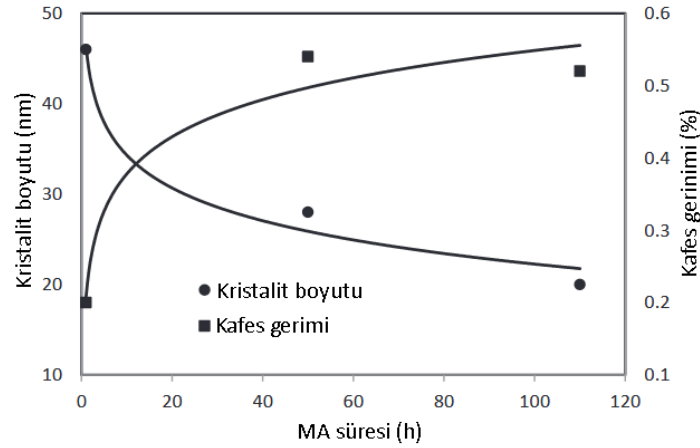
NiTi alaşımları, endüstri ve biyomedikal alanda yaygın kullanılmalarına karşın, üretim sırasında bileşim hassasiyeti ve işlem zorluğu nedeniyle klasik alaşımlara göre daha problemli bir sınıfta değerlendirilmektedir. Literatürde ve endüstriyel manada NiTi üretimi genel olarak kontrollü ergitme, katılaştırma proseslerinden oluşan döküm ya da toz eldesi, karıştırma, sıkıştırma, sinterleme işlemlerinden oluşan toz metalurjisi (TM) olmak üzere iki ana grupta ele alınmaktadır. Döküm yöntemlerinde vakum indüksiyon ergitme (VIM), vakum ark yeniden ergitme (VAR), elektron ışın ergitme ve benzeri teknikler uzun zamandır uygulanmakta, ancak dönüşüm sıcaklıklarının (özellikle M_s) kompozisyona aşırı duyarlı olması ve proses veriminin düşük olması, hurdaya ayırma (yield problemleri) gibi sorunlar nedeniyle işlem yeterince kontrol edilememekte ve üretim maliyetleri artmaktadır (Duerig, 1994). Ayrıca NiTi'nin işlenebilirliğinin zor olması, talaşlı imalat sırasında takım aşınması ve ısı etkiler bakımından dezavantaj oluşturmakta, bu durum son şekle yakın talaşsız üretim sağlayan TM'nin tercih edilmesini daha cazip hale getirmektedir (Duerig, 1994; Wei vd., 2024). Ayrıca son yıllarda, toz metalürjisinin özel bir uygulaması kabul edilen eklemeli imalatın (AM) da giderek artan şekilde daha geniş bir kullanım alanı bulduğu görülmektedir (Elahinia vd., 2012). Son dönemde NiTi'nin AM ile üretimiyle ilgili yoğun çalışmalar yürütülmüş, bu yöntemlerde toz üretimi, oksijen veya karbon kontaminasyonu, mikro-gözeneklilik, kompozisyon kaymaları ve dönüşüm sıcaklıklarının kontrolü gibi kritik değişkenlerde meydana gelen değişimler incelenmiştir (Dzogbewu ve de Beer, 2023; Kubášová vd., 2024).



Şekil 2.12. Seçici lazer sinterleme (SLM) yöntemi ile üretim prosesi (Anonymous, t.y.-b)

Örneğin Shayesteh Moghaddam ve arkadaşları Şekil 2.12’de görüldüğü gibi SLM yöntemiyle üretilen Ni-zengin NiTi numunelerde herhangi bir ek ısıtıl işlemi gerek kalmadan süperelastik davranışı iyileştirmeyi amaçlamıştır. Üretim ayarlarından biri olan tarama aralığını değiştirerek malzemenin iç yapısını kontrol etmişler ve en dar aralıkta üretilen numunelerde basma testleri sonucunda ilk çevrimde yaklaşık %5,6’lık geri kazanılabilir şekil değişimi ve %98 geri kazanım oranı elde etmiştir. Onuncu çevrim sonunda dahi bu değerin %5’in üzerinde korunabildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar bu iyileşmeyi, daha sık taramanın malzemede daha düzenli bir iç yapı oluşturmaya bağlamış ve ısıtıl işlem kaynaklı çökelti görülmediğinden, performans artışının esas olarak üretim sürecinin oluşturduğu dokuya bağlı olduğunu belirtmişlerdir. (Shayesteh Moghaddam vd., 2019).

TM yöntemleri; gözenek kontrolü, bileşimin hassas şekilde ayarlanması, şekil toleransı ve geometrik doğruluk, bazı durumlarda segregasyonu ve tanecik büyümesini sınırlama gibi özelliklerle önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte NiTi özelinde TM’nin en kritik dezavantajı, yüksek özgül yüzey alanı ve çok kademeli işlem adımları nedeniyle oksijen, karbon gibi safsızlıkların kaçınılmaz biçimde yapıya girmesi ve bunun hem faz dengesi hem de dönüşüm sıcaklıklarının olumsuz etkilenmesine sebep olmasıdır (Mentz vd., 2008). Nitekim oksijenin Ti ile güçlü etkileşimi, matriste etkin Ni/Ti oranını değiştirerek dönüşüm sıcaklıklarını bastırabilmekte, ayrıca gevrek ikincil faz oluşumu riskini artırabilmektedir (Duerig, 1994). Bu nedenle TM yöntemiyle NiTi üretiminde atmosfer koşulları, ham toz saflığı, bağlayıcı ve proses kontrol ajanı (PCA) kalıntılarının giderilmesi ile sinterleme sıcaklık profilinin doğru ayarlanması, dikkatle yönetilmesi gereken temel parametreler arasında yer almaktadır (Mentz vd., 2008).



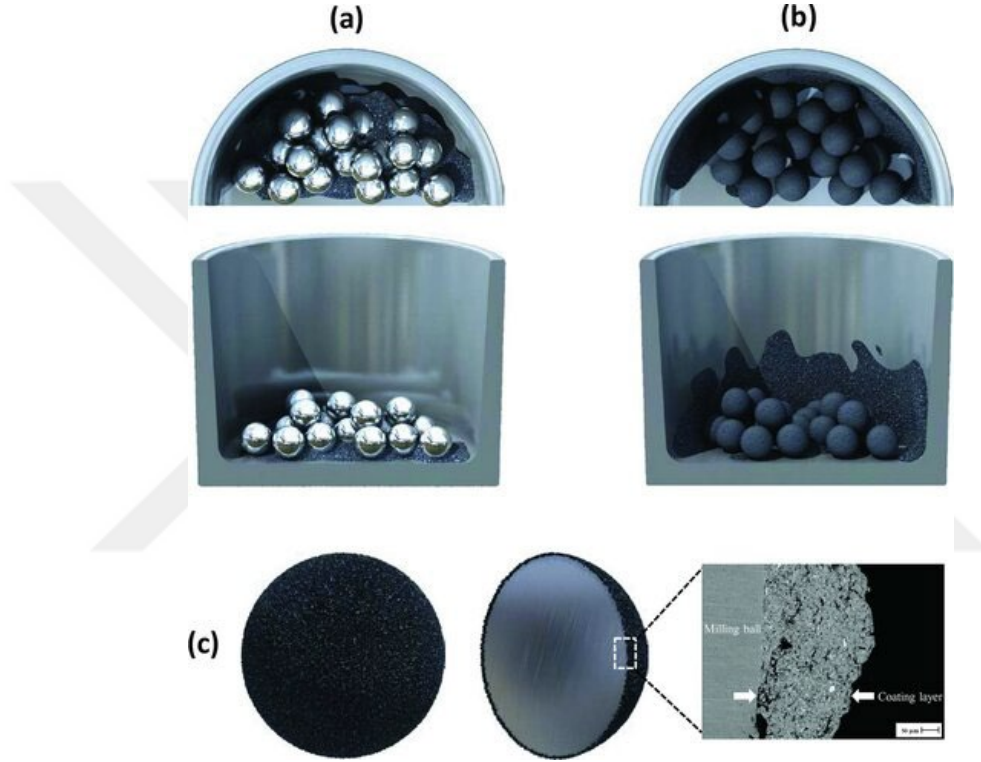
Şekil 2.13. Kristalit boyutu ve kafes geriminin MA süresine bağlı değişimi (Parida vd., 2012)

Mevcut tez kapsamında tercih edilen mekanik alaşımlama (MA), presleme ve sinterleme işlemlerinden oluşan TM yaklaşımının benimsenmesi; döküm veya reaktif sinterleme, SLS ve SHS gibi diğer TM tekniklerinde karşılaşılan tipik zorlukların azaltılmasına yönelik rasyonel bir tercih olarak değerlendirilebilir. MA, yüksek enerjili bilyeli değirmende toz parçacıklarının soğuk kaynaklanma ve kırılma süreçlerinin tekrarlı döngüleriyle karışarak katı halde alaşımlanmasını sağlayan köklü bir yöntemdir (Suryanarayana, 2001a). NiTi üretiminde MA'nın en önemli katkısı, Ni ve Ti tozları arasındaki difüzyon mesafelerini küçültmesi, daha homojen bir başlangıç mikroyapısı oluşturmaktır ve bu durum sinterleme aşamasında NiTi ve NiTiAg oluşumunu kolaylaştırıcı ve heterojenliği azaltıcı şekilde bir etki oluşturmaktadır. Böylece döküm yöntemlerinde sıkça görülen segregasyon problemleri ile reaktif süreçlerde karşılaşılabilen ani ısı yükselmelerinden kaynaklanan kontrol güçlükleri azaltılabilmektedir. Önceki çalışmalarda XRD ve SEM ölçümlerinden elde edilen bulgular, MA sırasında Ni ve Ti'nin parçacık içinde daha homojen dağıldığını, deformasyonla oluşan kusurlar, iç gerilmedeki artış, kristal boyutunun azalması (Şekil 2.13) ve tane kaynaşmasını kolaylaştıran oluşumlar sayesinde kısa menzilli difüzyonun arttığını ve bunu izleyen presleme-sinterleme adımında NiTi faz oluşumunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir (Sadrnezhaad ve Selahi, 2004a). Ancak tozun aglomerasyonu ve parçacık boyutu gelişimi gibi etkiler, presleme sırasında paketlenme ve sinter yoğunluğu üzerinde belirleyici olabilmektedir. Örneğin Terayama ve arkadaşları, yalnız V-blender ile karıştırılmış Ni-Ti toz karışımı ile MA ile işlenen Ni-Ti toz karışımından, aynı şartlarda tek eksenli sıkıştırma ve sinterlemeyle numuneler elde ettikten sonra her iki durum arasında mukayese yapmış, MA tozlarından üretilen numunelerde NiTi fazının daha üniform ve mikroyapının daha homojen olduğunu rapor etmişlerdir. Buna karşın MA ile üretilen tozların, işlem sırasında aglomere olması ve daha iri parçacıklar hâline gelmesi sonucu sinteleme sonrası yoğunluğun V-blender ile yapılan karışıma kıyasla daha düşük kaldığını rapor etmişlerdir (Terayama vd., 2006). Diğer taraftan Sadrnezhaad ve Selahi, Ni-Ti karışımına uygulanan MA süresi arttıkça sinterli numunelerin yoğunluğunun genel olarak artıp porozitenin azaldığını, bunun da MA işlemi sırasında Ni'nin Ti içinde daha hızlı difüzyonundan kaynaklanan porozite kaynaklarını azaltmasıyla ilişkili olabileceğini belirtmişlerdir (Sadrnezhaad ve Selahi, 2004a).

Ancak burada, MA'nın başlangıç işlem parametrelerinin de önemli bir etkiye sahip olduğu dikkate alınmalıdır. Literatürde Ni ve Ti'den MA işlemiyle NiTi sentezleme için bilye-toz ağırlığı oranı (ball-powder ratio, BPR) genellikle 10:1 ila 2:1 arası çeşitli değerlerde seçilmiştir (Farvizi, 2017a). Bu oran azaldıkça MA enerjisi azalmakta, işlem sıcaklığı düşmekte, bunun sonucunda NiTi'nin soğuk alaşımlanması için daha uzun sürelerle ihtiyaç duyulmaktadır (Sadrnezhaad ve Selahi, 2004a; Suryanarayana, 2001a). Bir diğer kritik değişken ise değirmenleme hızıdır ve literatürde planet değirmenler için tercih edilen tipik hız değeri 250 ila 450 devir aralığındadır (Alijani vd., 2014; Farvizi, 2017a; Zhao vd., 2009). Yüksek hızlarda, artan sürtünme ve darbe enerjisine bağlı ısınma nedeniyle tozların vial ve bilye gibi alaşımlama ortamına sıvanma ihtimali artarken buna paralel olarak alaşımlama kinetiği hızlanmakta ve mikroyapı, kristal yapıdan amorf düzene doğru evrilme eğilimi göstermektedir (Alijani vd., 2014). MA ile ilgili çalışmalarda öğütme süresinin 4 saatten 200 saate kadar geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir (Goryczka ve Dercz, 2023; Neves vd., t.y.; Sadeghi vd., 2017; Sadrnezhaad ve Selahi, 2004b). Alaşımlanan tozların aşırı ısınmasını önlemek amacıyla işlem çoğunlukla molalı, yani aralıklı şekilde yürütülmüş, bu kapsamda işlem ve mola süreleri 5+5, 10+5, 10+1 ve 30+10 dakika gibi farklı kombinasyonlarda uygulanmıştır (Menapace vd., 2023; Neves vd., t.y.; Samourganidis vd., 2023; Tillard vd., 2018).

Genel olarak işlem devir hızı arttıkça ve BPR oranı yükseldikçe malzemenin aşırı ısınmaması için aralıklı öğütme uygulanması, dolayısıyla mola süresi ve sıklığının düzenlenmesi gerekmektedir. Nitekim NiTi için çok yüksek işlem hızının vial sıcaklığını artırarak oksidasyonu kolaylaştırabileceği ve oluşan ince TiO_2 tabakasının difüzyonu bloke edebileceği özellikle vurgulanmaktadır (Goryczka ve Dercz, 2023). Bu nedenle birçok deneysel çalışmada, belirli bir öğütme süresinin ardından ortamın soğuması için aralıklı işlem uygulanmaktadır. MA süresinin uzaması sonucunda tozlar arasındaki difüzyon ve alaşımlama performansı iyileşmekte, kristalit boyutu belirgin biçimde küçülmekte; buna karşın mikroyapı amorf-nanokristalin karakter kazanırken Ni_3Ti ve Ti_2Ni gibi dönüşmeyen ikincil fazların da süreç ve ısı geçmişi bağlı olarak oluşabildiği bildirilmiştir (Goryczka ve Dercz, 2023). Öte yandan öğütme süresi ile enerji girdisi arttıkça öğütme ortamından kontaminasyon riskinin yükseldiği, ayrıca soğuk kaynaklanma ve aglomerasyonun artması sonucu Şekil 2.14'te görüldüğü gibi tozun bilye ve kap yüzeyine yapışmasına bağlı verim düşüşleri görülebildiği de önceki çalışmalarda belirtilmektedir (Nouri ve Wen, 2014; Suryanarayana, 2019).

Bazı kaynaklarda ise BPR, hız ve işlem süresi gibi etkileri tek bir değişken altında toplamak için enerji girdisi yaklaşımında bulunulmuştur. Bu çalışmalarda, MA işleminin yapı olarak stokastik doğası sebebiyle bulanık mantık ve ANFIS (uyarlamalı sinirsel bulanık çıkarım) gibi çıkarımlarda yapılmış, böylece MA parametrelerinin kristalit boyutu, sertlik, morfoloji ve NiTi oluşum faktörüyle ilgili matematik ve mantıksal modelleme ve optimizasyon yapılmıştır (Siddalingaiah vd., 2025; Sivasankaran vd., 2020).



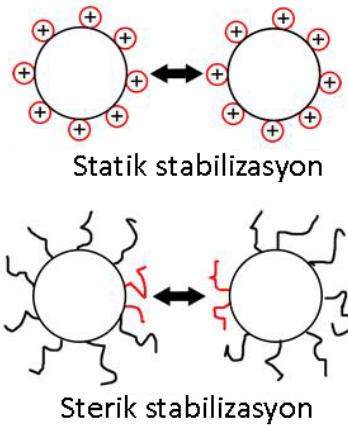
Şekil 2.14. Yüksek enerjili MA işlemi sonucu bilye ve vial yüzeyinin toz ile kaplanması (Nouri ve Wen, 2014)

MA sırasında tozların kırılıp ufalanması tanecik boyutunu azaltırken, soğuk kaynaklanma ve alaşımlanma süreçleri taneciklerin büyümesine yol açmaktadır. İşlem ilerledikçe küçülme ve büyüme hızları bir noktada dengelenmekte ve sistem bir kararlı tanecik boyutu aralığına ulaşmaktadır. Bu aşamada PCA ilavesi, Şekil 2.15'teki görüldüğü gibi toz yüzeyine adsorbe olarak bir kaplama tabakası oluşturmakta veya elektrostatik etkileşimleri azaltarak (sterik²⁸ ve statik stabilizasyon²⁹), taneciklerin

²⁸ Sterik Stabilizasyon: Parçacık yüzeyine bağlı polimer veya organik zincirlerin fiziksel engel oluşturmalarıdır.

²⁹ Statik Stabilizasyon: Parçacıkların aynı elektrik yükleri nedeniyle birbirini itmesidir.

birleşmesini engellemekte ve böylece dengeyi yeniden tanecik küçülmesi yönüne kaymasını sağlamaktadır. PCA olarak çoğunlukla organik yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. NiTi'nin mekanik alaşımlama çalışmalarında stearik asit en sık raporlanan PCA'lardan biri olurken, PVA ise NiTi tozlarının karıştırma ile şekillendirme esaslı TM uygulamalarında bağlayıcı ve dağıtıcı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır (Sakurai ve Takekawa, 2006a; Yurtsever ve Özkal, 2015).



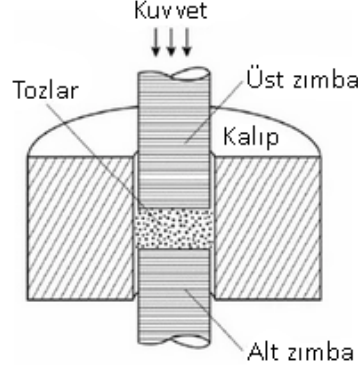
Şekil 2.15. Statik ve sterik stabilizasyon ile iki taneciğin topaklanamaması (Ramesh vd., 2015)

Alaşıma oluşturan Ni, Ti ve Ag metalleri arasında Ti, Ellingham yaklaşımına göre oksijene karşı en yüksek kimyasal afiniteye³⁰ sahip metallerden biridir (Shang vd., 2024). Ti alaşımlarının oksidasyonunda yüksek sıcaklıklarda en yaygın oluşan oksit TiO_2 'dir ve rutil fazının tüm sıcaklıklarda en kararlı polimorf yapı olduğu belirtilmektedir (Yang, 2017). Diğer yandan Ni ve Ti'ye kıyasla daha düşük oksitlenme eğilimi göstermekle birlikte Ag oksitlerinin termodinamik kararlılığının düşük olması ve bu oksitlerin uygun koşullarda Ag'ye ayrışabilmesi nedeniyle, ilgili alaşım sistemi içinde Ag'nin oksidasyona daha dirençli olduğu görülmektedir. (Takaki ve Abiko, 2006). Özellikle sıcaklığın yükselmesiyle TiO_2 'nin hızlı ve kararlı biçimde oluşması, yüzeyde kompakt bir oksit filmi meydana getirerek kütle taşınımını ve elementler arası difüzyonu zorlaştırmakta, bu durum MA sırasında Ti'nin Ni ve Ag ile soğuk alaşımlanma kinetiğini zayıflatabilmektedir. Bu nedenle NiTi üretimini ele alan çalışmalarda toz hazırlama ve MA adımlarında Ar gibi inert gaz altında çalışma, hatta glove box içinde tartım, depolama gibi işlemlerin yürütülmesi yaygın bir önlemdir (Yurtsever ve Özkal, 2015). Belirli

³⁰ Afinite: Bir duruma karşı güçlü eğilim veya çekimdir.

mertebede inert kabul edilen CO₂ ise, özellikle yüksek sıcaklıkta inert davranmamakta ve oksitleyici, dekarbürize edici karakter gösterebilmekte, buna karşılık yüksek sıcaklıkta yürütülen hassas uygulamalar için Ar ve He'nin kimyasal olarak inert kabul edildiği özellikle belirtilmelidir (Delarbre ve Hornof, 2018).

MA uygulanarak yapılan TM üretim tekniğinin bu tez için bir diğer avantajı, Ag gibi nanoparçacık katkıların daha iyi dağıtılabilmesi ve alaşımlanmasına imkân vermesidir. Bu sayede sinterleme sonrası topaklaşmalar azaltılarak daha tutarlı antibakteriyel özellikler hedeflenebilmektedir. Ayrıca buhar biriktirme, iyon implantasyonu, gibi yüksek enerji girdili üretim yöntemlerinde olduğu gibi MA ile de aşırı doymuş çözeltiler üretilebilmektedir. Öte yandan MA'nin NiTi üretiminde; kontaminasyon riski, uzun süreli öğütmede oksitlenme ve karbon alma olasılığı, sinterleme sonrası porozite ve ikincil faz oluşumu gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenlerle MA ile üretilen NiTi'nin, bazı durumlarda dövme veya döküm gibi yöntemlerle üretilen malzemelere kıyasla mekanik ve fonksiyonel performansı daha düşük olabilmektedir (Mentz vd., 2008; Suryanarayana, 2001b). Özellikle tungsten karbür (WC) vial ve bilye kullanılan sistemlerde, mekanik alaşımlama sırasında WC kaynaklı aşınma partikülü kontaminasyonun meydana geldiği, hatta görece düşük enerjilerde bile WC kökenli safsızlıkların izlenebildiği vurgulanmaktadır (Krüger vd., 2016). Bu nedenle MA ve sinterleme işlemlerinin başarısı sadece NiTi fazının elde edilmesiyle değil, aynı zamanda O, C, WC, Fe gibi elementlerin kontrolü, porozitenin hedefe uygun yönetimi ve faz saflığının doğrulanması ile birlikte değerlendirilmelidir (Mentz vd., 2008; Teixeira vd., 2022). Örneğin Krüger ve arkadaşları, MA'da öğütme ortamının kontaminasyona etkisini karşılaştırmalı olarak incelemiş, tungsten karbür (WC) vial ve bilyelerin çarpışma enerjisini sınırlı ölçüde artırmasına karşın, mekanik alaşımlama ürünlerinde WC aşınma parçacığı kontaminasyonunun kaçınılmaz olduğunu belirtmiştir. XRD ölçümlerinde WC piklerinin kısa süreli MA işlemleri sonrasında dahi izlenebildiğini, kontaminasyon miktarının öğütme süresi ve devir arttıkça yükseldiğini, 20 saat sonunda yaklaşık %0,2 seviyelerinden %0,45-0,8 aralığına çıkabildiğini göstermiştir. Bu bulgu, MA işleminde faz oluşumu kadar WC, Fe ve benzeri safsızlıkların ve proses şiddetinin birlikte yönetilmesi gerektiğine dikkat çekmektedir (Krüger vd., 2016).



Şekil 2.16. NiTi tozların silindirik formda sıkıştırıldığı tek eksenli kalıp örneği (Rojek vd., 2016)

Yapılan çalışmalarda Şekil 2.16’da görüldüğü gibi tozların tek eksenli veya izostatik kalıplara doldurularak preslenme aşamasıyla ilgili, östenitik NiTi’nin süperelastik yapısından dolayı sıkıştırma sonrası, özellikle kalıptan çıkarılma esnasında dağılma sorunundan (spring-back etkisi) sıklıkla söz edilmiştir (Wu, 2002). Bu gibi durumlarda tozlara V/w %1-5 kadar %1-10 derişimde PVA solüsyonunu karıştırıp presleme sonrasında yeşil numuneleri kurutularak başarılı bir şekilde numune elde edilebileceği anlatılmaktadır (Nakaş, 2012; Sakurai ve Takekawa, 2006b). Bu sorunun üstesinden gelmek için başvurulmuş bir diğer çözüm yöntemi ise, sıcak pres kullanımıdır. Bu uygulamada tozlar kalıpta sıkıştırıldıktan sonra basınç düşürülmeden ısıtma yapılmakta, içerideki toz malzemenin sıcaklık etkisiyle yumuşaması sonucu bir miktar daha sıkıştırma uygulanmaktadır. Bu yöntemin önemli bir avantajı, sıkıştırma basıncını önemli derecede azaltması, dolayısı ile yeşil numunelerin kalıptan çıkarılırken parçalanması ve kalıp patlaması problemini bertaraf etmesidir (Neurohr ve Dunand, 2011; Singh vd., 2021). Gased ve arkadaşları, ağı. %55 Ni, %45 Ti tozlarından hazırladıkları karışımı 5 saat karıştırdıktan sonra silindirik yeşil numuneler elde etmek için tozlara oda sıcaklığında 400, 600, 800 ve 900 MPa gibi sıkıştırma basınçları uygulamış, ardından numuneleri vakum altında iki kademeli ısıtma ile sinterlemiştir. Çalışmada presleme basıncı yükseldikçe yeşil yoğunluğun arttığı, porozitenin azaldığı ve buna paralel olarak sertlik ile basma dayanımının yükseldiği belirtilmiştir (Gased vd., t.y.). Neurohr ve Dunand ise Şekil 2.17’dekine benzer bir kalıp yapısı kullanmış, önalaşımli NiTi tozlarını vakum altında 1020 °C’de sıcak presleyerek yük altında sinterlemiş, yoğunlaşma ve aglomerasyon için önce 3 saat 40 MPa, ardından 3 saat 60 MPa olacak şekilde tek eksenli sıkıştırma uygulamıştır. Aynı çalışmada 60 MPa altında sinterleme ile tam yoğunlaşmanın sağlanabildiği, buna karşılık 1050 °C’de 3 saat

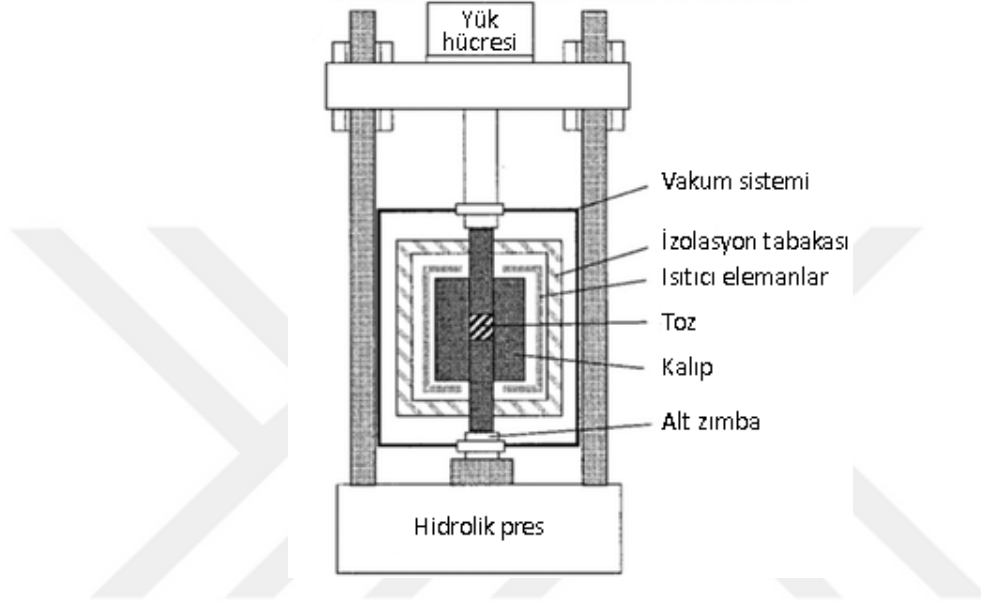
uygulanan basınçsız sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin, sıkıştırma uygulanmış numunelere göre ~%10 daha yüksek porozite içerdiği ve bunun mekanik özellikleri olumsuz etkilediği belirtilmiştir (Neurohr ve Dunand, 2011). Locci ve arkadaşları ise, Ni ve Ti tozlarından sinterli numune üretimi için alan aktivasyonlu sıkıştırma destekli sentezleme (FAPAS³¹) yöntemini kullanmıştır. İşlem sırasında 110 MPa'lık tek eksenli sıkıştırma yapılmış, uygulanan AC akımı ile sinterleme sağlanarak yaklaşık 20 dakikada yüksek bağıl yoğunlukta ürün elde edilebildiğini bildirilmiştir (Locci vd., 2003). Uygulanan 110 MPa değeri, sıcak preste görülen 40-60 MPa'lık tipik basınç aralığından daha yüksek olsa da bu değer yine de soğuk preslemede raporlanan 400-900 MPa düzeylerine kıyasla çok daha düşüktür. Bu bulgular NiTi tozlarının sinterlenmesi işleminde, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte gerekli sıkıştırma basıncının belirgin biçimde azaldığını göstermektedir.

Diğer taraftan martenzit fazındaki NiTi, östenitik yapıdakine göre daha kolay sıkıştırılmaktadır ve kalıptan çıkarılırken parçalanma ihtimali daha azdır. Tipik olarak B2 fazdaki NiTi için soğuk preslemede 700-1000 MPa, sıcak preslemede 20-60 MPa, B19' fazı için ise 400-700 MPa aralığında sıkıştırma basınç değerleri sıklıkla denenmiştir (Hussein vd., 2013; Neurohr ve Dunand, 2011; Sundaram, t.y.).

Literatürde NiTi'nin sinterlenmesinde birden fazla yaklaşım rapor edilmektedir. Bunlar arasında, sıkıştırma sonrası elde edilen yeşil kompaktların inert atmosfer ya da vakum altında konvansiyonel fırın sinterlemesiyle yoğunlaştırılması en yaygın yöntemlerden biridir. Sinterleme süresince oksitlenmeyi ve gaz kaynaklı kirlenmeyi sınırlandırmak amacıyla yeşil numunelerin kapsüllenmesi (canning) ise sık başvurulan bir diğer yaklaşımdır. Özellikle sıcak izostatik sıkıştırma (HIP) gibi basınç altında yürütülen işlemlerde, numunenin proses atmosferiyle doğrudan temasını kesmek ve yüzey oksitlenmesini azaltmak için kapsülleme uygulaması pratik bir çözüm sunmaktadır. Nitekim Locci ve arkadaşları, ön alaşımlı NiTi tozlarından yeşil numune üretimi sonrasında tozları paslanmaz çelik tüplere doldurarak kapsülleme sağlamış, ardından HIP işlemi ile sinterlemeyi tamamlayarak yüksek yoğunlukta ürün elde edilebildiğini rapor etmiştir (Locci vd., 2003).

³¹ FAPAS: Tozları sıkıştırdıktan sonra elektrik akımı geçirilerek Coulomb ısınmasıyla sağlanan sıkıştırma-sinterleme yöntemidir.

Mikrodalga sinterlemede ise, Şekil 2.18'deki gibi bir düzenek kullanılmakta, örneğin 850-1000 °C'de 15-120 dakika gibi daha kısa süre ve daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı ve homojen ısıtma avantajıyla tercih edilmektedir. Bu yöntemde ısı dıştan içe nüfuz etmediğinden dolayı konvansiyonel sinterlemeden farklı olarak kabuk oluşumu ve aglomerasyon gradyanı görülmemektedir. Literatürde bu yöntemin mikroyapı, porozite gibi özellikler bakımından avantaj ve dezavantajları rapor edilmektedir (Saputo, 2023).

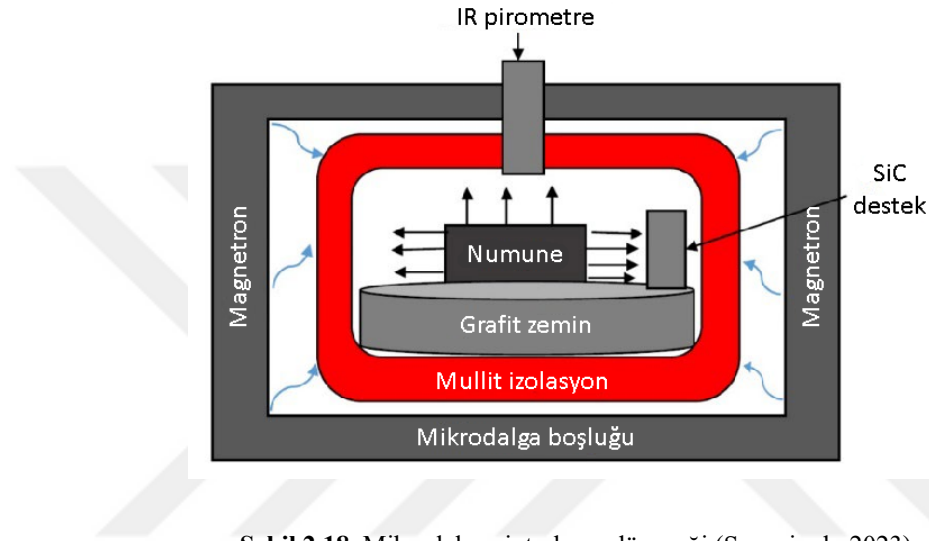


Şekil 2.17. Sıcak tek eksenli pres (Shi vd., 2020)

MA ile üretilen NiTi tozlarının sinterlenme davranışı, başlangıçtaki tane boyutu ve kusur yoğunluğu nedeniyle saf NiTi tozlarından belirgin biçimde farklıdır. Daha önce de bahsedildiği gibi MA sonrası yüzey alanının artarak difüzyon mesafelerinin kısalması toz taneciklerinin birleşmesini kolaylaştırmaktadır. Ancak sinterleme süresinin uzaması, tane büyümesini ve ikincil faz oluşumunu artırabileceğinden dikkatli olunmalıdır. Örneğin yeşil NiTi kompaktların 1000 °C'de 4 saat sinterlendiği bir çalışmada, sinterleme sonrası mikroyapı ve faz gelişiminin MA süresine duyarlı olduğu gösterilmiş ve alaşımlama süresi arttıkça sinterli numunelerde yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Ancak 18 saat ve üzeri MA ile elde edilen tozlarda sinterli yoğunlukta düşme eğilimi başlamıştır. Ayrıca porozite ile Ni₃Ti gibi çökeltilerin miktarı, MA süresine bağlı olarak artmış ve bu durum dönüşüm sıcaklıklarının yükselmesine neden olmuştur (Sadrnezhaad ve Selahi, 2004c).

Ag ilaveli Ni-Ti sistemlerinde sinterleme parametreleri çoğu zaman iki hedef arasında dengelenmiştir. Bunlardan ilki NiTi esas fazın oluşumu ve sinterlenme sonrası

tanelerin yeterli düzeyde bağlanması ve mekanik bütünlük, ikincisi ise Ag'nin düşük çözünürlüğü nedeniyle Ag çökeltileri ve heterojenlik riskini yönetmek, mümkünse antibakteriyel işlevi korumaktır (Marchenko vd., 2022). Nitekim Marchenko ve arkadaşları, Ag'nin TiNi'nin B2 fazında çözünmesinin sınırlı olduğunu (poroz alışımda ~at. %0,1 düzeyinde), ayrıca literatürde NiTi katı çözeltiler için çözünürlük sınırının yaklaşık ağırlık %0,26 mertebesinde rapor edildiğini, bu nedenle Ag'nin saf formda kristalleşme eğilimi gösterdiğini belirtmiştir (Marchenko vd., 2022).



Şekil 2.18. Mikrodalga sinterleme düzeneği (Savani vd., 2023)

2.5. Metallerin Polimer Kaplanması ve NiTi'nin Kaplama Uygulamaları

Metal implant yüzeylerinin polimerlerle kaplanması işlemi; korozyon davranışını iyileştirmek, metal iyonu salımını (NiTi'de özellikle Ni^{+2}) azaltmak, yüzey enerjisini, ıslanabilirliği, protein adsorpsiyonu gibi ara yüz süreçlerini kontrol ederek biyolojik yanıtı yönlendirmek, lokal ilaç salımı, antibakteriyellik, biyoaktiflik gibi fonksiyonlar kazandırmak için yaygın şekilde uygulanan bir imalat yöntemidir (Dudek vd., 2020a; Gill vd., 2015; Haider vd., 2009). Bu amaçla kullanılan polimer kaplamalar iyon bariyeri oluşturma görevini yerine getirebildiği gibi doku ile etkileşimi artıracak biyofonksiyonel grupları taşımak, hücre tutunmasını iyileştirmek, kontrollü ilaç salımı için yüzey alanını artırmak ve gözenekli bir yapı sağlamak üzere de tasarlanabilmektedir (Fouladian vd., 2021).

İmalat açısından metal bir yüzeyin polimer ile kaplanması; daldırma, dökme, püskürtme, eğirme, elektrospreyleme ve elektrohidrokinamik atomizasyon gibi elektrik alan destekli yöntemler, ayrıca bazı sistemlerde elektropolimerizasyon veya plazma

polimerizasyonu temelli yaklaşımlar ile yapılabilmektedir (Fan vd., 2018). Özellikle stent uygulamalarında daldırma ile kaplama pratik bir çözüm sunmaktadır. Örneğin Fouladian ve arkadaşları, NiTi stentlerin daldırma ile poliüretan esaslı malzeme ile kaplandıktan sonra kemoterapötik madde yükleyerek uzun süreli ilaç salımı sağladıklarını rapor etmişlerdir (Fouladian vd., 2021). Benzer şekilde, NiTi stent alaşımlarında POSS-PCU gibi nanokompozit polimerlerin elektro-hidrodinamik püskürtme yöntemiyle kaplanması; kaplama-substrat bağ dayanımını, biyouyumluluğu ve iyon bariyeri özelliklerini artırabildiği gösterilmiştir (Bakhshi vd., 2011).

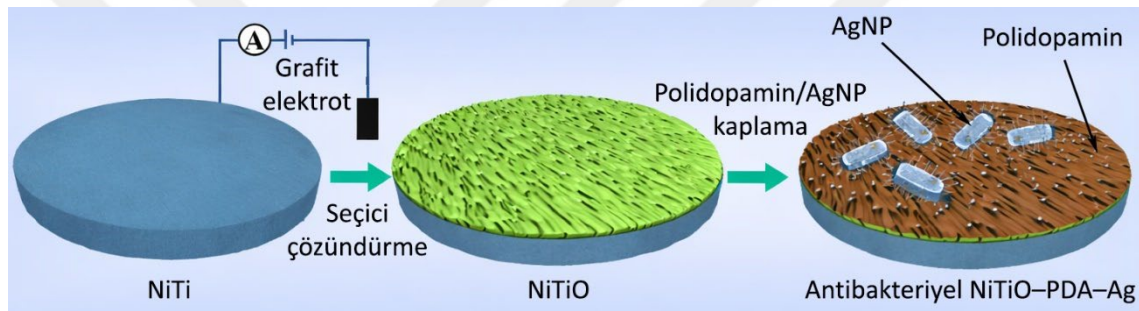
Elektroçirime, metal yüzeylerin polimerle kaplanmasında özellikle mikro ve nano lifli bir doku oluşturarak çok sayıda katmandan oluşan ağ yapısı ve bunun sonucunda yüksek özgül yüzey alanlı kaplamalar elde edilmesini sağlayan bir üretim yöntemidir. Meydana gelen gözenekli ve geniş yüzey alanlı yapı, hücre büyümesi ve dentrit³² oluşumunu desteklemekte, hücre-matris etkileşimini taklit etmekte, ayrıca biyoseramik ve biyoaktif katkıların lif matrisine yüklenebilmesini sağlamaktadır. Bu bakımdan stent kaplamalarında elektrospun nanolifli tabakaların ilaç taşıyıcı rezervuar gibi kullanımı veya doku reaksiyonunu düzenleme amacıyla değerlendirilmesine ilişkin derlemeler mevcuttur (Rykowska vd., 2020). Kemik doku mühendisliği alanında yapılan bazı çalışmalarda ise PCL'nin gözenekli fiber yapısı, HA'nın biyoaktivitesi, CS'nin hücre adezyonu ve antibakteriyel katkısı bir araya getirilerek elektrospun kompozit nanolifli yapılar tasarlanmış ve bu kombinasyonun osteojenik cevabı, antibakteriyel performansı gibi sonuçlar değerlendirilmiştir (Shirzaei Sani vd., 2021; Y. Zhang vd., 2008).

Polimer kaplamalarda performansı belirleyen önemli etkenlerden biri metal-polimer ara yüz tutunmasıdır. Tutunma genellikle pürüzlülük ve porozite sonucu mekanik kilitleme, ıslanma, yüzey enerjisi, elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkiler veya kovalent bağ, koordinatif bağ, ara tabaka üzerinden çapraz bağ gibi kimyasal bağlanma ile sağlanmaktadır. Bu doğrultuda literatürde metal yüzeylerde tutunmayı artırmak için zımparalama ve kumlama ile pürüzlendirme, asit veya alkali çözeltilerle aşındırma, oksidatif işlemlerle kimyasal aktivasyon, plazma, UV ve ozon gibi yüzey enerjisini yükselten yöntemler ile polidopamin, kolajen veya silan gibi kuplaj ajanlarıyla adeziv bir ara tabaka oluşturma yaklaşımlarının yaygın olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Haider vd., 2009; Kirmanidou vd., 2016). NiTi özelinde de yüzey modifikasyonunun; korozyon

³² Dentrit: Hücrelerin başka bir yapıya doğru dallanarak çoğalması ve yapıyla girift hale gelmesidir.

davranışı ve Ni iyonu salımı ile biyolojik yanıt üzerinde belirgin etkileri olduğu, bu yüzden kaplamadan önce yüzeyin kontrollü şekilde hazırlanmasının önemli olduğu vurgulanmaktadır (Gill vd., 2015; Haider vd., 2009).

Peng ve arkadaşları, Şekil 2.19’da görüldüğü gibi NiTi yüzeyini önce kontrollü bir işlemle gözenekli hâle getirerek yüzey alanını artırmış, ardından polidopamin içinde gümüş nanoparçacıkları içeren bir kaplama uygulamıştır. Bu iki aşamalı yaklaşımın sonucunda gözenekli yüzeyde oluşan gümüş parçacıklarının daha küçük boyutlu olduğu ve buna bağlı olarak *E. coli*’de %99,7, *S. aureus*’ta ise %99,4 oranında antibakteriyel etki sağlandığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, bu yöntemin polidopamin içermeyen NiTi yüzeyine yapılan kaplamaya göre daha güçlü bir antibakteriyel performans sunduğunu belirtmiştir (Peng vd., 2023).



Şekil 2.19. NiTiO-PDA-Ag kaplamanın hazırlanması ve kaplama yapısı (Peng vd., 2023)

Silanlama, metal oksit yüzeylerin (TiO_2 ağırlıklı oksit tabakası bulunan Ti ve NiTi gibi) polimer ile kaplanması veya biomolekül immobilizasyonu öncesi sık kullanılan bir kimyasal köprüleme tekniğidir. Çeşitli silan türleri mevcut olmakla birlikte tez çalışması kapsamında kullanılan 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), amino silan grubundan olup bir ucunda hidrolizlenebilir alkoksi-silan grupları, diğer ucunda ise reaktif amin ($-\text{NH}_2$) fonksiyonu bulundurması nedeniyle biyoyouygulamalarda özellikle tercih edilmektedir (Sypabekova vd., 2022). APTES’in yüzeye tutunması için metal yüzeyin H_2O_2 , plazma, oksidatif aktivasyon gibi bir yöntemle $-\text{OH}$ bakımından zengin hale getirilmesi gereklidir. Böylece silan, hidroliz sonucu oluşturduğu silanol gruplarıyla yüzeydeki $-\text{OH}$ ile kondenzasyona uğramakta ve Si-O- (metal oksit) bağlarının kurulmasını sağlamaktadır. APTES’in $-\text{NH}_2$ ucu ise hem yüzey enerjisini azaltarak ıslanabilirliği ve polimerin yüzeye yayılıp tutunmasını kolaylaştırmakta, hem de kimyasal olarak polimer zincirleri ve biyopolimerler için bağlanma yüzeyi sağlamaktadır. Daldırma, sprey gibi bir yöntemle silanlanmış yüzeylere uygulanan kürlleme sonucu gevşek ve zayıf yapıdaki metal silan

bağı, daha kararlı olan siloksan ağ yapısını meydana getirmektedir (Meroni vd., 2017; Sypabekova vd., 2022). Burada hedef, mümkün olduğunca kontrollü bir silan tabakası elde etmektir. Çünkü silan tabakasının kalın olması, genellikle ara yüz zayıflığına ve su, PBS gibi yaşlandırma ortamlarında kaplamanın bozulmaya daha yatkın hale gelmesine neden olmaktadır (Meroni vd., 2017; Sypabekova vd., 2022)

Literatürde, Ti alaşımlarında silanlama ve metal-polimer arayüz oluşturulmasıyla ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Örneğin yapılan bir çalışmada APTES ile fonksiyonlandırılmış Ti yüzeyine glutaraldehit kimyasal köprüsü ile CS'nin bağlanması sağlanmıştır (Martin vd., 2007). Bir diğer çalışmada, Ti implantlarda enfeksiyon riskini azaltmak için kitosanın TESBA silanı aracılığıyla yüzeye kalıcı olarak bağlanması amaçlanmıştır (Renoud vd., 2012). Diş hekimliği ve kemik iyileşmesi bağlamında da APTES kullanımıyla ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Pandey ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise Ti yüzeylerde APTES kullanılarak kaplanmış kitosan ve hidrojel tabakalarının mekanik özellikleri ve uygulama açısından performansları değerlendirilmiştir (Pandey, 2023).

NiTi implantlarda silanlama işlemi, yalnızca polimer kaplamaların yüzeye tutunmasını sağlamakla kalmayıp aynı zamanda doku uyumluluğunun iyileştirilmesi ve metal iyonu salımının kontrolü gibi bazı özel amaçlara da hizmet etmektedir. Bununla ilgili ilgi çekici bir örnekte, NiTi yapı üzerinde atomik katman biriktirme (ALD) yöntemiyle Al_2O_3 tabakası oluşturulmuş, ardından üzerine 3-aminopropiltrietoksisilan (APS), APS üzerine de heparin kaplanarak NiTi stentlerde hemo-uyumluluğu artıran bir kaplama geliştirilmiştir (Wang vd., 2016). Ayrıca, NiTi tellerin APTES ile silanlanmasının ardından elektroforetik biriktirme yöntemiyle hidroksiapatitle kaplandığı ve bu kaplamanın biyolojik ortamdaki performansının hem in vitro testlerle hem de histoloji, florokrom işaretleme³³ ve mikro-BT³⁴ gibi yöntemlerle in vivo olarak değerlendirildiği bir çalışma da rapor edilmiştir (Sinha vd., 2020).

Hidroksiapatit (HA), kemik ve diş dokularının başlıca mineral bileşenini oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir biyoseramiktir (Balhuc vd., 2021). Doğal HA; sığır, balık ve tavuk kemikleri gibi biyolojik kaynaklardan, yüzeydeki organik kalıntıların temizlenmesi

³³ Florokrom işaretleme: Hücreleri floresan veren boyalar ile etiketleyerek mikroskop altında görünür hâle getirme yöntemidir.

³⁴ Mikro-BT (mikro bilgisayarlı tomografi): Bir numunenin iç yapısını X-ışını ile mikrometre çözünürlükte üç boyutlu görüntüleme tekniğidir.

ve kalsinasyon³⁵ gibi işlemlerle organik faz uzaklaştırıldıktan sonra elde edilebilmektedir (Vijayaraghavan vd., 2022). HA'nın osteokondüktif³⁶ ve biyoaktif karakteri nedeniyle Ti ve NiTi yüzeylerinde kemik-implant ara yüzünü iyileştirdiği ve bu nedenle uzun süredir kemik doku uygulamalarında kaplama malzemesi olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Dudek vd., 2020a). Güncel bir deneyde Marchenko ve arkadaşları, NiTi substratlar üzerine plazma destekli RF sputtering ile HA kaplamalar üretmiş, biriktirme süresi arttıkça daha yoğun ve kusur içermeyen HA tabakasının oluştuğunu, yüzey enerjisi ile hücre proliferasyonu³⁷ açısından daha elverişli bir yüzey elde edildiğini rapor etmiştir (Marchenko vd., 2023). Antibakteriyel işlevin de hedeflendiği güncel bir çalışmada ise Dudek ve arkadaşları NiTi üzerinde Ag-TiO₂ ve HA içeren hibrit tabakalar tasarlayarak biyouyumluluk ile antibakteriyel etkinliği birlikte güçlendirmeyi amaçlamış ve kaplamaların korozyon direnci, yüzey özellikleri ve antibakteriyel yanıt performansını kapsamlı biçimde değerlendirmiştir (Dudek vd., 2020b). Benzer şekilde Guo ve arkadaşları, eklemeli imalatla üretilmiş NiTi üzerine grafen oksit ve nano-HA içeren bir kompozit kaplama uygulamış, bu kaplamanın korozyon hızını belirgin ölçüde düşürdüğünü, uzun süreli daldırma testlerinde yüzey bütünlüğünü koruduğunu ve apatitleşme ile hücre uyumluluğunu artırdığını göstermiştir (Guo vd., 2024). Bu eğilim, antibakteriyel HA esaslı kompozit kaplamaların enfeksiyon riskini azaltma ve oseointegrasyon³⁸ amacıyla Ti alaşımları literatüründe artan biçimde ele alındığı genel çerçeveye paralellik göstermektedir (Liao vd., 2023).

Kitosan, kitinin deasetilasyonu³⁹ ile elde edilen, biyobozunur, biyouyumlu ve kimyasal olarak modifiye edilebilir bir doğal polisakkarittir. Özellikle protonlanabilen amin grupları sayesinde katyonik karakter göstererek çok çeşitli biyomedikal kompozitlerde fonksiyonel bir matris olarak kullanılabilir. Nitekim yakın tarihli bir derlemede CS'nin doku rejenerasyonu, ilaç salımı ve antimikrobiyal kompozitler gibi alanlarda yaygınlaştığı; kompozit tasarımında pH, molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi gibi değişkenlerin performansı belirlediği vurgulanmaktadır (Chicea vd., 2024). Örneğin Gawel ve arkadaşları, CS temelli bir film sistemine HA ve riboflavin ekleyerek

³⁵ Kalsinasyon: Bir malzemenin erime noktasının altındaki yüksek sıcaklığa ısıtılarak uçucu bileşenlerden arındırma işlemidir.

³⁶ Osteokondüktif: Bir malzemenin kemik hücrelerinin üzerinde tutunmasına, çoğalmasına ve yeni kemik dokusunun o yüzey boyunca büyümesine izin veren ve bunu yönlendiren özelliğidir.

³⁷ Proliferasyon: Hücrelerin bölünerek sayıca artmasıdır.

³⁸ Oseointegrasyon: Bir implantın çevre kemik dokusuyla arada yumuşak doku bulunmadan doğrudan ve sağlam bir biyolojik bağ oluşturmaktır.

³⁹ Deasetilasyon: Bir molekülden asetil grubunun (-COCH₃) uzaklaştırılması işlemidir.

kemik doku mühendisliğine yönelik kompozit filmler üretmiş, elde edilen yapının poroz yapıda olduğunu, *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etki gösterebildiğini ve hücre tarafında fibroblastlar ile osteosarkom hücrelerinde⁴⁰ proliferasyon ve migrasyonu destekleyici bir eğilim sergilediğini rapor etmişlerdir (Gaweł vd., 2023).

Kitosan, HA ile birlikte kompozit kaplamalarda bağlayıcı bir polimerik matris gibi davranarak film oluşumunu, kaplamanın yüzeye tutunmasını ve hücre ara yüz etkileşimini desteklemektedir. Örneğin Hsu ve arkadaşları, Ti-Nb-Sn alaşımı üzerinde hidrotermal yöntemle HA ve HA-CS kompozit kaplamalar üretmiş, CS'nin bağlayıcı ve film oluşturan yapısı sayesinde kompozit kaplamanın yüzeye adezyonunun arttığını ve biyolojik açıdan daha elverişli bir ara yüz oluşabildiğini belirtmişlerdir (Moradi vd., 2023a). Benzer şekilde Grumezescu ve arkadaşları, Ti yüzeylerde CS ve HA içeren, FGF2⁴¹ ile desteklenmiş kompozit kaplamaları incelemiş; biyolojik değerlendirmeyi kemik oluşumuna yönelik bir hücre modeliyle yapmıştır. Çalışmada, hücrelerin yüzeye tutunma ve çoğalma davranışının, kaplamanın bileşimi ve yapısına bağlı olarak değiştiğini gösterilmiştir. (Salamat vd., 2026).

NiTi gibi pasif oksit tabakasına sahip yüzeylerde kitosan kaplama işlemleri, genellikle yüzeyin oksitlenmesi, nanoporlu bir oksit tabakası oluşturulması gibi bir ön yüzey aktivasyonu, ardından da katman-katman (LbL) kaplama adımlarıyla uygulanmaktadır. Ayrıca APTES gibi silan ajanlarıyla amin fonksiyonlandırma yapılarak metal oksit yüzeylerinde CS immobilizasyonunun daha güçlü şekilde sağlandığı belirtilmektedir (Mohammadi vd., 2019). Örneğin Zhuikova ve arkadaşları, NiTi yüzeylerde CS içeren polielektrolit çok katmanlı filmler oluşturmuş, katman sayısı arttıkça yüzey ıslanabilirliğinin arttığını ve MG-63 hücreleriyle⁴² yapılan değerlendirmede sitotoksosite eğiliminin azaldığını raporlamıştır (Zhuikova vd., 2020). Kardiyovasküler uygulama perspektifinde ise Moradi ve arkadaşları, anodize edilmiş NiTi üzerinde heparin (HP) yüklü nanoporlu bir yapı tasarlayıp bunu CS ile kaplayarak kontrollü salım yaklaşımını incelemiş, ıslanabilirlik, salım davranışı ve endotel hücre canlılığı⁴³ gibi çıktılar üzerinden stent uygulamalarına uygun bir yüzey platformu

⁴⁰ Osteosarkom hücreleri: Kemik dokusundan köken alan ve hızlı çoğalan kötü huylu (malign) tümör hücreleridir.

⁴¹ FGF-2 (Fibroblast Growth Factor-2): Hücrelerin çoğalmasını, göçünü ve doku yenilenmesini uyaran güçlü bir büyüme faktörüdür.

⁴² MG-63 hücreleri: İnsan kaynaklı bir osteosarkom hücre hattıdır ve kemik hücrelerinin davranışını incelemek için laboratuvar çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir modeldir.

⁴³ Endotel hücre canlılığı: Endotel hücrelerinin hayatta kalma, metabolik olarak aktif olma ve çoğalma yeteneğini ifade eder.

olabileceğini belirtmiştir (Moradi vd., 2023b). Stent kaplamalarda CS-HP çok katmanlı yaklaşımın hem endotelyal uyumluluk hem de hemouyumluluk göstergeleriyle birlikte ele alındığı örneklerden biri de Meng ve arkadaşlarının çalışmasıdır. Bu çalışmada stent yüzeylerinin CS-HP katmanlarıyla LbL yöntemi kullanılarak kaplanması, bir yandan endotel hücrelerinin yüzeye tutunması ve çoğalmasını, diğer yandan da kanla temas eden yüzeylerde pıhtılaşma eğiliminin azalmasına olan etkisi incelenmiştir. Çalışma, endotelyal uyumluluk ile hemouyumluluğu aynı kaplama içinde dengelemeyi hedefleyen bir stent kaplama yaklaşımını değerlendirmektedir (Meng vd., 2009).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında, ürün elde etme süreci iki aşamada yürütülmüş olup ilk aşamada metal tozlarından disk ve silindirik numuneler üretilmiş, ikinci aşamada ise hazırlanan disk numuneler kaplama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu süreçte hazırlanan silindirik numuneler mekanik ve mikroyapı analizlerinde, disk numuneler ise kaplama karakterizasyonu, şişme, biyobozunurluk ve iyon salımı gibi deneylerde kullanılmıştır. Çalışmada NiTi ve NiTiAg alaşımlı malzemeler araştırıldığından, mekanik deneyler için her bir grup adına beşer adet silindirik örnek hazırlanmıştır. Disk sayısı ise kaplama ve biyobozunurluk deneylerinin kapsamına bağlı olarak Tablo 3.1’deki planlamaya göre 36 adet olarak belirlenmiştir. Ayrıca, yeşil kompakt üretimi, sinterleme ve kaplama basamaklarında oluşabilecek olası kayıpları karşılamak amacıyla toplam disk sayısı 40’a tamamlanmıştır.

Tablo 3.1. Metal içeriği ve kaplama türlerine göre üretilmesi gereken asgari disk numune sayısı

Disk Numune Malzemesi	Kaplama Malzemesi	Şişme Testi Numune Sayısı	Biyobozunurluk Numune Sayısı	İyon Salımı Testi Numune Sayısı	Adet	Disk Numune Malzemesi	Kaplama Malzemesi	Şişme Testi Numune Sayısı	Biyobozunurluk Numune Sayısı	İyon Salımı Testi Numune Sayısı	Adet
NiTi	Kaplamasız			2	2	NiTiAg	Kaplamasız			2	2
	PCL	2	2	-*	4		PCL	2	2	-	4
	PCL+HA	2	2	-	4		PCL+HA	2	2	-	4
	PCL+CS	2	2	-	4		PCL+CS	2	2	-	4
	PCL+HA+CS	2	2	-	4		PCL+HA+CS	2	2	-	4
Toplam:					18	Toplam:					18
Genel Toplam:											36

*Kaplama numunelerde biyobozunurluk testinde elde edilen ekstraktlar iyon salımı testinde kullanılmaktadır.

3.1. Metal Numunelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımı, bileşim aralığına oldukça duyarlı intermetalik bir sistemdir. Döküm benzeri ergitme yöntemlerinde bu duyarlılık; element kaybı, segregasyon, oksijenle reaksiyon ve istenmeyen ikincil faz oluşumu gibi sorunlara daha açık bir üretim penceresi doğurabilmektedir. TM yaklaşımı ise alaşımı katı hâlde üretmeye imkân vererek bileşimin daha kontrollü yönetilmesini, ayrıca işlem sırasında kontaminasyon riskinin azaltılmasını ve numune geometrilerinin tekrar edilebilir şekilde elde edilmesini kolaylaştırmaktadır.

Buna ek olarak, tez kapsamında hem silindirik (mekanik ve mikroyapı analizleri) hem de disk (kaplama, iyon salımı ve biyobozunurluk) numunelerin aynı üretim hattı kullanılarak hazırlanması hedeflenmiştir. TM yöntemi, farklı geometrilerin aynı toz girdisi ve benzer proses adımlarıyla üretilebilmesine imkân tanıdığı için yöntemsel bütünlük sağlaması açısından avantaj sunmaktadır. Ayrıca kontrollü gözeneklilik ve yüzey topografyası oluşturabilmesi, biyomedikal yüzey kaplama çalışmalarında ara yüz etkileşimlerinin tasarlanmasına önemli katkı sağlamaktadır.

Gözenekliliğin kontrolü, malzemenin efektif Young modülünün ayarlanabilmesine olanak tanımakta; böylece vücut içi kemik implantlarında sıkça karşılaşılan ve implant-kemik rijitlik farkından kaynaklanan stres kalkanı (stress shielding) etkisinin azaltılmasına yardımcı olmaktadır.

Basit karıştırma yöntemlerinde, Ni ve Ti tozlarının yoğunlukları ile parçacık morfolojilerindeki farklılıklar nedeniyle karışım homojenliğinin sınırlı kalması olasıdır. Bu durum presleme sonrası yeşil kompakt içerisinde yerel bileşim sapmalarına yol açarak sinterleme sırasında hedeflenen NiTi fazının oluşumunu zorlaştırabilmekte ve Ti_2Ni veya Ni_3Ti gibi istenmeyen ikincil fazların oluşma eğilimini artırabilmektedir. MA, tekrarlı soğuk kaynaklanma-kırılma mekanizmaları sayesinde tozlar arasında mikrometre altı ölçekte karışım boyutları oluşturarak heterojenlik riskini büyük ölçüde azaltmaktadır.

MA'nın bir diğer önemli avantajı, katı hâl deformasyonu yoluyla yüksek dislokasyon yoğunluğu ve belirgin tane incelmesi oluşturabilmesidir. Bu süreç, kristal içinde difüzyonu hızlandıran çok sayıda aktif difüzyon yolu meydana getirerek alaşımlama kinetiğini önemli ölçüde artırmaktadır. Böylece sinterleme sırasında NiTi/NiTiAg faz oluşumu daha düşük veya daha kontrollü sıcaklık aralıklarında gerçekleşebilmektedir. Bu durum, tez kapsamında hedeflenen bir diğer nokta olan Ag katkı fazının mikroyapıda daha dengeli dağılmasını sağlayarak numuneler arası tekrar edilebilirliğin artırılması açısından da kritik öneme sahiptir.

NiTi, biyomedikal uygulamalarda sunduğu fonksiyonel davranış nedeniyle yaygın olarak tercih edilse de yüzeydeki Ni içeriği ve buna bağlı olası iyon salımı, biyolojik ortamda istenmeyen etkilere yol açabileceğinden dikkatle yönetilmesi gereken bir husustur. Tez kapsamında bu etkinin, yüzeyde kararlı bir oksit tabakası oluşturan uygun pasivasyon işlemleriyle minimize edilmesi hedeflenmiştir. Ag katkısı ise düşük oranlarda dahi antibakteriyel etkinlik kazandırma potansiyeli nedeniyle literatürde sıkça değerlendirilen bir yaklaşımdır. Bu çalışma özelinde Ag ilavesi, yüzey kaplama

stratejileri ile birlikte ele alındığında numunelerde yüzey kaynaklı biyofonksiyonelliğin artırılması yönünde bütüncül bir katkı sunmaktadır.

Ag'nin düşük oranlarda tutulması, NiTi'nin şekil hafıza ve süperelastik davranışını belirleyen dönüşüm karakteristiğinin korunması açısından kritik önemdedir. Bu nedenle Ag, ana matrisin mekanik bütünlüğünü baskın biçimde değiştiren bir alaşım elementi olarak değil, mikroyapıda dengeli biçimde dağıtılması amaçlanan, yüzey davranışı ve biyolojik etkileşimleri destekleyici bir katkı fazı olarak değerlendirilmiştir.

Ag'nin hedeflenen etkisini düşük katkı oranlarında dahi gösterebilmesi için katkının mikroyapıda noktasal yığılma oluşturmada homojen bir şekilde dağılması gerekmektedir. Nano boyutlu Ag, yüksek özgül yüzey alanı sayesinde daha düşük miktarlarla bile etkinlik sağlayabilmekte, ayrıca MA gibi yüksek enerjili bir işlem sırasında uygun şekilde disperse edildiğinde tane sınırları ve ara yüzlerde daha eşit bir dağılım gösterebilmektedir. Bu durum, antibakteriyel etkinliğin sürekliliği ve numuneler arası performansın tekrarlanabilirliği açısından önemli bir avantajdır.

Buna karşılık, mikro boyutlu Ag tozu tercih edildiğinde düşük katkı oranlarında dahi belirli bölgelerde kümelenme ve yerel Ag zengin adacıklarının oluşması daha olasıdır. Bu tür kümelenmeler, mikroyapı homojenliğini bozmanın yanı sıra sinterleme sırasında lokal erime benzeri davranışlara yol açarak kontrolsüz densifikasyon veya gözenek morfolojisinde istenmeyen değişiklikler meydana getirebilir. Bu nedenle nano boyutlu Ag kullanımı, katkının daha kontrollü, dağılmış ve stabil bir faz olarak tutulmasını sağlamak amacıyla tercih edilmiştir.

Tez çalışmasında işlem sayısının fazla olması ve malzeme ile kaplama çeşitliliği nedeniyle, laboratuvar uygulamalarına başlamadan önce Şekil 3.1'de sunulduğu üzere bir iş akışı şeması hazırlanmıştır. Bu planlama ile uygulama sırasında hatalı sıra, yanlış hesap veya benzeri nedenlerle oluşabilecek zaman ve malzeme kayıplarının azaltılması hedeflenmiştir.

3.1.1. Tozların hazırlanması

%99,95 saflıkta ve ortalama yaklaşık 20 µm tane boyutuna sahip (635 mesh) Ni tozu ile %99,95 saflıkta ve ortalama yaklaşık 40 µm tane boyutuna sahip (325 mesh) Ti tozu (Fort Wayne Metals, ABD) ve %99,95 saflıkta yaklaşık 30 nm boyutlu Ag nanotozu (Molchem, Birleşik Krallık) hazır olarak tedarik edilmiştir. Ni ve Ti tozları, yaklaşık eş-atomlu NiTi bileşimini sağlayacak şekilde ağ. %55 Ni ve %45 Ti oranında tartılarak

hazırlanmış ve bu karışım NiTi olarak adlandırılmıştır. Ag içeren karışım grubu için ise ağırlıkça %54,45 Ni, %44,55 Ti ve %1 Ag olacak şekilde bileşim oluşturulmuş ve bu karışım NiTiAg olarak adlandırılmıştır. Her bir karışım grubu 200 g olacak biçimde hazırlanmış ve mekanik alaşımlama işlemine geçilmeden önce ultrasonik dispersiyon uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Toz numunelerden sinterli disk ve silindir üretimi aşamaları

Nano boyutlu parçacıkların aglomerasyon eğilimi nedeniyle, Ag nanoparçacıklarının kuru ortamda doğrudan ana toz karışımına eklenmesi durumunda homojen dağılımın sağlanması güçleşebilmektedir. Bu nedenle, Ag'nin kümelenmesini azaltmak ve ana tozlar üzerine daha dengeli biçimde dağılmasını desteklemek amacıyla etanol ortamında sonikasyon uygulanmıştır. Etanolün suya kıyasla daha düşük

oksidasyon riski oluşturması ve işlem sonrasında kolay buharlaşması, bu ortamın tercih edilmesinde etkili olmuştur. Böylece sonikasyon sonrası kurutma tamamlandıktan sonra proses akışı bozulmadan MA adımına geçilmesi hedeflenmiştir.



şekil 3.2. BANDELIN Sonopuls HD 2200 sonikatör

Bu kapsamda tartımı yapılan bileşenler bir behere aktarılmış, üzerine yeterli miktarda etanol ilave edilerek süspansiyon hazırlanmış ve BANDELIN Sonopuls HD 2200 sonikatör (şekil 3.2) kullanılarak 15 dakika süreyle sonikasyona tabi tutulmuştur. Sonikasyonun ardından beher 80°C'ye ayarlanmış bir ısıtıcı üzerine alınmış, etanolün tamamen buharlaşması beklenmiş ve elde edilen kuru toz karışımı MA işlemi için hazır hâle getirilmiştir.

3.1.2. Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama sırasında soğuk kaynaklanma ve topaklanma eğilimini azaltmak amacıyla proses kontrol ajanı (PCA) olarak stearin (stearik asit) kullanılmıştır. PCA miktarı toplam toz kütlesinin %1'i olacak şekilde belirlenmiş ve toz karışımına kontrollü biçimde ilave edilmiştir.

NiTi ve NiTiAg toz karışımları, elementel tozlardan n alaşımlanmış (pre-alloyed) bir yapı elde etmek amacıyla yüksek enerjili bilyeli değirmende mekanik alaşımlama ve mekanik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Bu süreçte, toz parçacıklarının etkin karışma sağlanması, Ni, Ti tozlarının alaşımlanması veya arayüz alanının artması, böylece sinterleme aşamasında NiTi oluşumunun kolaylaştırılması hedeflenmiştir. Ag

içeren grupta ise nanoparçacıkların matrise daha homojen dağılması ve NiTi kafesine yerleşerek aşırı doymuş çözelti oluşturmaya amaçlanmıştır.

MA/MM işlemi Ar atmosferinde, Şekil 3.3'te görülen RETSCH PM 100 planeter bilyeli değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu atmosfer seçimiyle özellikle Ti'nin oksijene yüksek reaktivitesinden kaynaklanabilecek oksidasyonun sınırlandırılması ve prosesin daha kontrollü yürütülmesi amaçlanmıştır. Öğütme haznesi (vial) ve bilye malzemesi olarak tungsten karbür (WC) tercih edilmiş, bilye çapı Ø10 mm olarak seçilmiştir. Bilye-toz oranı (BPR) 2:1 olacak şekilde ayarlanmış, bu kapsamda toplam bilye kütlesi 400 g ve her bir öğütme partisinde işlenen toz miktarı 200 g olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tozlar, 400rpm'de 2,5 dk öğütme + 2,5 dk mola çevrimi uygulanarak toplam 10 saat süreyle MA işlemine tabi tutulmuştur. Mola periyotlarının sık tutulmasıyla sistemdeki ısınmanın sınırlandırılması, böylece tozların aşırı aglomerasyonu ve MA ortamına yapışma riskinin azaltılması ile daha kararlı bir proses yürütülmesi hedeflenmiştir.



Şekil 3.3. RETSCH PM100 planeter MA cihazı

MA/MM işlemi tamamlandıktan sonra tozlar hazneden alınmış, karakterizasyon için gerekli miktarda numune ayrılmış ve bir sonraki basamakta açıklanan sıkıştırma-sinterleme işlemine hazırlanmıştır. MA/MM ortamından kaynaklanan kontaminasyon elementleri XRD ve EDS ile izlenmiş, ancak miktarı ölçmeye yönelik ayrı bir analiz yapılmamıştır.

3.1.3. MA öncesi ve sonrası tozların karakterizasyonu

Mekanik alaşımlama/mekanik öğütme (MA/MM) işleminin temel çıktısı; başlangıçtaki elementel Ni-Ti (Ag ilaveli gruplarda Ni-Ti-Ag) tozlarının, yoğun plastik deformasyonla birlikte tekrarlı soğuk kaynaklanma ve kırılma mekanizmalarına maruz kalarak mikroyapısal açıdan incelenmesi; buna eşlik eden faz evrimi ile kristal kusur yoğunluğunun artmasıdır. Bu nedenle, MA öncesi ve sonrası tozların karakterizasyonu; alaşımlanmanın ilerleme düzeyini, olası ikincil veya istenmeyen faz oluşumlarını, tane ve kristalit incelenmesine bağlı mikroyapısal parametrelerdeki değişimi karşılaştırmalı olarak ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Tozların XRD ölçümü ve kafes gerinimi, kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğunun hesaplanması



Şekil 3.4. EMPYREAN Panalytical difraktometresi

XRD ölçümleri Şekil 3.4'te görülen EMPYREAN Panalytical difraktometresi ile Cu-K α ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) anot kullanılarak $2\theta = 10 - 90^\circ$ tarama aralığında $0,013^\circ$ adım genişliğinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD verilerine göre tozun kristal boyutu (D) Scherrer Denklemi, kafes gerinimi Stokes-Wilson ve Dislokasyon yoğunluğu için Williamson-Smallman denklemi kullanılmıştır (Cullity, 1978; Scherrer, 1912; Williamson ve Smallman, 1956). Burada $a \approx 0.3015 \text{ nm}$ olup kafes parametresidir.

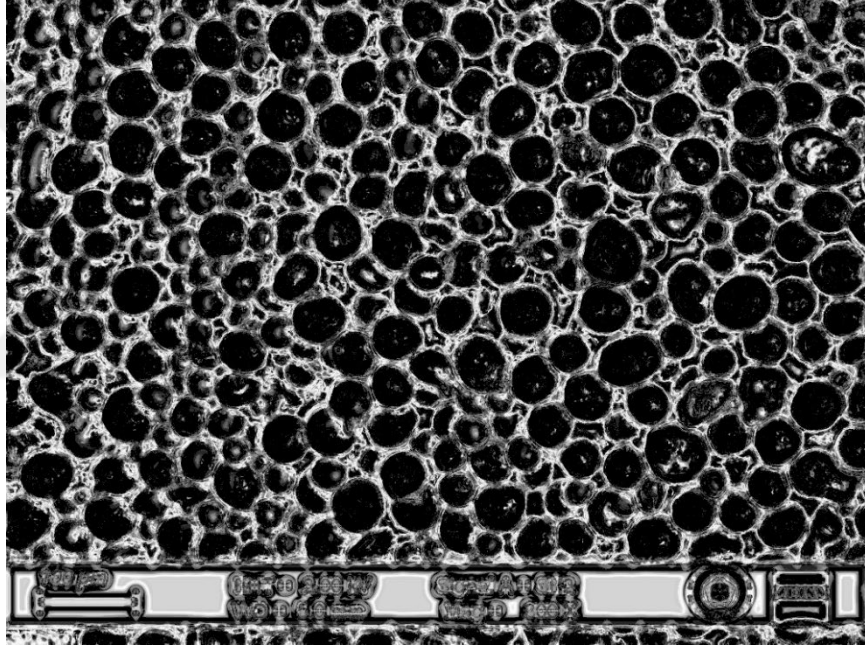
FE-SEM ile toz morfolojinin araştırılması

Toz numunelerin morfolojik karakterizasyonu, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak ZEISS GeminiSEM 500 cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Görüntüleme öncesinde tozlar, iletken karbon bant üzerine homojen biçimde serpilerek numune tablalarına sabitlenmiş, malzemenin iletken olması sebebiyle yüzeye ince iletken kaplama uygulanmamıştır. İncelemeler 20 kV ivmelendirme voltajında yürütülmüş ve çeşitli büyütme ölçeklerinde, farklı bölgelerden alınan görüntüler üzerinden tozların tanecik şekli (küresellik, köşelilik, uzama), aglomerasyon eğilimi, yüzey pürüzlülüğü ile mekanik aşınma sürecine bağlı kırılma ve parçalanma davranışı değerlendirilmiştir. Ayrıca kimyasal kontrastın belirginleştirilmesi amacıyla uygun görüntüleme koşullarında geri saçılmış elektron (BSE) ağırlıklı gözlemlerden yararlanılmış; Ag varlığının ve dağılımının incelenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile noktasal analizler ve element haritalama uygulamaları yapılmıştır. Bu kapsamda Ag'nin tanecik yüzeyi ve tanecik içi bölgelere dağılımı nitel olarak yorumlanmış, seçilen alanlarda EDS verileri ile morfolojik bulgular ilişkilendirilmiştir.



Şekil 3.5. Ham ve MA'lanmış tozların incelenmesinde kullanılan ZEISS GeminiSEM 500 FE-SEM cihazı

Tanecik boyutu dağılımı, FE-SEM görüntüleri üzerinden ImageJ yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir SEM görüntüsü, ölçek çubuğu esas alınarak ImageJ’de kalibre edilmiş; ölçüm doğruluğunu artırmak ve tanecik sınırlarını daha net belirginleştirmek için ön işleme adımı olarak gürültü azaltma filtresi uygulanmıştır (Şekil 3.6). Ön işleme sonrasında görüntüler eşikleme (threshold) ile binary formata dönüştürülmüş, birbirine temas eden taneciklerin ayrıştırılabilmesi için gerek görülen durumlarda segmentasyon adımları uygulanmış ve Analyze Particles modülü ile tanecik boyutları ölçülmüştür. Boyut metriği olarak eşdeğer dairesel çap ve Feret çapı gibi parametreler kullanılarak her numune grubu için tanecik boyutu dağılımları oluşturulmuş, elde edilen sonuçlar histogram ve temel tanımlayıcı istatistikler üzerinden raporlanmıştır.



Şekil 3.6. SEM görüntülerinden partikül boyutu ölçümü yapmak için Image J yazılımıyla uygulanan gürültü filtresi

3.1.4. Tozların sıkıştırılması ve sinterlenmesi

Silindirik ve disk formda numune üretimi için sırasıyla 20 g ve 2,5 g olarak tartılan tozlar Şekil 3.7’de görülen Ø14 mm çaplı silindirik kalıba doldurulmuş ve 1000 MPa (~16 ton) basınç altında sıkıştırılarak yeşil numuneler elde edilmiştir. Kalıptan çıkarma sırasında sürtünme ve olası sıkışmaya bağlı kalıp ve numune hasarlarını azaltmak amacıyla kalıp ve zımbanın temas yüzeylerine Polivaks SV-6 kalıp ayırıcı uygulanmıştır. Basma deneylerinde kullanılmak üzere Ø14 x 25 mm boyutlarında silindirik numunelerden NiTi ve NiTiAg için beşer adet olmak üzere toplam 10 adet hazırlanmıştır.

Yüzey kaplama ve biyokarakterizasyon testlerinde kullanılmak üzere ise $\varnothing 14 \times 3$ mm boyutlarında disk numuneler üretilmiş; NiTi ve NiTiAg grupları için 20'şer adet olmak üzere toplam 40 adet disk numune hazırlanmıştır. Sinterleme öncesinde yeşil yoğunlukları bulmak için numuneler Şekil 3.11'deki RADWAG AS 220.R2 cihazı ve Density Kit 85 kullanılarak tartılmış, ardından sıcak hava ile kurutulmuştur. Tartılan yeşil numuneler alümina (Al_2O_3) krozelere yerleştirilerek sinterleme işlemi için tüp fırına aktarılmıştır.



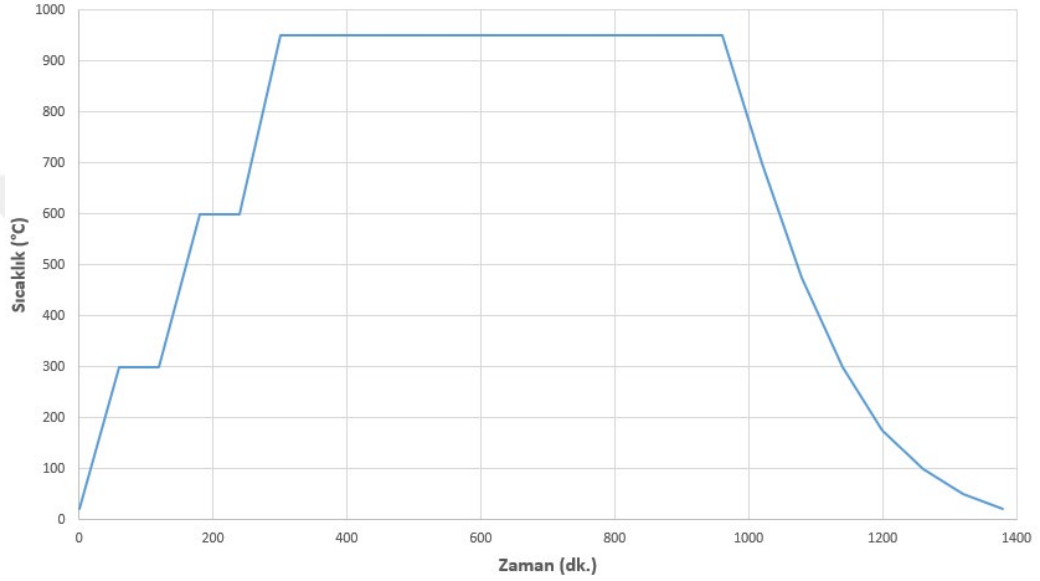
Şekil 3.7 Tozların sıkıştırıldığı tek eksenli kalıbın birleştirilmiş ve ayrılmış resmi

Sinterleme işlemi Ar atmosferinde sıcaklık kontrollü bir tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme öncesinde, mekanik alaşımlama sırasında proses kontrol ajanı olarak kullanılan ağırlıkça %1 stearinin (stearik asit) uzaklaştırılması amacıyla polimer yakma (debinding) işlemi uygulanmıştır. Ayrıca ani ısınma sonucu iç gerilme oluşmaması için ısıtma kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Stearin yaklaşık $300^{\circ}C$ 'de bozunmaya başlayıp $350-400^{\circ}C$ 'de yandığı ve bu süreçte açığa çıkan uçucu ürünlerin kontrollü biçimde ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için Şekil 3.8'de gösterildiği gibi $300^{\circ}C$ ve $600^{\circ}C$ 'de birer saat bekletme yapılmış, ardından asıl sinterleme sıcaklığına geçilmiştir (Milyutin vd., 2024).

Debinding adımının ardından numuneler $950^{\circ}C$ 'de 10 saat süreyle sinterlenmiş ve tüm işlem boyunca Ar atmosferi korunmuştur. Sinterleme sıcaklığı belirlenirken, saf metaller için sinterleme sıcaklığının genellikle erime sıcaklığının⁴⁴ yaklaşık 0,8'i

⁴⁴ Eş atomlu NiTi'nin erime sıcaklığı yaklaşık $1250^{\circ}C$ 'dir.

mertebesinde seçilebildiğine ilişkin genel kural dikkate alınmış, ancak intermetalik sistemlerde tozların işlem geçmişi ve mikroyapısal durumunun bu yaklaşımın doğrudan uygulanmasını sınırlandırabileceği göz önünde bulundurulmuştur. MA, tozlarda depolanmış deformasyon enerjisini ve etkin difüzyon yollarını artırarak daha düşük sıcaklıklarda bağ oluşumu ve faz gelişimini destekleyen bir ön etkinleştirme adımı olduğundan, 950 °C sinterleme sıcaklığı yeterli difüzyon ile mikroyapı kontrolü arasında dengeli bir aralık olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.8. Tüp fırında yeşil numunelere uygulanan ısıtma grafiği

NiTiAg içerikli numunelerde ise Ag'nin erime sıcaklığının 961,8 °C olması nedeniyle sinterlemenin daha yüksek sıcaklıklara yapılması, yerel Ag zengin bölgelerde sıvı faz oluşumu riskini artırabilmektedir. Bu durum, kontrolsüz akma veya birikme ile birlikte densifikasyon davranışının ve gözenek morfolojisinin istenmeyen biçimde değişmesine yol açabilmektedir. Bu nedenle sinterleme sıcaklığının Ag'nin erime sıcaklığının altında tutularak katkı fazının dağılımını ve mikroyapının gelişimini daha kontrollü biçimde yönetilmesi amaçlanmıştır.

Sinterleme işlemi PROTECH PT-1700T-L5010LB1W model tüp fırın (Şekil 3.9) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isıtma öncesinde fırın vakumlanmış, ardından Ar gazı ile inert atmosfer sağlanarak işleme başlanmış ve yaklaşık 22 saatlik işlemin ardından numuneler fırından çıkarılmıştır.



Şekil 3.9. Protech PT-1700T-L5010LB1W tüp fırın

3.1.5. Sinterli silindirik numunelerin test ve analizleri

Sinteleme sonrası numunelerin yüzeyindeki oksit tabakası ve kılcal çatlaklar, yoğunluk ve sertlik ölçümünde hata ve sapmalara sebep olacağından silindirik numuneler kaba zımparalama, disk numuneler ise hassas parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla silindirik numunelerin her biri 450 grit zımpara ile temizlenmiş, ardından silindirlerin alt ve üst yüzeyleri torna tezgahında düzeltilmiştir. Disk numuneler ise 450-2500 grit arası pürüzlülükteki zımparalar ile parlatıldıktan sonra yüzey analizleri ve kaplama işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Yoğunluk ölçümü

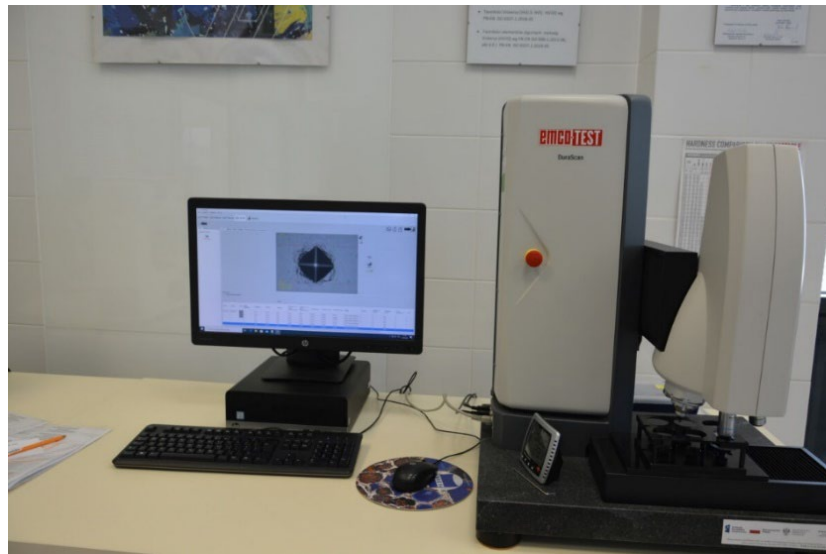
Yeşil ve sinterli numunelerin yoğunlukları Şekil 3.10’de gösterilen RADWAG AS 220.R2 hassas terazi ve Density Kit 85 aparatı kullanılarak ASTM B962 standardına uygun biçimde belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında (22 ± 1 °C) distile su ortamında gerçekleştirilmiş, her bir numune için üç tekrar yapılmış ve sonuçlar ortalama değer olarak raporlanmıştır. Teorik yoğunluk ise NiTi ve Ag’nin ağırlıkça oranları dikkate alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. RADWAG hassas terazi ve yoğunluk ölçme kiti

Sertlik (HV50) ve kırılma tokluğunun ölçümü (K_{IC})

Daha önce HV1 mikrosertlik ölçümü planlanan numunelerde, ölçüm sonrasında Vickers izinin köşelerinde Palmqvist çatlaklarının oluşmaması nedeniyle kırılma tokluğunun bu yöntemle değerlendirilemeyeceği görülmüştür. Bu nedenle çatlak oluşumunu tetiklemek ve kırılma tokluğu hesabına esas olacak çatlak uzunluklarını elde edebilmek amacıyla uygulanan yük, 1 kgf'den 50 kgf'ye çıkarılmıştır. Buna bağlı olarak HV50 sertlik ölçümleri Şekil 3.11'de gösterilen EMCOTEST Durascan G5 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. NiTi ve NiTiAg içerikli 5 adet silindirik ve 5 adet disk numunenin her birinde 50 kgf yük ve 15 s bekleme süresi kullanılarak 5 adet iz alınmış; sertlik ve kırılma tokluğu değerleri bu ölçümlerin ortalaması üzerinden hesaplanmıştır.

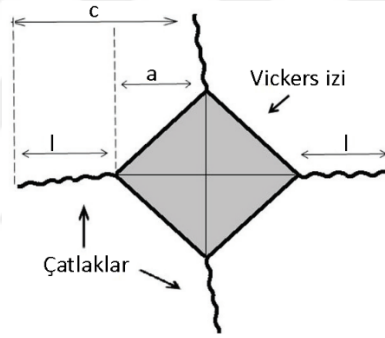


Şekil 3.11. EMCOTEST Durascan G5 HV50 sertlik ölçüm makinesi

Kırılma tokluğu değeri Şekil 3.12’de gösterildiği üzere Vickers izi köşelerinde oluşan çatlaklar ölçülerek Niihara-Palmqvist yaklaşımıyla hesaplanmıştır:

$$K_{IC} = 0,0089 \cdot \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,4} \cdot \frac{P}{a l^{0,5}} \quad (3.1)$$

Bu ifadede E Young modülünü (GPa), H_V Vickers sertliğini, P uygulanan Vickers yükünü (N), a iz yarı köşegenini (m) ve l Palmqvist çatlak uzunluğunu (m) temsil etmektedir. Palmqvist çatlak uzunluğu, her bir köşede iz kenarından çatlak ucuna kadar olan mesafenin ölçülmesiyle belirlenmiş ve değerlendirmelerde ilgili ölçümlerin ortalaması kullanılmıştır. Sünek veya yarı sünek malzemelerde radyal ve median çatlakların belirgin biçimde gelişmemesi nedeniyle klasik radyal çatlak modellerinin uygulanması güçleşebilmektedir. Bu nedenle, toz metalurjisi ile üretilmiş NiTi numunelerin yarı sünek kırılma karakterine daha uygun olan Niihara-Palmqvist yöntemi tercih edilmiştir (Jonda vd., 2021; Niihara vd., 1982).



Şekil 3.12. HV50 ölçümü sırasında meydana gelen radyal çatlak izleri

Basma Testi

NiTi ve NiTiAg alaşımlarından oluşturulmuş Ø14 x 25 mm ölçülerinde beşer adet silindirik numuneye basma testi uygulanmış, elde edilen gerilme-şekil değiştirme eğrisi üzerinden elastisite modülü, çekme dayanımı, azami şekil değiştirme miktarı ve basma tokluğu değerleri ölçülmüştür. Statik Young modülü (E_c), ASTM E111’de tanımlanan esaslara göre eğrinin lineer elastik bölgesinden hesaplanmıştır. Testler ZWICK/ROELL Z100, 100 kN kapasiteli cihazda (Şekil 3.13), ASTM E9 standardına uygun şekilde %0,5/dakika basma hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Basma testinde kullanılan ZWICK/ROELL Z100 cihazı

SEM, XRD ve DSC ölçümü

Mekanik testler sonrasında kırılan numunelerden alınan parçalar üzerinde SEM, XRD ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapısal incelemeleri, ZEISS Evo-LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.14). SEM analizlerinde, kırık yüzey ve kesit bölgelerinde gözeneklilik, boyun (neck) oluşumu, partikül morfolojisi, kırılma karakteri ve olası ikincil fazların morfolojik dağılımı değerlendirilerek sinterleme başarısı ve mikroyapısal bütünlük yorumlanmıştır.



Şekil 3.14. ZEISS Evo-LS10 taramalı elektron mikroskobu

Alaşımlanma başarısı ve sinterleme sonrası faz oluşumunu incelemek amacıyla XRD ölçümleri EMPYREAN Panalytical difraktometre ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde Cu-K α ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılmış; kırınım desenleri $2\theta = 10-90^\circ$ aralığında, $0,013^\circ$ adım genişliği ile kaydedilmiştir. Elde edilen desenler üzerinden NiTi ana fazının oluşumu doğrulanmış, ayrıca olası ikincil fazlar ve oksit oluşumları kontrol edilmiştir. Kırınım piklerinin konumu ve göreceli şiddetleri karşılaştırılarak MA/MM ve sinterleme parametrelerinin faz evrimine etkisi nitel olarak değerlendirilmiştir.

DSC ölçümleri, numunelerin termoelastik martenzitik dönüşüm davranışı ve buna bağlı dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. MA işlemi sonrasında tozlardan alınan XRD desenlerinde NiTi piklerinin yanı sıra Ni ve Ti'ye ait piklerin de gözlenmesi, alaşımlanmanın bu aşamada tamamen tamamlanmadığına işaret etmiştir. Buna bağlı olarak, sinterleme sonrasında difüzyonla alaşımlamanın tamamlanması ve NiTi oluşumunun belirginleşmesi beklenmiştir. Basma testinden elde edilne parçaların XRD sonuçlarında NiTi piklerinin belirgin biçimde artmış olması, Ni ve Ti piklerinin zayıflaması, bu dönüşümün büyük ölçüde gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca XRD sonuçlarında östenit fazına ait NiTi piklerinin gözlenmesi nedeniyle üretilen silindirik numunelerin oda sıcaklığında östenitik yapıda olduğu görülmüş, bu nedenle DSC'de martenzit-östenit dönüşümünün gözlenebilmesi için ölçümün daha düşük sıcaklıklardan başlatılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.15. METTLER TOLEDO DSC1 ölçüm cihazı

DSC ölçüm sıcaklık aralığı, sinterleme sonrası XRD ile doğrulanan faz bileşimi dikkate alınarak, numunelerde beklenen dönüşüm olaylarını kapsayacak şekilde seçilmiştir. Bu kapsamda, basma testi sonrasında kırılan sinterli silindirik numunelerden alınan parçalar METTLER TOLEDO DSC1 cihazında (Şekil 3.15) -50 °C ile +300 °C sıcaklık aralığında, 5 °C/dakika ısıtma hızında ve yalnızca ısıtma çevrimi uygulanarak analiz edilmiştir.

3.2. Kaplama ve Biyouyumluluk Testleri

Tez kapsamında üretilen NiTi ve NiTiAg esaslı disk numunelere uygulanan polimer kaplamanın temel amacı, metal ve biyolojik doku temas yüzeyinde gerçekleşen biyolojik ve kimyasal etkileşimleri iyileştirmektir. NiTi alaşımları şekil hafıza ve süperelastik davranışları sayesinde biyomedikal uygulamalarda önemli avantajlar sunsa da implant yüzeyinde gerçekleşen korozyon süreçleri ve buna bağlı metal iyonu salımı (özellikle Ni^{2+}) biyouyumluluk açısından kritik bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda polimer kaplamalar, metal yüzey ile fizyolojik ortam arasında bariyer etkisi oluşturarak iyon salımını azaltmayı, korozyon davranışını iyileştirmeyi ve yüzeyin biyolojik yanıtını daha öngörülebilir hâle getirmeyi hedefleyen yaygın bir yüzey modifikasyon yaklaşımıdır.

Polimer kaplama aynı zamanda yüzey ıslanabilirliği, yüzey enerjisi ve topografyayı düzenleyerek hücre tutunması, protein adsorpsiyonu ve doku-implant etkileşimi gibi ara yüz süreçlerinin yönlendirilmesine imkân sağlar. Bu tezde PCL'nin iskelet (matris) polimeri olarak tercih edilmesinin temel nedeni, biyobozunur ve biyouyumlu bir polimer olmasının yanında iyi film oluşturabilmesi, mekanik olarak görece kararlı bir taşıyıcı ağ sağlayabilmesi ve elektrospinning ile tekrarlanabilir nanolif yapılar üretmeye elverişli olmasıdır. Bu tezde tercih edilen PCL ve kompozit türevleri (PCL+HA, PCL+CS, PCL+HA+CS), bir yandan biyobozunur bir matris üzerinden yüzey stabilitesini desteklerken, diğer yandan HA gibi biyoaktif bir faz ile sert doku uygulamalarına yönelik osteokondüktif⁴⁵ etkileşimi güçlendirme potansiyeli sunmaktadır. Kitosan (CS) ise katyonik yapısı ve fonksiyonel grupları sayesinde kaplamaya biyolojik etkileşimi artırıcı bir karakter kazandırabilmekte; ayrıca yüzeydeki kimyasal bağlanma olanaklarını ve kaplama bütünlüğünü destekleyebilmektedir.

⁴⁵ Osteokondüktif: Bir malzemenin yeni kemik dokusunun yüzeyi boyunca büyümesine ve ilerlemesine rehberlik etme özelliğidir.

Bununla birlikte tez kapsamında polimer kaplamanın uygulanması, yalnızca biyolojik uyumluluğu artırmak amacıyla değil; aynı zamanda Ag katkısının hedeflenen biyofonksiyonel etkisini yüzeyde daha kontrollü biçimde değerlendirebilmek açısından da önem taşımaktadır. Kaplama, Ag'nin iyonik formlarının salımını doğrudan veya dolaylı olarak etkileyebilecek bir difüzyon bariyeri gibi davranabilmekte, böylece hem antibakteriyel etkinlik hem de olası sitotoksosite riski arasında daha dengeli bir salım profili oluşturulmasına katkı sağlayabilmektedir. Bu nedenle polimer kaplama, malzemenin mekanik ve fonksiyonel avantajlarını korurken, yüzeyden kaynaklı biyolojik ve kimyasal risklerin azaltılmasına yönelik tamamlayıcı bir strateji olarak ele alınmıştır.

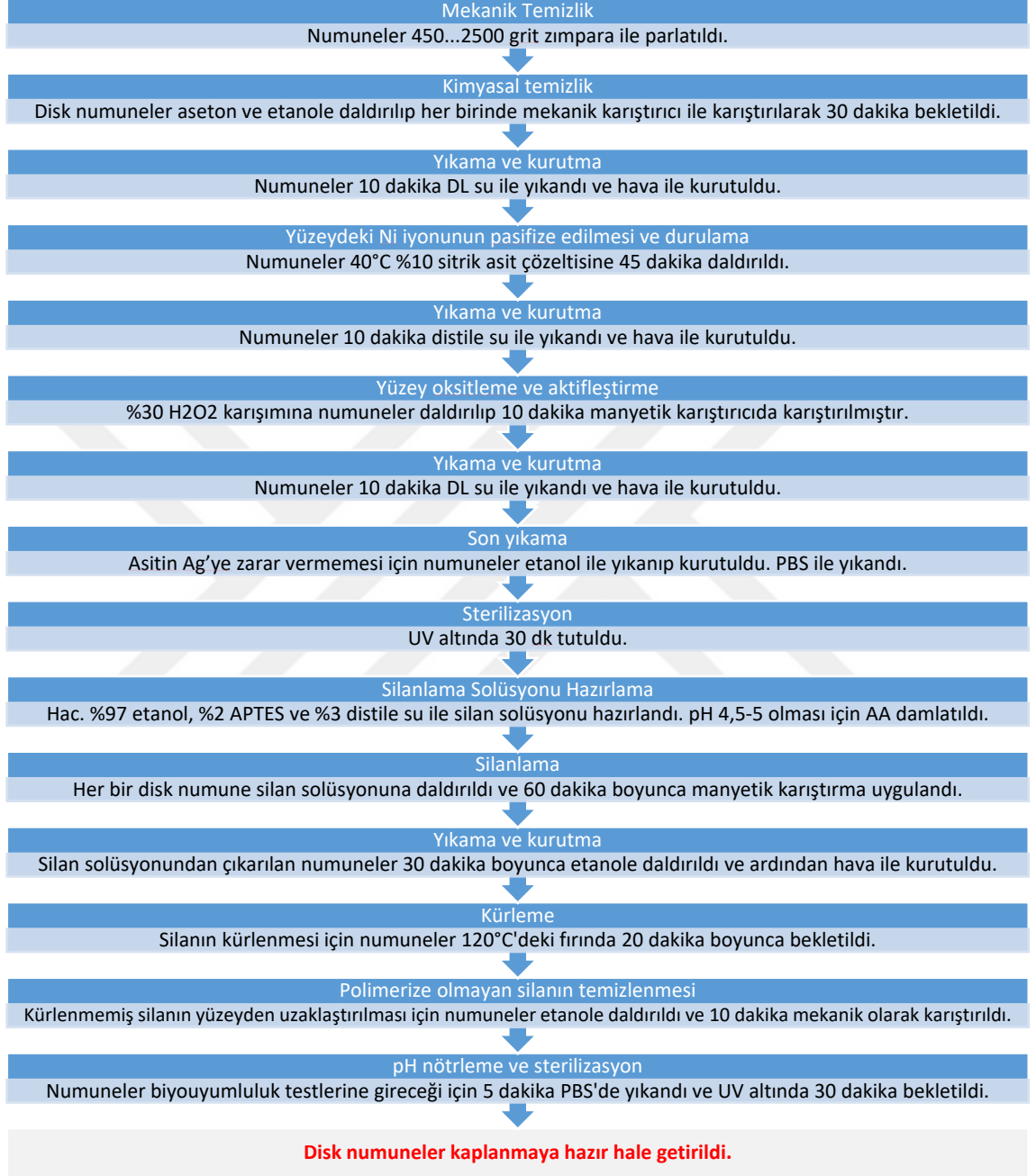
Sonuç olarak polimer kaplama uygulaması; (i) iyon salımını ve korozyon kaynaklı yüzey değişimlerini azaltmak, (ii) yüzey ıslanabilirliğini ve biyolojik ara yüz davranışını kontrol etmek, (iii) bioaktif ve biyofonksiyonel bileşenler üzerinden doku etkileşimini desteklemek ve (iv) NiTi ile NiTiAg yüzeylerinin biyomedikal kullanım potansiyelini artırmak amacıyla bu tez kapsamında tercih edilmiştir.

3.2.1. Disk numunelerin kaplama öncesi hazırlığı

Kaplama öncesi hazırlık aşamasında $\varnothing 14 \times 3$ mm boyutlarındaki sinterlenmiş disk numuneler; yüzey oksit tabakasının uzaklaştırılması, metal-polimer ara yüzünde güçlü bir aderansın sağlanması ve biyolojik testlere uygun bir yüzey kimyasının elde edilmesi amacıyla Şekil 3.16'de özetlenen çok aşamalı bir prosedüre tabi tutulmuştur. Bu kapsamda yüzey düzeltme, temizleme, pasivasyon, hidroksilasyon, silanizasyon ve sterilizasyon adımları sırasıyla uygulanmıştır. NiTi ve NiTiAg esaslı sinterli numunelerde yüzeyde kalabilen oksit tabakası ve organik kirleticiler hem silan tabakasının oluşumunu hem de elektrospin kaplamanın yüzeye yayılımını olumsuz etkileyebildiğinden, hazırlık adımlarının kontrollü ve tekrarlanabilir biçimde yürütülmesi hedeflenmiştir.

Sinterleme sonrası diskler, yüzeydeki oksitler ve makro düzensizlikleri gidermek amacıyla 450'den 2500 grit'e kadar artan incelikte zımparalar kullanılarak PGB-2 marka diskli numune parlaticıda (Şekil 3.17) kademeli olarak parlatılmıştır. Bu işlemle yüzey pürüzlülüğünün aşamalı biçimde düşürülmesi, çizik derinliklerinin azaltılması ve numuneler arasında benzer bir yüzey morfolojisinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Zımparalama sonrasında yüzeyde kalabilecek ince partiküller ile yağ ve kir kalıntıları, ASTM F86-13 standardı referans alınarak uzaklaştırılmıştır. Bu amaçla numuneler sırasıyla aseton içerisinde 30 dakika ve etil alkol içerisinde 30 dakika tutulmuş, her iki

aşamada da manyetik karıştırıcı ile karıştırma uygulanmıştır. Organik çözücülerle temizliğin ardından numuneler distile su içerisinde 10 dakika yıkanmış ve yüzeyde çözücü kalıntısı bırakmamak için hava akımı altında kurutulmuştur.



Şekil 3.16. Sinterlenmiş disk numunelerin kaplama işlemine hazır hale getirilme aşamaları

Ni salımını azaltmak ve yüzey kimyası açısından daha kararlı bir oksit tabakası oluşturmak amacıyla temizlenmiş numuneler %10 sitrik asit çözeltisine daldırılarak 40 °C'de 45 dakika pasivasyona tabi tutulmuştur. İşlem sonunda renksiz sitrik asit banyosunun Şekil 3.18'da görüldüğü gibi yeşil renk alması, çözeltide nikel sitrat tuzunun

oluşumuna işaret etmektedir. Pasivasyon sonrasında numuneler bol distile su ile durulanmış ve tekrar kurutulmuştur. Silan tabakasının etkin şekilde bağlanabilmesi için metal oksit yüzeyinde hidroksil (-OH) gruplarınca zengin bir tabakanın bulunması gerektiğinden, pasivasyon sonrası numuneler %30 H₂O₂ çözeltisine daldırılarak 10 dakika hidroksilasyona tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra numuneler tekrar distile su ile durulanmış ve silanlama aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3.17. Numunelerin zımparalanmasında kullanılan diskli parlatici

Tüm yüzey hazırlık süreci boyunca numuneler, parmak izi ve yağ kontaminasyonunu önlemek için çıplak elle temas ettirilmeden pens ve eldivenle taşınmış, kimyasal işlemlerde reaksiyon sürelerinin aşılması için proses basamakları arasında gereksiz beklemlerden kaçınılmıştır. Bu şekilde hazırlanan disk numuneler APTES ile silan fonksiyonlandırma ve ardından uygulanacak elektrospin polimer kaplama işlemleri için hazır hâle getirilmiştir.

Metal yüzey ile polimer kaplama arasındaki bağlanmayı artırmak amacıyla hidroksilasyonu tamamlanan numuneler 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile silanlanmıştır. APTES'in yüzeye bağlanabilmesi için hidrolizinin sağlanması gerektiğinden, silan çözeltisi yaklaşık 2 mL (> %98) APTES'in 95 mL etanol içerisine eklenmesi ve ardından 3 mL distile su ilavesiyle hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 4,5-5 aralığına asetik asit ilavesiyle ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye disk numuneler daldırılmış ve karışım oda sıcaklığında 60 dakika boyunca mekanik karıştırıcı ile

karıştırılarak silan tabakasının yüzeyde oluşması sağlanmıştır. Süre sonunda numuneler çözeltiden çıkarılmış, etanol içerisinde 30 dakika karıştırılarak yıkanmış ve sıcak hava ile kurutulmuştur.



Şekil 3.18. Sitrik asit pasivasyonu sonucu oluşan nikel tuzu nedeniyle renksiz solüsyon renginin yeşile dönmesi

Silan tabakasının kararlılığını artırmak amacıyla numuneler PROTECH PP-M1700-8L-IC (5 kW) mufla fırında (Şekil 3.19) 120 °C’de 20 dakika süreyle hava atmosferinde kürlenmiştir. Kürleme sonrası yüzeyde kalması muhtemel bağlanmamış silan kalıntıları uzaklaştırmak için numunelere saf etanol içerisinde 10 dakika ultrasonik yıkama uygulanmıştır. Son olarak, PCL kaplama öncesinde yüzey pH’ını biyoyumlu aralığa getirmek amacıyla numuneler pH 7,4 PBS çözeltisinde 5 dakika bekletilmiş; ardından kurutularak elektrospin kaplama işlemine hazır hâle getirilmiştir (Şekil 3.20).



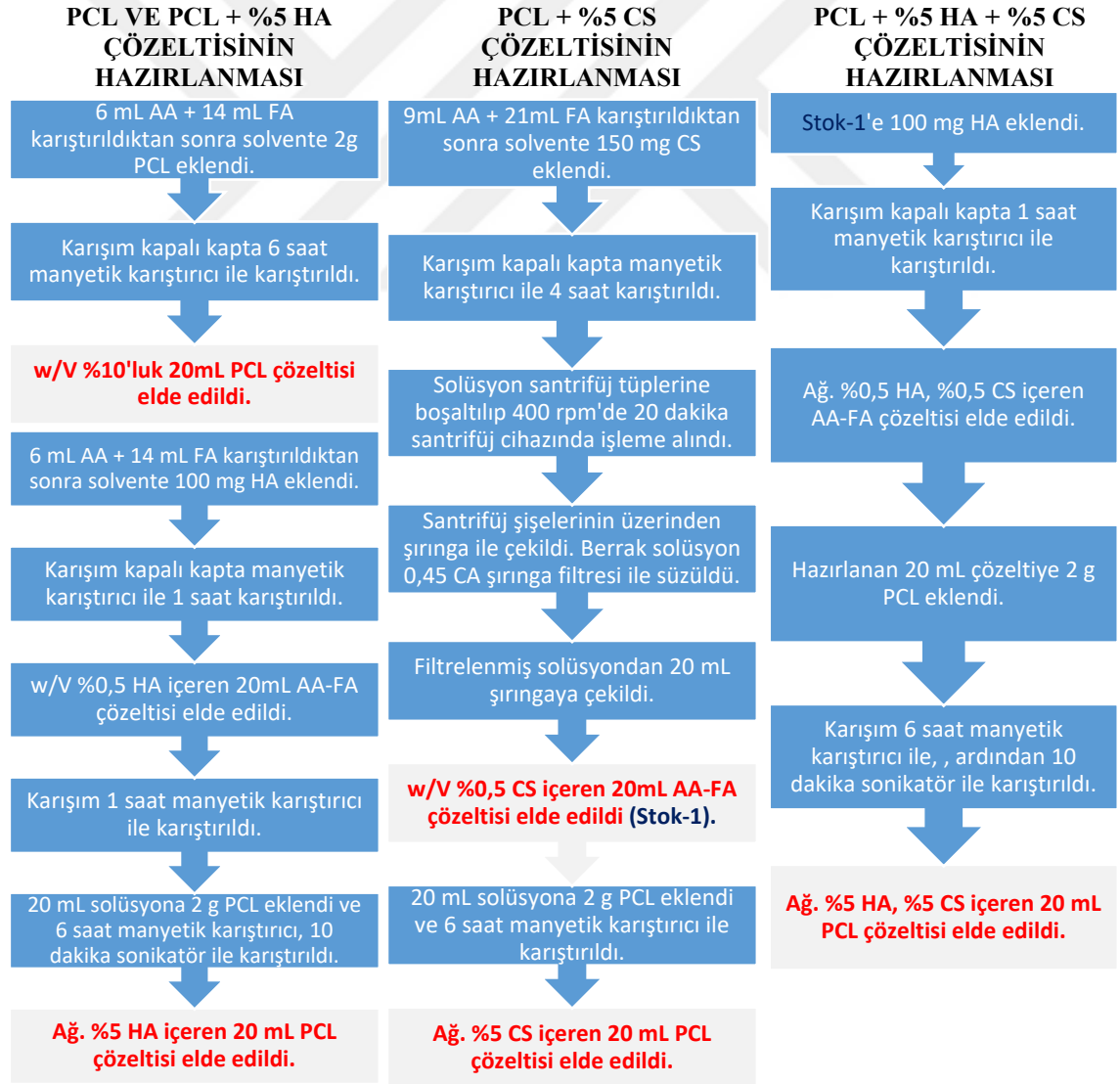
Şekil 3.19. Silanın kürlendiği Protech, PP-M1700-8L-IC, 5 kW mufla fırın



Şekil 3.20. Kaplanmaya hazır hale getirilmiş disk formundaki numuneler

3.2.2. Elektrosprin için polimer çözeltilerinin hazırlanması

Kaplanmaya hazır hale getirilen numuneler PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS ile elektrosprin yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplamada kullanılan solüsyonların hazırlanma aşamaları Şekil 3.21’de gösterilmektedir.



Şekil 3.21. Elektrosprin kaplama için kullanılan solüsyonların hazırlanma aşamaları

Elektrospın kaplamalarda kullanılacak polimer çözeltileri, çözücü olarak hacimce 3/7 oranında hazırlanan asetik asit ve formik asit (AA-FA) karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. Çözücü seçiminde, hem poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) hem de kitosanı (CS) çözebilme, elektrospın için uygun viskozite ve iletkenlik değerini sağlayabilme kriterleri gözetilmiştir. Bununla birlikte, AA-FA ortamında PCL'nin çözünmesi kloroform, dimetilformamid veya diklorometan gibi yaygın çözücülere kıyasla daha yavaş gerçekleşebilmekte, ayrıca asidik ortamın etkisiyle çözeltinin bekleme süresine bağlı olarak ester bağlarının hidrolizi sonucu polimer zincirlerinde bozulma görülebilmektedir. Bu nedenle, AA-FA ile hazırlanan çözeltilerde PCL'nin karışıma hazırlığın son aşamasında ilave edilmesine, çözeltilerin taze hazırlanmasına ve mümkün olduğunca kısa sürede elektrospın işleminde kullanılmasına dikkat edilmiştir (Ekram vd., 2019; Mochane vd., 2019).

Saf PCL çözeltisi için 6 mL AA ve 14 mL FA karıştırılarak toplam 20 mL çözücü elde edilmiş, ortalama molekül ağırlığı $M_n \approx 80.000$ olan PCL granüllerden 2 g ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılmış ve 20 mL w/V %10 PCL çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin bir bölümü 5 mL'lik enjektöre çekilerek elektrospın işlemi için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

PCL+HA çözeltisinin hazırlanmasında, AA-FA ortamında PCL'nin hidroliz riskini azaltmak amacıyla önce HA süspansiyonu hazırlanmış, ardından PCL ilave edilmiştir. Bu amaçla 3/7 AA-FA çözelti hazırlandıktan sonra 100 mg (PCL kütlesine göre ~%5) ve ~50 nm boyutta ve %99,95 saflıkta HA ilave edilmiş, mekanik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen %0,5HA içerikli AA-FA süspansiyonuna 2 g PCL eklenerek 6 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, işlemin ardından HA'nın AA-FA içinde çözünmeyen seramik yapısı nedeniyle topaklanmayı azaltmak ve homojen dağılımı iyileştirmek için 10 dakika sonikasyon uygulanmıştır. Elde edilen çözeltinin bir kısmı elektrospın işlemi için 5 mL'lik enjektöre çekilmiştir.

PCL+CS çözeltisi için 30 mL 3/7 AA-FA çözücüsü hazırlanmış; %90 deasetilasyon dereceli CS'den 150 mg ilave edilerek 4 saat manyetik karıştırıcıda tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Karışımdaki olası safsızlıkların ve daha büyük parçacıkların uzaklaştırılması için çözelti santrifüj tüplerine alınarak 400 rpm'de 20 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuş, ardından tüplerin orta kısmındaki berrak/homojen faz enjektörle alınmış ve 0,45 μ m selüloz asetat (CA) şırınga filtresinden süzölmüştür. Filtre edilen CS çözeltisi (Stok-1) 20 mL alınarak 2 g PCL eklenmiş; 6 saat manyetik

karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 20 mL %5 CS içeren PCL çözeltisi elde edilmiş ve bir kısmı 5 mL'lik enjektöre çekilmiştir.

PCL+HA+CS çözeltisi için ise 20 mL Stok-1 çözeltisi hazırlandıktan sonra, bu faza 100 mg HA ilavesi yapılarak 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyona 2 g PCL ilave edilmiş ve karışım 6 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Son olarak, PCL+HA çözeltisinde olduğu gibi topaklanmayı önlemek için 10 dakika sonikasyon işlemi uygulanmış ve karışım elektrospin için 5 mL'lik enjektöre alınmıştır. AA-FA ortamında PCL ve CS'nin birlikte bulunması çözelti viskozitesini belirgin artırabildiğinden, karışımın aşırı koyulaşıp iğne tıkanmasına yol açmaması için gerektiğinde AA-FA ilavesiyle viskozite ayarlanmıştır.

Silanlama ile yüzey hazırlığı tamamlanan NiTi ve NiTiAg disk numuneler, elektrospin kaplama işlemine alınmadan önce her kaplama türü için dörder adet numune olacak şekilde ayrılmıştır. Kaplama kalınlığı ve kütlesini belirlemek için kaplama öncesi numunelerin kalınlıkları ölçüldükten sonra tartılmış, ardından elektrospin kaplama adımına geçilmiştir.

3.2.3. Numunelerin elektrospin yöntemiyle kaplanması

Elektrospin işlemi, Şekil 3.22'te görüldüğü gibi düz plaka kollektör üzerinde gerçekleştirilmiştir. Disk numuneler yalıtkan bir taşıyıcı (ekstrude polistiren köpük) üzerinde açılan yuvalara oturtularak kollektör yüzeyine sabitlenmiş, jet stabilitesini artırmak ve elektrik alan dağılımını düzenlemek amacıyla numunelerin arka tarafına metal bir ekran (screen) yerleştirilmiş ve yüksek gerilim bağlantısı numune-ekran düzenine entegre edilmiştir. Kaplama sırasında ortam koşulları yaklaşık 22 °C ve %30 bağıl nem seviyesinde tutulmuştur.

AA-FA karışımıyla hazırlanan çözeltilerde formik asidin hızlı buharlaşmasına bağlı olarak jetin kararsızlaşmasını azaltmak için sivri ucu düzleştirilmiş 31G (insülin) iğne kullanılmış, tükürme (spitting) gözlenmemesi ve kararlı lif oluşumu için akış hızı 0,2 mL/saat, uygulanan potansiyel 25 kV ve iğne-kollektör mesafesi 15 cm olarak belirlenmiştir. 5 mL'lik enjektöre alınan PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS çözeltilerinin tamamı için aynı proses parametreleriyle spinning işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.22. Elektrospın cihazı ve numune kaplama düzeneği

Her bir disk numune için kaplama süresi yaklaşık 1 saat olacak şekilde belirlenmiş, kaplama tamamlandıktan sonra numuneler çözücü kalıntısı kalmaması amacıyla oda koşullarında kurutulmuştur (Şekil 3.23). Kaplama sonrası numunelerin kalınlıkları yeniden ölçülmüş ve kaplama kalınlığının 0,4-0,7 mm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca karakterizasyon testleri için kaplama öncesi tartılan numuneler kaplandıktan sonra yeniden tartılarak kaplama kütlesi elde edilmiştir.



Şekil 3.23. Elektrospın ile PCL+HA kaplanmış disk numuneler

3.2.4. Fiberlerin morfolojisi ve fonksiyonel yapısının belirlenmesi

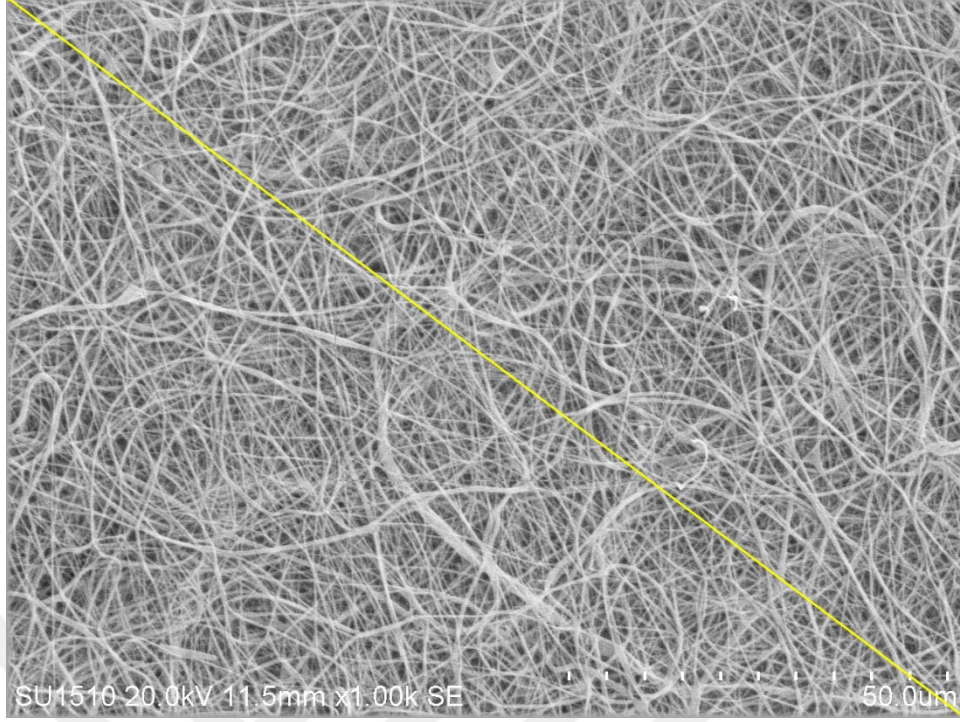
Elektrospın yöntemiyle nanofiber kaplama uygulanan NiTi ve NiTiAg disk numunelerde, kaplama bütünlüğünün ve yüzey işlevselliğinin doğrulanması amacıyla SEM ile morfolojik, FT-IR ile kimyasal, sesil damla temas açısı ile ıslanabilirlik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş, ayrıca kaplamaların şişme davranışı, biyobozunurluğu ve iyon salımı performansı ilgili testlerle değerlendirilmiştir.

Kaplamaların SEM ve EDS görüntüleri

Kaplama homojenliği, fiber ağının sürekliliği, olası boncuklanma (bead oluşumu), çatlaksoyulma ve kaplamanın numune kenarlarında devamlılığı görsel inceleme ile kontrol edilmiş; ardından taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleriyle nanofiber morfolojisi detaylandırılmıştır. Fiber çapı dağılımının nicel değerlendirmesi, farklı bölgelerden alınan yüksek büyütme SEM/FE-SEM görüntüleri üzerinden rastgele seçilen fiberlerin ölçülmesiyle yapılmış; ortalama fiber çapı ve standart sapma değerleri raporlanmıştır (tez içeriğinde “fiber çapı analizi” başlığı ile uyumlu olacak şekilde). EDS ile kimyasal doğrulama (özellikle HA içeren kaplamalar): HA içeren kaplama gruplarında Ca ve P element haritalaması/EDS spektrumları kullanılarak seramik fazın varlığı ve dağılımı kontrol edilmiştir. HA’nın yoğunlaştığı bölgelerde Ca ve P sinyallerinin belirginleşmesi, HA’nın kaplama içinde yer aldığını ve bazı bölgelerde daha yüksek derişimde bulunabildiğini göstermektedir (tez metnindeki tartışma bölümünde de bu yaklaşıma işaret edilmektedir).

Kaplama lif kalınlıklarının ölçümü

SEM görüntüleri üzerinden fiber kalınlıkları, Şekil 3.24’te örneklendirildiği gibi ImageJ yazılımı kullanılarak ölçülmüştür. Bu amaçla her bir SEM görüntüsü ImageJ ortamına aktarılmış, ölçek çubuğu esas alınarak piksel-mikrometre kalibrasyonu yapılmış ve ardından görüntü üzerinde rastgele seçilen farklı bölgelerden, sarı referans çizgisini kesen fiberler üzerinden dik doğrultuda çoklu çap ölçümleri alınmıştır. Elde edilen ölçümler bir araya getirilerek her numune için ortalama fiber çapı ile dağılımı belirlenmiş ve sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.24. Sarı çizgiyi kesen fiberlerin kalınlığı Image J ile ölçülmüştür.

FT-IR ile fonksiyonel grupların doğrulanması

FT-IR ölçümleri ile PCL matrisine, HA veya CS katkısına bağlı karakteristik bantların varlığı doğrulanmış, böylece kaplama bileşiminin hedeflenen içerikle uyumu kontrol edilmiştir. Ayrıca silanlanmış metal-polimer ara yüzeyinde kimyasal etkileşimlerin dolaylı göstergesi olabilecek bant değişimleri ve şiddet farklılıkları değerlendirilerek kaplamanın yüzeye tutunma durumuna ilişkin yorum yapılmıştır.

3.2.5. Biyouyumluluk testleri

Elektrospin yöntemiyle kaplanan NiTi ve NiTiAg disk numunelerin biyomedikal uygulamalara uygunluğunu ön değerlendirmek amacıyla, yüzeyin biyolojik ortama verdiği tepkileri temsil eden ölçümler ve kaplamanın ortamda gösterdiği süreklilik birlikte değerlendirilmiştir. Bu kapsamda temas açısı ölçümü ile kaplama yüzeyinin ıslanabilirliği belirlenmiş, böylece protein adsorpsiyonu, hücre tutunması ve erken dönem biyolojik yanıt üzerinde belirleyici olabilen yüzey su-affinitesi hakkında nicel bir gösterge elde edilmiştir. Bunun yanında şişme davranışı, kaplamanın sulu ortamda su alma kapasitesini ve buna bağlı olarak gözenekli yapı içinde difüzyon ile mekanik bütünlüğün korunmasını yansıtmaları açısından değerlendirmeye alınmıştır. Biyobozunurluk ve iyon salımı testleri ise kaplamanın ortamda zamanla ne ölçüde

çözünme ya da kütle kaybı gösterdiğini, aynı zamanda metal substrattaki iyonların (özellikle Ni temelli salımların) bariyer etkisiyle ne düzeyde sınırlandırıldığını ortaya koymak amacıyla yürütülmüştür.

Şişme, biyobozunurluk ve iyon salımı deneylerinde ortam olarak saf su yerine fosfat tamponlu salin (PBS) tercih edilmiştir. PBS, fizyolojik olarak pH'a yakın tampon kapasitesi ve iyonik şiddeti sayesinde, kaplama davranışının vücut koşullarına daha benzer bir ortamda izlenmesine imkan tanırken, saf suyun düşük iyonik şiddetinden kaynaklanabilecek aşırı osmotik şişme, pH dalgalanması ve hızlanmış hidroliz gibi yan etkileri azalmış olmaktadır. Simüle vücut sıvısı (SBF) ise özellikle biyoaktif yüzeylerde (örneğin HA içeren kaplamalarda) kalsiyum-fosfat çökmesi ve yüzeyde yeni bir mineral tabaka oluşumu gibi süreçleri tetikleyebildiğinden, kütle kaybı ve şişme sonuçlarını maskeleyebilmekte; ayrıca çözeltideki Ca/P iyonları ve çökelti oluşumu, metal iyon salımı analizlerinde (örneğin ICP ölçümleri) girişim ve belirsizlik oluşturmaktadır. Bu nedenle, kaplamanın ortamda kararlılığı ile metal iyon geçişini daha kontrollü ve yorumlanabilir biçimde değerlendirebilmek için PBS'nin daha uygun bir test ortamı olduğuna karar verilmiştir.

Temas açısı ölçümü

Kaplanmış disk numunelerin yüzey ıslanabilirliği, sessil damla (sessile drop) yöntemi kullanılarak temas açısı üzerinden değerlendirilmiştir. Temas açısı, yüzeyin kimyasal bileşimi ile yüzey enerjisine ek olarak pürüzlülük ve heterojenlik gibi unsurlardan etkilendiğinden dolayı özellikle elektrospun nanolif ağlarda kaplama grupları arasında karşılaştırmalı bir ölçüt olarak değerlendirilmektedir. Mevcut çalışmadaki sinterli numune üzerine yapılan nanofiber kaplamalı yapı, pürüzlü ve gözenekli yüzeylerdeki temas açısı davranışı ile uygunluk göstermektedir ve bu durum Wenzel ve Cassie-Baxter yaklaşımları ile açıklanabilmektedir (Cassie ve Baxter, 1944; Wenzel, 1936)

Ölçümler BIOLIN SCIENTIFIC Attension - Theta Lite cihazıyla, su yerine PBS kullanılarak, yaklaşık 5 µL damla hacmiyle, damlatma sonrası 10 saniye içinde alınan 77 görüntüden açı ölçümü yapılarak hesaplanmıştır. Her grupta 3 bağımsız numune kullanılmış, her numune üzerinde ise 3 nokta üzerinden ortalama ve standart sapma raporlanmıştır. Temas açısı ölçümünün uygulanışı, ölçüm koşullarının standardize

edilmesi ve raporlanması, ASTM D7334'te yer alan genel prensiplerle uyumlu olacak şekilde yürütülmüştür.

Şişme testi



Şekil 3.25. Şişme testi için PBS'ye daldırılmış 2 adet PCL+HA kaplı numune

Kaplamaların sıvı absorpsiyon kapasitesi ve yapısal stabilitesini ölçmek için kaplanmış numuneler, fizyolojik koşulları temsil etmesi açısından PBS ($\text{pH} \approx 7.4$) ortamına daldırılmıştır. Her bir kaplama türü için 2 adet numune aynı kuyudaki ekstrakta daldırılmıştır (Şekil 3.25). PBS hacmi ISO 10993-12 (Tıbbi Cihazların Biyolojik Değerlendirmesi) Standardına göre “Numune kalınlığı $>1,0$ mm için $3 \text{ cm}^2/\text{mL}$ ” olarak belirtildiğinden ve numunelerin her birinin yüzey alanı yaklaşık $4,3 \text{ cm}^2$ olduğundan,

$$V_{\text{medium}} = \frac{2(4,3 \text{ cm}^2)}{3 \text{ cm}^2/\text{mL}} = 2,87 \text{ mL}$$

olarak hesaplanmış, her bir kuyu için 3 mL PBS kullanılmasına karar verilmiştir. WITEG WON-50 kurutma cihazı kullanılarak numunelerin $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de inkübasyonu sağlanmış; 5, 10, 20, 30, 45 ve 60'ıncı dakikalar ile 2, 4, 8 ve 12'inci saat zaman noktalarında numuneler ortamdaki ortamdan çıkarılmıştır. Her ölçümde numune yüzeyindeki serbest sıvı, lif ağ yapısına zarar vermemek amacıyla filtre kâğıdı ile nazikçe tamponlanarak uzaklaştırılmış ve hemen ardından numunenin ıslak kütlesi (M_t) ölçülmüştür. Elektrospin işlemi öncesi ve sonrasında yapılan tartımlar sayesinde nanofiber kaplamanın kuru başlangıç kütlesi (M_0) bilinmektedir.

Tartımlar RADWAG AS 220.R2 cihazı ile gerçekleştirildikten sonra şişme oranı (S) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$S(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_t} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Literatürde şişme eğrilerinin genellikle üç karakteristik bölge içerdiği bildirilmektedir:

- i. ilk zamanlarda hızlı su alımına karşılık gelen hızlı şişme fazı (ince film varsayımı altında Fick tipi difüzyon: $n \cong 0,5$),
- ii. difüzyon hızının azaldığı ve polimer zincir relaksasyonunun belirginleştiği geçiş bölgesi (difüzyon ve relaksasyonun birlikte etkili olduğu durum: $0,5 < n < 1,0$)
- iii. su alım hızının azaldığı ve kütlenin plato yaptığı denge fazı (Case II benzeri davranış: $n \cong 1,0$).

Bu tür davranışların kuramsal açıklamasında Fick'in ikinci yasasına dayalı difüzyon yaklaşımı ile zincir relaksasyonunu dikkate alan Fickian olmayan taşınım modelleri birlikte ele alınabilmektedir (Zhokh ve Strizhak, 2026). Şişme ve kütle alımı verilerinin zamana bağlı modellenmesinde Ritger-Peppas yaklaşımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, kütle alımı $\Delta M_t = M_t - M_0$ ve denge durumundaki kütle alımı $\Delta M_\infty = M_\infty - M_0$ olarak tanımlanmış, normalize kütle alımı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmiştir:

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty} = kt^n \quad (3.3)$$

Burada k kinetik sabiti, t zamanı ve n taşınım üssünü temsil etmekte olup, taşınım mekanizmasının Fick tipi difüzyon veya relaksasyon etkileriyle kontrol edilme eğilimini ayırt etmede kullanılmaktadır (Peppas vd., 2014; Ritger ve Peppas, 1987). Bu kapsamda şişme testi grafiğinde NiTi-PCL+HA+CS eğrisi temel alınarak Denklem (3.11) uydurulmuş ve elde edilen n değeri üzerinden difüzyon ile relaksasyon katkılarının göreceli baskınlığı yorumlanmıştır (Brazel ve Peppas, 2000).

Biyobozunurluk testi

Kaplamaların in vitro koşullarda zamanla bozunma davranışını değerlendirmek amacıyla her bir kaplama türü için 2 adet numune aynı kuyudaki 3 mL'lik PBS ekstrakta daldırılmış ve WITEG Won-50 kurutma cihazında $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de inkübe edilmiştir. 1, 3, 7, 14, 28, 45 günlük zaman noktalarında numuneler ortamdan çıkarılmış, yüzeydeki tuz kalıntılarının etkisini azaltmak amacıyla distile su ile kısa durulama uygulanmıştır. Ardından önce bir peçete üzerinde nazikçe suyu emdirilmiş (Şekil 3.26), sonra THERMOMAC SDO45 etüvde 40°C 'de 6 saat kurutularak kütle ölçümleri (M_t)

RADWAG AS 220.R2 cihazı ile yapılmıştır. Elektrosin sonrası başlangıç kütleleri (M_0) bilindiği için kütle kaybı ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$WL(\%) = \frac{M_0 - M_t}{M_0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Numunelerin inkübasyon süresince bulunduğu ekstrakt ortamında doygunluğa yaklaşarak denge durumunun oluşmasını önlemek (sink koşullarını⁴⁶ sağlamak) amacıyla, her kütle ölçümünden sonra ekstrakt yenilenmiştir. Yenilenen ekstraktın önceki kısmı ise iyon salımı analizinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda toplanmış ve test zamanına kadar buzdolabında 4 °C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.26. Tartım sonrası kurutma fırınına konulmadan önce PCL+HA kaplı disk numuneler

PBS’de bekletme, özellikle PCL esaslı sistemlerde baskın olarak hidrolitik bozunma⁴⁷ mekanizmasını temsil etmektedir ve bu süreçte ester bağlarının su ile parçalanması sonucu zamanla liflerde incelme, kopma, gözenek büyümesi ve yer yer liflerin birbirine yapışması gibi morfolojik değişimler beklenmektedir. Bu nedenle kütle kaybı sonuçları, belirli zaman noktalarında elde edilen SEM görüntüleri ile birlikte yorumlanmıştır.

⁴⁶ Sink conditions: Salınan maddenin ortamda birikerek doygunluğa yaklaşmadığı, ortam konsantrasyonunun salım kaynağına göre düşük kaldığı ve böylece konsantrasyon gradyanının korunarak salımın kısıtlanmadığı koşullardır.

⁴⁷ Hidrolitik bozunma: Polimer yapısındaki kimyasal bağların su molekülleriyle reaksiyona girerek kırılması sonucu polimer zincirlerinin kısalması ve zamanla kütle kaybı oluşması durumudur.

İyon salımı

Kaplamalı ve kaplamasız NiTi ile NiTiAg disk numunelerde iyon salımı, biyobozunurluk testi sırasında PBS ortamının belirli zaman noktalarında yenilenmesiyle elde edilen 3 mL'lik ekstraktlar üzerinden değerlendirilmiştir. Her kontrol noktasında numunenin içinde bulunduğu PBS tamamen alınarak ekstrakt olarak ayrılmış ve numune aynı hacimde 3 mL taze PBS ile tekrar inkübasyona alınmıştır. Bu yaklaşım, ortamın her değişimde düşük iyon derişimine geri döndürülmesini sağlayarak derişim gradyanını korumakta ve iyon taşınımının zaman boyunca sürdürülebilir şekilde izlenmesine imkân vermektedir.



Şekil 3.27. Her bir kaplama türü için biyobozunurluk testi sonrası elde edilen ve iyon salım testi için HNO₃ eklenip bozdolabında muhafaza edilen ekstraktlar

İnkübasyondan ayrılan her 3 mL ekstrakt, ICP-OES analizine kadar elementlerin kap yüzeyine adsorpsiyonunu ve ortamda çökelti ya da kompleksleşme kaynaklı kayıpları azaltmak amacıyla HNO₃ ile asidifiye edilerek stabilize edilmiştir. Stabilizasyon için iz-element analizlerine uygun derişimde %65 saflıkta nitrik asit kullanılmıştır. Ekstraktların nihai asit derişimi hac. %2 HNO₃ olacak şekilde, yani her bir 3 mL ekstrakt için 60 µL konsantre HNO₃ ilavesi ile yapılmıştır.

Uygulamada pipetleme hatasını azaltmak amacıyla, örnek kaplarına önceden 60 µL HNO₃ ilave edilmiş, ardından 3 mL ekstrakt bu kaba aktarıldıktan sonra kap birkaç kez nazikçe ters çevrilerek homojen karışım sağlanmıştır. Asidifikasyon sonrasında

numuneler, çökelti veya tuz fazlarının asit ortamında çözünmesini desteklemek amacıyla en az 30 dakika bekletilmiştir. Stabilize edilen örnekler analiz zamanına kadar cam şişelerde, ışık almayan koşullarda ve 4 °C’de muhafaza edilmiştir (Şekil 3.27).



Şekil 3.28. Perkin Elmer marka Optima 2100 DV ICP-OES spektrometresi

PBS ortamında klorür iyonu bulunduğundan gümüşün AgCl şeklinde çökme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle filtrasyon sırasında AgCl tuzlarının süzülüp filtreye tutunmaması için, yaygın bir uygulama olan filtrasyon işlemi uygulanmayarak toplam Ag içeriği ölçülmüştür.

Stabilize edilen ekstraktlarda Ni ve Ag element derişimleri Şekil 3.28’da görülen ICP-OES yöntemiyle Perkin Elmer marka Optima 2100 DV cihazıyla ölçülmüştür. Cihaz kalibrasyonu, uygun derişim aralığında hazırlanan çok elementli standart çözeltilerle gerçekleştirilmiş, kör (blank) ölçüm, aynı koşullarda asidifiye edilmiş PBS kullanılarak alınmıştır. Zamanla biriken toplam salım hesabı için her zaman aralığında ölçülen derişim, 3 mL hacim kümülatif miktar hesaplanarak elde edilmiştir. Kümülatif miktarın yüzey alanına normalize edilmesi durumunda raporlama birimi $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ olarak verilebilmektedir. Bu tez kapsamında sonuçlar kümülatif derişim/kümülatif miktar yaklaşımıyla değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez kapsamında üretilen NiTi ve NiTiAg (ağ. %1 Ag) numunelerin tozdan sinterli ürüne uzanan üretim süreci ile kaplama uygulamalarından elde edilen bulgular sunulmuş ve tartışılmıştır. Öncelikle mekanik alaşımlama ve sinterleme adımlarının faz oluşumu, mikroyapı ve yoğunlaşma davranışı üzerindeki etkileri ortaya konmuş; ardından sinterli numunelerin mekanik özellikleri ve termo-fiziksel davranışları değerlendirilmiştir. Devam eden kısımda ise disk numuneler üzerinde gerçekleştirilen kaplama çalışmalarının yüzey ve ara yüz özelliklerine etkisi ile birlikte, biyolojik ortamlarla etkileşimi temsil eden iyon salımı ve biyobozunurluk gibi performans göstergeleri ele alınmış; metal altlık özellikleri ile kaplama performansı arasındaki ilişki bütüncül bir çerçevede yorumlanmıştır.

4.1. Metal Numunelerin Karakterizasyonu

Bu alt bölümde, uygulanan üretim parametrelerinin NiTi ve NiTiAg numunelerin faz bileşimi, mikroyapı, yoğunluk ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar, proses-mikroyapı-özellik ilişkisi çerçevesinde değerlendirilmiştir.

4.1.1. Tozların karakteristiği

Tozların XRD ölçümü ve kafes gerinimi, kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğunun hesaplanması

NiTi ve NiTiAg tozlarına ait XRD ölçümlerinden elde edilen faz bileşimi, kafes gerinimi, kristalit boyutu ve dislokasyon yoğunluğu değerleri, uygulanan mekanik alaşımlama-sinterleme çevriminin tozlarda oluşturduğu iç gerilmeyi ve kusur yapısını nicel olarak ortaya koymak amacıyla değerlendirilmiştir. Bu parametreler, özellikle NiTi esaslı alaşımlarda dönüşüm sıcaklıkları, histerezis, sönüm kapasitesi ve mekanik dayanım gibi fonksiyonel özelliklerle doğrudan ilişkili olduğundan, ilerleyen bölümlerde sunulacak yoğunluk, basma dayanımı ve faz dönüşüm davranışının yorumlanmasında temel referans olarak kullanılmıştır.

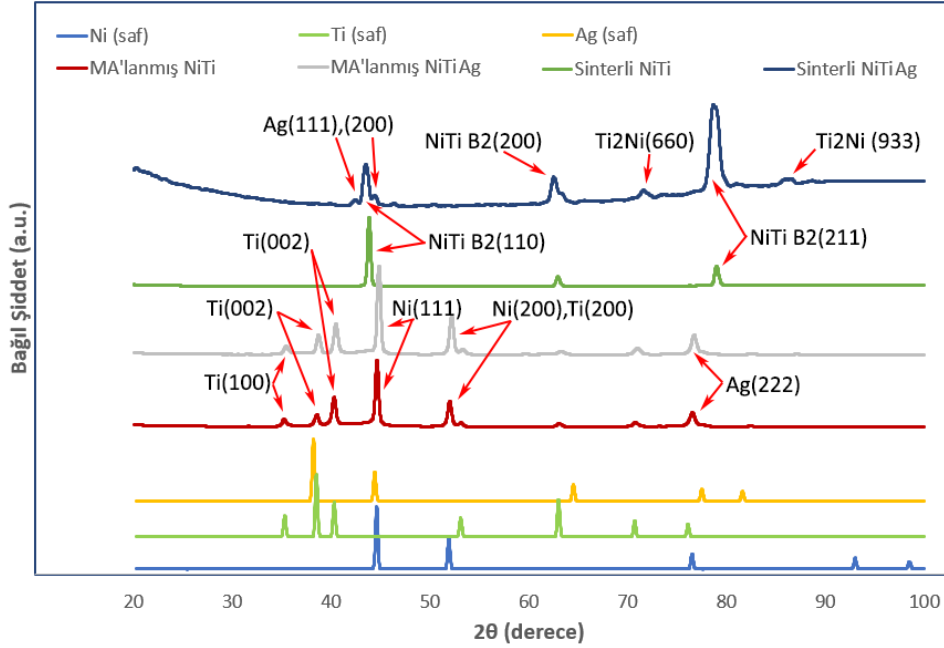
Tablo 4.1. Ni, Ti, Ag, B19' NiTi ve B2 NiTi'ye ait JCPDS kartlarında bildirilen başlıca XRD pik açıları (ICDD, 2025)

Ni		Ti		Ag		NiTi			
Düzlem	Pik Açısı	Düzlem	Pik Açısı	Düzlem	Pik Açısı	Martenzit (B19')		Östenit (B2)	
						Düzlem	Pik Açısı	Düzlem	Pik Açısı
(111)	44,5°	(100)	35,1°	(111)	38,1°				
(200)	51,8°	(002)	38,4°	(200)	44,2°	(002)	37,8°	(110)	42,7°
(220)	76,4°	(101)	40,2°	(220)	64,4°	(011)	42,1°	(200)	61,8°
(311)	92,9°	(102)	53,0°	(311)	77,5°	(111)	61,1°	(211)	78,2°
(222)	98,4°	(110)	62,9°	(222)	81,5°	(020)	62,5°		
		(103)	70,7°						
		(200)	76,1°						

Tablo 4.1'de Ni, Ti, Ag, martenzitik (B19') ve östenitik (B2) NiTi'ye ait pikler gösterilmektedir (ICDD, 2025). Şekil 4.1'de ise Ni, Ti ve Ag saf tozlarına ait XRD desenleri ile mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş numunelerin desenleri birlikte sunulmaktadır. Şekil 4.1'te alt kısımda yer alan saf Ni, Ti ve Ag'ye ait referans desenlerinde, FCC Ni için yaklaşık 44,5° ve 51-52° civarındaki (111) ve (200) pikleri, HCP Ti için 35-40° aralığındaki (100), (002) ve (101) pikleri ile 63° civarındaki (110) piki ve FCC Ag için 38°, 44° ve 64° civarındaki (111), (200) ve (220) pikleri açık biçimde görülmektedir. Bu referans desenler, üstteki alaşımlanmış numunelerde gözlenen piklerin kökenini ayırt etmek açısından temel alınmıştır.

MA sonrasında elde edilen NiTi ve NiTiAg tozlarına ait desenlerde, Ni ve Ti'ye ait piklerin belirgin biçimde genişlediği ve şiddetlerinin azaldığı, buna karşın tam gelişmiş bir NiTi B2 fazının henüz ortaya çıkmadığı görülmektedir. Bu durum, uygulanan öğütme süresi ve enerjisi altında Ni ve Ti elementlerinin yoğun plastisite ve tane incilmesi ile karıştığını, fakat alaşımlamanın, esas olarak sinterleme aşamasında tamamlandığını göstermektedir. Yani tez kapsamında uygulanan MA süresi, devir hızı ve BPR ile ilişkilendirilen alaşımlama enerjisinin yeterli olmadığı, işlem süresi olarak 4 saat yerine 24, 48 saat gibi literatürdeki örneklere benzer daha uzun sürelerin uygulanmasının uygun olacağı anlaşılmaktadır (Mousavi vd., 2009; Sakher vd., 2018). Ag ilaveli mekanik alaşımlanmış numunede 38-44° civarındaki piklerin referans Ag desenleri ile çakıştığı, ancak bu piklerin Ni ve Ti ile üst üste binmesi nedeniyle Ag'nin ayrı bir faz olarak değil, nanokristalin bölgeler hâlinde Ni ve Ti fazları ile birlikte bulunduğu anlaşılmaktadır. Pik genişlemesi ve şiddet azalması ise yüksek kusur yoğunluğu ve nanokristalin tanelerin varlığına işaret eden literatürdeki MA davranışı ile uyumludur (Jani vd., 2014; Otsuka ve Ren, 2005).

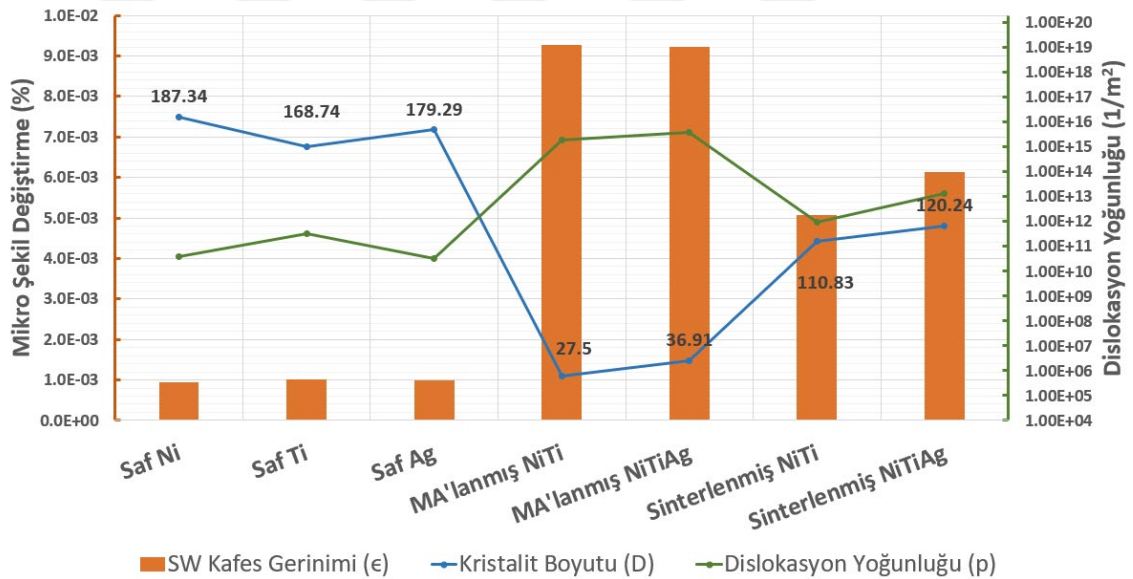
Sinterleme sonrasında NiTi numunesinde yaklaşık 42° ve 62° civarındaki baskın pikler, sırasıyla NiTi B2 (östenitik) fazının (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelmekte ve ana fazın B2 yapılı NiTi olduğunu göstermektedir. 38° civarında gözlenen zayıf Ti (002) piki, matris içinde az miktarda artık Ti fazının kaldığını işaret etmektedir. NiTiAg numunesinde B2 fazına ait aynı temel piklerin yanında 70° ve 90° civarındaki ek pikler Ti_2Ni ikincil fazına atfedilmiş, ayrıca $38-44^\circ$ civarındaki piklerin altında Ag (111) ve Ag (200) yansımalarının katkısı olduğu değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, Ag ilavesinin bir yandan B2 NiTi matrisinin oluşumunu engellemediğini, diğer yandan NiTi sistemlerinde sık rapor edilen Ti_2Ni gibi Ti-zengin ikincil fazların miktarını artırdığını düşündürmektedir. Literatürde Ti_2Ni fazının hem şekil hafıza özelliklerini baskıladığı hem de Ni çözünürlüğünü azaltarak korozyon ve biyouyumluluk üzerinde çift yönlü etkiye sahip olabildiği bildirildiğinden, burada gözlenen faz dağılımı ileride mekanik ve biyolojik test sonuçları ile birlikte bütüncül olarak değerlendirilmelidir.



Şekil 4.1. Ni, Ti, Ag, MA'lanmış NiTi, MA'lanmış NiTiAg, sinterlenmiş NiTi ve sinterlenmiş NiTiAg'ye ait karşılaştırmalı XRD grafikleri

Şekil 4.2'deki grafik, mekanik alaşımlama ve sinterlemenin NiTi ve NiTiAg sisteminin kafes gerinimi, kristalit boyutu ve dislokasyon yoğunluğu üzerindeki kademeli etkisini ortaya koymaktadır. Saf Ni, Ti ve Ag tozlarında kristalit boyutları yaklaşık 170-190 nm düzeyinde olup hem Williamson-Hall hem de Stokes-Wilson yaklaşımlarıyla

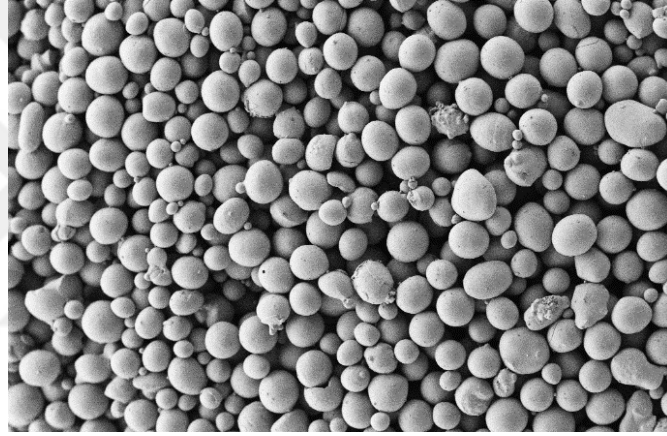
hesaplanan mikro şekil değiştirme değerleri %0,1 mertebesinde. Mekanik alaşımlama sonrasında NiTi ve NiTiAg'de kristalit boyutu yaklaşık 27-37 nm aralığına düşmekte, bu da boyutun ilk duruma göre %14-20 seviyesine kadar incilmesi anlamına gelmektedir. Buna paralel olarak kafes gerinimi yaklaşık bir mertebe artarak %0,8-0,9 düzeyine yükselmekte, dislokasyon yoğunluğu ise 10^{13} m^{-2} mertebesinde 10^{15} m^{-2} mertebesine çıkmaktadır. Bu eğilim, mekanik alaşımlamanın tekrarlı kaynaklanma ve kırılma döngüleri sonucunda kristalitte yüksek kusur yoğunluğu üretmesi yönündeki literatür bulguları ile uyumludur. Nitekim Mousavi ve arkadaşları at. %50Ni, %50 Ti alaşımında yaklaşık 10-15 nm kristalit boyutu ve %1'e yakın kafes gerinimi elde etmişlerdir. Rostami ve arkadaşlarının çalışmasında ise mekanik alaşımlanmış NiTi sisteminde ~20 nm kristalit boyutu ile %0,5 civarında kafes gerinimi rapor etmektedir (Mousavi vd., 2009; Rostami vd., 2019)



Şekil 4.2. Saf Ni, Ti ve Ag; MA'lanmış NiTi ve NiTiAg; sinterlenmiş NiTi ve sinterlenmiş NiTiAg'nin kafes gerinimi, kristal boyutu ve dislokasyon yoğunluğu grafiği

Sinterleme sonrasında NiTi ve NiTiAg numunelerde kristalit boyutunun 110-120 nm civarına yükseldiği, buna karşılık kafes gerinimi ve dislokasyon yoğunluğunun mekanik alaşımlanmış tozlara göre belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Bu durum, ısıtılma işlem sırasında toparlanma ve yeniden kristalleşme süreçleri sonucunda dislokasyonların bir bölümünün yok olması ve tanelerin büyümesi ile açıklanabilmektedir. Bununla birlikte hem mikro gerinim hem de dislokasyon yoğunluğu başlangıçtaki saf tozlara kıyasla daha yüksek düzeyde kaldığından, sinterlenmiş NiTi ve

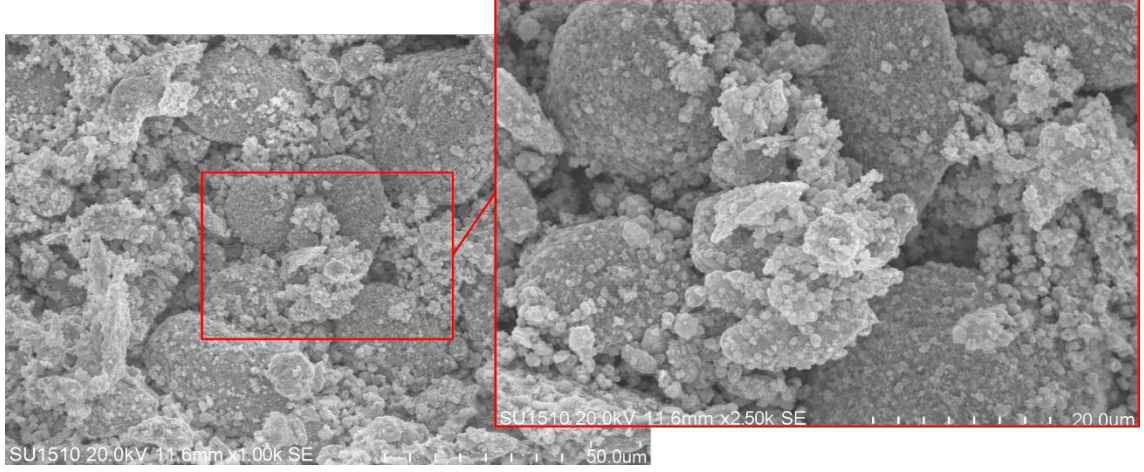
NiTiAg numunelerinin hâlâ kusur bakımından zengin bir mikro yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Dislokasyon yoğunluk değerlerinin 10^{14} - 10^{15} m^{-2} mertebesinde olması, literatürde mukavemeti yükseltmek amacıyla oluşturulan nanokristalin yapılardaki dislokasyon değerlerine karşılık gelmektedir (Muiruri vd., 2020; Suryanarayana, 2001b). Özellikle NiTiAg numunesinde, sinterleme sonrası kristalit boyutunun NiTi'ye göre bir miktar daha büyük, buna karşın dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinimin nispeten yüksek kalması, Ag ilavesinin tane sınırı hareketini ve toparlanma süreçlerini kısmen yavaşlatabileceğini göstermekte, bu tür bir mikro yapının artan kusur yoğunluğu nedeniyle mukavemet ve sönümlenme kapasitesini artırma potansiyeli olduğu, faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerezis üzerindeki etkilerinin ise ilerleyen mekanik ve termal test sonuçları ile birlikte değerlendirilmesi gerektiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.3. Mekanik alaşımlama öncesi küresel Ni, Ti ve Ag toz karışımının SEM görüntüsü

FE-SEM ile toz morfolojisinin araştırılması

Şekil 4.3'te, Ni-Ti-Ag toz karışımının mekanik alaşımlama öncesi FE-SEM görüntülerinden elde edilen morfolojileri görülmektedir. Genel olarak başlangıç tozlarının büyük kısmının düzgün, küresele yakın partiküller hâlinde olduğu, bunların esas olarak gaz atomizasyonu ile üretilmiş Ni ve Ti tozlarına karşılık geldiği, araya serpiştirilmiş daha iri, düzensiz ve pullu parçacıkların ise Ti açısından zengin partiküller olduğu düşünülmektedir. Ag tozlarının boyutu çok daha küçük ve karışımındaki oranı çok az olduğu için görüntüde fazla fark edilememekte, yalnız küçük topaklar halinde zar zor seçilebilmektedir.

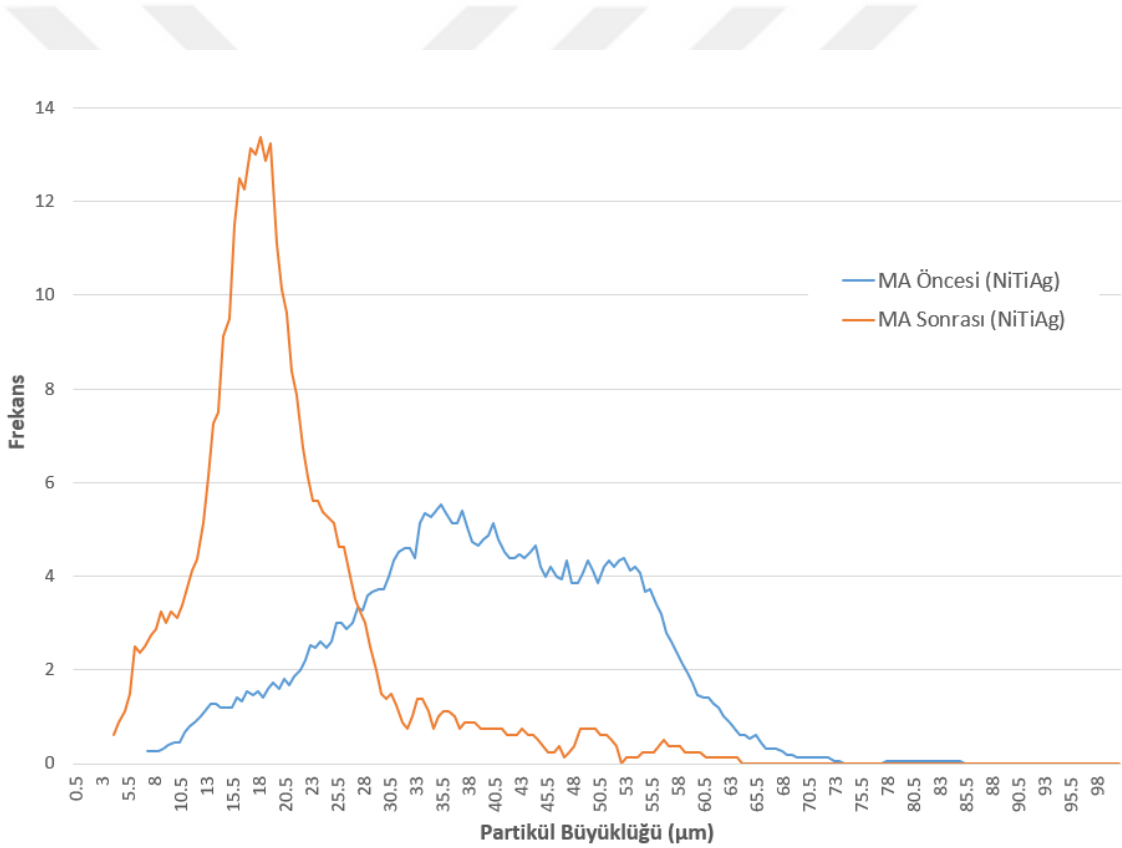


Şekil 4.4. Mekanik alaşımlama sonucu NiTiAg toz karışımında kırılma ve soğuk kaynaklanma bölgeleri

Şekil 4.4'te görülen toz karışımında yer yer küçük parçacık kümelenmelerinin görülmesi, karıştırma ve ön öğütme sırasında sınırlı ölçüde plastik deformasyon ve alaşımlanma olaylarının gerçekleştiğini göstermektedir. Sağ taraftaki yüksek büyütme detay görüntüde ise küresel partiküller arasında belirgin biçimde yassılaştırmış, tabaka hâlinde üst üste binmiş lamelli parçacıklar dikkat çekmektedir. Bu yapı, mekanik alaşımlama sırasında bilye-toz çarpışmaları altında gerçekleşen yoğun plastik deformasyon, tekrarlayan soğuk kaynak ve kırılma döngülerinin klasik bir sonucudur. Ni ve Ti gibi sünek metaller, darbe etkisiyle önce ince pullar hâlinde birbirlerinin üzerine yayılmakta, ardından bu lamelli kompozit partiküller tekrar kırılarak daha ince ve homojen NiTi ya da NiTiAg öncül tozlarına dönüşmektedir. Farvizi'nin çalışmasında, at. 50:50 NiTi tozlarında MA işlem süresi uzadıkça belirtilen bu lamelli yapının incelendiği, difüzyon mesafelerinin küçüldüğü ve toz büyüklüklerinin nanokristalin boyutlara doğru yaklaştığı rapor edilmektedir (Farvizi, 2017b).

MA sırasında gerçekleşen bu evrim, daha sonraki sinterleme aşamasında NiTi ve NiTiAg intermetalik fazlarının oluşumu açısından da kritik bir öneme sahiptir. Yassılaştırmış ve pullanmış partiküller, hem elementlerin birbirine karışma derecesini artırmakta hem de tane sınırlarında ve lamel arayüzlerinde yüksek kusur yoğunluğu oluşturarak katı hâl difüzyonunu hızlandırmaktadır. Öte yandan küresel partiküllerin bir bölümünün hâlâ bütünlüğünü koruması, uygulanan mekanik alaşımlama süresinin ve enerjisinin karışımı tamamen homojen bir NiTi tozuna dönüştürmek için yetersiz kaldığını ve alaşımlanmanın önemli bir kısmının sinterleme sırasında tamamlanacağını göstermektedir.

MA öncesi ve sonrası FE-SEM görüntüleri kullanılarak yapılan tanecik boyutu histogramı Şekil 4.5'te görülmektedir. İki durumun karşılaştırılması açısından eğilim eğrileri oluşturulmuş ve aynı grafikte gösterilmiştir. MA öncesi tanecik boyutu varyansı, MA sonrası varyansa göre daha dardır ve yaklaşık 33-55 μ m arasında toplanmıştır. MA sonrası kırılma ve ufalanmalar nedeniyle tanecik boyutundaki azalma oldukça belirgindir ancak henüz ufalanmamış tanecikler sebebiyle MA öncesi büyüklüklerde de taneciklere rastlanmaktadır. Ayrıca küçülen taneciklerin 10-28 μ m gibi dar bir aralıkta toplanması da anlamlıdır. Literatürde bu durumla ilgili olarak, belirli parametreler uygulanarak yapılan MA işlemi için tanecik büyüklüğünün belirli bir değere yakınsayacağı, yani MA süresi ve enerjisi ile tanecik büyüklüğü arasında lineer bir korelasyon olmadığı belirtilmiştir (Suryanarayana, 2001b).



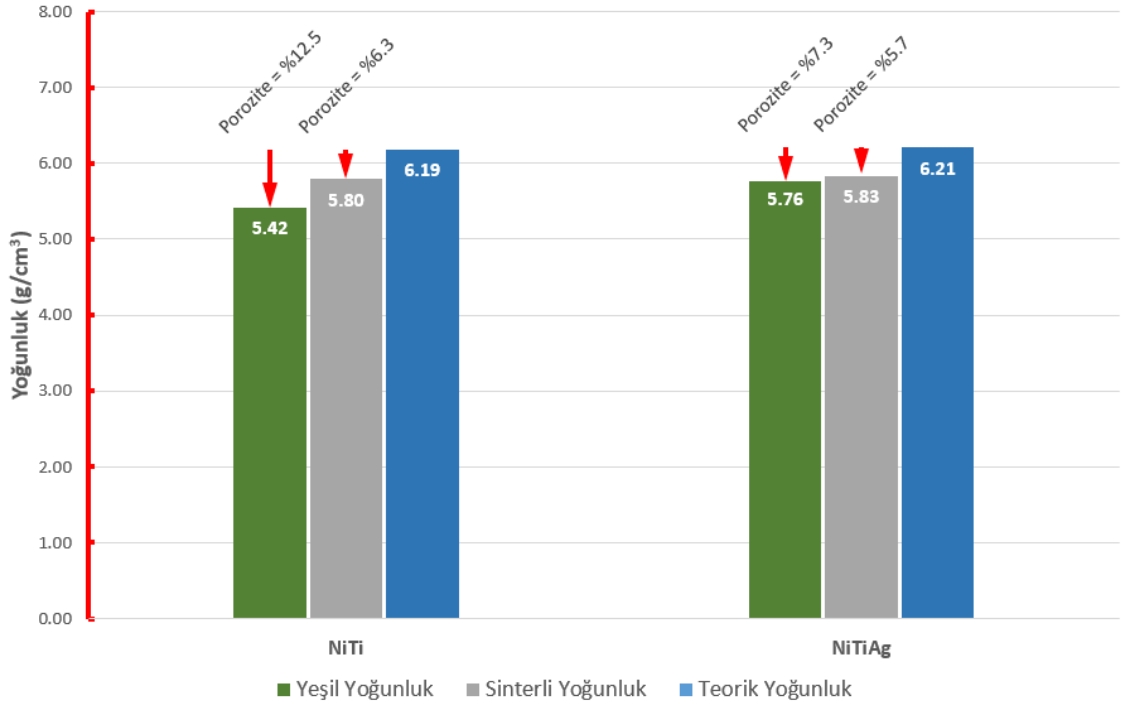
Şekil 4.5. MA öncesi ve sonrası alınan SEM görüntülerine göre partikül boyutu histogramları

4.1.2. Sinterlenmiş numunelerin karakteristiği

Yoğunluk ölçümü

Yeşil, sinterli ve teorik yoğunluk değerlerinin ortalamaları Şekil 4.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sonuçlar, Ag içeren numunelerin hem yeşil yoğunluklarının daha yüksek olduğunu hem de sinterleme sonrası teorik yoğunluğa daha

fazla yaklaştığını göstermektedir. NiTi numunelerde yeşil yoğunluk yaklaşık $5,42 \text{ g/cm}^3$ olup başlangıç porozitesi yaklaşık %12,5 düzeyindedir. Sinterleme sonrasında yoğunluk $5,80 \text{ g/cm}^3$ 'e yükselmiş ve porozite yaklaşık %6,3'e düşmüştür. NiTiAg alaşımında ise yeşil yoğunluk $5,76 \text{ g/cm}^3$ ile porozite %7,3 seviyesinde belirlenmiş; sinterleme sonrası yoğunluk $5,83 \text{ g/cm}^3$ 'e çıkarken porozite yaklaşık %6 düzeyine gerilemiştir. Buna göre Ag ilavesi, özellikle presleme aşamasında daha yüksek doluluk sağlayarak yeşil numunede poroziteyi belirgin biçimde azaltmıştır. Sinterleme sonrası porozite değerlerinin birbirine yakın seviyelere yaklaşması ise, her iki sistemde de difüzyonla yoğunlaşmanın benzer bir sınıra kadar ilerlediğini; ancak başlangıç doluluğunun NiTiAg lehine daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



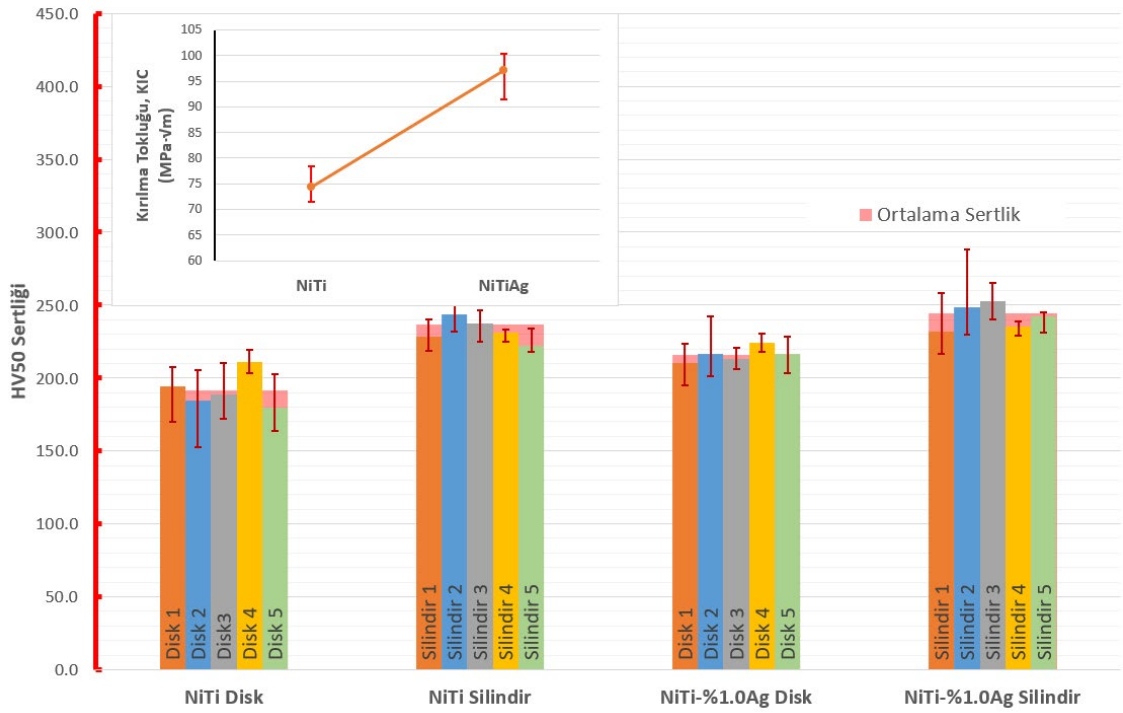
Şekil 4.6. Sinterlenmiş NiTi ve NiTiAg'nin yeşil, sinterli ve teorik yoğunluk grafiği

Ag'nin bu etkisi, düşük oranda dahi sünek bir faz olarak presleme sırasında parçacıklar arası boşlukların daha etkin doldurulmasına, temas alanının artmasına ve yerel plastik deformasyonun kolaylaşmasına bağlanabilir. Öte yandan tek eksenli preslemede kalıp duvarı sürtünmesi ve radyal gerilmeler, özellikle yüksek basınçlarda ejeksiyon (kalıptan çıkarma) kuvvetlerini artırarak yeşil numunelerde çatlak veya parçalanma riskini yükseltebilmektedir (Jonsén, 2006). Bu nedenle, yeşil yoğunluk-porozite sonuçları değerlendirilirken presleme koşullarına bağlı bu mekanik sınırlılık da

dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak %1 Ag ilavesi, özellikle presleme aşamasında yeşil yoğunluğu artırmış ve başlangıç porozitesini düşürmüştür; sinterleme sonrası porozite ise her iki grupta benzer seviyelere yaklaşmıştır.

Sertlik (HV50) ve kırılma tokluğunun ölçümü (K_{IC})

Sertlik ölçümleri için 5 adet disk ve 5 adet silindirik numune kullanılmıştır. Her bir numunede, 50 kgf yük altında 15 s bekleme süresiyle Vickers sertlik deneyi (HV50) uygulanmış ve her numuneden 5 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Ölçümler öncesinde, sinterleme sonrası yüzeyde oluşabilecek oksit tabakasının uzaklaştırılmasına özellikle dikkat edilmiştir. Aksi hâlde termal oksidasyonla oluşan TiO₂ ağırlıklı yüzey tabakası ve oksijen difüzyon bölgesi, metal matristen belirgin biçimde daha yüksek yüzey sertliği sergileyebildiğinden yer yer gerçekçi olmayan yüksek HV değerleri elde edilebilmektedir (Ahmed vd., 2022).

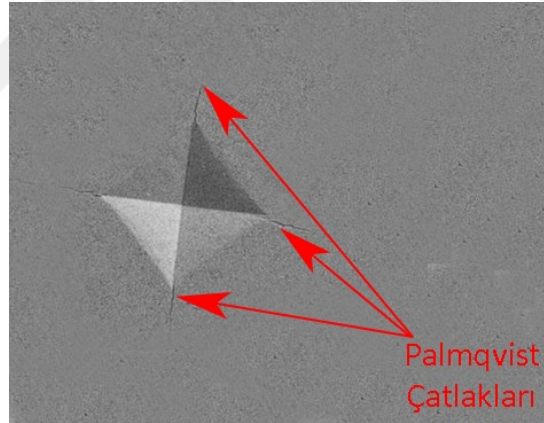


Şekil 4.7. Disk ve Silindirik Numunelere ait HV50 sertlik değerleri

Ölçüm noktaları, numunenin dairesel kesiti üzerinde merkezden geçen ve aralarında 90° bulunan iki doğrultu esas alınarak belirlenmiştir. Bu doğrultular üzerinde, merkez noktasını da içerecek şekilde toplam 5 noktadan ölçüm alınmıştır. Disk ve silindirik numunelere ait HV50 sertlik değerleri ile ortalama ve sapma değerleri

Şekil 4.7’de sunulmuştur. Sonuçlara göre silindirik numunelerin HV50 sertlik değerleri disk numunelere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun, silindirik numunelerin daha kalın kesite sahip olması nedeniyle tek eksenli presleme sırasında kalıp duvarı sürtünmesinin daha belirgin hâle gelmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Uzun stroklu kalıplarda kalıp duvarı sürtünmesi, yoğunluk dağılımını homojenden uzaklaştırabilmekte; bağıl yoğunluk arttıkça itme (ejeksiyon) kuvvetlerinin yükselmesi ise çatlama ve delaminasyon gibi kusurları tetikleyebilmektedir (Noveanu vd., 2025a)

Öte yandan hem disk hem de silindirik numunelerde, merkeze yakın bölgelerde sertliğin nispeten daha düşük; çevreye yakın bölgelerde ise daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Basma deneyi sonrası çatlayan ve kırılan numunelerin makroskobik incelemesinde, dış yüzeyden itibaren yaklaşık 2-3 mm derinliğe kadar daha yoğun ve tozların daha iyi kaynaştığı kabuksu bir bölgenin oluştuğu görülmüştür. Bu bulgu, presleme ve sinterleme sonrası merkez-çevre arasında yoğunluk ve bağlanma kalitesi farkı oluşabildiğini göstermekte ve literatürde rapor edilen sertlik dağılımındaki merkez-çevre farklılığı ile uyumlu görünmektedir (Noveanu vd., 2025b).



Şekil 4.8. HV50 testi sırasında meydana gelen Palmqvist tipi çatlak izi

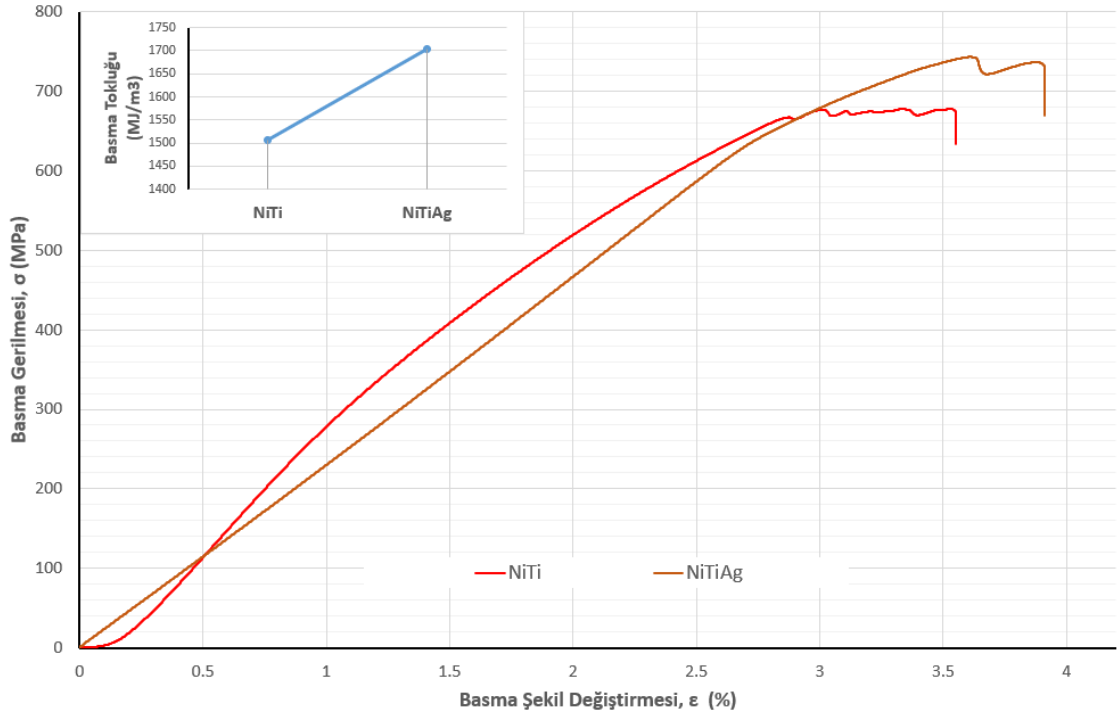
HV50 ölçümleri sırasında Vickers izi köşelerinde oluşan Palmqvist tipi çatlak uzunlukları (Şekil 4.8) esas alınarak kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri hesaplanmıştır; sonuçlar Şekil 4.7’de grafik olarak verilmiştir. NiTiAg numunelerinde K_{IC} değerlerinin daha yüksek bulunması, aynı yük altında çatlak ilerlemesinin daha kısa kaldığını ve dolayısıyla çatlak ucunda daha fazla enerjinin soğurulduğunu göstermektedir. K_{IC} ’deki artışın; Ag ilavesinin sinterleme sırasında partiküller arası bağlanmayı desteklemesi ve poroziteyi azaltması, porozite azalışının çatlak başlatma ve ilerleme direncini yükseltmesi ve mikroyapıda çatlak ucunu körelten ya da çatlak yolunu uzatan tokluk

mekanizmalarının devreye girmesi gibi etkilerin birlikte katkısıyla ortaya çıkabileceği değerlendirilmektedir (German vd., 2009). Bu nedenle NiTiAg numunelerde gözlenen daha yüksek kırılma tokluğu, yalnızca sertlik seviyesindeki değişimle değil; aynı zamanda bağlanma kalitesi, porozite düzeyi ve çatlak ucu etkileşimlerini belirleyen mekanizmaların birlikte yorumlanmasıyla açıklanmıştır (Ternero vd., 2021).

Basma testi

Şekil 4.9’de verilen basma gerilme-şekil değiştirme eğrileri incelendiğinde, her iki alaşımda da gerilmenin şekil değiştirme ile birlikte düzenli arttığı, ancak NiTi numunesinin %0-0,5 şekil değiştirme aralığında daha düşük rijitlik (belirgin bir toe bölgesi) gösterdiği dikkat çekmektedir. Toz metalürjisiyle üretilen gözenekli malzemelerin basma testinde sıklıkla görülebilen bu davranış, temas yüzeylerinin yerleşmesi, deney düzeneğinde hizalama ile sürtünme etkileri, ayrıca mikrogözeneklerin kısmen kapanması ve yerel yeniden düzenlenmeler gibi nedenlerle ilişkilendirilebilmektedir (Potts vd., 2009).

Yaklaşık %0,5’ten sonra ise her iki numunede de gerilme-şekil değiştirme artışı daha düzenli hâle gelmektedir. Maksimum basma gerilmesi açısından NiTi numunesi yaklaşık %3,6 şekil değiştirmede 650 - 670 MPa seviyelerinde kalırken, NiTiAg numunesi yaklaşık %3,8 şekil değiştirmede 740 - 760 MPa seviyelerine ulaşmaktadır. Şekil 4.9’deki basma tokluğu sonuçları da bu farkı desteklemektedir. NiTi için basma tokluğu yaklaşık $1500 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ iken NiTiAg için yaklaşık $1700 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ olup Ag ilavesi sonucu basma tokluğunda yaklaşık %13’lük artış gözlenmiştir.



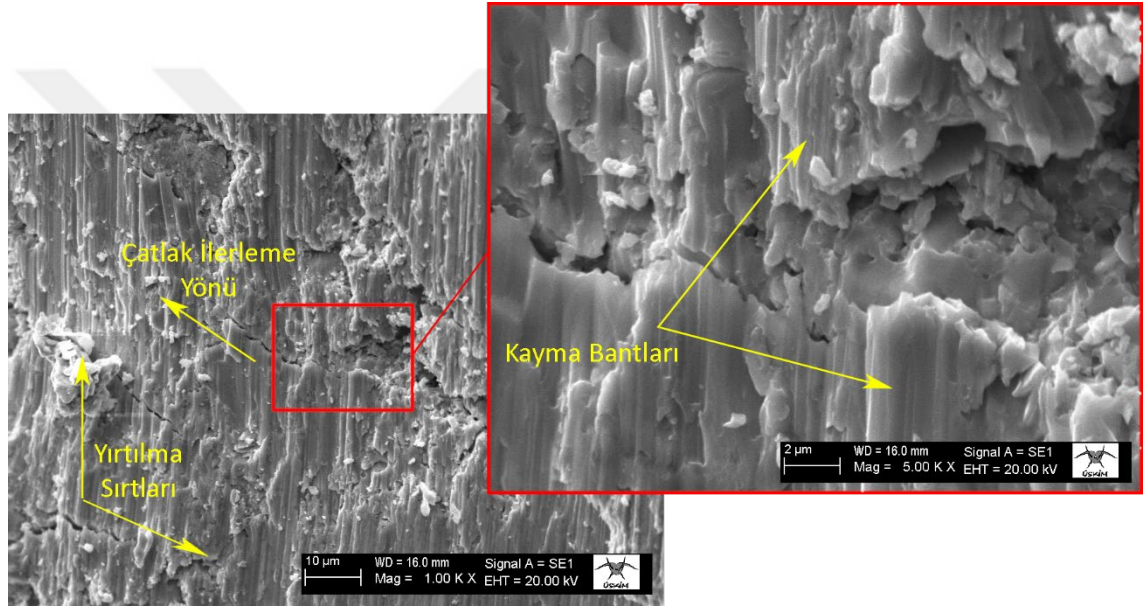
Şekil 4.9. Sinterlenmiş silindirik NiTi ve NiTiAg numunelerin basma gerileme-şekil değışirme ve basma tokluğu grafiğı

NiTiAg'deki tokluk artışı, mukavemet ve süneklikteki artışın bileşke sonucudur. Mukavemet artışı, Ag'nin NiTi kafeste çarpılma oluşturmaları ve Ag çökeltilerinin pinning etkisi oluşturmaları sonucu dislokasyon hareketini zorlaştırması, çatlakların tek bir düzlemde kolayca ilerlemek yerine yön değıştirmeye zorlanmasıyla ilişkilendirilebilmektedir. Süneklik artışı ise tanecik boyutunun küçülmesi ve artan tane sınırı alanının plastik deformasyonu daha homojen dağıtması, gözeneklerin daha etkin kapanmasına imkân vermesi ve çatlak ucunda gerilme yığılmasını azaltması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca Ag ilavesinin sinterleme sırasında parçacıklar arası bağlanmayı iyileştirerek etkin poroziteyi düşürmesi, hasarın daha geç başlamasına ve gerilmenin üniform dağılmasını sağlayarak daha yüksek yüklere mukavemet göstermesini sağlamaktadır (Solorio vd., 2022).

Tablo 4.2. Basma testinden elde edilen mekanik parametreler

Numune İçeriğı	Ortalama Young Modülü	Ortalama Maksimum Basma Gerilmesi	Ortalama Maksimum Şekil Değışirme Miktarı	Basma Tokluğu
NiTi	264 GPa	681 MPa	%3,55	1530 MJ.m ⁻³
NiTiAg	249 Gpa	746 MPa	%3,85	1720 MJ.m ⁻³

Şekil 4.10’de basma testi sonrası kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüsüne göre, hasarın boşluk oluşumu, büyümesi ve boşlukların birleşmesi üzerinden ilerlediği anlaşılmaktadır. Genel görünümde, çatlak ilerleme yönü boyunca yüzeyde mikro boşluk birleşme (microvoid coalescence) davranışını gösteren bölgeler ve yer yer basamaklı bir topografya izlenmektedir. Basma testlerinde boşlukların çekirdeklenmesi, plastik şekil değiştirme sonucu büyümesi ve komşu boşlukların birleşerek çatlığa dönüşmesi, sünek kırılmaya ait karakteristik bir mekanizmadır ve kırılma yüzeyinde dimple benzeri çukurcuklar ile plastisite izleriyle birlikte bulunduğu rapor edilmektedir (Thomson ve Hancock, 1984).



Şekil 4.10. Basma testi sonrası kırılan parçalardan alınan SEM görüntüsü

Toz metalürjisiyle üretilmiş sinterli yapılarda çatlak ilerlemesinin, parçacıklar arası bağ (interparticle bond) bölgeleri ve yapıdaki gözenekler çevresinde kolaylaştığı, basma yükü altında ise bu çatlakların çoğu zaman yaklaşık 45° doğrultulu kayma bantları boyunca ilerlediği bilinmektedir. Bu durum, kırılma sonrası NiTag numunelerden alınan Şekil 4.11’deki görüntüden de doğrulanmaktadır. Nitekim sinterlenmiş gözenekli Ti alaşımı toz kompaktlarıyla yapılan çalışmalarda, basma yüklemesi altında 45° doğrultulu kayma bantları boyunca kırılma ve kırılmanın parçacıklar arası bağ bölgelerinde boşluk başlatma, büyüme ve boşluk birleşmesi ile gerçekleştiği gösterilmiştir (Guden vd., 2005). Bu bulgular, Şekil 4.10’de kayma izleri ile mikro boşluk birleşme bölgelerinin birlikte görülmesini açıklayıcı niteliktedir.

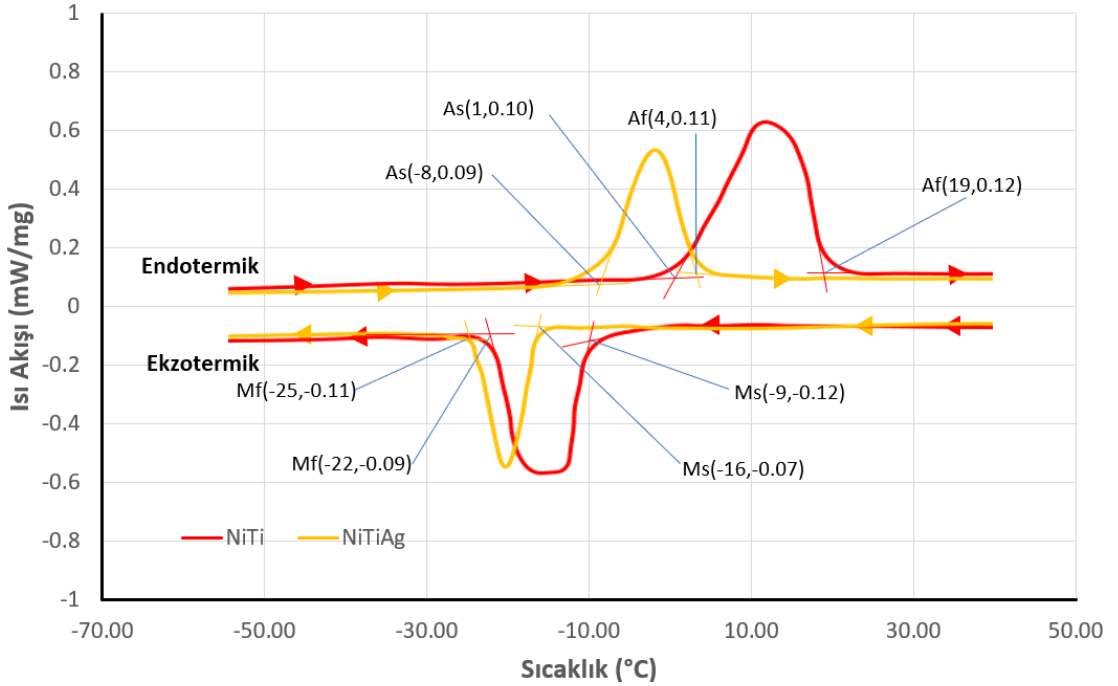


Şekil 4.11. NiTiAg numunelerde kırılma sonrası çatlak ilerlemesi ve parçalanma durumu

Şekil 4.10’de lokal büyütmeli görüntüde işaretlenen sünek yırtılma sırtları ve kayma bantları, çatlak ucunda anlamlı bir plastik deformasyon birikimi olduğunu ve çatlak ilerlemesinin tek bir düzlem boyunca düz ilerlemek yerine, yerel kayma ile sarak ilerlediğini düşündürmektedir. Bu tür bir sapma, çatlak yüzey alanını artırdığı ve ilerleme yolunu dolaylı hâle getirdiği için enerji soğrulması durumunu güçlendiren bir etkidir. Ayrıca gümüşçe zengin çökelti olarak işaretlenen parlak bölgeler ikinci faz parçacıkları olarak değerlendirildiğinde, boşluk çekirdeklenmesinin ikinci faz-matris ara yüzlerinde ayrılma veya parçacık kırılması ile başlayabildiği, ardından boşluk büyümesi ve birleşmesiyle kırılmaya sebep olabileceği literatürde açıkça belirtilmektedir. Bu nedenle Ag’ce zengin bölgeler bir yandan yerel gerilme yığılmalarını artırarak boşluk başlatmaya katkı sağlarken, diğer yandan çatlağı yön değiştirmeye zorlayan mikro engeller (pinning etkisi) oluşturarak kırılma hasarının kademeli olarak ilerlemesine neden olmaktadır (Tvergaard, 1989).

DSC ölçümü

Sinterlenmiş silindirik numunelerin basma testi sonrasında elde edilen kırık parçalarından alınan örnekler üzerinde, ısıtma ve soğutma çevrimlerini içeren DSC ölçümleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.12’te sunulmuştur. Isı akışı-sıcaklık eğrileri incelendiğinde, her iki numunede de ısıtma çevriminde endotermik, soğutma çevriminde ise ekzotermik olmak üzere belirgin faz dönüşüm piklerinin oluştuğu görülmektedir. Bu dönüşümler, NiTi esaslı numunelerde martenzit-östenit ve östenit-martenzit faz dönüşümlerinin gerçekleştiğini ve dolayısıyla şekil hafıza davranışının korunduğunu göstermektedir. Isıtma çevriminde NiTi numunesinde östenite dönüşümün yaklaşık $A_s \cong 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında başladığı ve $A_f \cong 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında tamamlandığı belirlenmiştir. NiTiAg numunesinde ise dönüşümün daha düşük sıcaklıklara kaydığı, östenite dönüşümün yaklaşık $A_s \cong -8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de başladığı ve $A_f \cong 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de tamamlandığı görülmektedir. Bu sonuçlar, Ag ilavesinin östenite dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğünü ve dönüşümün daha düşük sıcaklıklarda tamamlandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.12. Sinterlenmiş NiTi ve NiTiAg’nin DSC grafiği

Soğutma çevriminde elde edilen ekzotermik pikler incelendiğinde, NiTi numunesinde martenzite dönüşümün yaklaşık $M_s \cong -9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de başladığı ve $M_f \cong -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında tamamlandığı belirlenmiştir. NiTiAg numunesinde ise martenzit dönüşümünün daha düşük sıcaklıklara kaydığı, $M_s \cong -16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $M_f \cong -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerleriyle gerçekleştiği

gözlenmiştir. Bu durum, Ag ilavesinin ters dönüşüm davranışını da etkileyerek dönüşüm sıcaklıklarını aşağı yönde kaydırıldığını göstermektedir.

Pik şekilleri ve dönüşüm aralıkları birlikte değerlendirildiğinde, NiTi numunesinde dönüşümün daha geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı, NiTiAg numunesinde ise dönüşümün daha dar bir aralıkta ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu farklılığın, Ag ilavesinin mikroyapıda iç gerilme durumu, kusur yoğunluğu ve olası ikinci faz ya da çökelti oluşumu gibi etkenleri değiştirerek dönüşümün termodinamik ve kinetik özelliklerini etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bulgular, Ag katkısının NiTi alaşımlarında dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğünü rapor eden literatürle de uyum göstermektedir (Jang vd., 2013; Yi vd., 2018).

4.2. Kaplanmış numune analizleri

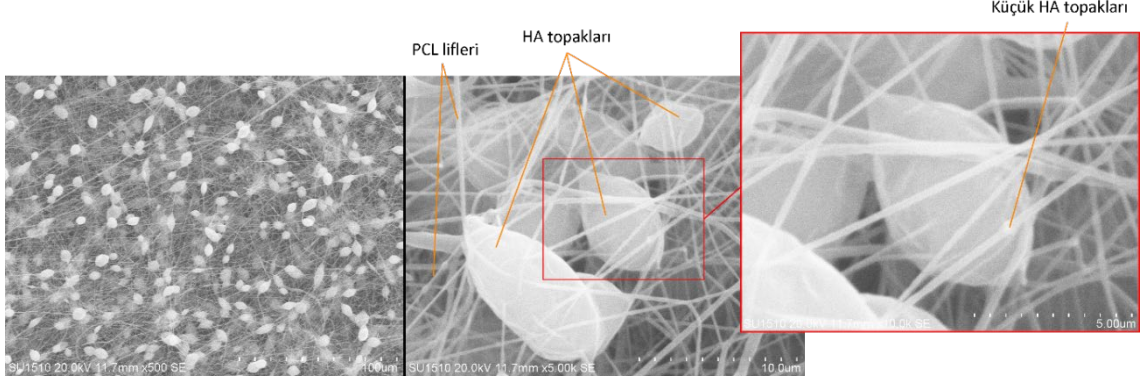
4.2.1. Fiberlerin morfolojisi ve fonksiyonel yapısının belirlenmesi

Kaplamaların SEM ve EDS görüntüleri

Şekil 4.13'te elektrospin ile PCL+HA ile kaplanmış NiTiAg içerikli disk numunenin ölçekli SEM görüntüleri yer almaktadır. PCL+HA kaplı numuneden alınan SEM görüntüleri arasında dikkat çekmesi bakımından, HA'nın düzgün dağılım gösterdiği ve tipik PCL nanolif ağı yapısı oluşturduğu görüntülere değil, HA'nın lokal olarak birikim oluşturduğu özel bir noktadan alınan görüntülere yer verilmiştir. Düşük büyütme x500 görüntüde PCL'nin rastgele yönelmiş, yoğun ve süreklilik arz eden bir nanolif ağı oluşturduğu, liflerin arasında ise eliptik topaklar olduğu görülmektedir. Bu parlak topaklar, boyutu yaklaşık 50 nm mertebesinde olan HA nanoparçacıklarının PCL solüsyonunda tam olarak dağılmaması ve elektrospin sırasında bir araya toplanarak mikrometre boyutlu kümeler hâlinde çökmesiyle ilişkilendirilmektedir. Literatürde de nHA katkılı PCL veya PLLA/PCL iskeletlerde, elektrospin sırasında HA'nın yüksek yüzey enerjisi ve parçacıklar arası çekim nedeniyle lifler üzerinde agregalar oluşturabildiği bildirilmektedir (Siqueira vd., 2019).

Orta ve yüksek büyütme görüntüleri (x5.000 ve x10.000) bu yapıyı daha ayrıntılı ortaya koymaktadır. Buna göre, HA nanoparçacıklarının önemli bir bölümünün PCL liflerinin içinde veya lifler arası birleşme bölgelerinde hapsedildiği, dolayısıyla kaplama boyunca polimer ve seramik ara yüzeylerinin oldukça geniş bir temas alanı meydana getirdiği görülmektedir. Şekil 4.14'teki EDS haritasında Ca ve P elementlerine ait

sinyallerin zayıf da olsa hem bu parlak kümeler üzerinde hem de çevreleyen lif ağında süreklilik göstermesi, HA'nın kaplama boyunca varlığını ve kompozit yapının kimyasal homojenliğini desteklemektedir.

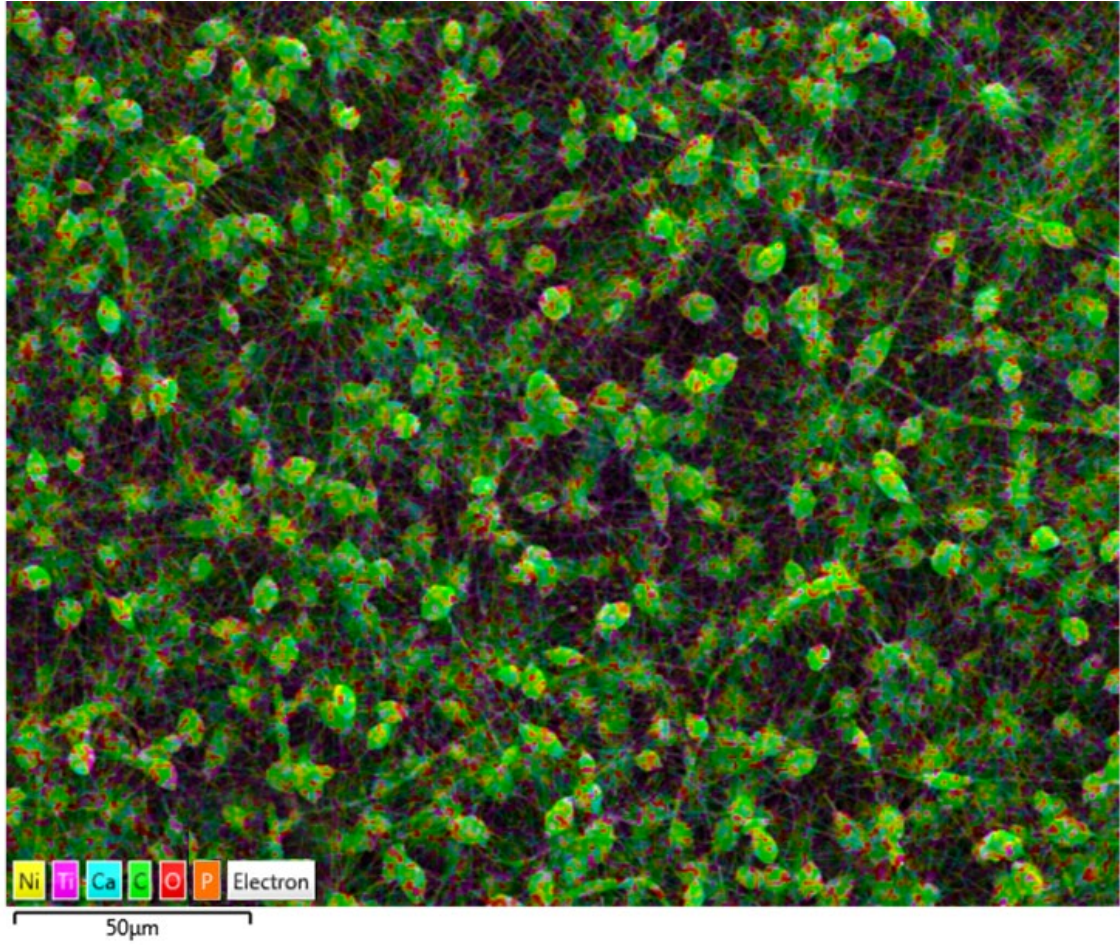


Şekil 4.13. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+HA kaplamanın SEM görüntüsü

Bu bağlamda Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilen görüntüler, PCL’nin ince ve süreklilik gösteren bir nanolif ağı oluşturduğunu, HA nanoparçacıklarının ise liflerin içinde ve yüzeyinde yer alan, mikrometre mertebesinde kümelenmeler hâlinde dağıldığını, böylece substrat üzerinde seramik ve polimerden teşekkül bileşik bir yüzey meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.15’te PCL+CS kaplamaya ait SEM görüntüleri sunulmaktadır. Düşük büyütmeli görüntülerde PCL’nin elektrospin yöntemiyle oluşturduğu rastgele yönlenmiş ve süreklilik arz eden lif ağının genel olarak korunduğu, ancak bazı bölgelerde lif morfolojisinden belirgin biçimde ayrışan, düzensiz ve iri yapılı çökeltilerin meydana geldiği dikkat çekmektedir. Yüksek büyütmeli görüntülerde bu yapıların, lif yüzeyine tutunmuş veya lifler arasında köprülenmiş hâlde bulunan, lif çapına kıyasla oldukça

büyük boyutlu çökelti fazlar olduğu daha net gözlenmektedir.

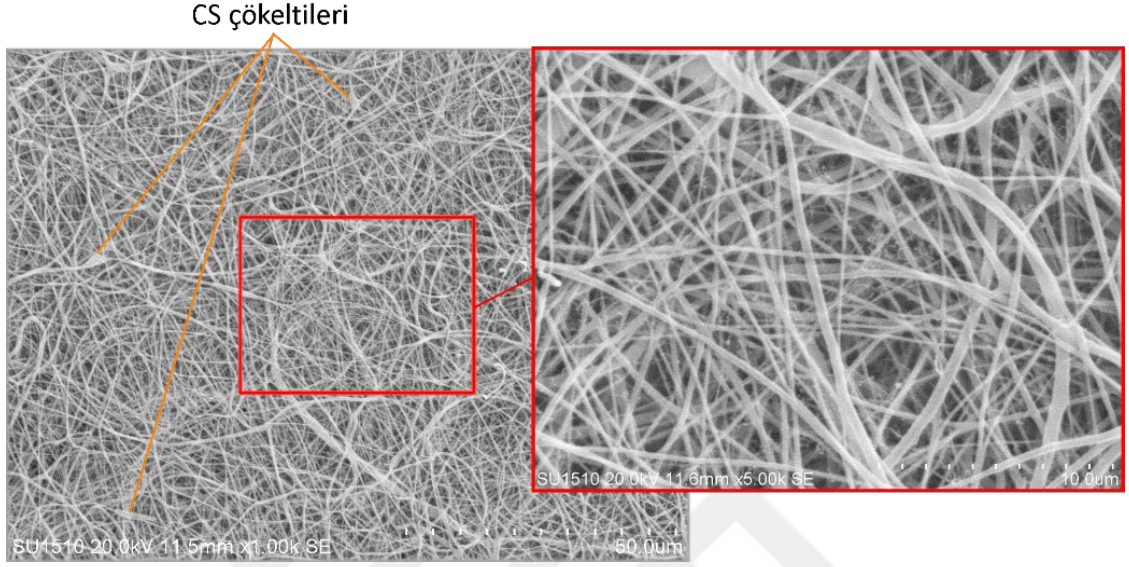


Şekil 4.14. PCL+HA kaplamanın EDS haritası

Bu çökeltilerin oluşumu, CS'nin AA-FA solvent sisteminde çözünmesi sırasında karışım viskozitesinin artması ve PCL ilavesiyle birlikte solüsyonun reolojik⁴⁸ davranışının karmaşık ve öngörülemez hâle gelmesiyle ilişkilendirilebilmektedir. CS'nin moleküler ağırlığı, deasetilasyon derecesi ve saflığı bu noktada belirleyici parametrelerdir. Özellikle biyolojik kaynaklı CS üretiminde, hammadde canlıdan kaynaklanan protein, pigment ve lipid kalıntılarının, demineralizasyon ve nötralizasyon işlemlerine bağlı olarak CaCO_3 , CaCl_2 , MgCO_3 , NaCl gibi inorganik artıkların, NaOH , Na^+ , OH^- ve karbonat türlerinin eser miktarda yapıda kalabildiği literatürde rapor edilmektedir (Rinaudo, 2006a). Buna ek olarak, CS'nin depolama ve işleme sürecinde çevresel koşullara bağlı olarak bakteriyel veya fungal kontaminasyona açık olduğu,

⁴⁸ Reoloji, malzemelerin akış ve şekil değiştirme davranışlarını, özellikle zamana bağlı özelliklerini inceleyen bilim dalıdır.

özellikle gram-negatif bakterilere ait lipopolisakkarit (LPS) endotoksinlerinin⁴⁹ CS yapısında az miktarda bulunabildiği bildirilmektedir. Bu tür endotoksinler yüksek molekül ağırlıkları ve amfifilik⁵⁰ yapıları nedeniyle çözeltide tam homojen dağılmayarak elektrospin sırasında lokal yoğunlaşmalara yol açabilmektedir (Muzzarelli, 2009).



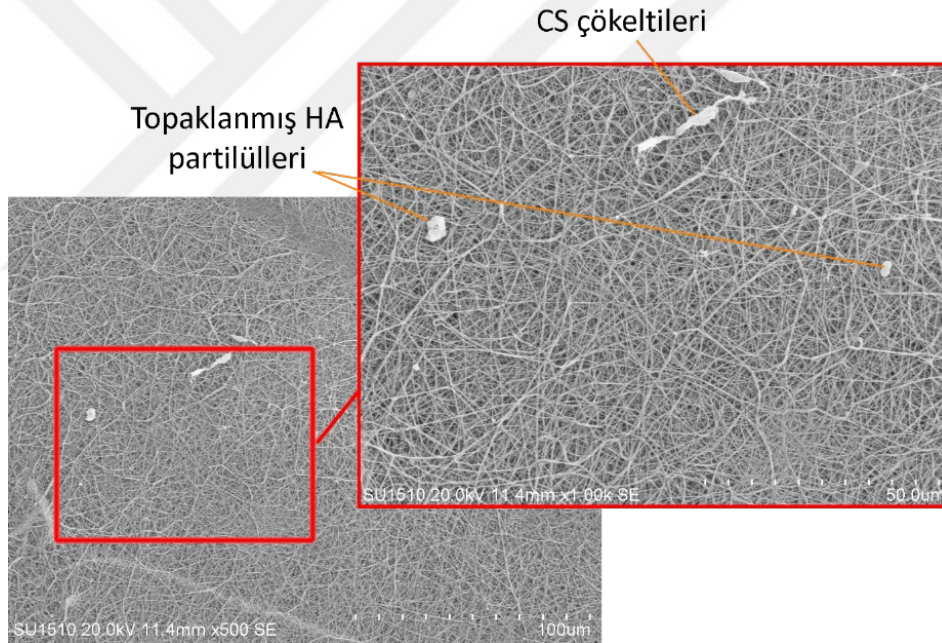
Şekil 4.15. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+CS kaplamanın SEM görüntüsü

Her ne kadar CS çözeltisi hazırlanırken santrifüj işlemi uygulanmış, berrak olmayan fraksiyon kullanılmamış ve solüsyon, şırınga filtresinden geçirilmiş olsa da tamamen elimine edilemeyen büyük organik yapılar ve artıklar elektrospin sırasında lif oluşumunu yerel olarak bozabilmektedir. Bu durum, lif çapında dalgalanmalara ve lifler arasında birikmiş, damlacık benzeri veya topaklanmış çökeltilerin oluşmasına neden olmaktadır. SEM görüntülerine göre bu çökeltilerin karakteristik boyutlarının, kaplamayı oluşturan ortalama lif çapının yaklaşık 8-10 katına kadar ulaşabildiği belirlenmiştir. Sonuç olarak PCL+CS kaplamalarda gözlenen bu heterojen morfoloji, CS'nin biyolojik kökeni, saflık ve deasetilasyon derecesi, solvent sistemiyle etkileşimi ve elektrospin öncesi solüsyon hazırlama adımlarının kritik rolünü açıkça ortaya koymaktadır (Dash vd., 2011). Buna rağmen PCL lif ağının genel sürekliliğini koruması, kaplamanın mekanik bütünlüğünün büyük ölçüde muhafaza edildiğini göstermektedir.

⁴⁹ Endotoksin: Özellikle gram-negatif bakterilerin dış zarında bulunan ve bakteriler parçalandığında ortama salınabilen lipopolisakkarit (LPS) yapısındaki toksik bileşenlerdir.

⁵⁰ Amfifil: Aynı molekülün içinde hem hidrofilik hem de hidrofobik bir kısım bulunmasıdır.

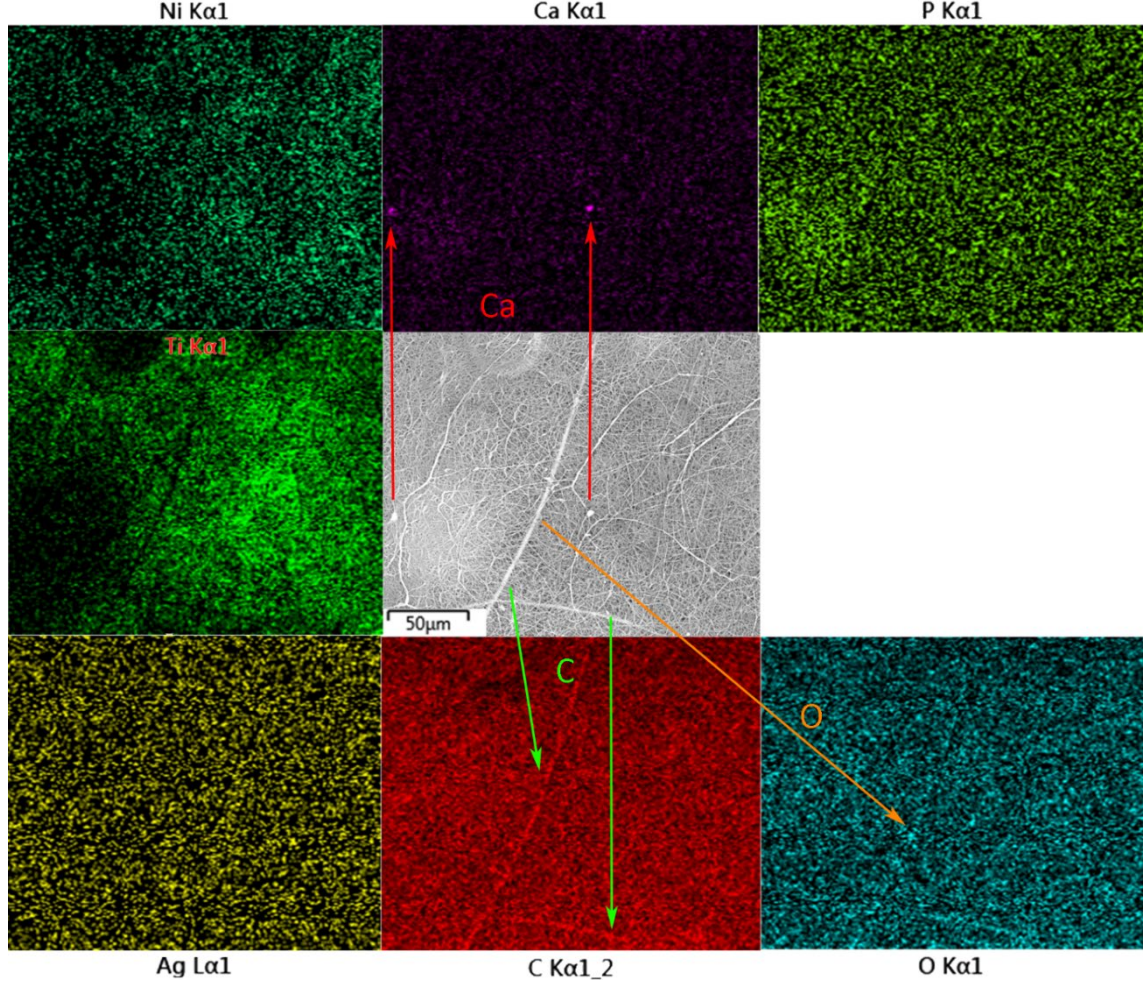
Şekil 4.16’te NiTiAg disk numunesi üzerine PCL+HA+CS kompozit kaplamaya ait SEM görüntüleri, element dağılım haritaları ve EDS spektrumu birlikte sunulmaktadır. Genel ve yakınlaştırılmış görüntülerin her ikisinde de PCL’nin karakteristik olarak oluşturduğu rastgele yönlendirilmiş, süreklilik arz eden ve yüksek poroziteli lif ağının genel olarak korunduğu görülmektedir. Lif yapısı boyunca yer yer lif morfolojisinden ayrılan, daha parlak kontrast veren düzensiz bölgeler ise dikkat çekmektedir. Bu bölgeler, HA ve CS içeriğinin lokal yoğunlaştığı alanlar olarak değerlendirilmektedir. Bu yapıların boyutlarının, kaplamayı oluşturan ortalama lif çapının birkaç katına kadar ulaşabildiği görülmektedir. PCL matrisine hem inorganik (HA) hem de biyopolimer (CS) fazların birlikte ilave edilmesiyle solüsyonun reolojik davranışının karmaşık hâle gelmesi ve elektrospın sırasında fazların tamamen homojen dağılmasının zorlaşması, bu morfolojinin meydana gelmesindeki temel nedenler olarak kabul edilmektedir.



Şekil 4.16. NiTiAg numune üzerine uygulanan PCL+CS+HA kaplamanın SEM görüntüsü

Şekil 4.17’teki element haritaları incelendiğinde, kaplamanın NiTiAg disk üzerine yapılması nedeniyle Ni, Ti ve Ag sinyallerinin arka plan fonu şeklinde tüm resmi kaplayan şekilde ölçüldüğü, buna karşılık C ve O elementlerinin tüm yüzeye yayılmış homojen bir dağılım sergilediği, ancak CS’nin yoğun şekilde bulunduğu kalın liflerde daha da belirginleştiği görülmektedir. Bu durum, PCL ve CS esaslı polimerik matrisin kaplama boyunca süreklilik gösterdiğini doğrulamaktadır. Ca ve P elementlerine ait sinyaller ise tüm yüzeye yayılmış olmakla birlikte, özellikle parlak kontrastlık veren

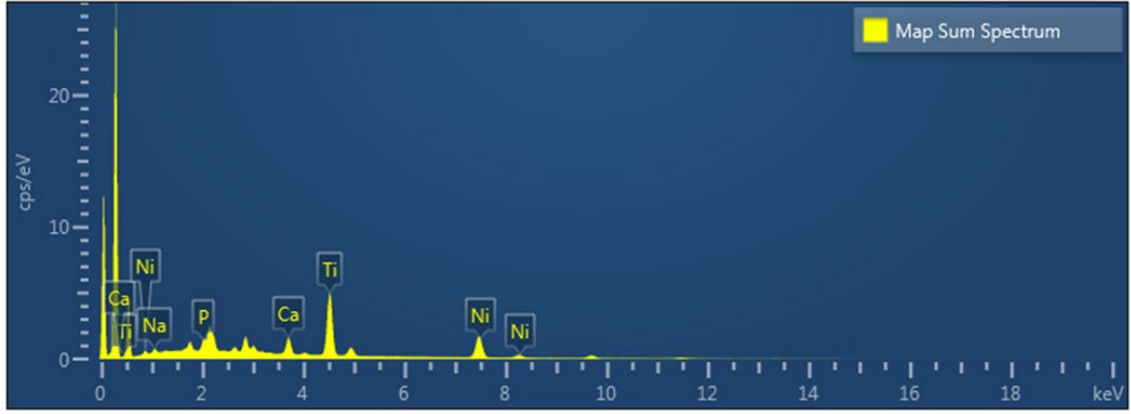
çökelti bölgelerinde daha yoğun ve lokalize olduğu dikkat çekmektedir. Bu dağılım, HA'nın lif matrisine gömülü ve çökelmeler nedeniyle yer yer kümelenmiş hâlde bulunduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.17. PCL+HA+CS kaplamanın SEM ve element haritalama görsellerinin karşılaştırılması

EDS haritasında (Şekil 4.17) Ca ve P sinyallerinin birlikte gözlenmesi ve EDS spektrum grafiğinde (Şekil 4.18) bu elementlere ait karakteristik piklerin net biçimde seçilebilmesi, kaplama içerisinde HA'nın kimyasal varlığını doğrulamaktadır. Ca/P oranının haritalar boyunca tutarlı olması, HA fazının kaplama içinde kimyasal olarak bozunmadan korunduğunu ve PCL+CS matrisine başarıyla entegre edildiğini göstermektedir. Literatürde de PCL esaslı elektrospun kompozitlerde HA ve CS'nin birlikte kullanılması durumunda, HA'nın lifler içinde veya lifler arası bölgelerde lokal yoğunlaşmalar oluşturmasının yaygın bir morfolojik özellik olduğu bildirilmektedir (Greish vd., 2006).

Sonuç olarak SEM, EDS ve spektrum grafikleri birlikte değerlendirildiğinde; PCL+HA+CS kaplamanın, polimerik lif ağı sürekliliğini koruyan, HA'nın Ca ve P elementleriyle doğrulandığı ve CS'nin karbon esaslı matris içerisinde homojen biçimde yer aldığı çok fazlı bir kompozit yapı sergilediği görülmektedir. Gözlenen lokal çökelmeler, kompozit yapının biyoseramik ve biyopolimer içeriğine bağlı olarak beklenen bir durum olup, kaplamanın biyoyumluluk ve osteokonduktivite açısından avantajlı bir yüzey kimyası sunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. PCL+HA+CS kaplı NiTiAg disk numunesinin elementel spektrum grafiği

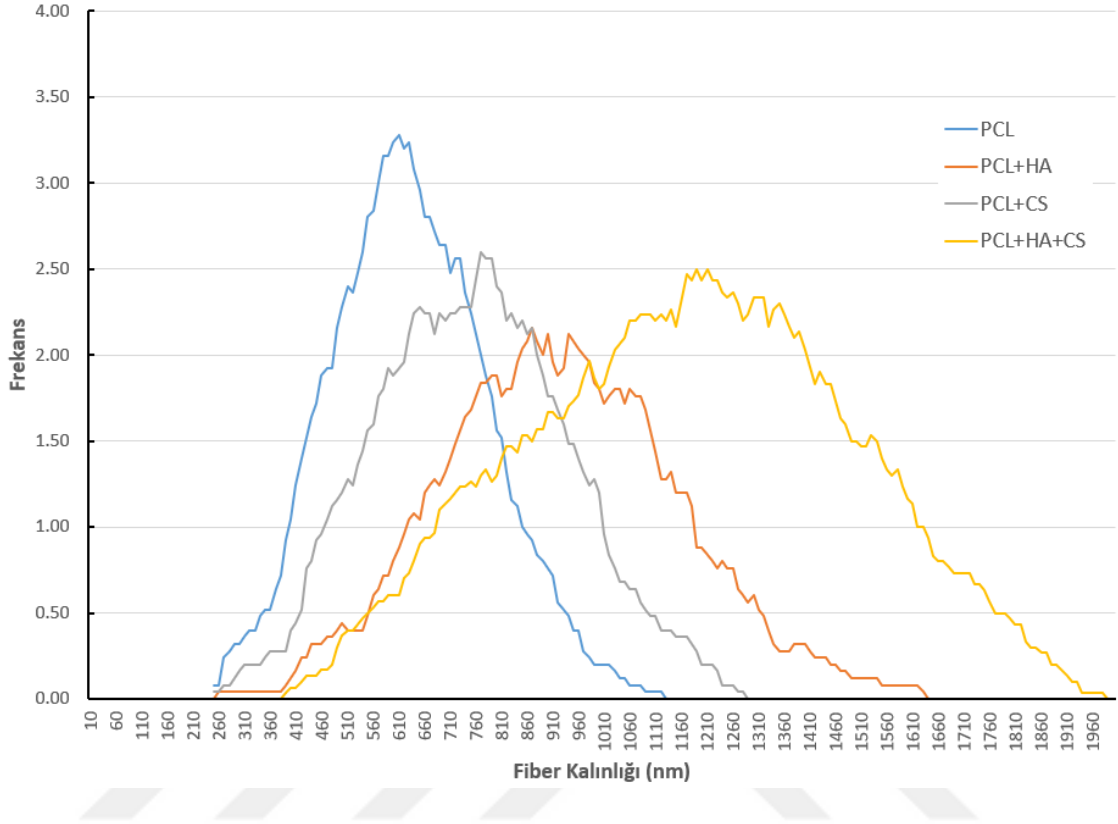
Kaplama fiber kalınlıklarının ölçümü

Kaplama lif kalınlıkları, SEM görüntülerinin ImageJ yazılımı kullanılarak analiz edilmesiyle nicel olarak belirlenmiş ve elde edilen verilerden lif kalınlığı-frekans histogramları oluşturulmuştur (Şekil 4.19). Histogramlar incelendiğinde, farklı kaplama bileşimlerinin lif çapı dağılımlarında belirgin değişikliklere neden olduğu görülmektedir.

Saf PCL kaplamada lif kalınlıklarının daha dar bir dağılım sergilediği ve görece daha ince liflerin baskın olduğu dikkat çekmektedir. Dağılımın tepe noktası yaklaşık 500-600 nm aralığında yoğunlaşmakta olup, bu durum elektrospindle sırasında PCL'nin çözelti akışkanlığını stabilize ederek daha kararlı bir jet oluşumunu desteklediğini göstermektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010a). Lif çapı dağılımının dar ve lif yapısının düzgün olması, çözelti viskozitesinin ve elektriksel iletkenliğin dengeli olduğu sistemlerde beklenen bir sonuçtur (Huang vd., 2003).

PCL+CS kaplamada ise lif kalınlığı dağılımının PCL'ye kıyasla daha genişlediği ve ortalama lif çapının arttığı gözlenmektedir. CS ilavesiyle birlikte çözelti viskozitesinin artması ve çözelti reolojisinin daha karmaşık hâle gelmesi, jetin uzama davranışını sınırlandırmakta ve lif kalınlıklarında hem artışa hem de dağılım genişlemesine yol

açmaktadır. Bu durum, SEM görüntülerinde gözlenen lif çapı dalgalanmaları ve yer yer çökeltilerle de uyumlu bir sonuçtur.



Şekil 4.19. Numuneler üzerine uygulanan kaplamalara ait fiber kalınlıkları

PCL+HA kaplamada lif kalınlıklarının PCL'ye göre belirgin şekilde arttığı ve dağılımın daha yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. HA nanoparçacıklarının çözelti içerisine ilavesi, elektriksel iletkenliği artırmasına rağmen parçacık ile polimer arası etkileşim ve lokal aglomerasyon eğilimi oluşturarak jet stabilitesini bozabilmekte, bu da daha kalın lif oluşumunu teşvik edebilmektedir (Li ve Xia, 2004a). Ayrıca SEM görüntülerinde de dikkat çeken topaklanmalar sebebiyle lif kalınlıkları yer yer aniden kalınlaşmakta, bu da fiber kalınlığı analizinde daha geniş bir dağılım eğrisi meydana gelmesine neden olmaktadır.

En geniş ve en yüksek lif kalınlığı dağılımı PCL+HA+CS kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplamada lif kalınlıklarının yaklaşık 800 ila 1400 nm aralığında yoğunlaştığı ve dağılımın diğer tüm gruplara kıyasla belirgin biçimde genişlediği görülmektedir. HA ve CS'nin birlikte kullanılması, çözelti viskozitesini ve viskoelastik davranışı önemli ölçüde artırarak elektrospin jetinin daha sınırlı uzamasına neden olmakta, bunun sonucunda lif çapları büyümekte ve dağılım genişlemektedir. Genellikle

çok bileşenli sistemlerde gözlenen bu davranış, literatürde polimer-seramik-biyopolimer esaslı elektrospun kaplamalar için raporlanan bulgularla uyumludur. Nitekim PCL+HA+CS ile kaplama işlemi sırasında jet stabilitesinin güçlkle kontrol edilmesi ve zaman zaman daha düşük hızlar tercih edilmesinin altında böyle neden bulunmaktadır ve bu durum, histogram grafiği ile de doğrulanmıştır.

Sonuç olarak lif kalınlığı histogramları, kaplama bileşiminin elektrospun sırasında lif oluşum mekanizmasını doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır. Saf PCL kaplama daha ince ve homojen lifler üretirken, HA ve CS ilavesiyle lif çapı artmakta ve dağılım genişlemektedir.

Elektrospun matların genellikle küçük gözenekli olması ve bu durumun hücre infiltrasyonunu sınırlayabilmesi nedeniyle makrogözenek artırma stratejilerinin araştırıldığı pek çok çalışma mevcuttur (Phipps vd., 2012). Literatürde osteoblast tutunması için genellikle submikron lifler tercih edilmekte ve PCL tabanlı ve HA içeren elektrospun yapılarda yaklaşık 300-600 nm lif çapı aralığında hücre tutunması ve proliferasyonun iyi şekilde desteklendiği sık belirtilmektedir. Diğer taraftan gözenek boyutunun ilk hücre tutunması için 50-100 μm , hücre göçü ve besin difüzyonu için 200-400 μm , özellikle damar invazyonu ve kemik doku yerleşimi için ise $\sim 300 \mu\text{m}$ ve üzerini olması gerektiği vurgulanmaktadır (Fang vd., 2010; Mukasheva vd., 2024). Bu bakımdan fiber kalınlığı yönünden PCL ve PCL+CS, gözenek boyutu yönünden ise PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplamanın kemik doku uyumunun daha iyi olacağı öngörüsünde bulunmaktadır. Özellikle PCL+HA+CS kaplamada gözlenen geniş dağılımlı lif yapısı, kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü ve mikro ölçekli topografyasını artırarak hücre tutunması ve biyolojik etkileşimler açısından avantajlı bir yapı sunabileceğine işaret etmektedir.

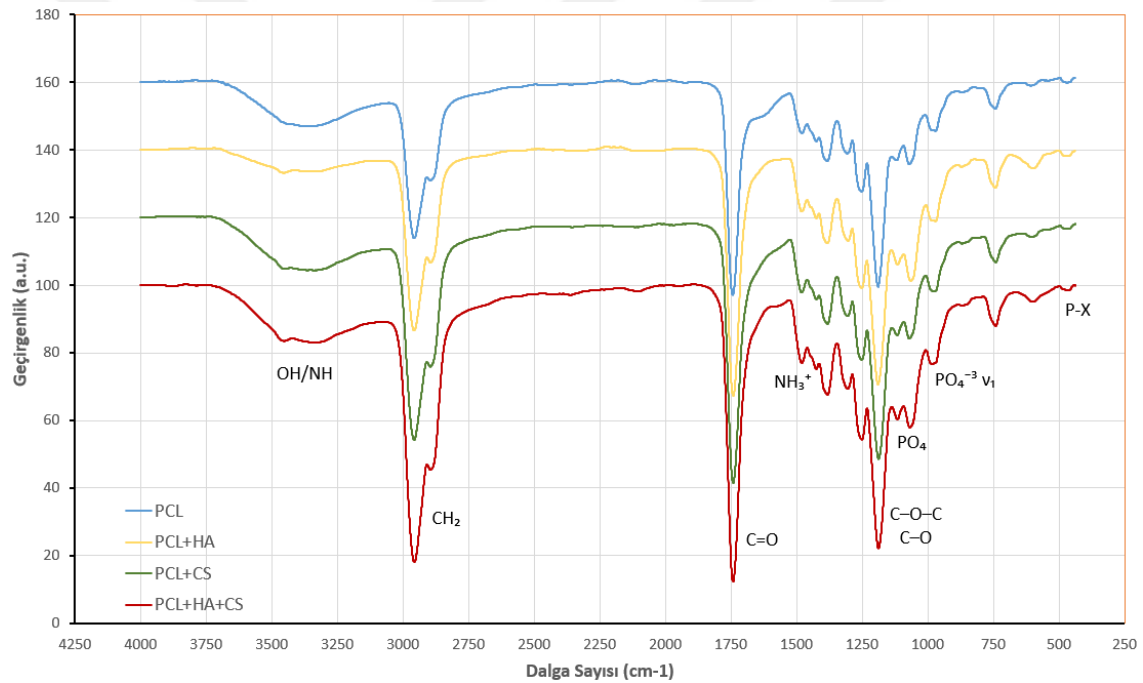
FT-IR ile fonksiyonel grupların doğrulanması

Şekil 4.20’da PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplamalara ait FT-IR spektrum grafiği verilmiştir. Spektrumlar birlikte değerlendirildiğinde, kompozit kaplamaların her birinde ilgili bileşenlere özgü karakteristik fonksiyonel grupların korunduğu ve kaplama bileşenlerinin kimyasal olarak başarıyla bir araya getirildiği görülmektedir.

Saf PCL kaplamaya ait spektrumda yaklaşık $2945\text{-}2865 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen bantlar, PCL zincirlerindeki alifatik $-\text{CH}_2$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Yaklaşık $1720-1730\text{ cm}^{-1}$ civarında belirgin şekilde ortaya çıkan güçlü bant ise PCL'nin ester yapısına özgü C=O (karbonil) gerilme titreşimi olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca $1290-1160\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan bantlar C-O-C ve C-O titreşimleriyle ilişkilidir. Bu bantlar, literatürde PCL için yaygın olarak rapor edilen FT-IR sonuçlarıyla uyumludur (Song vd., 2014; Woodruff ve Hutmacher, 2010a).

PCL+HA kaplamaya ait spektrumunda PCL'ye özgü bantların korunduğu, buna ek olarak $\sim 1040-1090\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirginleşen bantların HA'ya özgü PO_4^{3-} ν_3 ve ν_1 titreşimleri ile ilişkili olduğu görülmektedir. Bu durum, HA'nın kaplama yapısına kimyasal olarak entegre edildiğini ve fosfat gruplarının yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Benzer fosfat bantları, HA içeren elektrospun kompozit kaplamalar için daha önce de rapor edilmiştir (Greish vd., 2006; Koutsopoulos, 2002).



Şekil 4.20. PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplamalı numunelerden alınan FT-IR grafisi

PCL+CS kaplamada, PCL bantlarına ek olarak $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu bant, CS yapısındaki -OH ve -NH gerilme titreşimlerinin üst üste binmesiyle ilişkilendirilmektedir. Ayrıca $\sim 1550-1590\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen bantlar, CS'ye özgü $-\text{NH}_3^+$ (amin grubu) bükülme titreşimleri ile örtüşmektedir. Bu bulgular, CS'nin PCL lif matrisine başarıyla dâhil edildiğini doğrulamaktadır (Dash vd., 2011; Rinaudo, 2006b).

PCL+HA+CS kaplamaya ait spektrumda ise tüm bileşenlere özgü karakteristik bantların birlikte gözlemlendiği görülmektedir. PCL'ye ait C=O ve C-O-C bantları korunurken, HA'ya ait PO_4^{3-} titreşimleri ve CS'ye ait OH/NH ile NH_3^+ bantları aynı spektrumda eş zamanlı olarak tespit edilmiştir. Bu durum, kompozit kaplamada PCL, HA ve CS bileşenlerinin kimyasal yapılarının bozulmadan korunduğunu ve kaplamanın çok fazlı kompozit karakterini doğrulamaktadır. Bantların konumlarında belirgin bir kayma olmaması, bileşenler arasında güçlü kovalent bağlardan ziyade fiziksel etkileşimler (hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler) yoluyla bir araya geldiklerini düşündürmektedir. Önceki çalışmalar incelendiğinde bu durumun elektrosinle üretilen biyokompozit kaplamalar için beklenen bir davranış olduğu anlaşılmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010b; D. Li ve Xia, 2004b).

Sonuç olarak FT-IR analizleri, PCL esaslı kompozit kaplamalarda HA ve CS ilavesinin kimyasal olarak doğrulandığını, kaplama bileşenlerinin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve çok bileşenli kaplamaların başarıyla elde edildiğini ortaya koymaktadır.

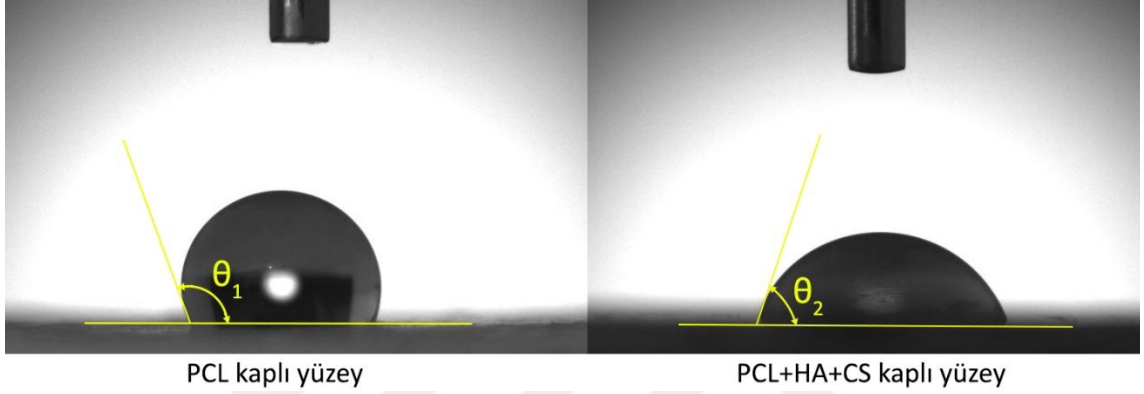
4.2.2. Biyouyumluluk testleri

Temas açısı ölçümü

PCL iskeletli kaplanmış numunelerin yüzey ıslanabilirliğini ve dolaylı olarak biyouyumluluk potansiyelini değerlendirmek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21'de PCL ve PCL+HA+CS kaplı yüzeye ait damla görüntüleri ve ölçülen temas açıları θ_1 ve θ_2 verilmiştir. PCL kaplamaya ilave edilen HA ve CS'nin hidrofilliğe sağladığı iyileştirme bariz şekilde fark edilmektedir. Sesil damla testinde her numunede en az üç farklı noktada ölçüm yapılmış, her ölçümde yayılma-oturma (relaksasyon) geçişini gözlemlemek için damla bırakımını takiben 10 s boyunca temas açısı zaman serisi şeklinde (77 ölçüm şeklinde) kaydedilmiş, her karede sol ve sağ temas açısı hesaplanarak ortalama temas açısı raporlanmıştır. Elde edilen bu veriler referans alınarak Şekil 4.22'deki grafik olarak oluşturulmuş ve tez çalışmasında uygulanan kaplama kompozisyonlarına ait ortalama temas açısı değerleri gösterilmiştir.

Saf PCL kaplı yüzeyde ölçülen temas açısının yaklaşık 110° mertebesinde olduğu görülmektedir. Bu değer, PCL'nin alifatik polyester yapısından kaynaklanan hidrofobik karakteri ile uyumludur. PCL zincirlerinde baskın olan $-\text{CH}_2-$ grupları ve ester bağları, yüzey enerjisinin düşük olmasına neden olmakta ve su damlasının yüzey üzerinde daha küresel bir form almasına yol açmaktadır (Woodruff ve Hutmacher, 2010b).

PCL+HA kaplamalarda temas açısının yaklaşık 100-105° seviyelerine düştüğü gözlenmektedir. Bu azalma, HA'nın yapısında bulunan $-OH^-$ ve PO_4^{3-} gruplarının yüzeyde kısmen açığa çıkmasıyla yüzey enerjisini artırmasına bağlanmaktadır. Bununla birlikte HA partiküllerinin büyük oranda PCL lifleri içinde hapsolması ve lif yüzeyinde sınırlı oranda bulunması nedeniyle yüzey, hidrofobik karakterini hâlen büyük ölçüde korumaktadır. Bu durum, FT-IR ve SEM-EDS analizlerinde, HA'nın yüzeyde az miktarda gözlenen varlığıyla paralel bir sonuç oluşturmaktadır.



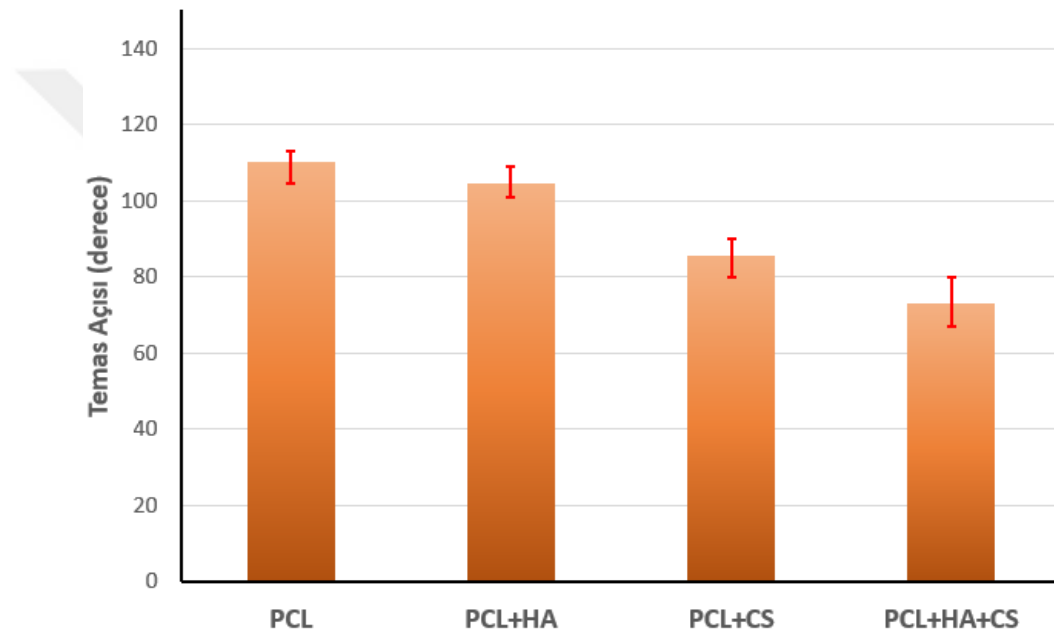
Şekil 4.21. PCL ve PCL+HA+CS kaplamaların sesil damla metodu ile temas açısının ölçümü

PCL+CS kaplamalarda temas açısının yaklaşık 80-85° seviyelerine belirgin biçimde düştüğü görülmektedir. Kitosanın yapısında bulunan $-NH_2$, $-OH$ ve protonlanabilir amin grupları, yüzeyin daha hidrofilik hâle gelmesine katkı sağlamaktadır (Dash vd., 2011). Ayrıca CS'nin amfifilik karakteri ve elektrospın sırasında lif yüzeyine yönlenebilen polar fonksiyonel grupları, su damlası ile yüzey arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Bu sonuç, CS içeren biyopolimer kaplamaların hücre adezyonu ve protein adsorpsiyonu açısından daha elverişli yüzeyler sunduğunu bildiren literatürle uyumludur (Jayakumar vd., 2010).

En düşük temas açısı değeri PCL+HA+CS kaplamalarda elde edilmiş olup, ortalama temas açısı yaklaşık 70-75° seviyelerine kadar düşmüştür. Bu durum, HA'nın hidrofilik fosfat ve hidroksil grupları ile CS'nin amin ve hidroksil gruplarının birlikte etkisi sonucu yüzey enerjisinin belirgin biçimde artmasıyla açıklanmaktadır. Kompozit yapı içerisinde CS'nin lif yüzeyinde daha etkin temsil edilmesi ve HA'nın kısmen yüzeyde bulunması, PCL'nin hidrofobik etkisini baskılamış ve daha ıslanabilir bir yüzey oluşturmuştur. Bu sinerjik etki, çok fazlı biyokompozit kaplamalarda sıklıkla rapor edilen

bir davranış olup, özellikle kemik-doku etkileşimi hedeflenen uygulamalarda istenen bir yüzey özelliğidir (Rezwan vd., 2006; Dorozhkin ve Epple, 2002).

Sonuç olarak temas açısı ölçümleri, kaplama kompozisyonunun yüzey ıslanabilirliği üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir. Saf PCL'den PCL+HA+CS kaplamaya doğru ilerledikçe temas açısının sistematik olarak azalması, SEM ve FT-IR analizleriyle doğrulanan kimyasal ve morfolojik değişimlerle uyumlu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, özellikle PCL+HA+CS kaplamaların biyolojik ortamla etkileşim açısından daha elverişli bir yüzey sunduğunu ve hücre tutunması ile doku entegrasyonu bakımından avantaj sağlayabileceğini ortaya koymaktadır.



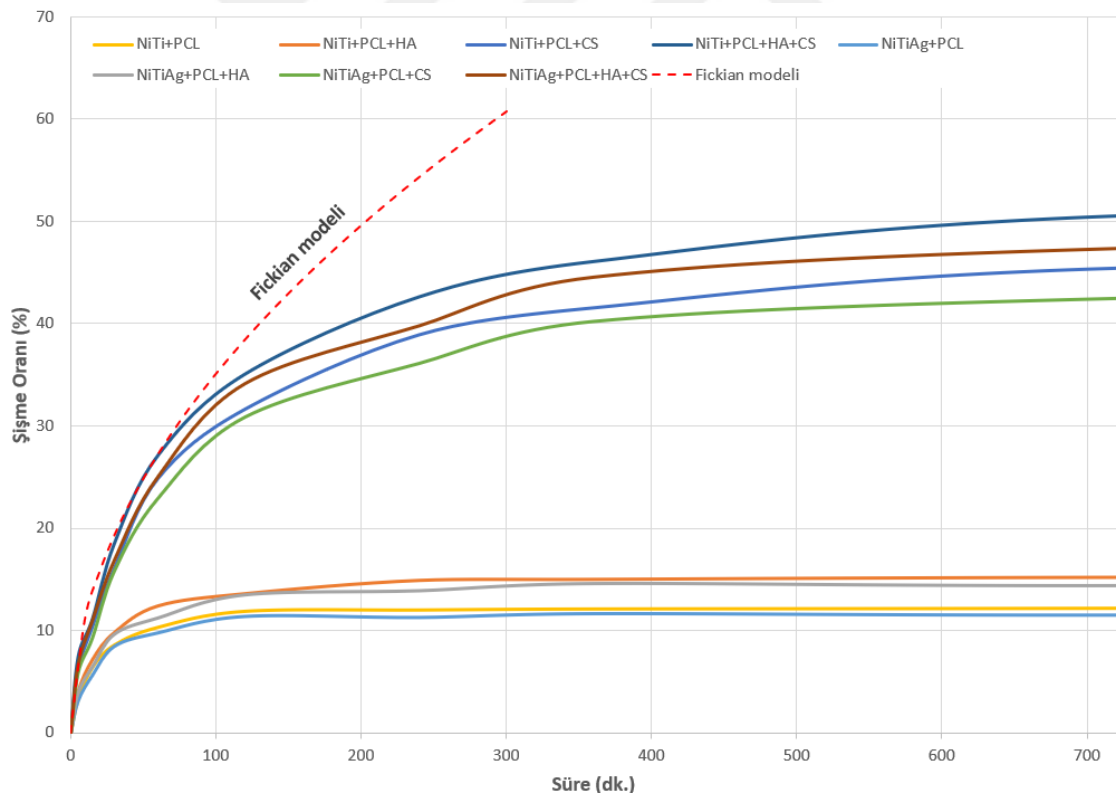
Şekil 4.22. PBS temas açısının kaplamatürüne göre değişimi

Şişme testi

Şekil 4.23'te NiTi ve NiTiAg esaslı numunelerin farklı kaplama kompozisyonları (PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS) için zamana bağlı şişme oranları verilmektedir. Tüm gruplarda şişme eğrilerinin ilk aşamada hızlı bir artış gösterdiği, ardından daha yavaş bir artış eğilimine girerek dengeye yakın bir plato bölgesine ulaştığı gözlenmektedir. Bu davranış, polimer esaslı kaplamalarda yaygın olarak rapor edilen iki aşamalı şişme mekanizması ile uygunluk göstermektedir (Peppas vd., 2006). İlk aşamada gözlenen ani şişme artışı, kaplama yapısındaki boşluk ve amorf bölgelerin su molekülleri tarafından hızla doldurulmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bu aşamada su difüzyonu baskın mekanizma olup, polimer zincirleri arasına giren su molekülleri, zincirler arası mesafeyi

artırarak hızlı hacimsel genişlemeye neden olmaktadır. İkinci aşamada ise polimer zincirlerinin gevşemesi ve yeniden düzenlenmesi (relaksasyon), elastik geri çekilme kuvvetleri ve difüzyon hızının azalmasıyla birlikte şişme oranındaki artış belirgin biçimde yavaşlamakta ve sistem denge durumuna yaklaşmaktadır (Peppas vd., 2000; Siepmann ve Peppas, 2012). Nitekim Şekil 4.23'te NiTi+PCL+HA+CS eğrisine uydurulan ve noktalı çizgiler şeklinde görülen Fick modeli eğrisi, yaklaşık 78'inci dakikada NiTi+PCL+HA+CS eğrisinden mutlak surette ayrılmakta, bu noktada su emme davranışı difüzyondan, (difüzyon ve relaksasyonun birlikte gerçekleştiği) karma karaktere geçiş yapmaktadır.

Saf PCL içeren kaplamaların (NiTi+PCL ve NiTiAg+PCL) şişme oranlarının tüm zaman aralığı boyunca düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir. Bu durum, PCL'nin hidrofobik karakteri ve sınırlı su tutma kapasitesi ile ilişkilendirilmektedir. PCL zincirlerinin düşük hidrofilikliği, su difüzyonunu kısıtlamakta ve dolayısıyla şişme oranını sınırlamaktadır.



Şekil 4.23. Elektrospinleme ile PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS kaplanmış NiTi ve NiTiAg disk numunelerin PBS içinde zamana bağlı şişme davranışları

Kaplamaya HA ve CS ilavesiyle birlikte şişme oranlarında belirgin bir artış meydana geldiği gözlenmektedir. Özellikle CS içeren gruplarda daha yüksek şişme oranlarının elde edilmesi, CS'nin amino ve hidroksil grupları sayesinde yüksek hidrofilik özellik göstermesi ve su ile güçlü hidrojen bağları oluşturabilmesiyle açıklanmaktadır. HA ilavesi ise kaplama matrisi içinde mikrogözenekli bir yapı oluşturarak suyun kaplama içerisine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve şişme davranışını artırmaktadır (Ahmed ve Ikram, 2016; Dash vd., 2011).

NiTiAg içerikli numune kaplamalarının, NiTi içerikli olanlara kıyasla genel olarak az bir farkla daha yüksek şişme oranları sergilediği dikkat çekmektedir. Bu durumun, Ag katkısının yüzey enerjisini ve metal arayüz özelliklerini değiştirmesiyle ilişkili olabileceği, Ag içeren yüzeylerin daha heterojen bir morfolojiye sahip olmasının kaplama tabakasının su alımına daha elverişli bir yapı geliştirmesine katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir. Ancak bu etkinin kaplama kompozisyonuna kıyasla ikincil düzeyde kaldığı görülmektedir.

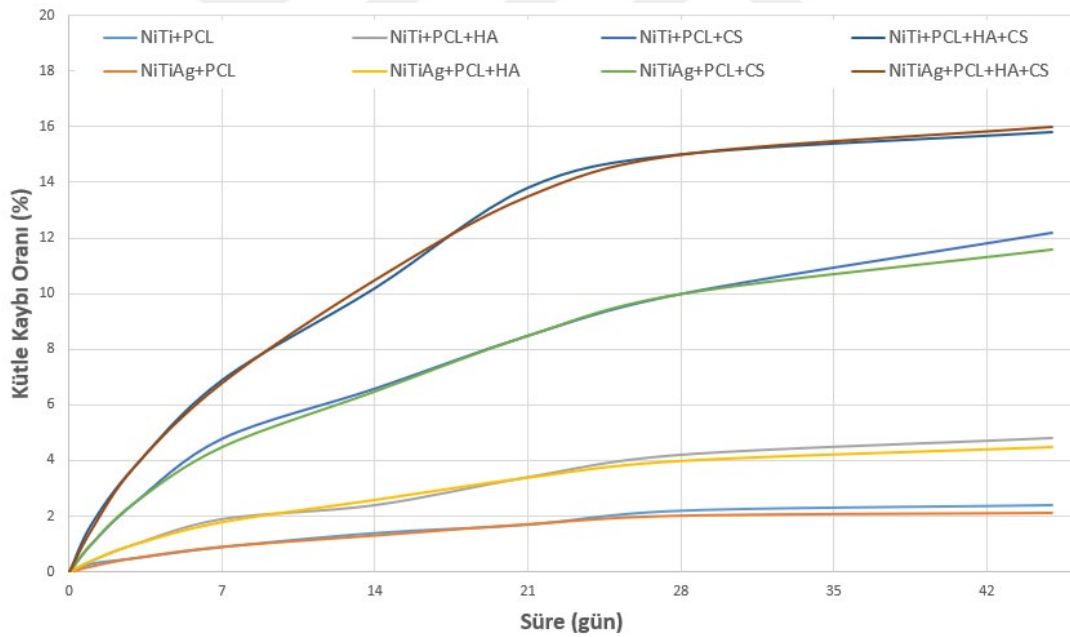
Şekil 4.23'e göre en yüksek şişme oranlarının NiTi+PCL+HA+CS ve NiTiAg+PCL+HA+CS gruplarında elde edilmesi, çok bileşenli kaplamaların bileşke etkisini ortaya koymaktadır. Bu gruplarda PCL'nin yapısal stabilitesi, HA'nın porozite artırıcı etkisi ve CS'nin hidrofilik karakteri birlikte etkileyerek başlangıçta hızla artan, ardından denge değerine yakınsayan bir şişme davranışı ortaya koymuştur. Bu bakımdan PCL+HA+CS kaplamanın özellikle sert doku uygulamaları için biyolojik sıvılarla etkileşimi destekleyen, ancak aşırı ve kontrolsüz şişmeye yol açmayan dengeli bir yapı ortaya çıkardığı yönünde yorumu yapılabilmektedir.

Biyobozunurluk testi

Şekil 4.24'te verilen kütle kaybı eğrileri incelendiğinde, tüm kaplama gruplarında kütle kaybının zamanla arttığı, erken dönemde hızlı, ilerleyen günlerde ise daha kontrollü bir artış eğilimine geçtiği görülmektedir. Literatürde bu iki aşamalı davranış, başlangıçta yüzeye yakın zayıf bağlı segmentlerin ve düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların uzaklaşması, devamında ise polimer zincirlerinde hidrolitik kopma ve difüzyonla sınırlanan çözünme mekanizmalarının baskın hâle gelmesiyle açıklanmaktadır (Lam vd., 2009). Şekil 4.24'teki grafikte görülen dalgalanmaların PBS içinde gerçekleşen biyobozunma sırasında liflere tutunan tuz ve minerallerin, numunelerin PBS'den çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanma esnasında tamamen temizlenememesinden ve bu

temizliğin numuneden numuneye bir miktar rastgelelik içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PCL içeren kaplamaların diğer kaplama türlerine göre en düşük kütle kaybını göstermesi, PCL'nin yarı kristalin yapısı ve hidrofobik karakteri nedeniyle su penetrasyonunun sınırlı kalması ve ester bağlarının hidrolizinin görece yavaş ilerlemesiyle ilişkilendirilebilir. Kaplama kompozisyonuna HA ve özellikle CS ilavesiyle kütle kaybının artması ise beklenen bir sonuçtur. CS'nin hidrofilik yapısı ve fonksiyonel grupları, ortamdan su alımını ve şişmeyi artırarak matrise su girişini kolaylaştırmakta, bu durum zincir hareketliliğini yükselterek bozunma hızını artırmaktadır (Dash vd., 2011). HA ilavesinin de kompozit yapı içinde mikro ölçekli taşınım yolları oluşturarak suyun kaplama içine ilerlemesini kolaylaştırdığı, buna bağlı olarak hidrolitik bozunmayı hızlandırabildiği rapor edilmektedir (Rezwan vd., 2006). Bu çerçevede PCL+HA ve PCL+CS gruplarının saf PCL'ye kıyasla daha yüksek kütle kaybı sergilemesi, kompozit yapının suyla etkileşiminin artmasıyla tutarlıdır.

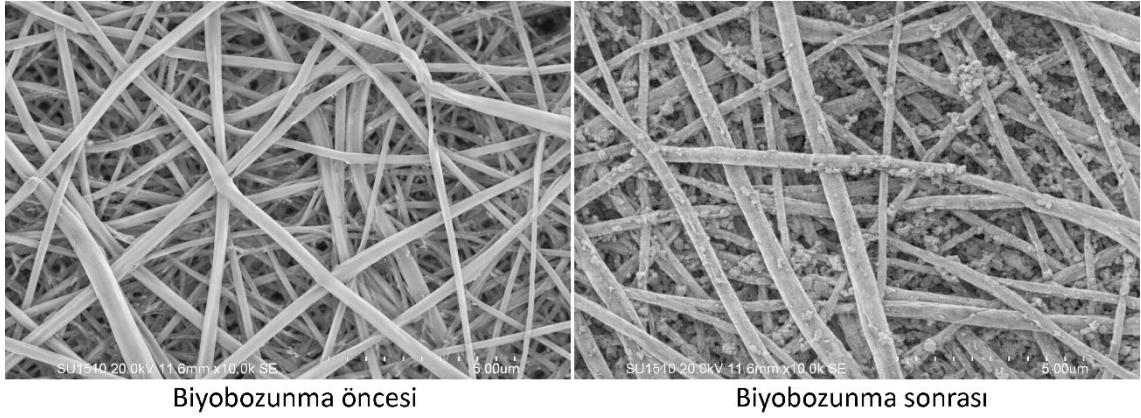


Şekil 4.24. NiTi ve NiTiAg numunelere uygulanan çeşitli kaplamaların PBS içinde çözünmeleri sonucu kütle kaybı ölçümü

Testler boyunca kaplanmış disk numunelerin alaşım türünün, kütle kaybı eğrileri üzerindeki etkisi sınırlı görünmektedir. Gözlenen küçük farkların, kaplama kalınlığı ve kütledeki numuneden numuneye değişim, elektrospon matın stokastik yapısı ve ölçüm belirsizlikleri gibi etkenlerden kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Dolayısıyla

biyobozunurluk eğiliminde belirleyici unsurun, ağırlıklı olarak kaplama kompozisyonu olduğu anlaşılmaktadır.

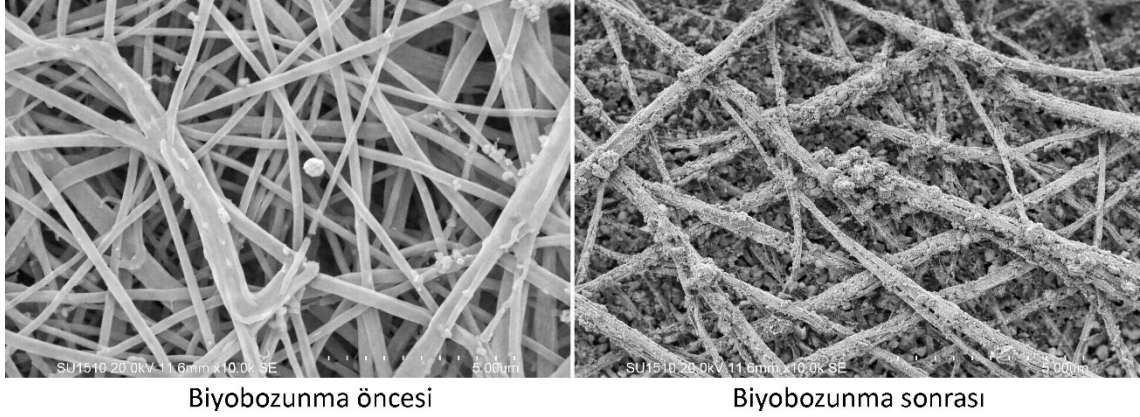
Şekil 4.25'teki PCL+HA görüntülerinde, biyobozunma öncesinde tipik nanolif ağ yapısının korunduğu ve lif yüzeylerinin görece düzgün olduğu görülmektedir. PBS içinde 28 gün sonunda ise liflerin yüzeyinde belirgin pürüzlenme ile birlikte partikül benzeri oluşumların arttığı, bazı bölgelerde lifler üzerinde kümelenmelerin ortaya çıktığı izlenmektedir. Bu görünüm, polimer matrisin su ile temasla yüzeyden aşınması sonucu HA'nın daha belirgin hâle gelmesi, kısmi partikül ayrılması ile yeniden birikim ve PBS tuzlarının kurutma sırasında yüzeyde kalması gibi etkilerin birlikte oluşabileceğine işaret etmektedir. Buna karşın lif ağının genel sürekliliğinin korunması, PCL tabanlı matrisin 28 gün sonunda tamamen çökmeyip yapısal bütünlüğünü önemli ölçüde sürdürdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.25. PCL+HA kaplamanın biyobozunurluk testi öncesi ve PBS'ye daldırılan numunenin 28 gün sonundaki SEM görüntüsü

Şekil 4.26'daki PCL+HA+CS görüntülerinde ise 28 gün sonunda bozunma izlerinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Lif yüzeylerinin yoğun biçimde granüler bir tabaka ile kaplandığı, yer yer aglomeraların arttığı ve gözenekli yapının kısmen dolmuş, liflerin zayıflamış olduğu dikkat çekmektedir. CS'nin hidrofilik yapısı nedeniyle daha yüksek su alımı ve şişme eğilimi göstermesi, matrisin gevşemesine ve yüzeyden erozyonun hızlanmasına katkı sağlayarak HA'nın daha yoğun biçimde açığa çıkmasına veya lifler üzerinde kümelenmesine zemin hazırlayabilmektedir. Bu morfolojik değişim, Şekil 4.24'te PCL+HA+CS grubunda gözlenen daha yüksek kütle kaybı ile uygunluk göstermekte ve bu sistemlerde hidroliz ile birlikte şişme kaynaklı matriks gevşemesi ve

difüzyonla ilişkili kütle taşınımının birlikte etkili olabileceğini düşündürmektedir (Rezwan vd., 2006).



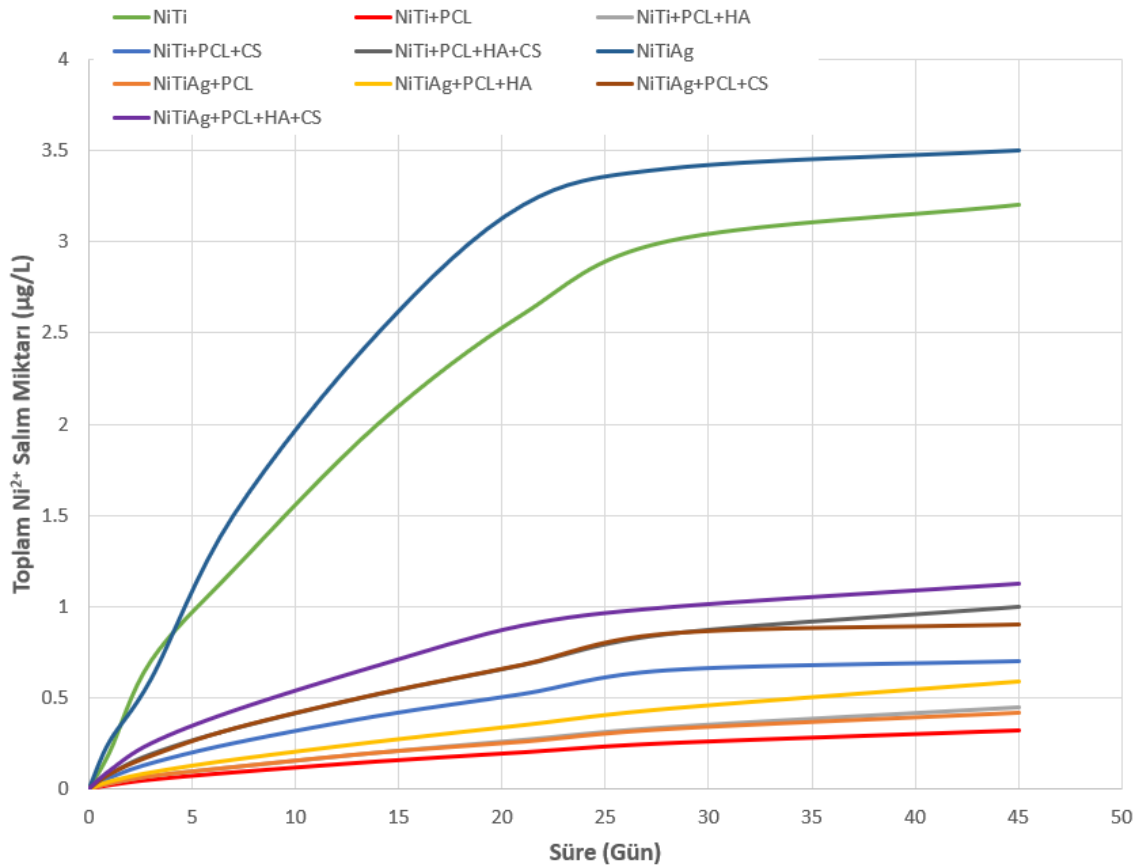
Şekil 4.26. PCL+HA+CS kaplamanın biyobozunurluk testi öncesi ve PBS'ye daldırılan numunenin 28 gün sonundaki SEM görüntüsü

Genel olarak SEM bulguları, kompozisyona HA ve CS eklenmesiyle kaplama içinde su taşınımının arttığını; buna bağlı olarak lif yüzeyinde pürüzlenme, partikül açığa çıkması ve birikim gibi morfolojik değişimlerin belirginleştiğini göstermektedir. Bu durum, kütle kaybı eğrilerindeki sıralamayı desteklemekte ve PCL tabanlı kompozitlerde biyobozunurluk düzeyi ile yapısal süreklilik arasındaki dengenin kompozisyon üzerinden ayarlanabildiğine işaret etmektedir.

İyon salımı testi

PBS ortamında ekstraktın belirli aralıklarla yenilenerek (taze PBS ile değiştirilerek) yapılan iyon salımı deneyinde ölçülen değerler, kaplamanın bariyer etkisi, kaplamanın su alma ve geçirgenlik karakteri ile metal yüzeydeki korozyon temelli çözünme süreçlerinin birlikte sonucunu yansıtmaktadır. Ekstraktın yenilenmesi, ortamın doyuma ulaşmasına mâni olduğundan (sink conditions) iyonların kaplamadan dış ortama taşınması için itici kuvvet korunmakta, bu da Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'da görülen eğrilerde özellikle ilk günlerde hızlı artış, ilerleyen günlerde ise artış hızında azalma şeklinde tipik bir profil oluşturmaktadır. Ayrıca bu konuda literatürde vurgulanan önemli bir nokta, Ni^{2+} iyon salımının yalnızca çözünmeye değil; klor, reaktif oksijen türleri (ROS) gibi maddelerin varlığı veya ortam pH'sine bağlı olarak da değişebildiği bildirilmektedir (Liu vd., 2025).

Şekil 4.27’te Ni^{2+} salım grafiğinde kaplamasız NiTi ve NiTiAg numunelerde toplam salımın belirgin biçimde yüksek seyrettiği ve düzenli rejimde kümülatif derişimin yaklaşık 3,2-3,5 $\mu g/L$ mertebesine ulaştığı görülmektedir. PBS ile yapılan testlerde Cl ve PO_4 içerikli tuzlar nedeniyle metal yüzeydeki pasif filmin zayıflayarak yüzey reaksiyonları hızlanmakta, böylece saf sulu ortama göre daha yoğun iyon salımı gerçekleşmektedir. Buna karşılık polimer ve kompozit kaplamaların uygulandığı gruplarda Ni^{2+} salımı belirgin düzeyde baskılanmaktadır ve tüm kaplı gruplar için bu değer 0.3-1.1 $\mu g/L$ aralığında kalmaktadır. Bu azalma, kaplamanın elektrolitin metal yüzeye erişimini zorlaştıran difüzyon bariyeri oluşturmasıyla ilişkilendirilebilmektedir. Bu doğrultuda özellikle hidrofob yüzeylerin oluşturduğu bariyerleme nedeniyle iyon salımının önemli derecede azaldığı, ayrıca NiTi yüzeyinde PCL kaplamanın aderans ve korozyon direncini artırabildiği önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Zhang vd., 2022).



Şekil 4.27. NiTi ve NiTiAg çıplak ve çeşitli kaplamalar uygulanmış numunelerin kümülatif Ni^{2+} iyon salım grafiği

Kaplama kompozisyonu arttıkça Ni^{2+} salımında kademeli bir farklılaşma da izlenmektedir. PCL en düşük Ni^{2+} salımı ile en güçlü bariyer davranışını gösterirken,

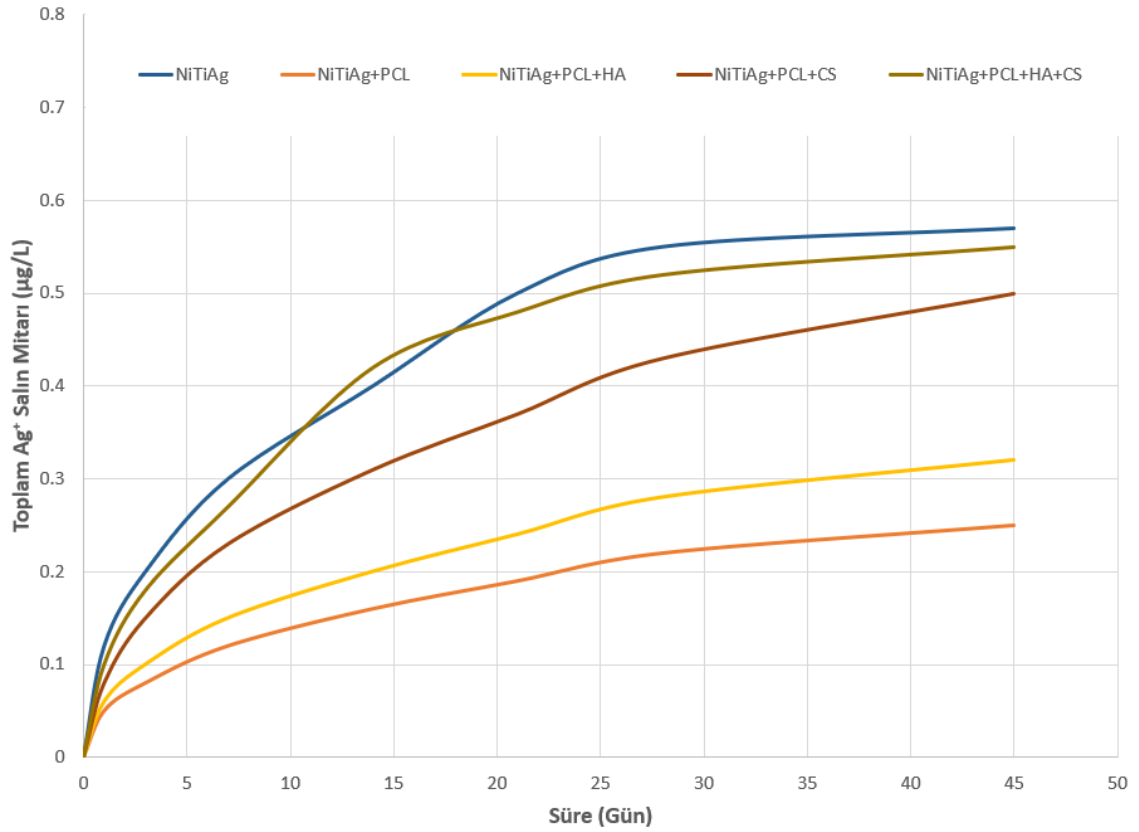
PCL+HA ve özellikle PCL+HA+CS içeren kaplamalarda salımın görece yükseldiği görülmektedir. Bu eğilim, CS ve HA eklenmesiyle lifli yapının daha hidrofilik hale gelmesi, su alımını artması ve iyon taşınım yollarının kolaylaşması ile açıklanabilmektedir. Özellikle CS'nin hidrofilik fonksiyonel grupları ve kompozit yapılarda su alma davranışını artırdığına dair literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, HA gibi seramik fazların, özellikle gözenekli yapılarda metal yüzeyi koruyucu bir tabaka veya iyon geçişini sınırlayıcı bir ara yüz oluşturarak Ni^{2+} salımını azaltabildiği de gösterilmiştir (Jiang ve Rong, 2006).

Yalnızca NiTiAg metal esaslı numunelerde ölçülen Ag^+ iyon salımı davranışı Şekil 4.28'da gösterilmiştir. Kaplamasız NiTiAg numunede toplam Ag^+ salımı yaklaşık $0.57 \mu g/L$ ile en yüksek değerine ulaşmakta, kaplı gruplarda ise salımın kaplama tipine bağlı olarak 0.25 ila $0.55 \mu g/L$ aralığına değiştiği görülmektedir. Ölçümün ilk günlerdeki hızlı yükseliş, kaplama yüzeyine yakın bölgelerde bulunan daha erişilebilir Ag türlerinin ortama geçmesiyle ilişkili başlangıç salımı etkisiyle uyum göstermektedir. İlerleyen günlerde artış hızının azalması, taşınımın giderek difüzyon kontrollü hale gelmesine ve sistemin daha yavaş bir salım rejimine geçmesine işaret etmektedir. Bu şekilde Ag iyon salımı profillerinde erken dönem artış ve daha sonra yavaşlama davranışı, Ag kaplama ve iyon salımını konu alan diğer çalışmalarda da rapor edilmektedir (Jamuna-Thevi vd., 2011).

Kaplama etkisi açısından en düşük Ag^+ salımının NiTiAg+PCL grubunda gözlenmesi, Ni^{2+} salımında olduğu gibi PCL'nin suya görece daha düşük affinite gösteren yapısı nedeniyle iyon taşınımını sınırlayan bir bariyer oluşturmasıyla ilişkilidir. PCL'nin PBS ortamında hidrolitik bozunmasının uzun zaman ölçeklerinde ilerlediği, porozite ile su penetrasyonunun bozunma hızını belirgin biçimde etkileyebildiği biyobozunurluk testinde de tecrübe edilmiştir. Dolayısıyla sinterli porozif yapı, lifli morfoloji ve kompozit katkıları, Ni^{2+} ve Ag^+ salım rejimini doğrudan etkileyebilmektedir. Nitekim PCL+CS ve PCL+HA+CS gruplarında Ag^+ salımının yeniden yükselmesi, daha hidrofilik ve daha geçirgen bir ağ yapısının oluşmasıyla açıklanabilmektedir.

Bu bakımdan polimer kaplamaların Ni^{2+} ve Ag^+ salımını güçlü biçimde düşürdüğü ve iyon salımını kaplama bileşimine göre ayarlanabilir hale getirdiği anlaşılmaktadır. Bu tablo, tasarım açısından iki kritik sonucu düşündürmektedir. PCL gibi şişme ve biyobozunurluk bakımından zayıf performans gösteren hidrofobik kaplamalar iyon salımı yönünden daha iyi biyouyumluluk karakteristiği ortaya koymaktadır. Diğer taraftan

bozunma, doku büyümesini destekleme ve antibakteriyel hedef söz konusu olduğunda CS ve HA gibi hidrofilik kaplamalar iyon salımı ve taşınımını artırılabilir. Dolayısıyla kaplama mimarisinin, hedeflenen fonksiyona göre iyon salımı ile bariyer performansı arasında optimizasyon yapacak şekilde kurgulanması gerekmektedir.



Şekil 4.28. NiTiAg içierkli çıplak ve çeşitli kaplamalar uygulanmış numunelerin kümülatif Ag^+ iyon salımı grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, elementel Ni ve Ti tozlarından mekanik alaşımlama ve ardından sinterleme yaklaşımıyla NiTi ve ağırlıkça %1 Ag ilaveli NiTiAg alaşımlarının üretilmesi, bu alaşımlardan üretilen disk numuneler üzerine elektrosin yöntemiyle PCL, PCL+HA, PCL+CS ve PCL+HA+CS esaslı nanolifli kaplamaların uygulanması ve sistemin mekanik, termal, yüzey ve sıvı ortam davranışı açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında ürün elde etme süreci iki aşamada yürütülmüş, ilk aşamada disk ve silindirik metal numuneler üretilmiş, ikinci aşamada ise disk numuneler kaplama ve biyokarakterizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Tez çalışmasının bütününde şu sonuçlar elde edilmiştir:

- NiTi ve NiTiAg toz karışımları Ar atmosferinde MA ve MM işlemine tabi tutulmuş, ardından tek eksenli presleme ile yeşil numuneler hazırlanmış ve Ar atmosferinde 950 °C’de 10 saat sinterlenmiştir.

- XRD değerlendirmeleri, alaşımlama için belirlenen sürenin yeterli olmadığını göstermiştir. Bu sonuç, FE-SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

- MA işlemi sonrası XRD pik genişlemesi ve şiddet azalması, kristalit boyutunun belirgin biçimde küçülmesi ile mikro gerinim ve dislokasyon yoğunluğunun artması, sinterleme sonrası ise toparlanma ve tane büyümesiyle kristalit boyutunun yeniden artması beklenen eğilimle uyumlu bulunmuştur.

- Yeşil yoğunluk değerleri NiTi için 5,42 g/cm³ (yaklaşık yüzde 12,5 porozite) ve NiTiAg için 5,76 g/cm³ (yaklaşık yüzde 7,3 porozite) düzeyinde belirlenmiştir.

- Sinterleme sonrasında yoğunluklar NiTi için 5,80 g/cm³, NiTiAg için 5,83 g/cm³ seviyesine yükselmiş, porozite değerleri her iki grupta da yaklaşık yüzde 6 mertebesine gerilemiştir.

- Sinterlenen parçalardan alınan XRD eğrileri, sinterleme sonrasında ana fazın B2 (östenitik) NiTi olduğunu göstermiş, NiTiAg grubunda ise B2 fazına ek olarak Ti₂Ni gibi Ti-zengin ikincil fazların varlığına işaret eden pikler gözlenmiştir.

- Ag ilavesinin özellikle presleme aşamasında doluluğu artırarak başlangıç porozitesini düşürdüğü, sinterleme sonrasında ise her iki sistemin benzer bir porozite seviyesine yakınsadığı değerlendirilmiştir.

- HV50 sertlik ölçümlerinde, numune geometrisine bağlı merkez ve çevreden farklı sertlik değerleri elde edildiği gözlenmiş, bu durum presleme kaynaklı yoğunluk gradyanı ve sinterleme sonrası bağlanma kalitesindeki değişimlerle ilişkilendirilmiştir.

- Vickers izi köşelerinde oluşan Palmqvist çatlaklarından hesaplanan kırılma tokluğu sonuçları, NiTiAg numunelerinin NiTi'ye kıyasla daha yüksek K_{IC} değerleri sergileyebildiğini göstermiş; bu artış, porozitedeki azalma, bağlanma kalitesinin iyileşmesi ve çatlak yolunu uzatan mikro-mekanizmalarla birlikte yorumlanmıştır.

- Basma testlerinde NiTi numunelerinde maksimum basma gerilmesi yaklaşık 681 MPa, NiTiAg numunelerinde ise yaklaşık 746 MPa seviyesinde elde edilmiştir. Basma tokluğunun NiTiAg grubunda NiTi'ye kıyasla artış gösterdiği ve bu farkın mukavemet ile şekil değiştirme kapasitesinin bileşke etkisinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

- DSC analizleri, her iki grupta da martenzitten östenite (ısıtma, endotermik) ve östenitten martenzite (soğutma, ekzotermik) dönüşümlerini doğrulayan belirgin pikler göstermiştir. NiTi numunelerinde östenit dönüşümü yaklaşık $A_s = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve $A_f = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmıştır; soğutma çevriminde martenzit dönüşümü yaklaşık $M_s = -9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve $M_f = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmıştır.

- NiTiAg numunelerinde dönüşüm daha düşük sıcaklıklara kaymıştır; ısıtma çevriminde östenit dönüşümü yaklaşık $A_s = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $A_f = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Soğutma çevriminde martenzit dönüşümü yaklaşık $M_s = -16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve $M_f = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmıştır. Buna göre Ag ilavesinin dönüşüm sıcaklıklarını genel olarak düşürdüğü ve dönüşümün tamamlanma sıcaklığını (A_f) oda sıcaklığının altına çekebildiği görülmüştür.

- SEM gözlemleri, PCL iskeletli tüm kaplama gruplarda genel olarak süreklilik gösteren bir nanolif ağ yapısının elde edildiğini, HA içeren gruplarda yer yer HA aglomerasyonları, CS içeren gruplarda ise çözelti reolojisine ve CS saflığına duyarlı lokal çökelti benzeri düzensizlikler oluşabildiğini göstermiştir.

- Fiber çapı dağılımları bileşime bağlı olarak genişlemiş, en geniş dağılımın çok bileşenli PCL+HA+CS grubunda görüldüğü belirlenmiştir.

- FT-IR analizleri, PCL'nin karakteristik karbonil ve C-O-C bantlarının korunduğunu, HA'ya özgü fosfat bantlarının ve CS'ye özgü OH ile NH temelli bantların kompozit gruplarda birlikte gözlemlendiğini ortaya koymuştur. Böylece kaplama bileşenlerinin kimyasal olarak doğrulandığı değerlendirilmiştir.

- PBS ile yapılan temas açısı ölçümlerinde saf PCL kaplamalar yaklaşık 110° ile hidrofobik karakter sergilemiştir.

- HA ilavesiyle temas açısı yaklaşık 100-105° aralığına düşmüş, CS ilavesiyle yaklaşık 80-85° seviyelerine gerilemiş, HA ve CS'nin birlikte kullanıldığı PCL+HA+CS grubunda ise temas açısı yaklaşık 70-75° düzeyine inmiştir. Bu bulgular, CS'nin hidrofilik fonksiyonel grupları ve HA'nın yüzey enerjisini artıran katkısıyla yüzey ıslanabilirliğinin ayarlanabildiğini göstermiştir.

- Şişme davranışı tüm gruplarda erken dönemde hızlı artış ve devamında plato eğilimi göstermiş, en düşük şişme saf PCL kaplamalarda, en yüksek şişme PCL+HA+CS kaplamalarda elde edilmiştir. Kaplama bileşiminin, difüzyon ve zincir relaksasyonu katkılarını birlikte şekillendirdiği değerlendirilmiştir.

- PBS ile yapılan biyobozunurluk testlerinde kütle kaybı zamanla azalmış, saf PCL en düşük kütle kaybını sergilerken, HA ve özellikle CS ilavesiyle kütle kaybının arttığı görülmüştür. SEM gözlemleri, bozunma ile birlikte lif yüzeyinde pürüzlenme, lif incilmesi, yer yer aglomera oluşumu ve gözenek morfolojisinde değişim gibi bulguların kütle kaybı eğilimlerini desteklediğini göstermiştir.

- İyon salımı sonuçlarında, kaplamasız numunelerde Ni^{2+} salımının yaklaşık 3,2-3,5 µg/L aralığında seyrettiği, kaplamalı gruplarda bu değerin belirgin biçimde azalarak 0,3-1,1 µg/L aralığına indiği görülmüştür. Ag^+ salımı açısından kaplamasız NiTiAg numunelerinde yaklaşık 0,57 µg/L değerine ulaşılırken, kaplamalı gruplarda 0,25-0,55 µg/L aralığında kaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, PCL esaslı kaplamaların metal iyonu salımını sınırlayan bir bariyer etkisi oluşturabildiğini göstermiştir.

Genel olarak elde edilen bulgular, NiTi'ye Ag ilavesinin mikro yapıdaki inceleme ve olası dağılım sertleşmesi etkileri üzerinden sertlik ile basma dayanımı gibi mekanik çıktıları iyileştirme eğiliminde olduğunu, bununla birlikte süneklik ve tokluk üzerinde sınırlayıcı bir etki oluşturabildiğini ve faz dönüşüm davranışında küçük kaymalara neden olabildiğini göstermektedir. Ag'nin ayrıca antibakteriyel açıdan avantaj sağlayabilecek oligodinamik potansiyeli bulunmakla birlikte, sitotoksik etkisinin çok düşük mertebelerde kaldığı görülmüştür. Ayrıca metal numunenin PCL esaslı nanolifli kaplamalarla birleştirilmesiyle, sert doku implant uygulamalarında hedeflenen yüzey ıslanabilirliği ile iyon salımının kontrolü açısından ayarlanabilir bir sistem elde edilebildiği görülmüştür. Saf PCL kaplama, daha belirgin bir bariyer karakteri sergileyerek iyon geçişini sınırlama eğilimi gösterirken, HA ve CS ilavesi yüzeyin

hidrofilikliğini, sıvı absorpsiyonunu ve biyolojik ara yüz etkileşimini desteklemiş, ancak buna karşılık kaplamanın bariyer etkisini görelî olarak zayıflatabilmiştir. Bu çerçevede, çalışmada denge performansı bakımından PCL+HA+CS içeren kompozit nanolifli yapıların öne çıktığı, bariyer öncelikli in vivo uygulamalarda ise PCL'nin daha uygun bir seçenek olabileceği değerlendirilmektedir. Dolayısıyla kaplama bileşimi, hedeflenen klinik işlev dikkate alınarak optimize edilmelidir.

5.2. Öneriler

Bu tez kapsamında yürütölen çalışmalar, NiTi ve NiTiAg sistemlerinin toz metalurjisi temelli üretimi ile PCL esaslı kompozit nanolif kaplamalarla işlevselleştirilmesine yönelik uygulanabilir bir çerçeve sunmaktadır. Çalışmanın kapsamı dışında kalan veya daha ileri ölçekte ele alınabilecek başlıca öneriler aşağıda sunulmaktadır:

- Vücut kemiklerinin sıklıkla maruz kaldığı fiziksel zorlanmaları simüle etmek amacıyla metal numunelerde mevcut mekanik testlere ilaveten üç nokta eğilme, yorulma, burulma, çekme ve kırılma tokluğu-çatlak ilerlemesi gibi mekanik testler uygulanmalıdır.

- Kaplamalı ve kaplamasız NiTi ile NiTiAg numunelerin biyoyumluluğu, hücre canlılığı (MTT, Alamar Blue, Live-Dead) ile birlikte hücre adezyonu ve proliferasyonu testleriyle nicel olarak değerlendirilmelidir.

- NiTiAg'nin ve Ag salımının antibakteriyel katkısı, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteri suşları üzerinde (S. aureus ve E. coli gibi) standart antibakteriyel test protokolleriyle doğrulanmalı, antibakteriyel etkinlik ile olası sitotoksiste arasındaki denge birlikte raporlanmalıdır.

- İyon salımı ve korozyon davranışı daha uzun süreli (haftalar ile aylar) ve mümkünse dinamik akış koşullarını temsil eden test düzeneğiyle değerlendirilmelidir. Karşılaştırılabilirliği artırmak için salımın yüzey alanına normalize edilerek ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) raporlanması önerilir.

- Kaplamaların disk numunelere aderans dayanımı çizilme testi, pull-off ve bükme sonrası soyulma gibi yöntemlerle değerlendirilerek, mekanik yükleme altında kaplama bütünlüğü incelenmelidir.

- Elektrospin parametreleri ile kompozit bileşimi (HA ve CS oranı, olası çapraz bağlama veya yüzey aktive etme uygulamaları) fiber çapı dağılımı, porozite, bariyer performansı ve tekrarlanabilirlik açısından sistematik olarak optimize edilmelidir.

- HA içeren kaplamalarda biyoaktivite potansiyeli, simüle vücut sıvısı ortamında apatitleşme ile birlikte XPS gibi yüzey kimyası analizleriyle desteklenmelidir.

- WC bilye ve öğütme kabı kaynaklı olası kontaminasyon, ICP-OES veya ICP-MS ile W ve Co takibi yapılarak nicel biçimde ortaya konmalı, böylece süreç güvenilirliği artırılmalıdır.

- NiTiAg sisteminde ikincil faz oluşumunun (örneğin Ti_2Ni) dönüşüm davranışı, mekanik performans ve korozyon üzerindeki etkileri daha ayrıntılı biçimde incelenmeli, gerekiyorsa ısıtılma işlem ve sinterleme parametreleri faz kontrolü amacıyla yeniden düzenlenmelidir.

- Kaplama morfolojisindeki lokal aglomerasyon ve çökelti oluşumlarının azaltılması için HA dispersiyon stratejileri (daha uzun veya kontrollü sonikasyon, yüzey modifikasyonu, uygun dispersant seçimi) ile CS saflığı ve endotoksin kontrolüne yönelik ön arıtma yaklaşımları değerlendirilmelidir.

- Bu önerilerin gerçekleştirilmesi, tez kapsamında geliştirilen NiTi ve NiTiAg esaslı kaplama sistemlerinin biyomedikal uygulamalara aktarılabilirliğini artıracak, malzeme ve kaplama tasarımının hedeflenen performans ölçütlerine göre daha hassas biçimde ayarlanmasına katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Abidin, Z. Z., Mativenga, P., ve Harrison, G. (2019). Chilled Air System and Size Effect in Micro-milling of Nickel-Titanium Shape Memory Alloys. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 7. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00040-5>
- Agarwal, N., Bahramyan, M., Healy, P., Obeidi, M. A., ve Brabazon, D. (2025). Control of surface finish and mechanical properties of nitinol stents fabricated via laser powder bed fusion. *Journal of Materials Research and Technology*, 37, 1808-1821. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.06.128>
- Ahmed, F. S., El-Zomor, M. A., Ghazala, M. S. A., ve Elshaer, R. N. (2022). Effect of oxide layers formed by thermal oxidation on mechanical properties and NaCl-induced hot corrosion behavior of TC21 Ti-alloy. *Scientific Reports*, 12(1), 19265. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23724-6>
- Ahmed, S., ve Ikram, S. (2016). Chitosan Based Scaffolds and Their Applications in Wound Healing. *Achievements in the Life Sciences*, 10(1), 27-37. <https://doi.org/10.1016/j.als.2016.04.001>
- Alfalluji, A. L., Kadhim, Q. S., ve Mahdi, A. A. (2025). Electrospun poly(ϵ -caprolactone)/silver nanoparticle nanofibrous scaffolds with antibacterial activity for wound-dressing applications. *RSC Advances*, 15(45), 37899-37907. <https://doi.org/10.1039/D5RA06746D>
- Ali Hussein, R., S. Al-Hassani, E., ve M. Al-Saffar, S. (2013). Characterization of Nitinol Super Elasticity Shape Memory Alloys. *Engineering and Technology Journal*, 31(16), 3035-3051. <https://doi.org/10.30684/etj.31.16A.3>
- Alijani, F., Amini, R., Ghaffari, M., Alizadeh, M., ve Okyay, A. K. (2014). Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of

amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying. *Materials ve Design*, 55, 373-380.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.009>

Anonymous. (t.y.-a). Orthopedic Implants Implants ve Devices. *Norman Noble, Inc.*
 Geliş tarihi 09 Ocak 2026, gönderen <https://nnoble.com/markets/orthopedic-implants/>

Anonymous. (t.y.-b). *Selective Heat Sintering, SHS*. Geliş tarihi 09 Ocak 2026, gönderen
<https://www.manufacturingguide.com/en/selective-heat-sintering-shs>

Anonymous. (t.y.-c). *Vena Cava Filters: Purpose ve Placement*. Cleveland Clinic. Geliş
 tarihi 09 Ocak 2026, gönderen
<https://my.clevelandclinic.org/health/treatments/17609-vena-cava-filters>

Anonymous. (2021). *Technical Considerations for NonClinical Assessment of Medical Devices Containing Nitinol*. FDA.

Arghavani, Jamal. (2010). *Thermo-mechanical behavior of shape memory alloys* [PhD. thesis]. Sharif University of Technology.

Arróyave, R., Talapatra, A., Johnson, L., Singh, N., Ma, J., ve Karaman, I. (2015). Computational Thermodynamics and Kinetics-Based ICME Framework for High-Temperature Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 1(4), 429-449. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0044-x>

Auricchio, F., Taylor, R. L., ve Lubliner, J. (1997). Shape-memory alloys: Macromodelling and numerical simulations of the superelastic behavior. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 146(3), 281-312.
[https://doi.org/10.1016/S0045-7825\(96\)01232-7](https://doi.org/10.1016/S0045-7825(96)01232-7)

Ayello, E. A., Carville, K., Fletcher, J., Keast, D., Edwards-Jones, V., ve Hurlow, J. (t.y.).
EXPERT WORKING GROUP.

- Bahramyan, M., Little, S., ve Brabazon, D. (2024). *Phase Transformation Temperatures and Pseudoelasticity Behavior of NiTi-X Ternary Shape Memory Alloys: A Molecular Dynamics Simulation Study*. 76-77.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.smst2024p0076>
- Baigonakova, G. A., Marchenko, E. S., Gordienko, I. I., Larikov, V. A., Volinsky, A. A., ve Prokopchuk, A. O. (2024). Biocompatibility and Antibacterial Properties of NiTiAg Porous Alloys for Bone Implants. *ACS Omega*, 9(24), 25638-25645.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08163>
- Baigonakova, G., Marchenko, E., Chekalkin, T., Kang, J., Weiss, S., Obrosof, A., Baigonakova, G., Marchenko, E., Chekalkin, T., Kang, J., Weiss, S., ve Obrosof, A. (2020a). Influence of Silver Addition on Structure, Martensite Transformations and Mechanical Properties of TiNi-Ag Alloy Wires for Biomedical Application. *Materials*, 13(21). <https://doi.org/10.3390/ma13214721>
- Baigonakova, G., Marchenko, E., Chekalkin, T., Kang, J., Weiss, S., Obrosof, A., Baigonakova, G., Marchenko, E., Chekalkin, T., Kang, J., Weiss, S., ve Obrosof, A. (2020b). Influence of Silver Addition on Structure, Martensite Transformations and Mechanical Properties of TiNi-Ag Alloy Wires for Biomedical Application. *Materials*, 13(21). <https://doi.org/10.3390/ma13214721>
- Bakhshi, R., Darbyshire, A., Evans, J. E., You, Z., Lu, J., ve Seifalian, A. M. (2011). Polymeric coating of surface modified nitinol stent with POSS-nanocomposite polymer. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 86(1), 93-105.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.024>
- Balhuc, S., Campian, R., Labunet, A., Negucioiu, M., Buduru, S., Kui, A., Balhuc, S., Campian, R., Labunet, A., Negucioiu, M., Buduru, S., ve Kui, A. (2021). Dental

- Applications of Systems Based on Hydroxyapatite Nanoparticles—An Evidence-Based Update. *Crystals*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/cryst11060674>
- Behl, M., ve Lendlein, A. (2007). Shape-memory polymers. *Materials Today*, 10, 20-28. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70047-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70047-0)
- Behvar, A., Sojoodi, M., Celebi, A., ve Elahinia, M. (2025). Insights into the Future of Manufacturing and Designing NiTi-Cu Shape Memory Alloys with Powder Sintering-Based Process Binder Jet Additive Manufacturing: A Short Review. *Shape Memory and Superelasticity*, 11(3), 317-349. <https://doi.org/10.1007/s40830-025-00538-9>
- Berra, L., Kolobow, T., Laquerriere, P., Pitts, B., Bramati, S., Pohlmann, J., Marelli, C., Panzeri, M., Brambillasca, P., Villa, F., Baccarelli, A., Bouthors, S., Stelfox, H. T., Bigatello, L. M., Moss, J., ve Pesenti, A. (2008). Internally coated endotracheal tubes with silver sulfadiazine in polyurethane to prevent bacterial colonization: A clinical trial. *Intensive Care Medicine*, 34(6), 1030-1037. <https://doi.org/10.1007/s00134-008-1100-1>
- Bhagyaraj, J., Ramaiah, K. V., Saikrishna, C. N., Bhaumik, S. K., ve Gouthama. (2013). Behavior and effect of Ti₂Ni phase during processing of NiTi shape memory alloy wire from cast ingot. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 344-351. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.046>
- Bhardwaj, N., ve Kundu, S. C. (2010a). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Bhardwaj, N., ve Kundu, S. C. (2010b). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

- Boyle, A. J., Wierzbicki, M. A., Herting, S., Weems, A. C., Nathan, A., Hwang, W., ve Maitland, D. J. (2017). In vitro performance of a shape memory polymer foam-coated coil embolization device. *Medical Engineering ve Physics*, 49, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2017.07.009>
- Brazel, C. S., ve Peppas, N. A. (2000). Modeling of drug release from Swellable polymers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 49(1), 47-58. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(99\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(99)00058-2)
- Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., ve Wiley, R. C. (1963). Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics*, 34(5), 1475-1477. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
- Cabaniss, T., Bodlak, R., Liu, Y., Colby, G., Lee, H., Bohnstedt, B., Garziera, R., Holzapfel, G., ve Lee, C.-H. (2024). *CFD investigations of a shape-memory polymer foam-based endovascular embolization device for the treatment of intracranial aneurysms*. In Review. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5014601/v1>
- Calkins, F., Butler, G., ve Mabe, J. (2006, Mayıs 8). Variable Geometry Chevrons for Jet Noise Reduction. *12th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference (27th AIAA Aeroacoustics Conference)*. 12th AIAA/CEAS Aeroacoustics Conference (27th AIAA Aeroacoustics Conference), Cambridge, Massachusetts. <https://doi.org/10.2514/6.2006-2546>
- Callister, W. D. (2019). *Materials Science and Engineering*. Wiley.
- Carl, M., Smith, J. D., Doren, B. V., Young, M. L., Carl, M., Smith, J. D., Doren, B. V., ve Young, M. L. (2017a). Effect of Ni-Content on the Transformation Temperatures in NiTi-20 at. % Zr High Temperature Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/met7110511>

- Carl, M., Smith, J. D., Doren, B. V., Young, M. L., Carl, M., Smith, J. D., Doren, B. V., ve Young, M. L. (2017b). Effect of Ni-Content on the Transformation Temperatures in NiTi-20 at. % Zr High Temperature Shape Memory Alloys. *Metals*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/met7110511>
- Cassie, A. B. D., ve Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
- Chen, X., Srivastava, V., Dabade, V., ve James, R. D. (2013). Study of the *cofactor conditions*: Conditions of supercompatibility between phases. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(12), 2566-2587. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.08.004>
- Chen, Y., Shi, X., Zhang, J., Ren, Y., Huang, S., Yao, Z., Zhang, S., Zhang, X., Liu, R., ve Liu, Y. (2025). Reversible detwinning and texture evolution in a nanocrystalline NiTi alloy during deformation. *Acta Materialia*, 296, 121224. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121224>
- Chicea, D., Nicolae-Maranciuc, A., Chicea, D., ve Nicolae-Maranciuc, A. (2024). A Review of Chitosan-Based Materials for Biomedical, Food, and Water Treatment Applications. *Materials*, 17(23). <https://doi.org/10.3390/ma17235770>
- Costanza, G., Mercuri, S., Porroni, I., ve Tata, M. E. (2024). Shape Memory Alloys for Self-Centering Seismic Applications: A Review on Recent Advancements. *Machines*, 12(9), 628. <https://doi.org/10.3390/machines12090628>
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of x-ray diffraction* (2. ed). Addison-Wesley.
- Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., ve Chiellini, E. (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 981-1014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>

- Delarbre, P., ve Hornof, B. (2018). Influence of the Sintering Conditions on the Properties of PM Materials. *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*, 3(1), 1-8. <https://doi.org/10.35840/2631-5076/9213>
- Dolce, M., Cardone, D., ve Marnetto, R. (2001). *SMA recentering devices for seismic isolation of civil structures* (S.-C. Liu, Ed.; ss. 238-249). <https://doi.org/10.1117/12.434123>
- Du, Z., Zhou, X., Ye, P., Zeng, X., ve Gan, C. L. (2020). Shape-Memory Actuation in Aligned Zirconia Nanofibers for Artificial Muscle Applications at Elevated Temperatures. *ACS Applied Nano Materials*, 3(3), 2156-2166. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02073>
- Dudek, K., Dulski, M., Łosiewicz, B., Dudek, K., Dulski, M., ve Łosiewicz, B. (2020a). Functionalization of the NiTi Shape Memory Alloy Surface by HAp/SiO₂/Ag Hybrid Coatings Formed on SiO₂-TiO₂ Glass Interlayer. *Materials*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/ma13071648>
- Dudek, K., Dulski, M., Łosiewicz, B., Dudek, K., Dulski, M., ve Łosiewicz, B. (2020b). Functionalization of the NiTi Shape Memory Alloy Surface by HAp/SiO₂/Ag Hybrid Coatings Formed on SiO₂-TiO₂ Glass Interlayer. *Materials*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/ma13071648>
- Duerig, T. (Ed.). (1994). *Ni-Ti Alloys by Powder Metallurgical Methods*. International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Santa Clara, Calif. SMST.
- Duerig, T., Pelton, A., ve Stöckel, D. (1999). An overview of NiTiNol medical applications. *Materials Science and Engineering: A*, 273, 149-160. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00294-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00294-4)

- Duerig, T. W., ve Melton, K. N. (1989). Wide Hysteresis NiTiNb Alloys. *ESOMAT 1989 - 1st European Symposium on Martensitic Transformations in Science and Technology*, 191-198. <https://doi.org/10.1051/esomat/198904002>
- Dzogbewu, T. C., ve de Beer, D. J. (2023). Additive manufacturing of NiTi shape memory alloy and its industrial applications. *Heliyon*, 10(1), e23369. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23369>
- Echeverría, D., Rivera, R., Giacaman, P., Sordo, J. G., Einersen, M., ve Badilla, L. (2023). A novel self-expanding shape memory polymer coil for intracranial aneurysm embolization: 1 year follow-up in Chile. *Journal of NeuroInterventional Surgery*, 15(8), 781-786. <https://doi.org/10.1136/jnis-2022-018996>
- Ekram, B., Abd El-Hady, B. M., El-Kady, A. M., Amr, S. M., Gabr, H., Waly, A. I., ve Guirguis, O. W. (2019). Enhancing the Stability, Hydrophilicity, Mechanical and Biological Properties of Electrospun Polycaprolactone in Formic Acid/Acetic Acid Solvent System. *Fibers and Polymers*, 20(4), 715-724. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8795-1>
- Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., ve Bhaduri, S. B. (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science*, 57(5), 911-946. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.11.001>
- Fan, Y., Li, X., ve Yang, R. (2018). The Surface Modification Methods for Constructing Polymer-Coated Stents. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2018/3891686>
- Fang, R., Zhang, E., Xu, L., ve Wei, S. (2010). Electrospun PCL/PLA/HA Based Nanofibers as Scaffold for Osteoblast-Like Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(11), 7747-7751. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2831>

- Farjam, N. (2018). *Effects of Size and Geometry on the Thermomechanical Properties of Additively-Manufactured NiTi Shape Memory Alloys*.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32961.28005>
- Farvizi, M. (2017a). Challenges of Using Elemental Nickel and Titanium Powders for the Fabrication of Monolithic NiTi Parts. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62(2), 1075-1079. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0157>
- Farvizi, M. (2017b). Challenges of Using Elemental Nickel and Titanium Powders for the Fabrication of Monolithic NiTi Parts. *Archives of Metallurgy and Materials*, 62, 1075-1079. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0157>
- Fernandes, D. J., Peres, R. V., Mendes, A. M., ve Elias, C. N. (2011). Understanding the shape-memory alloys used in orthodontics. *ISRN Dentistry*, 2011, 132408. <https://doi.org/10.5402/2011/132408>
- Fouladian, P., Jin, Q., Arafat, M., Song, Y., Guo, X., Blencowe, A., Garg, S., Fouladian, P., Jin, Q., Arafat, M., Song, Y., Guo, X., Blencowe, A., ve Garg, S. (2021). Drug-Loaded, Polyurethane Coated Nitinol Stents for the Controlled Release of Docetaxel for the Treatment of Oesophageal Cancer. *Pharmaceuticals*, 14(4). <https://doi.org/10.3390/ph14040311>
- Frenzel, J., Wiecek, A., Opahle, I., Maaß, B., Drautz, R., ve Eggeler, G. (2015). On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys. *Acta Materialia*, 90, 213-231. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.029>
- Frenzel, J., Zhang, Z., Somsen, Ch., Neuking, K., ve Eggeler, G. (2007). Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 55(4), 1331-1341. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.006>

- Gased, N. M., Al-Ethari, H., ve Haleem, A. H. (t.y.). *EFFECT OF COMPACTING PRESSURE ON MICROSTRUCTURE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NiTi SMA PREPARED BY POWDER METALLURGY*.
- Gaweł, J., Milan, J., Żebrowski, J., Płoch, D., Stefaniuk, I., ve Kus-Liśkiewicz, M. (2023). Biomaterial composed of chitosan, riboflavin, and hydroxyapatite for bone tissue regeneration. *Scientific Reports*, 13(1), 17004. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44225-0>
- German, R. M., Suri, P., ve Park, S. J. (2009). Review: Liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 44(1), 1-39. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
- Gill, P., Musaramthota, V., Munroe, N., Datye, A., Dua, R., Haider, W., McGoron, A., ve Rokicki, R. (2015). Surface modification of Ni-Ti alloys for stent application after magnetoelectropolishing. *Materials science ve engineering. C, Materials for biological applications*, 50, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.009>
- González-Legarreta, L., González-Alonso, D., Rosa, W. O., Caballero-Flores, R., Suñol, J. J., González, J., ve Hernando, B. (2015). Magnetostructural phase transition in off-stoichiometric Ni-Mn-In Heusler alloy ribbons with low In content. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 383, 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.152>
- Goryczka, T., ve Dercz, G. (2023). Effect of Milling Time on Crystallization Sequence and Microstructure of NiTi Alloys Produced Via High-Energy Ball Milling. *Archives of Metallurgy and Materials*, 1127-1135. <https://doi.org/10.24425/amm.2023.145484>
- Greish, Y. E., Bender, J. D., Lakshmi, S., Brown, P. W., Allcock, H. R., ve Laurencin, C. T. (2006). Formation of hydroxyapatite-polyphosphazene polymer composites at

- physiologic temperature. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 77A(2), 416-425. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30145>
- Gu, H., Bumke, L., Chluba, C., Quandt, E., ve James, R. D. (2018). Phase engineering and supercompatibility of shape memory alloys. *Materials Today*, 21(3), 265-277. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.10.002>
- Guden, M., Celik, E., Akar, E., ve Cetiner, S. (2005). Compression testing of a sintered Ti6Al4V powder compact for biomedical applications. *Materials Characterization*, 54(4), 399-408. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.01.006>
- Guo, Y., Yan, X., Yang, Y., Liu, M., Li, P., Yu, Z., Zhang, Z., Xu, Z., ve Ren, L. (2024). Graphene oxide/ hydroxyapatite composite coatings on additively manufactured NiTi alloy for biomedical applications. *Ceramics International*, 50(1, Part B), 2479-2489. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.041>
- Guzik, Allen, T. (2018, Haziran). *Design and Development of CubeSat Solar Array Deployment Mechanisms* (Cleveland, Ohio). Glenn Research Center.
- Haider, W., Munroe, N., Tek, V., Pulletikurthi, C., Gill, P. K. S., ve Pandya, S. (2009). Surface Modifications of Nitinol. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*, 19(2), 113-122. <https://doi.org/10.1615/JLongTermEffMedImplants.v19.i2.30>
- Hu, T., Chu, C., Xin, Y., Wu, S., Yeung, K., ve Chu, P. (2010). Corrosion products and mechanism on NiTi shape memory alloy in physiological environment. *Journal of Materials Research*, 25, 350-358. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0051>
- Huang, W. M., Ding, Z., Wang, C. C., Wei, J., Zhao, Y., ve Purnawali, H. (2010). Shape memory materials. *Materials Today*, 13(7), 54-61. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70128-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70128-0)

- Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- ICDD. (2025). *PDF-2 Database*. International Centre for Diffraction Data.
- Islam, R., Maparathne, S., Chinwangso, P., ve Lee, T. R. (2025). Review of Shape-Memory Polymer Nanocomposites and Their Applications. *Applied Sciences*, 15(5), 2419. <https://doi.org/10.3390/app15052419>
- Jamuna-Thevi, K., Bakar, S. A., Ibrahim, S., Shahab, N., ve Toff, M. R. M. (2011). Quantification of silver ion release, *in vitro* cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 86(3), 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.06.011>
- Jang, J., Chun, S., Kim, N., Cho, J., Kim, J., Yeom, J., Kim, J., ve Nam, T. (2013). Martensitic transformation behavior in Ti-Ni-X (Ag, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) ternary alloys. *Materials Research Bulletin*, 48(12), 5064-5069. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.004>
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V., ve Tamura, H. (2010). Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, 28(1), 142-150. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.001>
- Jhou, W.-T., Wang, C., Ii, S., Chiang, H.-S., ve Hsueh, C.-H. (2018). TiNiCuAg shape memory alloy films for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 336-344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.194>
- Jiang, H. C., ve Rong, L. J. (2006). Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS method. *Surface and*

Coatings Technology, 201(3), 1017-1021.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.015>

Jonda, E., Łatka, L., Pakieła, W., Jonda, E., Łatka, L., ve Pakieła, W. (2021). Comparison of Different Cermet Coatings Sprayed on Magnesium Alloy by HVOF. *Materials*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/ma14071594>

Jonsén, P. (2006). *Fracture and Stress in Powder Compacts* [Dr. Thesis]. Luleå University of Technology.

K S, A., Sanpui, P., ve Chatterjee, K. (2014). Fabrication of Poly(Caprolactone) Nanofibers by Electrospinning. *journal of polymer and biopolymer physics chemistry*, 2, 62-66.

Kakeshita, T., ve Ullakko, K. (2002). Giant Magnetostriction in Ferromagnetic Shape-Memory Alloys. *MRS Bulletin*, 27(2), 105-109. <https://doi.org/10.1557/mrs2002.45>

Kapoor, D. (2017). Nitinol for Medical Applications: A Brief Introduction to the Properties and Processing of Nickel Titanium Shape Memory Alloys and their Use in Stents: Considerations for the manufacture of Nitinol parts for stents and some other medical applications. *Johnson Matthey Technology Review*, 61(1), 66-76. <https://doi.org/10.1595/205651317X694524>

Karabudak, F., Yeşildal, R., Şüküroğlu, E. E., Şüküroğlu, S., Zamanlou, H., Dikbaş, N., Bayındır, F., Şen, S., ve Totik, Y. (2017). An Investigation of Corrosion Resistance and Antibacterial Sensitivity Properties of Nano-Ag-Doped TiO_2 Coating and TiO_2 Coating Grown on NiTi Alloy with the Micro-Arc Oxidation Process. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(6), 2329-2339. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2463-9>

- Karaca, H., Açar, E., Tobe, H., ve Saghaian, S. (2014). NiTiHf-based shape memory alloys. *Materials Science and Technology*, 30, 1530-1544. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.00000000598>
- Khalil Allafi, J., Ren, X., ve Eggeler, G. (2002). The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 50(4), 793-803. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00385-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00385-8)
- Khan, R. A. A., Ghomashchi, R., Xie, Z., Chen, L., Khan, R. A. A., Ghomashchi, R., Xie, Z., ve Chen, L. (2018). Ferromagnetic Shape Memory Heusler Materials: Synthesis, Microstructure Characterization and Magnetostructural Properties. *Materials*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/ma11060988>
- Kim, W.-C., Lim, K.-R., Kim, W.-T., Park, E.-S., ve Kim, D.-H. (2022a). Recent advances in multicomponent NiTi-based shape memory alloy using metallic glass as a precursor. *Progress in Materials Science*, 123, 100855. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100855>
- Kim, W.-C., Lim, K.-R., Kim, W.-T., Park, E.-S., ve Kim, D.-H. (2022b). Recent advances in multicomponent NiTi-based shape memory alloy using metallic glass as a precursor. *Progress in Materials Science*, 123, 100855. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100855>
- Kirmanidou, Y., Sidira, M., Drosou, M.-E., Bennani, V., Bakopoulou, A., Tsouknidas, A., Michailidis, N., ve Michalakakis, K. (2016). New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review. *BioMed Research International*, 2016(1), 2908570. <https://doi.org/10.1155/2016/2908570>

- K. Mondal, S., Chakraborty, S., Manna, S., ve M. Mandal, S. (2024). Antimicrobial nanoparticles: Current landscape and future challenges. *RSC Pharmaceuticals*, 1(3), 388-402. <https://doi.org/10.1039/D4PM00032C>
- Koutsopoulos, S. (2002). Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62(4), 600-612. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>
- Krüger, M., Schmelzer, J., Helmecke, M., Krüger, M., Schmelzer, J., ve Helmecke, M. (2016). Similarities and Differences in Mechanical Alloying Processes of V-Si-B and Mo-Si-B Powders. *Metals*, 6(10). <https://doi.org/10.3390/met6100241>
- Kubášová, K., Drátovská, V., Losertová, M., Salvetr, P., Kopelent, M., Kořínek, F., Havlas, V., Džugan, J., Daniel, M., Kubášová, K., Drátovská, V., Losertová, M., Salvetr, P., Kopelent, M., Kořínek, F., Havlas, V., Džugan, J., ve Daniel, M. (2024). A Review on Additive Manufacturing Methods for NiTi Shape Memory Alloy Production. *Materials*, 17(6). <https://doi.org/10.3390/ma17061248>
- Kumar, P., ve Waghmare, U. V. (2020). First-principles phonon-based model and theory of martensitic phase transformation in NiTi shape memory alloy. *Materialia*, 9, 100602. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100602>
- Kumar Patel, S., Swain, B., Roshan, R., Sahu, N. K., ve Behera, A. (2020). A brief review of shape memory effects and fabrication processes of NiTi shape memory alloys. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5552-5556. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.539>
- Küçükler, H. A. (t.y.). *MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY*.
- Lam, C. X. F., Hutmacher, D. W., Schantz, J.-T., Woodruff, M. A., ve Teoh, S. H. (2009). Evaluation of polycaprolactone scaffold degradation for 6 months in vitro and in

- vivo. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 90A(3), 906-919.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.32052>
- Langford, J. I., ve Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
- Lee, J. I., Tsuchiya, K., Tasaki, W., Oh, H. S., Sawaguchi, T., Murakami, H., Hiroto, T., Matsushita, Y., ve Park, E. S. (2019). A strategy of designing high-entropy alloys with high-temperature shape memory effect. *Scientific Reports*, 9(1), 13140.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-49529-8>
- Lemke, J. N., Gallino, F., Cresci, M., Zilio, S., Coda, A., Lemke, J. N., Gallino, F., Cresci, M., Zilio, S., ve Coda, A. (2021). Low-Hysteresis Shape Memory Alloy Scale-Up: DSC, XRD and Microstructure Analysis on Heat-Treated Vacuum Induction Melted Ni-Ti-Cu-Pd Alloys. *Metals*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/met11091387>
- Li, D., ve Xia, Y. (2004a). Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*, 16(14), 1151-1170.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
- Li, D., ve Xia, Y. (2004b). Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*, 16(14), 1151-1170.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
- Li, Y., Yin, Y., ve Li, L. (2024). Conferring NiTi alloy with controllable antibacterial activity and enhanced corrosion resistance by exploiting Ag@PDA films as a platform through a one-pot construction route. *Heliyon*, 10(14), e34154.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34154>
- Liao, Z., Li, J., Su, Y., Miao, F., Zhang, X., Gu, Y., Du, J., Hang, R., Wei, Y., Chen, W., ve Huang, D. (2023). Antibacterial hydroxyapatite coatings on titanium dental

- implants. *Frontiers of Materials Science*, 17(1), 230628.
<https://doi.org/10.1007/s11706-023-0628-x>
- Lin, C., Zhang, L., Liu, Y., Liu, L., ve Leng, J. (2020). 4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: A preliminary study. *Science China Technological Sciences*, 63(4), 578-588.
<https://doi.org/10.1007/s11431-019-1468-2>
- Liu, B., Hu, Y., Xu, K., Zhang, B., Liu, D., Wu, C., Han, X., Han, P., Lu, J., ve Han, N. (2025). Evaluation of nickel release from Ni-Ti stents in various media for safety assessment purposes. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 36(1), 90. <https://doi.org/10.1007/s10856-025-06935-x>
- Liu, S., Kappes, B. B., Amin-ahmadi, B., Benafan, O., Zhang, X., ve Stebner, A. P. (2021). Physics-informed machine learning for composition - process - property design: Shape memory alloy demonstration. *Applied Materials Today*, 22, 100898. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100898>
- Liu, X., Zhou, C., Xie, Q., Xia, L., Liu, L., Bao, W., Lin, H., Xiong, X., Zhang, H., Zheng, Z., Zhao, J., ve Liang, W. (2024). Recent advances in layer-by-layer assembly scaffolds for co-delivery of bioactive molecules for bone regeneration: An updated review. *Journal of Translational Medicine*, 22, 1001. <https://doi.org/10.1186/s12967-024-05809-0>
- Locci, A. M., Orrù, R., Cao, G., ve Munir, Z. A. (2003). Field-activated pressure-assisted synthesis of NiTi. *Intermetallics*, 11(6), 555-571. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00043-8)
- Lucker, A., Nguyen, J., Park, A., ve Deliwala, Y. (2025, Ocak). Load Testing of a Superelastic Tire Suited for Space Exploration. *2025 Regional Student*

- Conferences*. 2025 Regional Student Conferences, Multiple Locations.
<https://doi.org/10.2514/6.2025-99538>
- Mañosa, L., Jurado, M., González-Comas, A., Obradó, E., Planes, A., Zarestky, J., Stassis, C., Romero, R., Somoza, A., ve Morin, M. (1998). A comparative study of the post-quench behaviour of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Acta Materialia*, 46(3), 1045-1053. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00301-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00301-7)
- Marchenko, E., Baigonakova, G., Larikov, V. A., ve Monogenov, A. N. (2022). Influence of silver nanoparticles on the structure and mechanical properties of porous titanium nickelide alloys. *Non-Ferrous Metals*, 78-84.
<https://doi.org/10.17580/nfm.2022.02.13>
- Marchenko, E., Baigonakova, G., Larikov, V., Monogenov, A., Yasenchuk, Y., Marchenko, E., Baigonakova, G., Larikov, V., Monogenov, A., ve Yasenchuk, Y. (2022). Structure and Mechanical Properties of Porous TiNi Alloys with Ag Nanoparticles. *Coatings*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/coatings13010024>
- Marchenko, E. S., Dubovikov, K. M., Baigonakova, G. A., Gordienko, I. I., Volinsky, A. A., Marchenko, E. S., Dubovikov, K. M., Baigonakova, G. A., Gordienko, I. I., ve Volinsky, A. A. (2023). Surface Structure and Properties of Hydroxyapatite Coatings on NiTi Substrates. *Coatings*, 13(4).
<https://doi.org/10.3390/coatings13040722>
- Martin, H. J., Schulz, K. H., Bumgardner, J. D., ve Walters, K. B. (2007). XPS Study on the Use of 3-Aminopropyltriethoxysilane to Bond Chitosan to a Titanium Surface. *Langmuir*, 23(12), 6645-6651. <https://doi.org/10.1021/la063284v>
- Martinez, J. D., Cardenas, J. A., Soria, M., Saenz, L. M., Estrada, K., Delgado, S. M., Ionescu, M.-A., Busila, C., Tatu, A. L., Martinez, J. D., Cardenas, J. A., Soria, M.,

- Saenz, L. M., Estrada, K., Delgado, S. M., Ionescu, M.-A., Busila, C., ve Tatu, A. L. (2023). Role of Silver Nitrate Spray for Skin Wound Care in Patients with Toxic Epidermal Necrolysis: Our Experience in 4 Patients. *Life*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/life13122341>
- Mazzer, E. M., da Silva, M. R., ve Gargarella, P. (2022). Revisiting Cu-based shape memory alloys: Recent developments and new perspectives. *Journal of Materials Research*, 37(1), 162-182. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>
- Meher, A., Tandi, A., Moharana, S., Chakroborty, S., Mohapatra, S. S., Mondal, A., Dey, S., ve Chandra, P. (2024). Silver nanoparticle for biomedical applications: A review. *Hybrid Advances*, 6, 100184. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100184>
- Menapace, C., Shaik, K. N. R., Emanuelli, L., Ischia, G., Menapace, C., Shaik, K. N. R., Emanuelli, L., ve Ischia, G. (2023). Production of a Reinforced Refractory Multielement Alloy via High-Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Metals*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/met13071189>
- Meng, Q., ve Hu, J. (2009). A review of shape memory polymer composites and blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(11), 1661-1672. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.011>
- Meng, S., Liu, Z., Shen, L., Guo, Z., Chou, L. L., Zhong, W., Du, Q., ve Ge, J. (2009). The effect of a layer-by-layer chitosan-heparin coating on the endothelialization and coagulation properties of a coronary stent system. *Biomaterials*, 30(12), 2276-2283. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.075>
- Mentz, J., Frenzel, J., Wagner, M. F.-X., Neuking, K., Eggeler, G., Buchkremer, H. P., ve Stöver, D. (2008). Powder metallurgical processing of NiTi shape memory

- alloys with elevated transformation temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 491(1), 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.084>
- Meroni, D., Lo Presti, L., Di Liberto, G., Ceotto, M., Acres, R. G., Prince, K. C., Bellani, R., Soliveri, G., ve Ardizzzone, S. (2017). A Close Look at the Structure of the TiO₂-APTES Interface in Hybrid Nanomaterials and Its Degradation Pathway: An Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 121(1), 430-440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10720>
- Milyutin, V. A., Bures, R., Faberova, M., Kromka, F., ve Kunca, B. (2024). Specific of mechanical alloying of solid-liquid binary system Fe-Ga and effect of different process control agents. *Heliyon*, 10(19), e38244. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e38244>
- Mochane, M. J., Motsoeneng, T. S., Sadiku, E. R., Mokhena, T. C., Sefadi, J. S., Mochane, M. J., Motsoeneng, T. S., Sadiku, E. R., Mokhena, T. C., ve Sefadi, J. S. (2019). Morphology and Properties of Electrospun PCL and Its Composites for Medical Applications: A Mini Review. *Applied Sciences*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/app9112205>
- Mohammadi, F., Golafshan, N., Kharaziha, M., ve Ashrafi, A. (2019). Chitosan-heparin nanoparticle coating on anodized NiTi for improvement of blood compatibility and biocompatibility. *International Journal of Biological Macromolecules*, 127, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.026>
- Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., ve Gibson, M. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials ve Design*, 56, 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>

- Momeni, F., M.Mehdi Hassani.N, S., Liu, X., ve Ni, J. (2017). A review of 4D printing. *Materials ve Design*, 122, 42-79. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.068>
- Moradi, M. R., Salahinejad, E., Sharifi, E., ve Tayebi, L. (2023a). Controlled drug delivery from chitosan-coated heparin-loaded nanopores anodically grown on nitinol shape-memory alloy. *Carbohydrate polymers*, 314, 120961. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120961>
- Moradi, M. R., Salahinejad, E., Sharifi, E., ve Tayebi, L. (2023b). Controlled drug delivery from chitosan-coated heparin-loaded nanopores anodically grown on nitinol shape-memory alloy. *Carbohydrate Polymers*, 314, 120961. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120961>
- Mousavi, T., Abbasi, M. H., ve Karimzadeh, F. (2009). Thermodynamic analysis of NiTi formation by mechanical alloying. *Materials Letters*, 63(9), 786-788. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.017>
- Muiruri, A., Maringa, M., Preez, W. du, Muiruri, A., Maringa, M., ve Preez, W. du. (2020). Evaluation of Dislocation Densities in Various Microstructures of Additively Manufactured Ti6Al4V (Eli) by the Method of X-ray Diffraction. *Materials*, 13(23). <https://doi.org/10.3390/ma13235355>
- Mukasheva, F., Adilova, L., Dyussenbinov, A., Yernaimanova, B., Abilev, M., ve Akilbekova, D. (2024). Optimizing scaffold pore size for tissue engineering: Insights across various tissue types. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 12. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1444986>
- Muzzarelli, R. A. A. (2009). Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 167-182. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.002>

- Naghipour, P., Padula, S., Creager, C., ve Oravec, H. (2024). Large-Scale Numerical Models for Shape Memory Mars Spring Tires: Development and Implementation. *Shape Memory and Superelasticity*, 10(3), 341-355. <https://doi.org/10.1007/s40830-024-00501-0>
- Nakaş, G. İp. (2012). *A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES OF MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY. METU.*
- Nam, T. H., Saburi, T., ve Shimizu, K. (1990). Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 31(11), 959-967. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.959>
- Nasakina, E. O., Sudarchikova, M. A., Sergienko, K. V., Konushkin, S. V., ve Sevost'yanov, M. A. (2019). Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing. *Nanomaterials*, 9(11), 1569. <https://doi.org/10.3390/nano9111569>
- Neurohr, A. J., ve Dunand, D. C. (2011). Mechanical anisotropy of shape-memory NiTi with two-dimensional networks of micro-channels. *Acta Materialia*, 59(11), 4616-4630. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.007>
- Neves, F., Fernandes, F. M. B., Gaffet, E., Boucharat, N., Lattemann, M., Suffner, J., ve Hahn, H. (t.y.). *Characterization of smart MARFOS NiTi shape memory alloys.*
- Niihara, K., Morena, R., ve Hasselman, D. P. H. (1982). Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*, 1(1), 13-16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>
- Nordberg, G. (2007). *Handbook on the toxicology of metals* (3rd ed). Academic Press.

- Nouri, A., ve Wen, C. (2014). Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2013.808985>
- Noveanu, D. C., Noveanu, S., Noveanu, D. C., ve Noveanu, S. (2025a). Design and Validation of Elastic Dies for Enhanced Metal Powder Compaction: A FEM and Experimental Study. *Materials*, 18(19). <https://doi.org/10.3390/ma18194491>
- Noveanu, D. C., Noveanu, S., Noveanu, D. C., ve Noveanu, S. (2025b). Design and Validation of Elastic Dies for Enhanced Metal Powder Compaction: A FEM and Experimental Study. *Materials*, 18(19). <https://doi.org/10.3390/ma18194491>
- Oh, K., Joo, U., Park, G., Hwang, C., ve Kim, K. (2006). Effect of silver addition on the properties of nickel-titanium alloys for dental application. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 76B(2), 306-314.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.30369>
- Otsuka, K., ve Ren, X. (2005). Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>
- Ozair, H., Baluch, A. H., Ur Rehman, M. A., ve Wadood, A. (2022). Shape Memory Hybrid Composites. *ACS Omega*, 7(41), 36052-36069.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02436>
- Pandey, L. M. (2023). Design of biocompatible and self-antibacterial titanium surfaces for biomedical applications. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 25, 100423. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2022.100423>
- Parida, S., Rout, S., Barhai, P. K., ve Bera, J. (2012). Influence of Ball Milling Parameters on the Crystallite Size of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃. *Ferroelectrics*, 429, 22-30.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2012.676943>

- Pelton, A. R. (2011). Nitinol Fatigue: A Review of Microstructures and Mechanisms. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(4-5), 613-617. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9864-9>
- Pelton, A. R., Dicello, J., ve Miyazaki, S. (2000). Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. *Minimally Invasive Therapy ve Allied Technologies*, 9(2), 107-118. <https://doi.org/10.3109/13645700009063057>
- Peng, M., Zhang, Q., Zhang, M., Yang, Z., Wan, Y., Deng, X., ve Luo, H. (2023). Dealloying and polydopamine/silver coating on NiTi alloy for improved antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 305, 127939. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127939>
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., ve Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4)
- Peppas, N. A., Duncan, R., Wnek, G. E., Hoffman, A. S., Gao, G. H., Kim, S. W., Lee, D. S., Hadjiargyrou, M., Touitou, E., Ainsbinder, D., Mumper, R., Rolland, A., Niidome, T., Labhasetwar, V., Liu, S., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z., Jing, X., ... Mitragotri, S. (2014). A simple equation for description of solute release: I II. Fickian and non-Fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 190, 29-74. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(14\)00482-9](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(14)00482-9)
- Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., ve Langer, R. (2006). Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology. *Advanced Materials*, 18(11), 1345-1360. <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>

- Phipps, M. C., Clem, W. C., Grunda, J. M., Clines, G. A., ve Bellis, S. L. (2012). Increasing the pore sizes of bone-mimetic electrospun scaffolds comprised of polycaprolactone, collagen I and hydroxyapatite to enhance cell infiltration. *Biomaterials*, 33(2), 524-534. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.09.080>
- Pineda-Castillo, S. A., Stiles, A. M., Bohnstedt, B. N., Lee, H., Liu, Y., ve Lee, C.-H. (2022). Shape Memory Polymer-Based Endovascular Devices: Design Criteria and Future Perspective. *Polymers*, 14(13), 2526. <https://doi.org/10.3390/polym14132526>
- Potts, P. C., Ma, L., Graham, S. M., ve Adler, M. A. (2009). *Repeatability and reproducibility of compression strength measurements conducted according to ASTM E9* (No. NIST TN 1679; s. NIST TN 1679). National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.6028/NIST.TN.1679>
- Prasher, P., Singh, M., ve Mudila, H. (2018). Oligodynamic Effect of Silver Nanoparticles: A Review. *BioNanoScience*, 8. <https://doi.org/10.1007/s12668-018-0552-1>
- Rai, M., Yadav, A., ve Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76-83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>
- Ramesh, D., Prasad, G., ve Raaj, A. (2015). *THERMAL CONDUCTIVITY ENHANCEMENT TECHNIQUES AND THERMAL AGING OF NANOFLUIDS-A REVIEW*.
- Recarte, V., Pérez-Landazábal, J. I., Ibarra, A., Nó, M. L., ve San Juan, J. (2004). High temperature β phase decomposition process in a Cu-Al-Ni shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 378(1), 238-242. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.111>

- Renoud, P., Toury, B., Benayoun, S., Attik, G., ve Grosgeat, B. (2012). Functionalization of Titanium with Chitosan via Silanation: Evaluation of Biological and Mechanical Performances. *PLoS ONE*, 7(7), e39367. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0039367>
- Rezwan, K., Chen, Q. Z., Blaker, J. J., ve Boccaccini, A. R. (2006). Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 27(18), 3413-3431. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.039>
- Rinaudo, M. (2006a). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rinaudo, M. (2006b). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Ritger, P. L., ve Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, 5(1), 37-42. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(87\)90035-6](https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90035-6)
- Robertson, S. W., Pelton, A. R., ve Ritchie, R. O. (2012). Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *International Materials Reviews*, 57(1), 1-37. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.00000000009>
- Rodrigues, A. S., Batista, J. G. S., Rodrigues, M. Á. V., Thipe, V. C., Minarini, L. A. R., Lopes, P. S., ve Lugão, A. B. (2024). Advances in silver nanoparticles: A comprehensive review on their potential as antimicrobial agents and their mechanisms of action elucidated by proteomics. *Frontiers in Microbiology*, 15. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1440065>

- Rojek, J., Nosewicz, S., Jurczak, K., Chmielewski, M., Bochenek, K., ve Pietrzak, K. (2016). Discrete element simulation of powder compaction in cold uniaxial pressing with low pressure. *Computational Particle Mechanics*, 3(4), 513-524. <https://doi.org/10.1007/s40571-015-0093-0>
- Rostami, A., Bagheri, G. A., ve Sadrnezhaad, S. K. (2019). Microstructure and thermodynamic investigation of Ni Ti system produced by mechanical alloying. *Physica B: Condensed Matter*, 552, 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.015>
- Rowolt, C., Milkereit, B., Broer, J., Springer, A., ve Kessler, O. (2021). Continuous Heating Dissolution and Continuous Cooling Precipitation Diagrams of a Nickel-Titanium Shape Memory Alloy. *Shape Memory and Superelasticity*, 7(4), 541-549. <https://doi.org/10.1007/s40830-021-00356-9>
- Rykowska, I., Nowak, I., Nowak, R., Rykowska, I., Nowak, I., ve Nowak, R. (2020). Drug-Eluting Stents and Balloons—Materials, Structure Designs, and Coating Techniques: A Review. *Molecules*, 25(20). <https://doi.org/10.3390/molecules25204624>
- Sadeghi, A. R., Mostajabodaveh, H., Babakhani, A., Abravi, M. S., ve Salehi, A. (2017). Effects of milling and heat treatment on the synthesis of NiTi powders. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 32(5), 1156-1162. <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1725-4>
- Sadrnezhaad, S. K., ve Selahi, A. R. (2004a). Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders. *Materials and Manufacturing Processes*, 19(3), 475-486. <https://doi.org/10.1081/AMP-120038656>

- Sadrnezhaad, S. K., ve Selahi, A. R. (2004b). Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders. *Materials and Manufacturing Processes*, 19(3), 475-486.
<https://doi.org/10.1081/AMP-120038656>
- Sadrnezhaad, S. K., ve Selahi, A. R. (2004c). Effect of Mechanical Alloying and Sintering on Ni-Ti Powders. *Materials and Manufacturing Processes*, 19(3), 475-486.
<https://doi.org/10.1081/AMP-120038656>
- Sakher, E., Loudjani, N., Benchiheub, M., ve Bououdina, M. (2018). Influence of Milling Time on Structural and Microstructural Parameters of Ni50Ti50 Prepared by Mechanical Alloying Using Rietveld Analysis. *Journal of Nanomaterials*, 2018(1), 2560641. <https://doi.org/10.1155/2018/2560641>
- Sakurai, N., ve Takekawa, J. (2006a). Shape Recovery Characteristics of NiTi Foams Fabricated by a Vacuum Process Applied to a Slurry. *Materials Transactions*, 47(3), 558-563. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.558>
- Sakurai, N., ve Takekawa, J. (2006b). Shape Recovery Characteristics of NiTi Foams Fabricated by a Vacuum Process Applied to a Slurry. *Materials Transactions*, 47(3), 558-563. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.558>
- Salamat, Q., Moradi, R., Nadizadeh, Z., Kavehpour, P., Soylak, M., Asimov, A., Zillur Rahman, M., Kovářík, T., Babuška, V., ve Deshmukh, K. (2026). Chitosan based smart injectable hydrogels for biomedical applications: A comprehensive review. *Bioactive Materials*, 55, 703-753.
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2025.09.028>
- Salman, K. D., Al-Maliki, W. A. K., Alobaid, F., Epple, B., Salman, K. D., Al-Maliki, W. A. K., Alobaid, F., ve Epple, B. (2022). Microstructural Analysis and Mechanical Characterization of Shape Memory Alloy Ni-Ti-Ag Synthesized by Casting Route. *Applied Sciences*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/app12094639>

- Samourganidis, G., Kyratsi, T., Samourganidis, G., ve Kyratsi, T. (2023). Continuous and Intermittent Planetary Ball Milling Effects on the Alloying of a Bismuth Antimony Telluride Powder Mixture. *Inorganics*, 11(5).
<https://doi.org/10.3390/inorganics11050221>
- Saputo, S. (Ed.). (2023). *Mechanical Behavior of Shape Memory Alloys: 2022*. MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Savani, S., Alipour, M., Sharma, A., ve Karunakar, D. (2023). Microwave sintering of ZrB₂-based ceramics: A review. *Synthesis and Sintering*, 3.
<https://doi.org/10.53063/synsint.2023.33129>
- Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. İçinde R. Zsigmondy (Ed.), *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (ss. 387-409). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7
- Schetky, L. McD. (2000). The Industrial Applications of Shape Memory Alloys in North America. *Materials Science Forum*, 327-328, 9-16.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.327-328.9>
- Sedlák, P., Frost, M., Benešová, B., Ben Zineb, T., ve Šittner, P. (2012). Thermomechanical model for NiTi-based shape memory alloys including R-phase and material anisotropy under multi-axial loadings. *International Journal of Plasticity*, 39, 132-151. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.06.008>
- Shang, S.-L., Lin, S., Gao, M. C., Schlom, D. G., ve Liu, Z.-K. (2024). Ellingham diagrams of binary oxides. *APL Materials*, 12(8), 081110.
<https://doi.org/10.1063/5.0216426>
- Shayesteh Moghaddam, N., Saedi, S., Amerinatanzi, A., Hinojos, A., Ramazani, A., Kundin, J., Mills, M. J., Karaca, H., ve Elahinia, M. (2019). Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-

- process heat treatment. *Scientific Reports*, 9, 41. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36641-4>
- Shi, Z., Zhao, Q., Guo, B., Ji, T., ve Wang, H. (2020). A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4): Sintering techniques, material properties and machinability. *Materials ve Design*, 193, 108858. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108858>
- Shirzaei Sani, I., Rezaei, M., Baradar Khoshfetrat, A., ve Razzaghi, D. (2021). Preparation and characterization of polycaprolactone/chitosan-g-polycaprolactone/hydroxyapatite electrospun nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1638-1649. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.163>
- Shrestha, S., Wang, B., Dutta, P. K., Shrestha, S., Wang, B., ve Dutta, P. K. (2024). Commercial Silver-Based Dressings: In Vitro and Clinical Studies in Treatment of Chronic and Burn Wounds. *Antibiotics*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/antibiotics13090910>
- Siddalingaiah, P., Kanuvanahalli Bettaiah, G., Gowdru Chandrashekarappa, M. P., Navilehal Basavarajappa, P., Der, O., ve Selvan, C. P. (2025). Hybrid Neural Network Modeling of Mechanical Alloying Process Parameters and Alloy Performance Using Forward and Reverse Mapping. *Engineering Reports*, 7(9), e70344. <https://doi.org/10.1002/eng2.70344>
- Siepmann, J., ve Peppas, N. A. (2012). Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.028>
- Singh, R., Sharma, A. K., ve Sharma, A. K. (2021). Physical and Mechanical Behavior of NiTi Composite Fabricated by Newly Developed Uni-Axial Compaction Die.

Materials Research, 24(3), e20200549. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0549>

Sinha, S., Priyadarshani, J., Bavya Devi, K., Kishore, A. V., Das, P., Chanda, A., Das, S., Roy, M., ve Nandi, S. K. (2020). In vivo performance analysis of silanized and coated nitinol wires in biological environment. *Journal of Materials Research*, 35(10), 1262-1270. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.101>

Siqueira, L. de, Ribeiro, N., Paredes, M. B. A., Grenho, L., Cunha-Reis, C., Trichês, E. S., Fernandes, M. H., Sousa, S. R., Monteiro, F. J., Siqueira, L. de, Ribeiro, N., Paredes, M. B. A., Grenho, L., Cunha-Reis, C., Trichês, E. S., Fernandes, M. H., Sousa, S. R., ve Monteiro, F. J. (2019). Influence of PLLA/PCL/HA Scaffold Fiber Orientation on Mechanical Properties and Osteoblast Behavior. *Materials*, 12(23). <https://doi.org/10.3390/ma12233879>

Sivasankaran, S., Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Qassim University, Buraidah Saudi Arabia., Alaboodi, A. S., Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Qassim University, Buraidah Saudi Arabia., Sajid, M., ve Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Qassim University, Buraidah Saudi Arabia. (2020). Mathematical Modeling Buckingham's Theorem and Optimization Technique on Mechanically Alloyed Nanocomposite Materials. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 9(4), 1915-1921. <https://doi.org/10.35940/ijeat.D8948.049420>

Sivasankaran, S., Sivaprasad, K., Narayanasamy, R., ve Iyer, V. K. (2011). Evaluation of compaction equations and prediction using adaptive neuro-fuzzy inference system on compressibility behavior of AA 6061100 - x-x wt.% TiO₂ nanocomposites

- prepared by mechanical alloying. *Powder Technology*, 209(1), 124-137.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.02.020>
- Solorio, V. M., Vergara-Hernández, H. J., Olmos, L., Bouvard, D., Chávez, J., Jimenez, O., ve Camacho, N. (2022). Effect of the Ag addition on the compressibility, sintering and properties of Ti6Al4V/xAg composites processed by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 890, 161813.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161813>
- Stokes, A. R., ve Wilson, A. J. C. (1942). A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 38(3), 313-322.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100021988>
- Stokes, A. R., ve Wilson, A. J. C. (1944). A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: Generalization to non-cubic crystals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 40(2), 197-198.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100018314>
- Sun, L., Huang, W. M., Ding, Z., Zhao, Y., Wang, C. C., Purnawali, H., ve Tang, C. (2012). Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Materials ve Design*, 33, 577-640. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.065>
- Sundaram, M. V. (t.y.). *Processing Methods for Reaching Full Density Powder Metallurgical Materials*.
- Suryanarayana, C. (2001a). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1), 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- Suryanarayana, C. (2001b). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*.

- Suryanarayana, C. (2019). Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research*, 2019, 1-17. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
- Sussman, E. M., Shi, H., Turner, P. A., Saylor, D. M., Weaver, J. D., Simon, D. D., Takmakov, P., Sivan, S., Shin, H. Y., Di Prima, M. A., ve Godar, D. E. (2022). Nitinol Release of Nickel under Physiological Conditions: Effects of Surface Oxide, pH, Hydrogen Peroxide, and Sodium Hypochlorite. *Shape memory and superelasticity: advances in science and technology*, 8, 98-106. <https://doi.org/10.1007/s40830-022-00364-3>
- Sypabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., Kim, S., Sypabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., ve Kim, S. (2022). Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications. *Biosensors*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/bios13010036>
- Takaki, S., ve Abiko, K. (2006). Purification of Cobalt, Nickel, and Titanium by Cold-Crucible Induction Melting in Ultrahigh Vacuum. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 47(1), 156-161. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.156>
- Teixeira, R. da S., Oliveira, R. V. de, Rodrigues, P. F., Mascarenhas, J., Neves, F. C. F. P., Paula, A. dos S., Teixeira, R. da S., Oliveira, R. V. de, Rodrigues, P. F., Mascarenhas, J., Neves, F. C. F. P., ve Paula, A. dos S. (2022). Microwave versus Conventional Sintering of NiTi Alloys Processed by Mechanical Alloying. *Materials*, 15(16). <https://doi.org/10.3390/ma15165506>
- Terayama, A., Kyogoku, H., Sakamura, M., ve Komatsu, S. (2006). Fabrication of TiNi Powder by Mechanical Alloying and Shape Memory Characteristics of the

- Sintered Alloy. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 47(3), 550-557.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.47.550>
- Ternero, F., Rosa, L. G., Urban, P., Montes, J. M., Cuevas, F. G., Ternero, F., Rosa, L. G., Urban, P., Montes, J. M., ve Cuevas, F. G. (2021). Influence of the Total Porosity on the Properties of Sintered Materials—A Review. *Metals*, 11(5).
<https://doi.org/10.3390/met11050730>
- Thomson, R. D., ve Hancock, J. W. (1984). Ductile failure by void nucleation, growth and coalescence. *International Journal of Fracture*, 26(2), 99-112.
<https://doi.org/10.1007/BF01157547>
- Tillard, M., Berche, A., Jund, P., Tillard, M., Berche, A., ve Jund, P. (2018). Synthesis of Pure NiTiSn by Mechanical Alloying: An Investigation of the Optimal Experimental Conditions Supported by First Principles Calculations. *Metals*, 8(10). <https://doi.org/10.3390/met8100835>
- Tjen, V. H., ve Yang, P. Z. (2023). Nickel-related hypersensitivity reactions following endovascular interventions: A review of current evidence. *Science Progress*, 106(4), 00368504231200626. <https://doi.org/10.1177/00368504231200626>
- Tobushi, H., Hayashi, S., Hoshio, K., Makino, Y., ve Miwa, N. (2006). Bending Actuation Characteristics of Shape Memory Composite with SMA and SMP. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 17(12), 1075-1081.
<https://doi.org/10.1177/1045389X06064885>
- Tuissi, A., Carr, S., Butler, J., Gandhi, A. A., O'Donoghue, L., McNamara, K., Carlson, J. M., Lavelle, S., Tiernan, P., Biffi, C. A., Bassani, P., ve Tofail, S. A. M. (2016). Radiopaque Shape Memory Alloys: NiTi-Er with Stable Superelasticity. *Shape Memory and Superelasticity*, 2(2), 196-203. <https://doi.org/10.1007/s40830-016-0066-z>

- Tvergaard, V. (1989). Material Failure by Void Growth to Coalescence. İçinde *Advances in Applied Mechanics* (C. 27, ss. 83-151). Elsevier.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2156\(08\)70195-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2156(08)70195-9)
- Ungar, T., ve Borbely, A. (1996). The Effect of Dislocation Contrast on X-ray Line Broadening: A new Approach to Line Profile Analysis. *Applied Physics Letters*, 69, 3173-3175. <https://doi.org/10.1063/1.117951>
- Uslugil, Y., Feyzullah, A., Ekrem, M., ve Avcı, A. (2025). Mechanical alloying of NiTi alloys with Ag and Cu nanoparticles: Synthesis and characterization. *Physica Scripta*, 100(7), 075927. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ade018>
- Válková, L., Ševčíková, J., Pávková Goldbergová, M., Weiser, A., ve Dlouhý, A. (2018). Osteoarthritic process modifies expression response to NiTi alloy presence. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 29(9), 146. <https://doi.org/10.1007/s10856-018-6156-z>
- Van Humbeeck, J. (2001). Shape Memory Alloys: A Material and a Technology. *Advanced Engineering Materials*, 3(11), 837. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200111\)3:11%253C837::AID-ADEM837%253E3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200111)3:11%253C837::AID-ADEM837%253E3.0.CO;2-0)
- Vijayaraghavan, P., Rath, M. A., Almaary, K. S., Alkhattaf, F. S., Elbadawi, Y. B., Chang, S. W., ve Ravindran, B. (2022). Preparation and antibacterial application of hydroxyapatite doped Silver nanoparticles derived from chicken bone. *Journal of King Saud University - Science*, 34. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101749>
- Wang, F., Zhang, Y., Chen, X., Leng, B., Guo, X., ve Zhang, T. (2016). ALD mediated heparin grafting on nitinol for self-expanded carotid stents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 143, 390-398. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.03.063>

- Wang, S., Tsuchiya, K., Wang, L., ve Umemoto, M. (2011). Martensitic stabilization and defects induced by deformation in TiNi shape memory alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(1), 66-69. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0401-5>
- Wang, Y., Yu, X., Liu, R., Zhi, C., Liu, Y., Fan, W., ve Meng, J. (2022). Shape memory active thermal-moisture management textiles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 160, 107037. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107037>
- Wei, L., ve Xinqing, Z. (2009). Mechanical Properties and Transformation Behavior of NiTiNb Shape Memory Alloys. *Chinese Journal of Aeronautics*, 22(5), 540-543. [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(08\)60138-7](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(08)60138-7)
- Wenzel, R. N. (1936). RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial ve Engineering Chemistry*, 28(8), 988-994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- White, R., ve Cooper, R. (2005). Silver sulphadiazine: A review of the evidence. *Wounds UK*, 1.
- Williamson, G. K., ve Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- Williamson, G. K., ve Smallman, R. E. (1956). III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 1(1), 34-46. <https://doi.org/10.1080/14786435608238074>

- Woodruff, M. A., ve Hutmacher, D. W. (2010a). The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1217-1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- Woodruff, M. A., ve Hutmacher, D. W. (2010b). The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1217-1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- Wu, M. H. (2002). Fabrication of Nitinol Materials and Components. *Materials Science Forum*, 394-395, 285-292. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.394-395.285>
- Xu, B., Sun, Y., Yu, C., Hu, J., Zhu, J., Xiong, J., Kan, Q., Wang, C., Wang, Q., ve Kang, G. (2024). Effect of Ni₄Ti₃ precipitates on the functional properties of NiTi shape memory alloys: A phase field study. *International Journal of Plasticity*, 177, 103993. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2024.103993>
- Xue, D., Xue, D., Yuan, R., Zhou, Y., Balachandran, P. V., Ding, X., Sun, J., ve Lookman, T. (2017). An informatics approach to transformation temperatures of NiTi-based shape memory alloys. *Acta Materialia*, 125, 532-541. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.009>
- Xue, D., Yuan, R., Zhou, Y., Xue, D., Lookman, T., Zhang, G., Ding, X., ve Sun, J. (2016). Design of High Temperature Ti-Pd-Cr Shape Memory Alloys with Small Thermal Hysteresis. *Scientific Reports*, 6(1), 28244. <https://doi.org/10.1038/srep28244>
- Yang, Y. (2017). *Alloying Effects and Temperature Dependency of Oxidation Behavior in Near- α Titanium Alloys*. Kyushu University. <https://doi.org/10.15017/1866306>
- Yi, X., Pang, G., Sun, B., Meng, 祥龙, ve Cai, W. (2018). The microstructure and martensitic transformation behaviors in Ti-Ni-Hf -X (Ag, Sn) high temperature

- shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 756. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.043>
- Yin, M., Chen, T., Liu, P., Ma, X., Zhou, S., Shen, L., Wang, S., ve Li, W. (2024). Application and progress of NiTi alloys in vascular interventional medical devices. *Journal of Materials Research and Technology*, 32, 4246-4264. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.08.186>
- Yurtsever Ö ve Özkal B. (2015). CHARACTERIZATION OF MECHANICAL ALLOYED Ni-Ti POWDERS. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations.*, 1(3), 11-14.
- Zarnetta, R., Takahashi, R., Young, M. L., Savan, A., Furuya, Y., Thienhaus, S., Maaß, B., Rahim, M., Frenzel, J., Brunken, H., Chu, Y. S., Srivastava, V., James, R. D., Takeuchi, I., Eggeler, G., ve Ludwig, A. (2010). Identification of Quaternary Shape Memory Alloys with Near-Zero Thermal Hysteresis and Unprecedented Functional Stability. *Advanced Functional Materials*, 20(12), 1917-1923. <https://doi.org/10.1002/adfm.200902336>
- Zhang, Y., Venugopal, J. R., El-Turki, A., Ramakrishna, S., Su, B., ve Lim, C. T. (2008). Electrospun biomimetic nanocomposite nanofibers of hydroxyapatite/chitosan for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 29(32), 4314-4322. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.07.038>
- Zhang, Z., Yang, Y., Guo, Y., Sha, P., Xu, Z., Yu, Z., Si, J., Zhang, Z., Guo, J., ve Chen, Y. (2022). Adhesion and corrosion resistance of polycaprolactone coating on NiTi alloy surface after alkali heat pretreatment. *Biosurface and Biotribology*, 8(4), 307-314. <https://doi.org/10.1049/bsb2.12051>
- Zhao, X., Ma, L., Gou, Y., ve Shen, X. (2009). Structure, morphology and hydrogen desorption characteristics of amorphous and crystalline Ti-Ni alloys. *Materials*

Science and Engineering: A, 516(1-2), 50-53.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.015>

Zheng, W., Li, L., Zhao, L., ve Guo, Q. (2024). Design of Shape Memory Ceramics: Principles, Strategies and Perspectives. *JOM*, 76(7), 3604-3621.
<https://doi.org/10.1007/s11837-024-06639-7>

Zheng, Y. F., Zhang, B. B., Wang, B. L., Wang, Y. B., Li, L., Yang, Q. B., ve Cui, L. S. (2011). Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag. *Acta Biomaterialia*, 7(6), 2758-2767.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.010>

Zhokh, O. O., ve Strizhak, P. E. (2026). A review of non-fickian reaction-diffusion equations. *Chaos, Solitons ve Fractals*, 203, 117673.
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2025.117673>

Zhou, S., Chen, T., Mi, B., Ma, X., Wang, J., Jin, M., Liu, P., Liaw, P. K., ve Li, W. (2025). Recent progress in microstructures and properties of NiTiTa complex materials for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 35, 7292-7319. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.054>

Zhou, Y., Zhou, D., Cao, P., Zhang, X., Wang, Q., Wang, T., Li, Z., He, W., Ju, J., ve Zhang, Y. (2021). 4D Printing of Shape Memory Vascular Stent Based on β CD-g -Polycaprolactone. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(14), 2100176.
<https://doi.org/10.1002/marc.202100176>

Zhu, L., Trépanier, C., Pelton, A. R., ve Fino, J. (t.y.). *Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance*.

Zhuikova, Y. V., Zhuikov, V. A., Zubareva, A. A., Akhmedova, S. A., Sviridova, I. K., Sergeeva, N. S., ve Varlamov, V. P. (2020). Physicochemical and biological characteristics of chitosan/ κ -carrageenan thin layer-by-layer films for surface

modification of nitinol. *Micron*, 138, 102922.

<https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102922>

