



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Cu-Ag NANOPARÇACIKLAR İLE MEKANİK
ALAŞIMLANDIRILMIŞ NiTi
ALAŞIMLARININ KARAKTERİZASYONU**

Yasin USLUGİL

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

**Ağustos-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Yasin Uslugil tarafından hazırlanan “Cu-Ag Nanoparçacıklar ile Mekanik Alaşımlandırılmış NiTi Alaşımlarının Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 19/08/2025 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. Necati Ataberk

.....

Danışman

Doç. Dr. Mürsel Ekrem

.....

Üye

Prof. Dr. Yunus Türen

.....

Üye

Doç. Dr. Emin Salur

.....

Üye

Doç. Dr. Abdullah Aslan

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../20. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Havvanur UÇBEYİAY
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Necmettin Erbakan Üniversitesi BAP tarafından 23DR19006 nolu proje ile desteklenmiştir.

İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet Avcı

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.

Yasin Uslugil

Tarih: 19.08.2025

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Cu-Ag NANOPARÇACIKLAR İLE MEKANİK ALAŞIMLANDIRILMIŞ NiTi ALAŞIMLARININ KARAKTERİZASYONU

Yasin USLUGİL

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürsel Ekrem

2025, 114 Sayfa

Jüri

Danışmanın Unvanı Doç. Dr. Mürsel EKREM
Prof. Dr. Necati ATABERK
Prof. Dr. Yunus TÜREN
Doç. Dr. Abdullah ASLAN
Doç. Dr. Emin SALUR

Bu çalışma, biyomedikal uygulamalar için hem mekanik hem de biyolojik açıdan üstün özellikler taşıyan yeni nesil NiTi alaşımlarının geliştirilmesine odaklanmıştır. Günümüzde implant malzemelerinde aranan başlıca özellikler arasında yüksek mekanik dayanım, şekil hafıza etkisi, biyoyoumluluk ve uzun ömür yer almaktadır. Bu doğrultuda NiTi alaşımlarına nano parçacık boyutunda element katkıları yapılarak performanslarının artırılması hedeflenmiştir. Ön alaşımlı ve mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen NiTi ve NiTiCuAg alaşımlarında Cu ve Ag nanopartikül katkılarının mikroyapısal, mekanik ve yüzey özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Toz numuneler, hidrolik pres ile oda sıcaklığında yüksek basınçta sıkıştırma yöntemiyle disk ve silindirik formlara getirilmiş, ardından sinterleme uygulanmıştır. Sinterleme sonrası yoğunluk ölçümlerinde, ön alaşımlı NiTi'de %80, NiTiCuAg disklerde %79; mekanik alaşımlı NiTi'de %81, NiTiCuAg disklerde %76 doluluk oranı elde edilmiştir. FESEM ve EDS analizleri, uygulanan her iki üretim yönteminde de mekanik alaşımlamanın en önemli avantajı olan soğuk kaynağın başarılı gerçekleştiğini ve Cu ile Ag katkılarının homojen dağıldığını göstermiştir. Basma testlerinde NiTiCu_{2.5}Ag₁ numunelerin basma gerilmesinin saf küresel NiTi'ye yakın olduğu, ağırlıkça Ag oranının %2,5'e çıkarılmasıyla basma gerilmesi dayanımında %14 azalma olduğu belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde mekanik özellikler ve antibakteriyel etki gözetilerek %1,0 Ag katkısı optimum oran seçilmiştir. DSC analizleri, NiTiCu_{2.5}Ag₁ numunelerde 51 °C'de faz dönüşümüne işaret edecek ısıl göstergeler olduğunu ve şekil hafıza potansiyeli taşıdığını ortaya koymuştur.

Elektrospın yöntemiyle üretilen PCL+Kolajen nanofiber kaplamalar, NiTi'de ortalama 183 nm, NiTiCuAg'de 199 nm fiber çapına sahip olmuş; FTIR analizleri literatürle uyumlu bulunmuştur. Temas açısı testlerinde NiTiCuAg numuneler daha düşük temas açısı ile implant uygulamalarında avantajlı olan hidrofilik özellik göstermiş, şişme testinde ise kaplanmış disk numunelerde 6 saat sonunda %2,5 oranında hacim artışı gözlenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, %2,5 Cu + %1 Ag katkılı NiTi alaşımının yüksek yoğunluk, dengeli mekanik özellikler, iyi yüzey biyoyoumluluğu ve şekil hafıza potansiyeli ile biyomedikal implantlar için güçlü bir aday olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: NiTi şekil hafızalı alaşım, Ag nanopartikül, antibakteriyel özellik, biyobozunur kaplama, Cu nanopartikül, mekanik alaşımlama, toz metalurjisi

ABSTRACT

Ph.D THESIS

CHARACTERIZATION OF NiTi ALLOYS MECHANICALLY ALLOYED WITH Cu-Ag NANOPARTICLES

Yasin USLUGİL

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

Advisor: Doç. Dr. Mürsel EKREM

2025, 114 Pages

Jury

Advisor Assoc. Dr. Mürsel EKREM

Prof. Dr. Necati ATABERK

Prof. Dr. Yunus TÜREN

Assoc. Prof. Dr. Abdullah ASLAN

Assoc. Prof. Dr. Emin SALUR

This study focuses on the development of next-generation NiTi alloys with superior mechanical and biological properties for biomedical applications. Modern implant materials are expected to exhibit high strength, shape memory effect, biocompatibility, and long service life. To enhance these properties, nanoparticle-sized elemental additions were introduced into NiTi alloys. The effects of Cu and Ag nanoparticle additions on the microstructural, mechanical, and surface characteristics of NiTi and NiTiCuAg alloys produced by pre-alloying and mechanical alloying methods were investigated.

Powder samples were compacted into disc and cylindrical forms under high pressure at room temperature using a hydraulic press, followed by sintering. Post-sintering density measurements revealed relative densities of 80% for pre-alloyed NiTi, 79% for NiTiCuAg discs, 81% for mechanically alloyed NiTi, and 76% for mechanically alloyed NiTiCuAg discs. FESEM and EDS analyses confirmed the successful occurrence of cold welding, the main advantage of mechanical alloying, and demonstrated homogeneous distribution of Cu and Ag. Compression tests showed that the compressive strength of NiTiCu_{2.5}Ag₁ was close to that of pure spherical NiTi, while increasing the Ag content to 2.5 wt.% led to a 14% decrease in compressive strength. Based on the balance between mechanical performance and antibacterial effect, 1.0 wt.% Ag was identified as the optimum content. DSC results further indicated thermal signatures of phase transformation at 51 °C in NiTiCu_{2.5}Ag₁, suggesting shape memory potential.

As a result of the findings, the NiTi alloy containing 2.5% Cu and 1% Ag exhibited high densification, balanced mechanical properties, favorable surface biocompatibility, and shape memory potential, demonstrating its strong potential as a candidate for biomedical implant applications.

Keywords: Ag nanoparticles, Antibacterial property, Biodegradable coating, Cu addition, Mechanical alloying, NiTi shape memory alloy, Powder metallurgy, Surface modification

ÖNSÖZ

Bu tez, uzun ve zorlu bir akademik yolculuğun sonunda ortaya çıkmıştır. Bu süreçte bana eşlik eden, destek veren ve ilham kaynağı olan herkese gönülden teşekkür ederim.

Bu sürecin her adımında yanımda olan, yönlendirmeleri, katkıları ve desteği olmadan bu çalışmanın tamamlanmasının mümkün olmayacağı danışmanım Doç. Dr. Mürsel Ekrem'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman akademik ilham kaynağım olan, sorularımı sabırla yanıtlayan ve bakış açımı geliştiren ikinci danışmanım Prof. Dr. Ahmet Avcı'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın şekillenmesinde önemli katkıları bulunan Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Necati Ataberk ve Doç. Dr. Abdullah Aslan'a rehberlikleri için şükranlarımı sunarım.

Doktora sürecinde bana destek veren Öğr. Gör. Ali Feyzullah'a, Öğr. Gör. Musa Yılmaz'a, Malz. Yük. Mühendisi Bayram Ünal'a, Dr. Muhammed İhsan Özgün'e, Öğr. Gör. Hacer Taşdöğen'e destekleri için içtenlikle teşekkür ederim.

Tanıştığımız ilk günden beri bana destek olan Gürel Kalıp firma sahipleri Recep Mıh, Abdullah Mıh ve Ali Mıh'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yol arkadaşlığı yapan, dostluğuna her zaman güvendiğim kıymetli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi Haşmet Çağrı Sezgen'e varlığı ve desteği için teşekkür ederim.

Hayatımın en değerli iki varlığı olan kızım Ada ve sevgili eşim Elif'e, gösterdikleri sonsuz sabır, sevgi ve anlayış için teşekkür ederim. Onların varlığı, bu yolculuğu anlamlı ve katlanılır kıldı.

Beni bugünlere getiren, her zaman yanımda olan anneme ve babama, verdikleri emek, değerler ve destek için minnettarım.

Yasin USLUGİL
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar.....	4
2.2. NiTi Alaşımlarının Özellikleri.....	7
2.2.1. Cu'nun NiTi alaşımına etkileri	14
2.2.2. Ag'nin NiTi alaşımlara etkileri.....	16
2.3. NiTi Alaşımlarının Üretim Yöntemleri	18
2.3.1. Ergitme yöntemi.....	24
2.3.2. Toz metalurjisi yöntemleri ile NiTi üretimi.....	26
2.3.3. Eklemeli imalat ile NiTi üretimi	27
2.4. Mekanik Alaşımlama	29
2.5. Kaplama Teknolojileri	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Numune Hazırlığı.....	36
3.2. Mekanik Alaşımlama	39
3.3. Sıkıştırma ve Sinterleme	42
3.4. Yoğunluk Analizi.....	45
3.5. NiTi ve NiTiCuAg Alaşımların Toz Morfolojisi Analizi.....	45
3.6. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)	46
3.7. Kristal boyutu ve mikro gerinim analizi	47
3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, TGA).....	48
3.9. Mekanik Testler	49
3.9.1. Basma testleri	49
3.9.2. Mikro Vickers sertlik testleri	50
3.9.3. Kırılma tokluğu hesabı (Vickers yöntemi).....	51
3.10. Kaplama Uygulamaları	52
3.10.1. Numune hazırlığı (kaplama için)	52
3.10.2. Elektrospin kaplama.....	53
3.10.3. Mikroyapı ve kimyasal karakterizasyon (SEM, FTIR).....	55
3.10.4. Şişme davranışı Testi	57
3.10.5. Biyobozunurluk testi	57

3.10.6. Temas açısı ölçümü.....	59
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Ön Alaşımli NiTi Nanopartiküllerin Alaşımlanması.....	60
4.1.1. Ön alaşımli NiTi tozları boyut ve EDS analizi	60
4.1.2. Mekanik alaşımleme sonrası XRD değerlendirmesi.....	62
4.1.3. Kristal boyutu ve mikro gerinim karşılaştırması.....	63
4.1.4. Mekanik alaşımlanmış tozların FESEM ve EDS analizleri	63
4.1.5. Yoğunluk ve porozite oranı.....	66
4.1.6. Sinterleme sonrası numune yüzey mikroyapı incelemesi	67
4.1.7. Mikro Vickers sertlik testleri	68
4.1.8. Vickers sertlik testi ile kırılma tokluğu tayini.....	69
4.1.9. Basma testleri	69
4.1.10. Basma testi sonucu kırılan numunelerin FESEM analizi.....	71
4.1.11. DSC analizi ve şekil hafıza değerlendirmesi	73
4.1.12. Sinterlenmiş numuneler XRD analizi	74
4.2. Mekanik Alaşımleme ile Elde Edilmiş NiTi Tozlarının Ag ve Cu Nanopartiküller ile Mekanik Alaşımlanması	75
4.2.1. Toz malzeme XRD analizi.....	75
4.2.2. Mekanik alaşımlanmış NiTi tozların SEM ve EDS analizi	76
4.2.3. Mekanik alaşımlanmış NiTiCuAg tozların SEM ve EDS analizi..	78
4.2.4. Yoğunluk ve porozite (sıkıştırma ve sinterleme sonrası).....	79
4.2.5. Sertlik testleri	81
4.2.6. Basma testi sonuçları	83
4.2.7. Basma testi sonucu kırılan NiTi numunelerin SEM ve EDS analizi	84
4.2.8. Vickers sertlik testi ile kırılma tokluğu tayini.....	85
4.2.9. Sinterlenmiş numuneler XRD analizi	87
4.2.10. DSC analizi ve şekil hafıza davranışı değerlendirmesi.....	88
4.3. Kaplama uygulamaları	89
4.3.1. Fiber kaplama çap analizi	89
4.3.2. Şişme testi	91
4.3.3. Biyobozunurluk testi	92
4.3.4. Temas açısı testleri.....	94
4.3.5. Kaplama FTIR analizi	95
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	98
5.1. Sonuçların Değerlendirilmesi	98
5.2. Öneriler	101
6. KAYNAKLAR	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ρ	Yoğunluk (g/cm ³)
HV	Vickers Sertliği
ε	Mikro gerinim
D	Kristal boyutu (nm)
λ	X-ışını dalga boyu (nm)
β	Pik genişliği (radyan)
θ	Bragg açısı
As	Östenit başlangıç sıcaklığı
Af	Östenit bitiş sıcaklığı
Ms	Martenzit başlangıç sıcaklığı
Mf	Martenzit bitiş sıcaklığı
t	Zaman
T	Sıcaklık (°C)
%	Yüzde oranı

Kısaltmalar

DSC	Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi)
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
MA	Mekanik Alaşımlama (Mechanical Alloying)
PM	Powder Metallurgy (Toz Metalurjisi)
NiTi	Nikel-Titanyum Alaşımı
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
N.E.Ü.	Necmettin Erbakan Üniversitesi
BİTAM	Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
EMPW	Electromagnetic pulse welding
HIP	Hot Isostatic Pressing (Sıcak İzostatik Presleme)

1. GİRİŞ

İnsan vücuduna yerleştirilen yapay malzemeler, modern tıbbın vazgeçilmez bileşenlerinden biri hâline gelmiştir. Özellikle kırık tedavileri, diş hekimliği uygulamaları ve kalp-damar hastalıklarında kullanılan implantların yalnızca yüksek mekanik dayanım göstermesi değil, aynı zamanda biyouyumlu olması ve enfeksiyon riskini en aza indirmesi gerekmektedir. Dolayısıyla mekanik dayanım kadar biyouyumluluk ve enfeksiyon kontrolü de kritik öneme sahiptir. Bu gereksinimler doğrultusunda araştırmacılar, yeni alaşımlar geliştirmekte ve bu alaşımlara çeşitli elementler ekleyerek özelliklerini iyileştirmeye çalışmaktadır.

Bu çalışmada odaklanılan NiTi alaşımı, vücut sıcaklığında şekil hafıza etkisiyle faz dönüşümü gerçekleştirebilen, özgün şeklini geri kazanabilen ve süperelastik davranış sergileyen bir malzemedir. NiTi alaşımı, 1960'lı yılların başında ABD'deki Naval Ordnance Laboratory'de Buehler ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. "Nitinol" adı, içerdiği elementler (Nikel ve Titanyum) ile keşfedildiği laboratuvarın baş harflerinden türetilmiştir. Bu malzemenin en dikkat çekici özelliği, belirli sıcaklık aralıklarında orijinal formunu hatırlayabilmesi, yani "şekil hafıza etkisi" göstermesidir. Keşif döneminde yenilikçi bulunan bu özellik, ilk olarak havacılık ve savunma alanlarında uygulanmış; zamanla Nitinol'ün esneklik, yorulma dayanımı ve biyouyumluluk gibi üstün özelliklerinin anlaşılmasıyla medikal uygulamalardaki kullanım potansiyeli artmıştır. Günümüzde NiTi alaşımlarının üretiminde ergitme, eklemeli imalat ve toz metalurjisi gibi farklı yöntemler kullanılmakta olup, özellikle toz metalurjisi karmaşık şekilli parçaların hassas bileşimlerle üretilmesine imkân tanınması nedeniyle öne çıkmaktadır.

Metalik malzemelerin farklı şekil ve özelliklerde üretilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de toz metalurjisidir. Bu yöntem, metal tozlarının bir araya getirilip sıkıştırılması ve ardından yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi esasına dayanır. Toz metalurjisi, özellikle karmaşık şekilli parçaların üretiminde, malzeme israfını azaltması ve homojen yapı sağlaması açısından önemli avantajlar sunar. Ayrıca bu yöntem sayesinde, geleneksel döküm veya talaşlı imalatla elde edilmesi zor olan alaşımlar üretilebilir. NiTi gibi özel alaşımların hassas bileşimlerle hazırlanmasında da toz metalurjisi yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem, alaşımlara farklı elementlerin kontrollü biçimde eklenmesini kolaylaştırarak istenen yapısal ve fonksiyonel özelliklerin elde edilmesini mümkün kılar.

Toz metalurjisi, farklı alaşım bileşimlerinin kontrollü şekilde elde edilmesine olanak tanırken, bu kapsamda çeşitli alaşımlama yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan biri olan mekanik alaşımlama, farklı metal tozlarının yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde tekrarlayan çarpışmalarla homojenleştirilmesine dayanır. İşlem sırasında tozlar sürekli çarpışır, yüzeyleri plastisiteye uğrar ve aralarında metalik bağlar oluşur. Böylece alaşım elementleri ana malzeme ile homojen şekilde karışır. Mekanik alaşımlama, özellikle normal şartlarda birbiriyle kolay alaşım oluşturmeyen elementleri bir araya getirmede veya nano boyutlu yapı elde etmede etkili bir yöntemdir. NiTi tabanlı alaşımlarda da bu teknik, nanopartiküllerin malzeme içerisine etkin biçimde dağılmasını sağlar. Bunun yanında, kuru karıştırma, ıslak karıştırma ve kimyasal çökeltme (co-precipitation) gibi diğer yöntemler de kullanılmaktadır. Kuru karıştırmada, farklı metal tozları belirli oranlarda karıştırıcı veya döner tambur yardımıyla homojenleştirilir; ıslak karıştırmada ise metal tozları bir çözücü içinde süspansiyon edilerek karıştırılır ve ardından kurutulur. Kimyasal çökeltme yönteminde ise alaşım bileşenleri birlikte çöktürülerek toz formuna getirilir. Ancak homojenlik, bağ dayanımı ve partikül içi difüzyon gibi faktörlerde üstün sonuçlar vermesi nedeniyle mekanik alaşımlama çoğu durumda tercih edilen yöntem olmaktadır.

NiTi alaşımına farklı elementlerin eklenmesi, hem mekanik hem de biyolojik özelliklerin iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Bu bağlamda katkı elementlerinden biri olan bakır (Cu), şekil hafıza etkisini daha kararlı hâle getirmesi ve faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürmesiyle bilinmektedir. Ayrıca Cu, malzemenin mekanik dayanımını da olumlu yönde etkiler. Gümüş (Ag) ise daha çok biyolojik işlevleri nedeniyle tercih edilmekte olup, antibakteriyel etkisi sayesinde implant yüzeyinde bakteri oluşumunu engelleyerek enfeksiyon riskini azaltır. Ancak Ag'nin malzeme içerisinde homojen dağılım göstermesi ve mekanik özelliklere olumsuz etki etmemesi için uygun oranlarda kullanılması gerekir. Cu ve Ag'nin birlikte kullanılması, yapısal dayanıklılığı artırırken aynı zamanda biyomedikal uygulamalara yönelik işlevselliği geliştirme potansiyeli taşımaktadır.

Bu bilgiler ışığında, bu tez çalışmasında NiTi tabanlı şekil hafıza alaşımlarının Cu ve Ag katkılarıyla özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada, öncelikle ön alaşımlanmış mikro boyutta NiTi tozlar Cu ve Ag nanopartiküller ile belirli oranlarda mekanik alaşımlama yöntemiyle alaşımlanmış, ardından yüksek basınçta hidrolik pres ile sıkıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve devamında sıkıştırılarak şekillendirilmiş numunelere sinterleme işlemi uygulanarak katı

yapılar elde edilmiştir. Üretilen numuneler, biyomedikal uygulamalara yönelik olarak hem yapısal hem de fonksiyonel açıdan değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, katkı elementlerinin faz dönüşümleri, mikroyapı, sertlik, yoğunluk ve basma testi gibi mekanik özellikler incelenmiştir. Bu ilk faz çalışmada farklı gümüş oranları ile sabit bakır oranı uygulanmış ve mekanik özelliklere göre optimum gümüş oranı belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında Ni ve Ti mikro boyutta ayrı ayrı temin edilmiş ve bu elementlerden NiTi elde edilmesi mekanik alaşımlama ile sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan NiTi tozuna ön alaşımlı toz test sonuçlarına göre belirlenen optimum oranda (ağırlıkça %2,5 Cu, %1,0 Ag) nanopartikül ile mekanik alaşımlama uygulanmıştır. Sonrasında gerek mekanik sonuçlar gerekse mikroyapı karşılaştırmaları yapılmıştır. DSC analizi ile de şekil hafıza özelliğine sahip NiTi ve NiTiCuAg alaşımlarının geçiş sıcaklıkları değerlendirilmiştir.

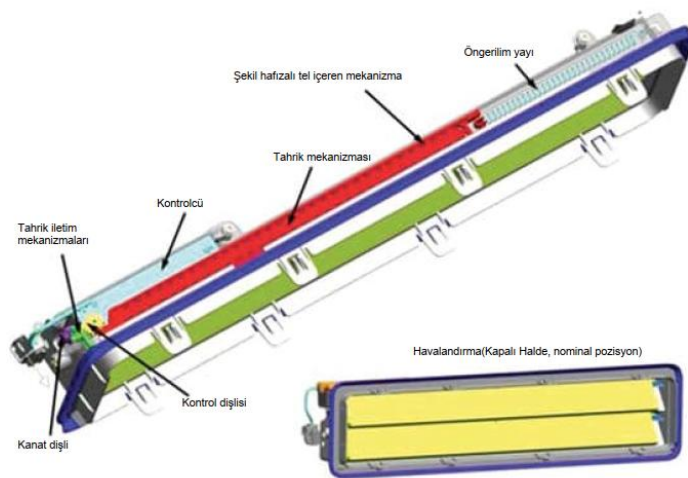
Üretilen yeni malzeme çeşidinin ($\text{NiTiCu}_{2,5}\text{Ag}_{1,0}$) biyomedikal uygulamalarda etkinliğinin kanıtlanabilmesi için disk tip numunelere elektrospin ile PCL+Kolajen kaplama uygulanmıştır. Uygulanan kaplama FTIR ile karakterize edilmiş, devamında kaplanmış disk numunelerle 30ml PBS içerisinde şişme testi ve biyobozunurluk testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama uygulaması ve analizleriyle ilerleyen çalışmalarda gerçekleştirilebilecek biyoyumluluk ve antibakteriyel testler için ışık tutulmuştur. Bu tez çalışması sonrasında takip eden çalışmalar uzun vadeli biyobozunurluk ve korozyon testleri üzerine gerçekleşecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar

Şekil hafızalı malzemeler (Shape Memory Materials, SMMs), dış yükleme sonucu plastisite sınırını aşarak şekil değiştirmiş olsalar dahi, belirli bir sıcaklık aralığında uygulanan termal uyarı ile ilk şekillerine geri dönebilen malzemelerdir. Bu geri dönüşüm, martensit ve östenit fazları arasındaki tersinir katı hal faz dönüşümüne dayanır. Bu malzemeler temelde iki farklı davranış sergileyebilirler. Bunlardan biri şekil hafıza etkisi (shape memory effect), diğeri ise süperelastisite (superelasticity) olarak adlandırılır. (Mohd Jani vd., 2014).

Şekil hafızalı malzemeler hem metal hem de polimer esaslı olabilir. Metal esaslı olanlar, genellikle NiTi (Nitinol), Cu-Zn-Al veya Cu-Al-Ni gibi alaşımlardan oluşur ve termoelastik martensitik dönüşüm mekanizmasına dayanır. Bu alaşımlar, özellikle yüksek şekil geri kazanım oranları, iyi mekanik dayanım ve yorulma özellikleri sayesinde medikal cihazlar, uzay uygulamaları, akış kontrolünde ve mikro aktüatörlerde tercih edilir (Doroftei ve Stirbu, 2014). Şekil 2.1’de şekil hafızalı alaşımlarla kontrol edilen bir havalandırma mekanizması görülmektedir (M. Elahinia, t.y.). Polimer esaslı şekil hafızalı malzemeler ise daha düşük işlem sıcaklıklarında çalışabilir, biyobozunurluk gösterebilir ve genellikle esnek yapılarıyla dikkat çeker. Polimerlerdeki şekil hafıza etkisi, camsı geçiş sıcaklığı civarındaki bölgesel değişim ile ilişkilidir (Yu Li ve Lau, 2024).



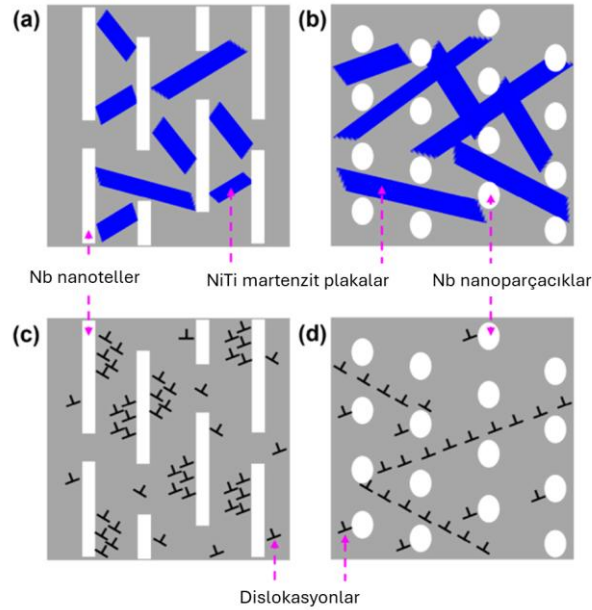
Şekil 2.1. General Motors tarafından geliştirilen şekil hafızalı tel kullanılan havalandırma mekanizması (M. Elahinia, t.y.)

Son yıllarda, bu iki tip malzeme arasında hibrit sistemler de geliştirilmiştir (Pattar ve Patil, 2019). Böylece hem metallerin yüksek mekanik dayanımı hem de polimerlerin şekil adaptasyonu ve işlenebilirliği bir arada sağlanabilmektedir (Sanaka ve Sahu, 2024). Ayrıca, manyetik ve elektrikle uyarılabilir şekil hafızalı sistemler gibi yeni nesil akıllı malzemeler de geliştirilmektedir (X. Zhang ve Qian, 2022). Bu çeşitlilik, şekil hafızalı malzemeleri sadece yapısal değil, aynı zamanda fonksiyonel ve adaptif sistemlerin de temel bileşenlerinden biri hâline getirmiştir (Costanza ve Tata, 2020).

Şekil hafıza etkisinin kararlılığı ve dönüşüm karakteristiği, sadece kimyasal bileşimle değil, aynı zamanda mikro/nano düzeydeki yapısal düzenleme ve parçacık boyutu gibi parametrelerle de doğrudan ilişkilidir. Özellikle NiTi esaslı alaşımlarda, Cu, Ag, Nb gibi elementlerin nanopartikül formda mekanik alaşımlama yoluyla matrise dâhil edilmesiyle faz dönüşüm sıcaklıkları hassas biçimde ayarlanabilmekte ve histerezis aralıkları daraltılarak dönüşüm kararlılığı artırılabilir (Kong vd., 2023).

Bu sayede, NiTi'nin şekil hafıza özelliği uygulama ihtiyaçlarına göre "ayarlanabilir" (tuneable) hâle gelmekte ve biyomedikal sistemler başta olmak üzere birçok akıllı yapı sistemine daha etkin şekilde entegre edilebilmektedir (Arun vd., 2018; Costanza ve Tata, 2020).

Kong ve arkadaşları, Nb nanoparçacıklarıyla takviye edilmiş şekil hafızalı NiTi kompozitlerinde, martensitik faz dönüşümünün baskılanmadan sürdüğünü ve bu nanoparçacıkların matrise yüksek elastik şekil değiştirme kapasitesi kazandırdığını göstermiştir. Dağınık halde bulunan Nb nanoparçacıkları, martensit yeniden yönelmesi sırasında oluşan iç gerilmeleri azaltarak deformasyon ikizlenmesini teşvik etmiş, bu sayede şekil hafıza davranışı optimize edilmiştir. TEM analizleri, Nb nanoparçacıklarının B19'-NiTi matris içinde yaklaşık %4 oranında elastik gerinim geliştirebildiğini ortaya koyarken, bu elastik gerinimin deformasyon ikizlenmesiyle kademeli olarak azaldığı rapor edilmiştir. Ayrıca, yük paylaşımı analizleri, yeniden yönelen martensit matrisin (Şekil 2.2) daha rijit Nb nanoparçacıklarına yük aktardığını, fakat ilerleyen deformasyon sürecinde nanoparçacıklarda gerilme rahatlamasının meydana geldiğini göstermiştir (Kong vd., 2023).



Şekil 2.2. Nb nanotel ve nanoparçacıkların NiTi matrisindeki martenzit levha büyümesi ve dislokasyon kayması üzerine etkilerinin şematik gösterimi, (a) Nanotellerin martenzit büyümesine etkisi, (b) Nanoparçacıkların martenzit büyümesine etkisi, (c) Nanotellerin dislokasyon kaymasına etkisi, (d) Nanoparçacıkların dislokasyon kaymasına etkisi.

Şekil hafızalı alaşımlar, mikro yapılarındaki termoelastik martensitik dönüşümlere dayanan şekil hafıza etkisi ve süperelastisite özellikleriyle hem yapısal hem de fonksiyonel uygulamalarda büyük potansiyel taşımaktadır. Metal esaslı NiTi, Cu-Zn-Al ve Cu-Al-Ni gibi alaşımlar yüksek mekanik dayanım, yorulma direnci ve ayarlanabilir dönüşüm sıcaklıkları ile öne çıkarken; polimer bazlı SMM'ler düşük işlem sıcaklıkları ve biyobozunurluk avantajı sunar (Perkins ve Muesing, 1983; Song vd., 2015).

Yakın dönemde geliştirilen hibrit sistemler, metal ve polimerin üstünlüklerini bir araya getirerek daha geniş sıcaklık ve mekanik performans aralıklarında çalışabilen akıllı malzemeler ortaya koymuştur. Örneğin Zhou ve arkadaşlarının büyük boyutlu NiTi plakalar üzerinde yaptıkları deneysel ve sayısal modelleme çalışmaları (Zhou vd., 2023), yüksek şekil geri kazanımı ve sismik kendini merkezleme potansiyelini gözler önüne sererken, Hwang ve ekibinin yumuşak amfibik robot tasarımı (Hwang ve Wang, 2022), SMA-elastomer kompozitinin çok modlu hareket kabiliyetini vurgulamıştır. Bununla birlikte, faz çöktürmelerinin kontrolü, histerezis daraltma, dış uyaran yöntemleri (manyetik, elektriksel) ve numune geometrilerinin çeşitlendirilmesi gibi alanlarda halen iyileştirmeye açık yönler mevcuttur. Gelecek çalışmalar, malzeme bileşimi, nano-ölçekli tasarım ve çok işlevli uyarım stratejileri üzerinden şekil hafızalı alaşımların uygulama yelpazesini daha da genişletecektir.

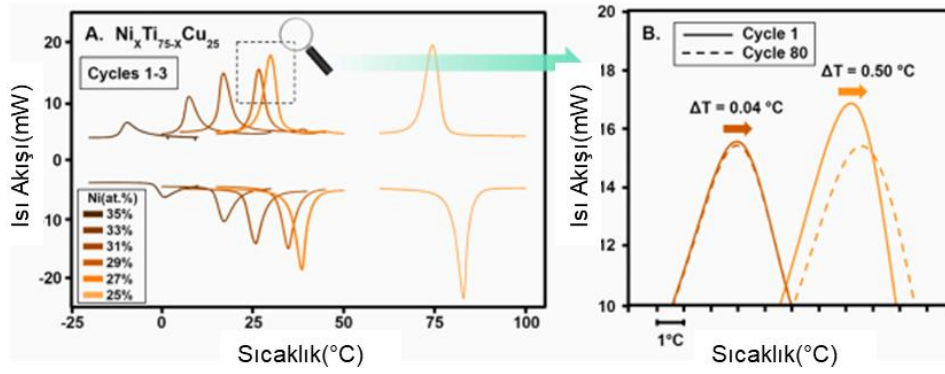
2.2. NiTi Alaşımlarının Özellikleri

Bu bölümde, öncelikle NiTi alaşımlarının tarihsel gelişimi ile ilgili kaynak araştırması, sonrasında genel özellikleri ve bu konudaki çalışmalar ve son olarak şekil hafıza ve süperelastisite davranışından bahsedilecektir.

NiTi alaşımları, şekil hafıza etkisi ve süperelastisite özellikleri ile özellikle biyomedikal alanda öne çıkan akıllı malzeme sınıfında yer almaktadır. Bu alaşımlar, ısı veya mekanik yükler gibi dış etkilere karşı karakteristik yapısal tepkiler göstererek, belirli sıcaklıklarda özgün şekillerine geri dönebilme özelliğine sahiptir (Shaw ve Kyriakides, 1995). NiTi alaşımlarının bu davranışları, onları geleneksel metalik malzemelerden ayırmakta ve başta ortopedik ve kardiyovasküler implantlar olmak üzere birçok tıbbi uygulamada tercih edilir hale getirmektedir (Scafa Udriște vd., 2021; Intravaia vd., 2023).

Nitinol 'un keşfi, zamanla biyomedikal ve diğer birçok teknoloji alanında büyük ilgi çekmiştir. Özellikle biyomedikal mühendisliğinde, bu malzemenin biyoyumlu olması, şekil hafıza etkisi ve süper elastik özelliği, çeşitli tıbbi uygulamalarda kullanılmasını mümkün kılmıştır. Şekil hafıza özelliği Nitinolün önceden östenit fazının ileri sıcaklıklarında eğitildiği bir şekle, soğutulduktan sonra (martenzit fazında) tekrar ısıtılarak dönebilmesi yeteneğidir. Üstelik Nitinolün çeşitli malzemelerle alaşımlandırılması ile bu Östenit ve Martenzit fazları arası geçiş sıcaklığı 10 derece farka kadar düşebilmektedir. Bu da vücut uygulamalarında kullanılabilmesini sağlamakta, 24 derece oda sıcaklığında verilen bir şeklin, 36 derece vücut sıcaklığında hafızadaki şekle dönüşebilmesini sağlamaktadır. Bugün, stentler, kalp kapakları ve diğer pek çok medikal cihazda bu üstün özellikleri sebebiyle Nitinol kullanılmaktadır (Scafa Udriște vd., 2021).

Treherm ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada yüksek termal iletkenlik ve dar faz dönüşüm aralığı (OTR) özelliklerini aynı anda sunan NiTiCu şekil hafıza alaşımlarının (SMA), katı-hal faz değişim malzemesi (PCM) olarak ısı enerjisi depolama (TES) uygulamalarındaki potansiyelini araştırmışlardır. Çalışmada, vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen 24 farklı bileşimli NiTiCu alaşımı değerlendirilmiş (Şekil 2.3), bu bileşimlerin martensitik dönüşüm sıcaklıkları $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ölçülmüştür. (Treherm vd., 2023).



Şekil 2.3. Farklı bileşimde NiTiCu alaşımlarının faz geçiş bölgesinin daralması (Terhin vd., 2023b).

Say ve arkadaşları NiTi alaşımlarını Ag ve Cu ile kaplayarak yüzey morfolojisi, yapısal özellikler ve korozyon direncini incelemiştir. Termal buharlaştırma ile yapılan kaplamalar homojen olup, Ag'de %97,4, Cu'da %78,6 oranında başarı elde edilmiştir. Ag kaplamalı yüzeyde $R_a = 0.018 \mu\text{m}$ ile düşük pürüzlülük sağlanmış, XRD analizinde her iki kaplamada B2 fazı ve metal zirveleri görülmüştür. Korozyon testlerinde Cu düşük stabilite gösterirken, Ag kaplama pasif bölge oluşturarak daha iyi direnç sunmuştur. Ag kaplamanın yüzey kalitesini ve biyouyumluluğu artırdığı belirtilmiş, ancak iyon salınımı ve kaplama kalınlığına dair biyolojik ve mekanik etkiler detaylı incelenmemiştir (Yakup Say vd., 2023).

NiTi şekil hafızalı alaşımlardan üretilen kemik birleştirme kelepçelerinin biyouyumlu hale getirilmesi amacıyla yüzey modifikasyonu uygulanan bir çalışmada ise kelepçeler 12 haftalık in vivo deneyle değerlendirilmiştir. Yüzey modifikasyonu iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiş; önce düşük sıcaklıkta parıltı deşarjı (glow-discharge) yöntemiyle yaklaşık 25 nm kalınlığında TiO_xN_y (titan oksit-nitrür) tabakası oluşturulmuş, ardından elektroforetik çöktürme ile hidroksiapatit (HAp) kaplaması uygulanmıştır. Bu kaplama, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenerek biyolojik yapışkanlık artırılmıştır. Ni içeriği %50,6–50,7 at. olan ve 0,8–1,7 mm çapındaki NiTi tellerden üretilen kelepçelerin, tek yönlü şekil hafızalı etkisiyle 6 N ile 80 N arasında geri kazanım kuvveti üretebildiği gösterilmiştir. Martensitik dönüşüm sıcaklığı (Af) tüm tellerde vücut sıcaklığının altında kalmakta (yaklaşık $25 \text{ }^\circ\text{C}$); bu da hem insan hem de tavşan için güvenli uygulamayı mümkün kılmaktadır. Yüzey kaplaması sonrası şekil hafızası etkisinin bozulmadığı ve özellikle 1.2 mm çapındaki tellerle üretilen kelepçelerin 20–30 s içinde tam kuvvetle

¹ Bir parıltı deşarjı, elektrik akımının düşük basınç altındaki bir gazdan geçirilmesiyle oluşan bir plazma türüdür. Bu genellikle, iki elektrotun yerleştirildiği cam bir tüp içinde gazın üzerine voltaj uygulanmasıyla sağlanır.

çalışmaya başladığı gözlenmiştir. Modifiye kelepçeler, Yeni Zelanda beyaz tavşanlarında bir kemiğe kırık uygulanarak (diğerine sağlam kemik üstüne) test edilmiş; 6. haftada osteointegrasyon sağlanmış ve 12. haftada doku bütünlüğü korunmuştur. SEM–EDS analizleriyle kemiğe nikel ya da titanyum geçişi gözlenmemiş, yalnızca Ca, P ve O elementleri tespit edilmiştir. Çalışmanın literatüre katkısı, koruyucu yüzey kaplamalarının yalnızca korozyona değil aynı zamanda iyon geçişine de bariyer sağlayarak biyouyumluluğu önemli ölçüde artırabileceğini, ayrıca şekil hafızası fonksiyonunun korunduğunu deneysel olarak göstermesidir. Bununla birlikte, çalışmanın yalnızca tavşan modelinde gerçekleştirilmiş olması ve karşılaştırmalı olarak modifiye edilmemiş kelepçelerin doğrudan biyolojik etkilerinin raporlanmaması, sonuçların genellenebilirliğini sınırlamaktadır. Ayrıca 12 hafta sonrası uzun dönem etkiler değerlendirilmemiştir. Bu durum, klinik geçerlilik açısından önemli bir eksiklik (Goryczka vd., 2023).

Xu ve arkadaşları bir çalışmada 1273 K’de %50 izotermal sıkıştırma ve 523 K-24 h yaşlandırma ile NiTi’de B2+R nano-alanları oluşturmuş; 10 çekme döngüsünde toparlanma oranını deformeli durumda $50,31 \pm 6,28$ ’den, yaşlandırılmış durumda $92,19 \pm 0,94$ ’e yükseltmiştir. Tane boyu $22,3 \mu\text{m}$ ’den $10,6 \mu\text{m}$ ’ye düşmüş, R-fazının üç aşamalı kayma mekanizmasıyla B19’ oluşumunu stabilize ederek σ_M ve σ_R sapmalarını %2,3 altına indirmiştir. Çalışma, süperelastik kararlılığı bozduğu gösterilen {211}B2 kayma hatalarını R ara fazıyla bastırmanın olası yolunu atomik ölçekte nicel verilerle ortaya koyarak NiTi’nin düşük yorulma kaybı tasarımına katkı sağlamıştır; ancak mekanik testler 8 % mühendislik deformasyonu ve oda sıcaklığıyla sınırlı kaldığından termomekanik haritaların genişletilmesi gerekmektedir (Xu vd., 2022).

6000’den fazla deneysel girdiden oluşturulan veri tabanını AIMS adı verilen makine öğrenimi çerçevesiyle analiz ederek dar faz dönüşüm aralığına sahip ŞHA keşfi hedeflenen bir çalışmada ise, NiTiCu sisteminde $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{47}\text{Cu}_{21}$ (at. %) bileşimi 925 °C sıcaklıkta 48 saat homojenleştirme işlemine ilave olarak 850 °C sıcaklıkta %20 sıcak haddeleme reçetesiyle öngörülmüştür. DSC’de $M_f = 31,7 \text{ °C}$, $A_f = 41,2 \text{ °C}$ ile dönüşüm aralığı $9,5 \text{ °C}$ ölçülmüş; 50 MPa çekme gerilimi altında aralık $7,8 \text{ °C}$ ’ye, termal histerezis $3,2 \text{ °C}$ ’ye çıkarken %1,2 şekil değişimi tam geri kazanılmıştır. 800 çevrimlik 50 MPa sabit gerilim testi sonunda 1,7 % aktüasyon, $5,2 \text{ °C}$ histerezis ve $16,7 \text{ °C}$ aralık korunarak olağanüstü çevrimsel kararlılık gösterilmiştir. Çalışma, stres altındaki dönüşüm aralığını makine öğrenimiyle tahmin edip deneyle doğrularak literatüre önemli metodolojik katkı sağlamış olsa da öngörülen diğer alaşımların sentezlenmemiş olması, yalnızca

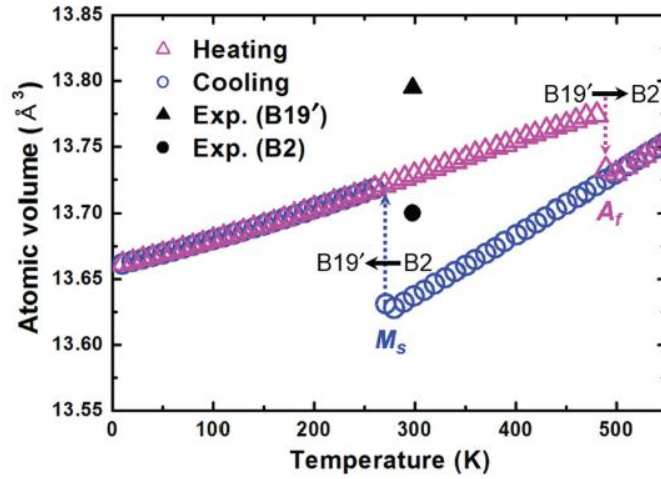
NiTiCu ailesine odaklanması ve elde edilen aktivasyon geriliminin (≤ 100 MPa) pratik uygulamalarda sınırlı olabileceği hususlarında geliştirmeye açıktır (Trehern vd., 2022).

Raza ve arkadaşları, bir çalışmada betonarme kiriş, kolon, kiriş-kolon birleşimi ve perde duvarların güçlendirilmesi ile kendini merkeze getirilmesinde kullanılan şekil hafızalı alaşım (ŞHA) donatılarını kapsamlı biçimde derlemiştir; NiTi, Cu-Al-Mn, NiTiNb ve Fe-Mn-Si sistemlerini karşılaştırarak %0,12–2,10 aralığındaki süperelastik ŞHA oranlarının artık deplasmanları eşdeğer çelik donatılı örneklerin yalnızca %10–20'si düzeyine indirdiğini, NiTi donatılı perdelerde yer değiştirme geri kazanımının %92'ye ulaştığını ve %0,1–0,5 mertebesindeki ŞHA hacim oranlarının bile çatlak yükünü iki kata kadar artırabildiğini göstermiştir. Fe-ŞHA çubuklarının aktive edilmemiş hâlde beton-çelik aderansına göre \approx %15 düşük bond kuvvetine sahip olmasına karşın 11 d_b aktarım boyuyla yeterli ön gerilme transferi sağladığı ve 2 000 saatte \approx %10 gerilim gevşemesi sergilediği belirtilmiştir; saha aktivasyonunda beton hasarını sınırlamak için sıcaklığın ≤ 200 °C tutulması gerektiği ve ribbed Fe-ŞHA'ların 8–16 mm çap aralığında ticari olarak temin edilebildiği vurgulanmıştır. Çalışma, yalnızca %0,5'lik ŞHA oranının dahi sismik artık deplasmanı yarıdan fazla azaltabildiğini sayısal olarak ortaya koyarak dağınık verileri tek çatı altında toplaması ve iç donatı, yüzeye yakın oluk yerleştirme, püskürtme beton gömme ile haricen ankrajlı dört temel uygulama tekniğini mühendislik ayrıntılarıyla karşılaştırması yönüyle literatüre önemli katkı sunmaktadır; ancak optimum ŞHA oranı için birleşik bir tasarım kılavuzunun eksikliği, ısıl aktivasyonun betonun uzun dönem dayanımı üzerindeki etkilerine dair sınırlı veri, maliyet-yarar analizlerinin ihmal edilmesi ve çoklu deprem döngülerindeki yorulma performansının tam olarak incelenmemesi, çalışmanın bulgularının uygulamaya aktarılabilirliğini sınırlayan başlıca zayıflıklar olarak öne çıkmaktadır (Raza vd., 2022).

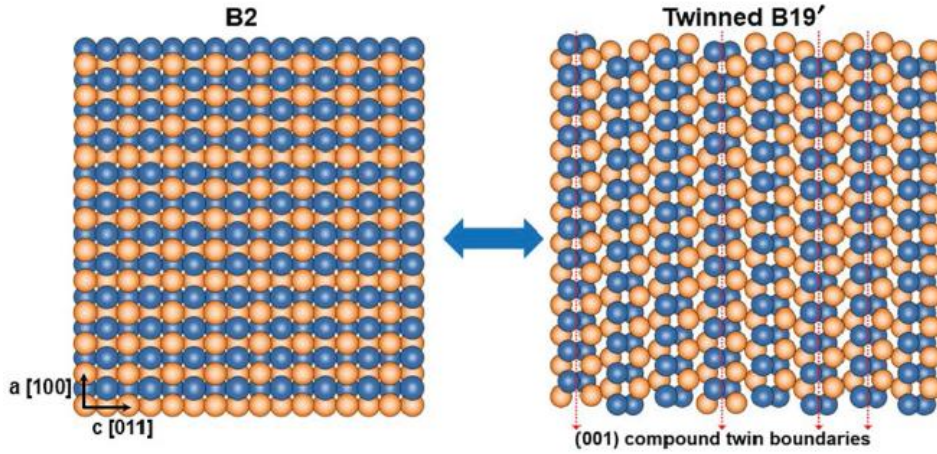
Ayrıca, NiTi alaşımları, düşük elastik modüle sahip olması nedeniyle kemik dokusuna benzer mekanik özellikler sergilemektedir. Bu da implantlarda oluşabilecek "stres koruma etkisini" minimize ederek kemik kaybını önlemeye yardımcı olur (Kato vd., 2017). Bunun yanı sıra, NiTi alaşımlarının korozyon direnci ve biyouyumluluğu, paslanmaz çelik gibi geleneksel biyomalzemelere kıyasla çok daha üstün olup, doku reaksiyonlarının minimize edilmesini sağlamaktadır (Es-Souni vd., 2001). NiTi, şekil hafıza etkisi (SME) ve süper elastiklik (SE) gibi fonksiyonel özellikleri nedeniyle biyomedikal ve havacılık endüstrilerinde giderek artan bir ilgi görmektedir (Chaudhary vd., 2024).

NiTi alaşımlarının üretimi için kullanılan yöntemler arasında döküm, toz metalurjisi (PM) ve katkı üretim (AM) teknikleri yer almaktadır. Döküm yöntemi, yüksek sıcaklıkta işlem görmesi nedeniyle oksijen kontaminasyonuna ve istenmeyen faz oluşumuna yol açmaktadır (Tsai ve Chiang, 2015). Buna karşın, toz metalurjisi yöntemleri daha homojen mikro yapı elde edilmesini sağlarken, katkı üretim yöntemleri karmaşık geometrilerin üretimine olanak tanımaktadır.

Nitinol malzemenin iki farklı katı faza sahip olduğu ve bu fazların Martenzit ve Östenit olarak isimlendirildiği görülmüştür. Martenzit Nitinol'ün düşük sıcaklıklarda sahip olduğu katı fazı, Östenit ise yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu katı fazı olmaktadır. Bu fazlar arası geçiş sıcaklıkları ise Martenzit fazının geçiş aşamasının başlangıcı M_s , geçişi tamamladığı M_f , Östenit fazının başlangıcı A_s ve Östenit fazına geçişin tamamlandığı A_f olarak tanımlanmaktadır. İstenen şekle getirilen Nitinol soğutulduğunda Martenzit fazına geçer ve burada yapılan şekil değişiklikleri geri dönüşebilir olarak nitelendirilir (Şekil 2.4). Martenzit yapıdaki geri döndürülebilir şekil değişiklikleri B2 hacim merkezli kübik yapıdan B19' hacim merkezli kübik yapıya geçiş olarak değerlendirilir. Malzeme ısıtıldığında tekrar B2 yapıya dönüşür (Şekil 2.5) (Shaw ve Kyriakides, 1995; Ko vd., 2015).



Şekil 2.4. NiTi'ün atomik yapısının sıcaklığa bağlı değişimi (Ko vd., 2015)



Şekil 2.5. NiTi' un sahip olduğu kristal yapı şeklinin değişimi (Ko vd., 2015)

Bir diğer çalışmada NiTi-SMA U-şekilli sönümleyiciler ile yüklemeye frekans-bağımlı akrilik viskoelastik sönümleyicileri paralel bağlayarak yeni bir hibrit kendi-merkezleme bağlantı çubuğu (HSB) geliştirmiştir; sayısal çalışmalarda 8 adet 80 mm genişliğinde, 10 mm kalınlığında SMA plakasını içeren düzenekte 50 mm deplasmanda sırasıyla 130, 152 ve 166 kN'luk aksenal kuvvetler elde edilmiştir. Tek serbestlik dereceli model analizi, eşdeğer maksimum deplasmanın 86.6 ± 0.1 mm seviyesinde sabit tutulmasına rağmen artık deplasmanın yok denecek kadar az kaldığını ve tepe kat ivmelerinin 0.660 g'den 0.447 g'ye, taban kesme kuvvetlerinin ise 703.6 kN'den 261.2 kN'ye düştüğünü göstermiştir. Böylece HSB, mevcut sadece SMA'lı kendi-merkezleme bağlarına göre hem yapısal hem de yapısal olmayan hasarı azaltma potansiyelini kanıtlamıştır; ayrıca viskoelastik katman katkısı ($\eta = 1-3$) büyüdükçe ivme ve kesme talepleri daha da azalmış, SMA miktarı azaltılarak maliyet avantajı yakalanmıştır. Bununla birlikte çalışmanın tamamen ileri seviye sonlu eleman ve SDOF benzetimlerine dayanması, sıcaklık etkileri ile uzun dönem yorulma davranışını deneyselle doğrulamadan göz ardı etmesi ve yüksek η değerlerinin komşu elemanlarda artan kesme talepleri doğurabileceğini yalnızca teorik olarak tartışması literatürde giderilmesi gereken başlıca eksiklerdir (S. Hu vd., 2024).

Teshome ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada NiTi ve Ti-6Al-4V alaşımlarını 100 μ m kalınlığında Pd ara tabakası ve 0,3 mm lazer ofsetiyle lazer kaynatarak kırılğan Ti_2Ni fazının hacim oranını NiTi sınırında %83'ten %10'a, kaynak merkezinde %24'ten %6'ya düşürmüş; böylece çekme dayanımını 148 MPa'dan 520 MPa'a, kopma uzamasını %0,8'den %5,6'ya çıkarmış ve 30 çevrimlik 3,5 % gerinim yükle-boşaltı deneyinde geri kazanılamayan deformasyonu %1'in altına indirmiştir. Mikrosertlik değerinin en yüksek

645 HV'den 512 HV'e gerilemesi ve süperelastik plato geriliminin ~ 320 MPa civarında korunması, Ti-Pd ve NiTi matris fazlarının çatlak başlatan Ti_2Ni yerine hâkim hâle gelmesiyle ilişkilendirilmiştir. Termodinamik hesaplamalar Ti-Pd bileşiklerinin ΔG değerlerinin Ti-Ni'den daha negatif olduğunu göstererek deneysel faz dönüşümünü doğrulamış, ancak çalışma yalnızca 0,5 mm ince levhalar ve oda sıcaklığındaki kısa çevrim testler ile sınırlı kalarak kalın kesitlerdeki artak gerilme, uzun süreli yorulma ve biyouyumluluk davranışlarını belirsiz bırakmıştır; dolayısıyla Pd ara tabakasının dissimilar NiTi/Ti-6Al-4V birleşimlerinde süperelastik performansı ilk kez tam anlamıyla ortaya koyarken, endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik için ileri çalışmalar gerekmektedir (Teshome vd., 2023).

Bir diğer çalışmada lazer toz yatağı ergitme ile üretilen Ni 50.8 Ti 49.2 alaşımlarında tarama aralığı (40–240 μm) ile lazer gücünün (50 W ve 100 W; 125 $mm s^{-1}$ hız, 30 μm katman) mikro yapı, faz dönüşüm sıcaklıkları ve süperelastik davranış üzerindeki etkilerini sistematik olarak incelemiştir. Volumetrik enerji yoğunluğunun 55–666 $J mm^{-3}$ aralığında değiştiği süreçte 40 μm aralık ve 100 W güç kombinasyonu %98,9 yoğunluk ve güçlü [111] kristal yönelimi sağlayarak $A_f = \approx 50$ °C'ye, 240 μm aralık ise yoğunluğu %96'ya düşürerek $A_f = \approx -20$ °C'ye çekmiştir; benzer eğilim 50 W gücünde A_f 'nin 8 °C'den -31 °C'ye gerilemesiyle doğrulanmıştır. Sıkıştırma testlerinde 800 MPa'ya kadar yükleme altında 40 $\mu m/100$ W numunesi %6,31 toplam gerinim ve %74,6 geri kazanım oranı sergilerken, 80 $\mu m/100$ W numunesi geri kazanım oranını %86,5'e çıkarmış; 40 $\mu m/50$ W numunesi %87,4 ile grubunun en iyi süperelastik performansına ulaşmıştır. On çevrimlik mekanik eğitim sonunda düşük aralıklı numunelerde histerezis daralarak geri kazanılabilir gerinim %4,5 mertebesinde kararlı hâle gelmiş, 160 μm aralıklı numunelerde ise kalıcı deformasyon %3'ün üzerine çıkmıştır. Çalışma, hatch aralığını lazer enerjisinden bağımsız bir mikro yapı kontrol parametresi olarak tanımlayarak tekstür, porozite ve dönüşüm sıcaklıklarının birlikte ayarlanabileceğini nicel olarak göstermiş ve %90'a varan süperelastik geri kazanımın üretim parametreleriyle optimize edilebileceğini ortaya koymuştur; ancak yalnızca iki lazer gücü kullanılması, döngüsel yorulma ve uzun vadeli korozyon verilerinin eksikliği, sonuçların tıbbi implant ölçülerine genellenebilirliğini sınırlayan başlıca eksiklerdir (Saghaian vd., 2022).

NiTi alaşımları, martenzitik ve östenitik faz dönüşümlerini kullanarak şekil hafıza etkisi ve süperelastisiteyi bir arada sunan benzersiz malzemelerdir. Tarihsel keşfinden bu yana, vücut sıcaklığına yakın dönüşüm sıcaklıkları ve yüksek geri kazanım oranları

sayesinde özellikle biyomedikal uygulamalarda (stentler, implantlar) öne çıkmışlardır. Üçüncü element katkıları ve mikro-nano ölçekli yapı optimizasyonları, faz dönüşüm aralığını daraltarak performans kararlılığını artırmakta; yüzey modifikasyonları ise hem korozyon direncini hem de biyouyumluluğu iyileştirmektedir. Günümüzde makine öğrenimi destekli alaşım tasarımları ve gelişmiş modellemeler, uygulamaya özel “ayarlanabilir” NiTi bileşimlerinin geliştirilmesini hızlandırmakta; ancak uzun dönem yorulma davranışı, in vivo güvenilirlik ve karmaşık geometrilerdeki performans gibi konularda hâlâ derinlemesine çalışmalar gerekmektedir. Bu eksikler tamamlandığında, NiTi alaşımları adaptif ve fonksiyonel akıllı sistemlerin vazgeçilmez yapı taşları haline gelecektir.

2.2.1. Cu'nun NiTi alaşımına etkileri

NiTi alaşımlarının performansı yalnızca nikel ve titanyum oranlarına değil, aynı zamanda alaşıma katılan üçüncü elementlere de bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmektedir. Bu bağlamda, bakır (Cu), NiTi sistemine en sık eklenen elementlerden biri olup faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürmesi, dönüşüm aralığını daraltması ve süperelastik davranışı iyileştirmesi açısından büyük öneme sahiptir. Cu ilavesi, östenit başlangıç (As) ve bitiş (Af) sıcaklıklarını düşürerek, alaşımın vücut sıcaklığı gibi daha düşük sıcaklıklarda şekil hafıza etkisi göstermesini sağlar. Bu da Cu katkılı NiTi alaşımlarını biyomedikal uygulamalar için daha uygun hale getirir (Goryczka ve Van Humbeek, 2008; Alnomani vd., 2017).

Ethari ve Ali'nin çalışmasında %0.5 Ag ve %0.5 Cu içeren NiTi alaşımlarının, saf NiTi'ye kıyasla daha yüksek sertlik ve daha iyi sıkıştırılabilme özellikleri sunduğu belirtilmiştir (Al-Ethari vd., 2020). Benzer şekilde, Goryczka ve arkadaşları %5 altındaki Cu katkısının faz dönüşümlerini daha homojen hale getirdiğini rapor etmiştir. Ayrıca Cu'nun martensit fazın iç yapısını değiştirerek dönüşüm aralığını daralttığı ve bu sayede daha keskin, termal olarak kararlı dönüşümler sağladığı vurgulanmıştır (Goryczka ve Van Humbeek, 2008).

Gil ve Planell farklı Cu oranlarının (%0–10) NiTi alaşımının süperelastik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve Cu eklemesinin martensitik dönüşüm sıcaklıklarını düşürdüğünü, histerezis aralığını daralttığını ve geri kazanım kapasitesini artırdığını belirtmiştir. Bu sonuçlar, Cu'nun yalnızca faz sıcaklıklarını değil, aynı

zamanda süperelastik davranışı da olumlu yönde etkilediğini göstermektedir (Gil ve Planell, 1999).

Safar Mohammed ve arkadaşları tarafından yapılan bir derleme çalışması, Cu katkısının şekil hafıza etkisini geliştirerek dönüşüm histerezisini daralttığını ve faz dönüşümlerini kimyasal bileşime karşı daha az hassas hale getirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca Cu miktarının artışıyla birlikte dönüşüm mekanizmasının tek basamaklı ($B2 \rightarrow B19'$) yapıdan çift basamaklıya ($B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$) evrildiği bildirilmiştir (Qadir vd., 2021).

Sehitoglu ve ekibi %10 Cu içeren tek kristal NiTiCu alaşımlarının kristal yönelime bağlı olarak oldukça yüksek dönüşüm gerinimleri gösterebildiğini ortaya koymuştur. Özellikle [111] yönelimi altında %6.64'e varan gerinim değerleri gözlenmiş; [001] yönelimi altında ise teorik değerlere oldukça yakın, %5.34 oranında basma gerinimi elde edilmiştir. Bu yüksek dönüşüm kapasitesi, martensit detwiningle birlikte çalışan iki aşamalı dönüşüm mekanizmasına bağlanmıştır (Sehitoglu vd., 2001).

Zhang ve arkadaşları, Cu-13.2Al-3.5Ni alaşımını lazer toz yatağı ergitme yöntemiyle %99.7 yoğunlukta üretmiş ve elde edilen 18R-2H martensit çift fazlı yapının mekanik özelliklerini analiz etmiştir. Alaşım, %6 ön-gerinim altında %98 oranında geri kazanım kapasitesi göstermiştir. DSC analizinde 3 °C'lik düşük histerezis, EBSD-TEM analizlerinde ise 2H adacıklarının 18R matrisine gerilimle uyumlu şekilde bağlandığı gözlemlenmiştir. Ancak dik ısı gradyantlerinin oluşturduğu kolon yapılar çekme sünekliğini sınırlanmış ve bu durum, yüksek performansın yalnızca belirli yönlerde mümkün olduğunu ortaya koymuştur (Y. Zhang vd., 2023).

Alaneme ve arkadaşları ise sıcak şekillendirme altında NiTi, Cu-bazlı ve Fe-bazlı şekil hafızalı alaşımların plastik akış ve fonksiyonel özelliklerini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. 750–1000 °C aralığında düşük gerinim hızlarında NiTi için optimum işlenebilirlik sağlandığı; yüksek hızlarda ise tane büyümesi ve çatlak oluşumu riskinin arttığı belirtilmiştir. Cu-Al-Mn sisteminde düşük hızlı haddeleme ile sertlik artarken süperelastisite azalmış; ancak belirli oranlarda deformasyon, yeniden tane büyümesi sayesinde süperelastik davranışı geri kazandırmıştır (Alaneme vd., 2022).

Wang ve arkadaşları, NiTi alaşımına uyguladıkları elektrokimyasal de-alaşımla yüzeyde nanoporlu bir yapı oluşturmuş ve bu yapının elastik modül ile nano-sertliği %80'in üzerinde azalttığını göstermiştir. Nikel salınımı azalmış, ancak süperelastik geri kazanım da %45'ten %33'e düşmüştür. Bu da yüzeyin biyouyumluluğunu artırırken mekanik performansı düşürdüğünü göstermektedir. (Hong Wang vd., 2023).

Wu ve arkadaşları, Cu ve N plazma implantasyonu ile NiTi yüzeyinde Cu₃N/Cu nanoparçacıkları içeren yapılar oluşturmuş; bu yapı sayesinde su temas açısı azalmış, antibakteriyel etki artmış ve endotelial hücre tutunması iyileşmiştir. Ancak galvanik korozyon akımında artış ve süperelastik özelliklerde zayıflama da gözlenmiştir. Bu durum, yüzey mühendisliğinde biyouyumluluk–dayanım dengesinin dikkatle yönetilmesi gerektiğini göstermektedir. (Wu vd., 2022).

Bakır katkısı, NiTi alaşımlarının faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürerek vücut sıcaklığında aktifleşebilen sistemler tasarlamayı mümkün kılar; aynı zamanda martensit–östenit dönüşüm aralığını daraltıp daha keskin bir geçiş sunarak termal ve mekanik kararlılığı artırır. %0,5–5 oranlarındaki Cu ilaveleri, hem sertlik hem de süperelastik geri kazanım kapasitesini yükseltirken, dönüşüm histerezisini azaltarak yorulma ömrünü iyileştirir. Tek kristal çalışmalar ise belirli kristal yönelimlerinde dönüşüm gerinimlerini önemli ölçüde artırabileceğini göstermiştir. Lazer toz yatağı ergitme ve yeniden ergitme stratejileri, yüksek yoğunluk ve ayarlanabilir martensit faz oranları elde ederek Cu içeriğinin mikroyapı üzerinde kontrol sağlayabileceğini doğrulamıştır. Öte yandan, Cu'nun anizotropik mikroyapı oluşturma eğilimi, uzun dönem yorulma davranışı ve kapsamlı in vivo test eksiklikleri, bu alaşımların endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda geniş ölçekli kullanımına yönelik daha derinlemesine araştırmaları gerektirmektedir.

2.2.2. Ag'nin NiTi alaşımlara etkileri

Gümüş (Ag), biyomedikal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan, güçlü bir antibakteriyel elementtir. Gümüş iyonları (Ag⁺), bakteriyel hücre zarlarını bozarak hücre metabolizmasını bozar ve DNA replikasyonunu engelleyerek mikroorganizmaların çoğalmasını durdurur (Franci vd., 2015). Bu nedenle, gümüş katkılı malzemeler enfeksiyon riskinin azaltılması gereken implant ve tıbbi cihazlarda tercih edilir (Kuehl vd., 2016). Yapılan çalışmalar incelendiğinde Ag'nin antibakteriyel özelliğinin NiTi'nin avantajları ile birleştirilebileceği görülmüştür. Mhaske'nin yürüttüğü deneysel çalışmada, gümüş kaplanan NiTi ortodontik tellerin, *Lactobacillus acidophilus*'un yüzeye tutunmasını anlamlı düzeyde azalttığı gösterilmiştir. Bu kaplama, hem antiadherent özellik sağlamış hem de bakteriyel koloni oluşumunu ciddi biçimde sınırlayarak çürük riskini azaltabilecek potansiyel bir yüzey modifikasyonu olarak değerlendirilmiştir (Mhaske vd., 2015).

Tang ve Zheng'in çalışmasında, gümüş nanoparçacıkların yapısal özelliklerinin antibakteriyel etkinlik üzerindeki etkisi detaylı biçimde incelenmiştir. Nanoparçacıkların boyutu, şekli ve yüzey kaplamasının, bakteriyel hücre zarına zarar verme ve hücre içi yapılarla etkileşim kurma kapasiteleri üzerinde belirleyici olduğu belirtilmiştir. Çalışma, özellikle küçük boyutlu ve düzgün yüzey morfolojisine sahip Ag nanoparçacıkların, geniş spektrumlu antibakteriyel etkinlik sağladığını ortaya koymuştur (Tang ve Zheng, 2018). Zheng ve arkadaşlarının (2011) ise Ag elementinin TiNi alaşımına eklenmesiyle hem antibakteriyel özellik kazandırılmış hem de şekil hafıza davranışı korunmuştur. Çalışmada %1,4 at. Ag içeren TiNiAg alaşımı geliştirilmiş ve yüzeyde dağılmış mikrometrik Ag partiküllerinin, bakteriyel yapışmayı anlamlı derecede azalttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca TiNiAg alaşımı, TiNi'ye kıyasla benzer veya daha iyi korozyon direnci, sitotoksosite seviyesi ve şekil hafıza oranı (%6.4'e kadar geri kazanım) göstermiştir; bu da onu biyomedikal implantlar için fonksiyonel bir aday haline getirmektedir (Zheng vd., 2011). Lozoya ve arkadaşları (2024) ise Ag katkılı TiNi alaşımlarının yüzey özelliklerini, antibakteriyel performanslarını ve biyouyumluluklarını detaylı şekilde incelemiştir. Ağırlıkça %1, 2 ve 3 Ag içeren TiNi alaşımları yüzeysel olarak benzer mikroyapılara sahip olsa da, artan Ag içeriğiyle birlikte bakteriyel tutunmanın anlamlı ölçüde azaldığı ve özellikle E. coli ve S. aureus üzerinde güçlü antibakteriyel etkiler gözlemlendiği belirtilmiştir. Ayrıca, hücre canlılık testlerinde %1 Ag içeriğinin optimum biyouyumluluk ve antibakteriyel denge sağladığı vurgulanmıştır (Lozoya vd., 2024).

Jhou ve arkadaşlarının çalışmasında, ince film formundaki TiNiCuAg şekil hafızalı alaşımların biyomedikal uygulamalar için uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Ag ve Cu elementlerinin birlikte alaşıma katılmasının yüzey pürüzlülüğünü azalttığını, antibakteriyel etkiyi belirgin biçimde artırdığını ve şekil hafıza davranışını koruduğunu göstermiştir. Özellikle Cu ve Ag içeriği optimize edildiğinde hem biyouyumlu hem de bakteriyel tutunmayı azaltıcı özellikler elde edilmiştir; bu da alaşımı implant uygulamaları için güçlü bir aday haline getirmiştir (Jhou vd., 2018a).

Gümüş katkısı, NiTi alaşımlarına güçlü antibakteriyel işlevsellik kazandırırken şekil hafıza özelliklerini koruyarak enfeksiyon riskini azaltan yüzey modifikasyonları sunar. Küçük boyutlu Ag nanoparçacıklar ve ince film formundaki Ag kaplamalar, bakteri yapışmasını ve koloni oluşumunu etkin biçimde engeller; optimal olarak %1 ağırlık civarındaki Ag içeriği, hem hücre canlılığını hem de korozyon direncini dengede tutarak biyouyumluluğu maksimum düzeye çıkarır (Jhou vd., 2018b). Ayrıca Ag ile Cu

birlikteliği, yüzey pürüzlülüğünü daha da azaltıp çok spektrumlu antibakteriyel etkinliği artırırken, alaşımın mekanik ve özellikle süperelastik performansını da destekler (Al-Ethari vd., 2020). Bununla birlikte, Ag iyon salınımının uzun dönem biyolojik etkileri, mekanik yorulma dayanımı ve in vivo uygulamalardaki performans gibi alanlarda derinlemesine çalışmalar, bu malzemelerin klinik ve endüstriyel ölçekli uygulamalara geçişini güvence altına almak için gereklidir.

2.3. NiTi Alaşımlarının Üretim Yöntemleri

Şekil hafızalı alaşımlar sınıfında yer alan NiTi (Nitinol) alaşımları, bileşim hassasiyeti ve faz dönüşüm karakteristikleri nedeniyle özel üretim yöntemleri gerektirir. Bu alaşımlar ergitme temelli klasik metalürjik yöntemlerle üretilebilse de, son yıllarda toz metalurjisi ve ince film üretim teknikleri gibi alternatif süreçler de ön plana çıkmıştır (M. H. Elahinia vd., 2012). Her bir üretim yönteminin, nihai ürünün mikroyapısı, mekanik özellikleri ve faz dönüşüm davranışları üzerinde doğrudan etkisi bulunduğundan, yöntemin seçimi uygulama alanına göre dikkatle yapılmalıdır. NiTi alaşımlarının üretiminde başlıca kullanılan yöntemler arasında ergitme yöntemleri, geleneksel toz metalurjisi (karıştırma), mekanik alaşımlama, ince film teknikleri (Saugo vd., 2015; A. Abbas vd., 2021) ve katmanlı üretim (additive manufacturing)(Safaei, Abedi, vd., 2021) yer almaktadır. Ergitme yöntemleri (örneğin vakum ark ergitme veya indüksiyon ergitme), yüksek saflıkta ve homojen bileşimli alaşımların üretimine olanak tanır; ancak yüksek sıcaklıkta çalışılması nedeniyle bileşim kaybı ve oksidasyon gibi sorunlar yaşanabilir (Tsai ve Chiang, 2015).

Chen ve arkadaşlarının, çalışmasında elektron demetiyle katmanlı imalat yöntemiyle Ni₅₀Ti₅₀ tel kullanarak 100 × 10 × 26 mm boyutlarında ince duvarlı bir yapı üretmiş ve dört farklı mikroyapı bölgesi tanımlamıştır. Yapılan ölçümlerde reaksiyon tabakasının sertliği 628 HV, üst bölgenin sertliği ise 247 HV olarak bulunmuştur. DSC analizleri, faz dönüşüm sıcaklıklarının (Ms = 63 °C, Mf = 28 °C, As = 62 °C, Af = 90 °C) uygun aralıkta olduğunu göstermiştir. Ancak Ni-Ti-Al geçiş tabakasında oluşan gevrek NiTi₂ fazları ve 200 µm kalınlığındaki reaksiyon bölgesinin yorulma davranışı üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmemiş, bu da yöntemin uzun vadeli uygulamalara uygunluğunu sınırlamıştır (G. Chen vd., 2023).

Diğer bir çalışmada vakum ortamında elektron ışınli serbest biçim imalatla tek geçişli çok katmanlı NiTi duvarlar üretilmiştir. En iyi parametre setiyle %98,95 şekil-

bellek geri kazanımı, %55,78 süperelastik geri kazanım ve %9,3 kararlı geri kazanılabilir gerinim rapor edilmiş; duvar genişliği tarama hızı yükseltince geometrik doğruluk artmıştır. Buna karşın faz dönüşüm sıcaklıkları ve yorulma performansına dair veri sunulmaması ile yalnızca basit duvar geometrisine odaklanması, bulguların karmaşık parçalar ve uzun ömürlü uygulamalar için geçerliliğini sınırlandırmaktadır (Binqiang Li vd., 2022).

Feng ve arkadaşları ise çalışmalarında Seçici Lazer Ergitme yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarında tarama aralığının (70-130 μm) gözeneklilik, faz dönüşüm sıcaklıkları ve işlevsel/mechanik davranış üzerindeki etkisini incelemiştir. 110 μm aralık, $\approx\%0,3$ gözeneklilik ve izotropik dendrit morfolojisiyle en iyi performansı sergilemiş; Ni buharlaşmasının Ms–Af aralığını yalnızca 1-5 $^{\circ}\text{C}$ artırdığı, artışın %92'den %62'ye kadarının kimyasal yerine kalıntı gerilmelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Düşük porozite numunelerde $d(110)/d(100)=1,411$ oranı boyunca B2(100) doğrultusunda gerinim birikimi bastırılmış ve %3'lük şekil geri kazanımı tam olarak elde edilmiştir. Çalışma, hatch aralığını optimizasyon aracı olarak literatüre önemli katkı sunmakla birlikte çekme dayanımı / yorulma verilerinin eksikliği ve Ni kaybı-gerilme etkilerinin in-situ ölçümle ayrıştırılmaması nedeniyle uygulama geçerliliğini sınırlamaktadır (Feng vd., 2022).

Lazer Toz Yataklı Ergitme²(Laser Powder Bed Fusion – LPBF) ile kademeli kafes mimarili NiTi yapılar üretilen bir çalışmada ise 250 W-1200 mm s^{-1} tarama koşullarında %50 sıkıştırma geriniminde 235,6 J toplam ve 9,5 J g^{-1} özgül enerji soğurma kapasitesi, geri kazanılabilir yer değiştirme oranlarını %99,15-99,58 ve kalıcı şekil değişimlerini %0,192-0,834 olarak raporlamıştır. Bu sonuçlar kafes geometrisinin eş yoğunluklu dökme NiTi'ye göre yaklaşık iki kat fazla enerji sönmüleyebildiğini göstererek yapısal darbe emiciler için önemli bir katkı sunmaktadır. Ancak yalnızca tek eksenli, tek çevrimli yükleme ele alındığından, yorulma ömrü ve termal döngüler altında histerezis kararlılığı incelenmemiş; bu da bulguların genellenebilirliğini kısıtlamaktadır (W. Chen vd., 2022).

Wang ve arkadaşları, NiTi şekil hafızalı alaşımı ile 304 paslanmaz çelik arasında lazer kaynağı uygulamış ve iki malzeme arasına CoCrFeNiMn yüksek entropili alaşımı (HEA) içeren 100 mikronluk bir ara tabaka yerleştirmiştir. Bu ara tabaka sayesinde, kaynak bölgesinde istenmeyen kırılğan Fe-Ti bileşiklerinin oluşumu büyük oranda azaltılmış, bunun yerine sünek (Fe,Ni) katı çözelti fazları oluşmuştur. Bu değişimle

² Lazer Toz Yataklı Ergitme (LPBF), metal katkılı imalat yöntemlerinden biridir ve ince toz tabakalarının bir lazer ışını ile seçici olarak ergitilmesi esasına dayanır.

birlikte kaynak bölgesindeki sertlik değeri 732 HV'den 221 HV'ye düşmüş, çekme-kayma dayanımı ise 27 N'den 175 N'ye çıkararak altı kat artmıştır. Ara tabakasız numunelerde oluşan çatlaklara karşılık, HEA tabakalı numunelerde çatlak oluşmamış ve daha dengeli bir kaynak bağlantısı elde edilmiştir. Ancak çalışmanın yalnızca ince plakalarda yapılmış olması, yöntemin daha kalın kesitlerdeki performansını değerlendirme açısından bir sınırlılık oluşturmaktadır. (Hongwei Wang vd., 2022).

Yu ve arkadaşları, seçici lazer ergitme yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarını farklı enerji parametreleriyle karşılaştırmıştır. Yüksek güç ve hız (200 W, 1358 mm/s) ile üretilen numunelerle, düşük güç ve hızda (91 W, 414 mm/s) üretilenler karşılaştırıldığında; düşük parametrelili üretimde nikelin buharlaşması nedeniyle dönüşüm sıcaklıkları yükselmiş ve martensit fazı baskın hâle gelmiştir. Çekme testlerinde yüksek parametrelili numuneler daha yüksek akma gerilimi gösterirken, düşük parametrelili numuneler daha fazla uzama sağlamıştır. Süperelastik geri kazanım yüksek parametrelili numunede %88,7 iken, düşük parametrelili olan yalnızca ısıtmayla %66,2'ye ulaşmıştır. Korozyon testlerinde düşük parametrelili numuneler daha iyi direnç göstermiştir, ancak aşınma testlerinde daha fazla malzeme kaybı yaşamıştır. Çalışma, enerji yoğunluğunun NiTi'nin faz dengesi ve özelliklerini nasıl etkilediğini net bir şekilde ortaya koyarken, uzun vadeli performans için daha kapsamlı testlere ihtiyaç olduğunu vurgulamaktadır. (Yu vd., 2022).

Bir diğer çalışmada ise Lu ve arkadaşları, seçici lazer ergitme (SLM) yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarında lazer gücü (50–70 W) ve tarama hızı (80–150 mm/s) gibi parametreleri değiştirerek üretim ve özellikler arasındaki ilişkiyi incelemiştir. %99 yoğunluk ve 70 W–105 mm/s parametreleriyle 3 µm gibi düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir. Faz dönüşüm sıcaklıkları $M_s = 15,3\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $50,4\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye, $A_f = 56,2\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $74,3\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanabilmiş; en iyi numune 788 MPa çekme dayanımı ve %7,43 uzama göstermiştir. Eğilme testlerinde, 10 döngü sonunda %100'e kadar şekil geri kazanımı sağlanmıştır. Bu çalışma, üretim parametrelerinin hem dönüşüm sıcaklıklarını hem de şekil hafıza performansını hassas şekilde kontrol edebileceğini göstermiş; ancak süperelastiklik ve yorulma dayanımı gibi kritik özellikler değerlendirilmediği için endüstriyel uygulamalara yönelik öngörüler sınırlı kalmıştır (Lu, Ma, vd., 2022).

Zeybek ve Karaoğlu yaptıkları çalışmada yüksek nikel içerikli (%60Ni) NiTi alaşımlarını üretmek için mekanik alaşımlama ve sıcak izostatik presleme (HIP)³ yöntemlerini karşılaştırmıştır. Elementel Ti ve Ni tozlarından hazırlanan numunelerden biri 10 saat mekanik alaşımlanmış (MA-HIP), diğeri ise sadece düşük hızda karıştırılmıştır (MIX-HIP). Her iki numune HIP işlemi sonrası tavlanaarak incelenmiştir. DSC sonuçlarına göre MA-HIP rneğinde faz dönüşüm sıcaklıkları belirgin şekilde daha yüksektir. SEM analizlerinde mekanik alaşımlanmış örnekte daha homojen mikro yapı ve daha az faz ayrışması gözlenmiştir. Ayrıca MA-HIP rneği daha yüksek sertlik değeri (655 HV) göstermiştir. Bu bulgular, mekanik alaşımlamanın faz davranışını ve sertliği olumlu etkilediğini ortaya koymuştur. Ancak alışmada R-fazının eksikliği açıklanmamış, mekanik özellikler yalnızca mikrosertlikle sınırlı tutulmuştur; bu da uygulama açısından bazı değerlendirmeleri kısıtlamaktadır (Zeybek, t.y.).

SLM yöntemiyle üretilmiş Ti-zengin NiTi alaşımlarında sıkça karşılaşılan mikroyapı sorunlarını hedefleyen Lu ve arkadaşları, 1000 C’de uyguladıkları tam zeltileme tavı (CSA) sayesinde iğnemsiz Ti₂Ni çökeltilerini küresel ve homojen bir yapıya dönüştürerek malzemenin hem mekanik hem de şekil hafızası özelliklerini belirgin biçimde iyileştirmiştir. İşlem sonrası 17 nm boyutundaki eş-boyutlu çökeltiler, tanecek içinde $2.95 \times 10^6 \text{ mm}^{-2}$ yoğunluğa ulaşmış; önceki düzensiz çökelti morfolojisi ve tane sınırı segregasyonu ortadan kaldırılmıştır. Bu dönüşüm, çekme mukavemetini 880 MPa’a, uzamayı ise %22,4’e taşıyarak mukavemet-süneklik dengesinde önemli bir ilerleme sağlamıştır. Ayrıca, 400 MPa sabit gerilim altında gerçekleştirilen 10 döngüde %5,32 geri kazanılabilir şekil değişimi ve %98,2 toparlanma oranı elde edilmiştir. Faz dönüşüm sıcaklıklarının ($A_f = 100,8 \text{ C}$) yükselmesi, çökelti homojenizasyonunun termal davranış üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Çalışma, nano-Ti₂Ni çökeltilerinin dislokasyon hareketini sınırlayarak hem çatlak ilerlemesini engellediğini hem de şekil hafızası etkisini güçlendirdiğini göstermiştir; ancak testlerin yalnızca 10 döngüyle sınırlı olması, yorulma performansı ve farklı kompozisyonlar üzerindeki etkilerin eksik kalması uygulamaya yönelik bazı soru işaretlerini beraberinde getirmektedir (Lu, Liu, vd., 2022).

Vanadyum katkılı NiTi alaşımının sıcak şekillendirme potansiyelini araştıran Santosh ve arkadaşları, Ni₅₀Ti₄₈V₂ bileşiminin 1073–1373 K sıcaklık ve 0,01–10 s⁻¹ gerinim hızlarında deformasyon davranışını GLEEBLE simülatöründe incelemişlerdir.

³ Sıcak izostatik presleme (HIP), malzemelerin gözenekliliğini azaltmak ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla yüksek sıcaklık ve her yönden eşit gaz basıncı altında uygulanan bir yoğunlaştırma yöntemidir.

205,6 kJ/mol aktivasyon enerjisiyle oluşturulan modelde, yapay sinir ağları (YSA) akma gerilmesini en yüksek doğrulukla (%0,98 adj.R²) tahmin etmiştir. En uygun şekillendirme aralığı 1073–1223 K ve 0,01–1 s⁻¹ olarak belirlenirken, 1173 K/0,01 s⁻¹'de güç yayılımı %43,5'e ulaşmıştır. Ancak, sadece tek bileşimin çalışılması nedeniyle vanadyumun etkilerinin genellenebilirliği ve mikro yapı dönüşüm mekanizmalarına dair bilgiler sınırlı kalmıştır (Santosh vd., 2022).

Diğer bir çalışmada Ni %51,2-Ti %48,8 tozundan lazer toz yatağı ergitme (LPBF) yöntemiyle gözle görülür çatlak ve porozite içermeyen NiTi parçalar üretilmiş ve ısıl işlem uygulanmadan oda sıcaklığında %6'ya varan çekme süperelastisite elde edilmiştir. Bu başarı, 198 J/mm³ gibi yüksek hacimsel enerji yoğunluğu ve düşük oksijen seviyesinde (100 ppm) üretimle sağlanmış; oluşan <110> baskı yönlü tekstür ve ince Ni₄Ti₃ çökeltileri sayesinde dönüşüm gerilimi ≈300 MPa'a düşürülmüş, çevrim histerezisi daralmıştır. Çalışma, ısı-işlemsiz LPBF-NiTi için en yüksek süperelastisiteyi rapor ederek alana katkı sunarken, oksitlerin dönüşüm çevrimlerine etkisi ve uzun dönem davranış gibi kritik noktalar hâlâ açık sorular olarak kalmıştır (Xue vd., 2022).

Elektromanyetik darbe kaynağı (EMPW) sırasında Al/NiTi ara yüzeyinde gerçekleşen faz dönüşüm mekanizmalarının incelendiği çalışmada ise 1 mm kalınlığındaki Al ve NiTi plakalar arasında 15 kJ enerjiyle gerçekleştirilen kaynaktaki, ~250 nm kalınlığında reaksiyon tabakası olduğu gösterilmişti. Kaynak öncesi NiTi'de östenit fazı (Af = 23,5 °C) baskınken, kaynak sonrası martensit fazı ve nanokristal–amorfoz yapı tespit edilmiştir. Yüksek soğuma hızı amorflaşmayı, EMPW sırasında oluşan GPa düzeyindeki basınç ise gerilme kaynaklı martensit dönüşümünü tetiklemiştir. Bu yönüyle çalışma, EMPW'nin NiTi'de eşzamanlı amorflaşma ve faz dönüşümünü indüklediğini deneysel olarak kanıtlayan ilk örneklerden biridir; ancak yalnızca tek darbe enerjisi kullanılması, mekanik test eksikliği ve dönüşüm mekanizmasının modellenememesi çalışmanın kapsamını sınırlamaktadır (Xie vd., 2024).

Bir diğer çalışmada, metal enjeksiyon kalıplama yöntemiyle %56 Ni - %44 Ti bileşiminde, %25–30 gözenekliliğe ve 20–50 µm ortalama gözenek çapına sahip diş implantları üretilmiştir. Hücre canlılığı testlerinde, 0,2 g/mL ekstrakt konsantrasyonunda V79-4 hücre canlılığı %71, 0,006 g/mL'de ise %94 olarak ölçülmüş; bu sonuçlarla ISO 10993-5 standardına göre sitotoksikite derecesi "0" (yani sitotoksik değil) olarak raporlanmıştır. Ayrıca Ames ve mikronükleus testlerinde mutajenik veya klastojenik bir etki gözlenmemiştir. Çalışmanın literatüre katkısı, MIM yöntemiyle homojen poroziteye sahip ve biyouyumlu NiTi üretilbildiğini sayısal olarak göstermesidir. Ancak uzun süreli

korozyon ve çözünebilirlik verilerinin yanı sıra mekanik yorulma performansının değerlendirilmemiş olması, bu malzemenin klinik uygulanabilirliğini belirsiz bırakmıştır. (Mustafa vd., 2023).

Siddiqui ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada lazer toz yatağı ergitme (LPBF) başta olmak üzere çeşitli eklemeli imalat teknikleriyle üretilen NiTi ve NiTi-Nb alaşımlarının kristalin mimarisi ile kusur mühendisliği stratejilerini karşılaştırarak 200–250 W lazer gücünde nikel buharlaşmasının %25'ten %90'a çıktığını ve bunun Ms ile Af'yi 60–100 °C aralığına yükselttiğini göstermiştir. SLM-NiTiNb numunelerinde 1050 MPa çekme dayanımı ve 30 GPa elastik modül; döküm NiTi'de ise %8 şekil geri kazanımı rapor edilmiştir. Ayrıca 450 °C'de yaşlandırmanın Af'yi 110 °C'ye, Ms'yi 80 °C'ye taşıdığı vurgulanmıştır. Çalışma, işlem parametreleriyle faz dönüşüm sıcaklıklarının tasarlanabileceğini ortaya koyarak literatüre önemli katkı sunsa da, derleme verilerinin deneysel doğrulama eksikliği ve Nb katkısının uzun dönem biyouyumluluğuna dair sınırlı tartışma çalışmanın zayıf yönleridir (Siddiqui vd., 2025).

Ni-zengin tel kullanılarak tel-ark eklemeli imalat yöntemiyle, %50 görev çevrimli ve 20 kHz frekansında darbe akımı, 75 A'lik doğru akıma eklenmiş ve bu şekilde beş katmanlı ince bir duvar üretilmiştir. Üretim sırasında meşale hızı 100 mm/dk, tel besleme hızı 900 mm/dk ve ara katman sıcaklığı 500 K olarak ayarlanmıştır. EBSD analizleri, iri tanelerin hacmini %42,06 oranında azaltmış ve ortalama tane boyutunu $78,98 \pm 10,49 \mu\text{m}$ 'den $55,34 \pm 5,24 \mu\text{m}$ 'ye düşürerek mikroyapıda belirgin bir iyileşme sağlamıştır. Sayısal akışkanlar dinamiği simülasyonu, darbe titreşimlerinin eriyik havuzunda karıştırmayı artırdığını ve tane incelmesini teşvik ettiğini göstermiştir. Ancak, mekanik özellikler ve faz dönüşüm davranışı deneysel olarak değerlendirilmediği, ayrıca model yalnızca beş katmanla sınırlı olduğu için, elde edilen sonuçların daha kalın yapılar ve işlevsel performans açısından genellenebilirliği sınırlı kalmıştır (Ke vd., 2022).

Vanaei ve arkadaşlarının çalışmasında NiTi stent üretiminde konvansiyonel yöntemleri LPBF ile karşılaştırmış; LPBF sürecinde Ni buharlaşmasının dönüşüm sıcaklıklarını değiştirerek implantların vücut ısısında aşırı sert olmasına yol açabildiğini, dolayısıyla lazer parametrelerinin hassas kontrol gerektirdiğini belirtmiştir. NiTi'nin süperelastik deformasyon kapasitesinin %8'e kadar çıktığı gösterilmiş; periferik self-expand stentlerin yılda yaklaşık 40 milyon çevrime maruz kaldığı ve yorulma direncinin yüzey pürüzlülüğü ile tasarıma duyarlı olduğu vurgulanmıştır. Yüzey işleme ve elektroparlatmanın yorulma ömrünü artırabileceğini ortaya koyarak literatüre katkı yapan

makale, LPBF’de optimum Ni/Ti oranını sağlayacak kapalı çevrim kontrol stratejileri önermediği için sınırlı kalmıştır (Vanaei vd., 2024).

NiTi alaşımlarının üretiminde kullanılan her yöntem, malzemenin mikroyapısını, mekanik performansını ve şekil hafıza davranışını belirgin biçimde etkiler. Ergitme temelli yöntemler yüksek saflık ve homojenlik sağlasa da yüksek sıcaklığa bağlı bileşim kayıpları ve oksidasyon riski taşır. Toz metalurjisi ve mekanik alaşımlama, düşük sıcaklıklarda bileşim kontrolü ve gözeneklilik ayarı imkânı sunarken sinterleme sonrası yorulma direncine dair verilerin eksikliği hâlen bir zorluk olarak kalmaktadır. İnce film ve serbest biçimli elektron demeti ya da lazer tabanlı eklemeli imalat yöntemleri, karmaşık geometri ve ince duvarlı yapı üretimini mümkün kılar; ancak proses parametrelerinin Ni buharlaşması, kalıntı gerilmeler ve yüzey oksitlenme gibi işlevsel özellikler üzerindeki etkileri tam olarak nicelendirilebilmiş değildir. Katmanlı üretim teknikleri, malzemenin dönüşüm sıcaklıklarını ve çevrimsel kararlılığını hassas şekilde ayarlama potansiyeli taşısa da uzun dönem yorulma davranışı, biyouyumluluk ve büyük ölçekli parçalardaki tutarlılık konularında daha kapsamlı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Gelecekte, her bir yöntemin mikro yapı–işlev ilişkisini sistematik olarak kıyaslayan karşılaştırmalı çalışmalara odaklanmak; süreç parametrelerini ölçeklenebilir üretime ve klinik uygulama gereksinimlerine göre optimize etmek; ayrıca uzun dönem mekanik ve biyolojik performans verilerini bütüncül bir bakış açısıyla ele almak, NiTi alaşımlarının güvenilir ve tekrarlanabilir üretimini sağlamada kritik rol oynayacaktır.

2.3.1. Ergitme yöntemi

Ergitme yöntemleri, NiTi alaşımlarının yüksek saflık ve homojenlik gerektiren biyomedikal uygulamalarda tercih edilmesinin temelini oluşturur. Bu sınıfta özellikle Vacuum Arc Remelting (VAR) ve yeniden ergitme (remelting) adımları, alaşım bileşenlerinin buharlaşma kayıplarını minimize ederek mikroyapının dengeli dağılmasını sağlar. Su soğutmalı bakır pota kullanımı gibi donanım iyileştirmeleri, pota kirliliğini ortadan kaldırırken ergitme ortamında yüksek vakum koşulları östenit fazının baskın olması ve hiperelelastik davranışın korunmasına yardımcı olur. Ayrıca, farklı katkı elementlerinin (Ag, Nb, V, Si vb.) kontrollü ilavesi ve ardışık ergitme süreçleri, faz dönüşüm sıcaklıklarının ayarlanmasına ve istenmeyen intermetalik faz oluşumlarının engellenmesine imkân tanır. Bu başlık altında, VAR ve ark-yeniden ergitme tekniklerinin NiTi ve türevlerinin üretimindeki rolü, avantajları ve karşılaşılan zorluklar ele alınacaktır.

De-Chang Tsai ve Chen-Hsueh Chiang'ın yürüttüğü çalışmada, biyomedikal uygulamalar için NiTi alaşımı üretiminde VAR yönteminin etkinliği detaylı biçimde değerlendirilmiştir. Bu yöntemde su soğutmalı bakır pota kullanımı sayesinde pota kirliliği önlenmiş ve alaşımın homojenliği artırılmıştır. Araştırmacılar, saflaştırılmış nikel ve titanyumun yüksek vakum ortamında ergitilmesiyle elde edilen alaşımın mikroyapı, mekanik özellikler ve faz dönüşüm sıcaklıklarını incelemişlerdir. ASTM standartlarına uygunluk gösteren bu alaşımda, oda sıcaklığında östenit fazının baskın olduğu ve hiperelestatik davranış sergilediği görülmüştür. Ayrıca, biyoyumluluk testlerinde hücre proliferasyonu ve yapışmasının başarılı sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Tsai ve Chiang, 2015). Benzer biçimde, Álvares da Silva ve Jorge Otubo tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da NiTiAg alaşımlarının VAR yöntemiyle üretimi detaylı şekilde ele alınmıştır. Bu çalışmada, %0.25'ten %4.00'e kadar farklı gümüş içeriklerine sahip NiTiAg alaşımları üretilmiş ve ergitme ile yeniden ergitme (remelting) adımlarının alaşım homojenliğine etkisi değerlendirilmiştir. Araştırmacıların geliştirdiği özel VAR süreci, özellikle gümüşün yüksek buharlaşma potansiyeline karşı önlemler içermekte olup, alaşım homojenliğini artırmaya yönelik üç kez yeniden ergitme adımı ile optimize edilmiştir. Yapılan DSC analizleri, üç yeniden ergitme sonrası hem termal hem de kimyasal homojenliğin sağlandığını ortaya koymuştur. Çalışmanın dikkat çekici bir sonucu ise, teorik bileşim değerlerine kıyasla Ag içeriğinde %15-30 oranında buharlaşma kaynaklı kayıplar yaşanmasıdır; ancak bu kayıplara rağmen elde edilen alaşımlar, bakteriyel adezyonu azaltıcı biyofonksiyonel potansiyel sergilemiştir (Álvares Da Silva ve Otubo, 2018).

Ibrahim ve arkadaşlarının çalışmasında, vakum ark ergitme yöntemiyle üretilen NiTi alaşımının biyoyumlu olduğu ve hücre canlılığı üzerinde olumsuz etkisinin bulunmadığı gösterilmiştir. Benzer şekilde, Álvares da Silva'nın yürüttüğü deneysel çalışmada, VAR yöntemiyle farklı Ag içeriklerinde NiTiAg alaşımları elde edilmiş ve homojenliğin artırılması için yeniden ergitme adımlarının kritik olduğu belirtilmiştir. Tsai'nin çalışması ise, bu yöntemin yüksek saflıkta ve östenit fazı baskın NiTi üretiminde etkili olduğunu ortaya koymuştur (Ibrahim vd., 2023).

Salvetr, Školáková ve Kopeček'in yürüttüğü çalışmada, ark yeniden ergitme (arc remelting) yöntemiyle üretilen NiTi alaşımlarına %5 oranında Nb, V ve Si katkılarının mikro yapı ve dönüşüm davranışı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Yazarların araştırması, özellikle Ti_2Ni fazının miktarını azaltmak ve faz dönüşüm sıcaklıklarını kontrol edebilmek için yeniden ergitme adımlarının önemli olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca, Si katkısının, pahalı elementler olan Pt veya Pd yerine geçebilecek şekilde martensitik fazı stabilize ederek dönüşüm sıcaklıklarını yükseltebildiği gösterilmiştir. Bu yönüyle çalışma, ekonomik ve termal açıdan optimize edilmiş alaşımların üretiminde alternatif katkı elementlerinin etkili olabileceğini göstermektedir (Salvetr vd., 2017).

Farklı araştırmalar vakum ark ergitme (VAR) yönteminin NiTi ve türevi alaşımların üretiminde yüksek saflık, faz homojenliği ve biyomedikal uygunluk açısından başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Tsai ve Chiang'ın çalışması, hipereelastik davranışın elde edilmesinde bu yöntemin etkili olduğunu ortaya koyarken; Álvares da Silva, özellikle yeniden ergitme adımlarının kimyasal dengeyi sağlama açısından kritik olduğunu vurgulamıştır. Ancak bu çalışmalar aynı zamanda, Ag gibi uçucu elementlerin VAR sürecinde buharlaşarak teorik bileşimden sapmalara yol açabileceğini de ortaya koymuştur. Ayrıca, Salvetr'in bulguları bu yöntemde kontrolsüz faz oluşumları gibi mikroyapısal sorunların hâlâ önemli bir risk olduğunu göstermektedir.

2.3.2. Toz metalurjisi yöntemleri ile NiTi üretimi

Bu yöntemde farklı element tozları uygun oranlarda birleştirilerek karıştırılır ve ardından soğuk presleme ile kompakt hale getirilir. Sinterleme adımı ile nihai faz dönüşümleri sağlanır. Bu yöntemde difüzyon sinterleme sırasında gerçekleşir ve tozlar karıştırılırken yapısal bir faz değişimi gözlenmez.

Anikeev ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada gözenekli NiTi–Ti alaşımları, %0–10 atomik oranlarında Ti tozu ilavesiyle difüzyon sinterleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. 1255 °C'de 15 dakika süren sinterleme işlemi sonrasında örneklerin bağıl yoğunlukları %50–70, ortalama gözenek çapları ise 60–100 µm aralığında ölçülmüştür. Ti ilavesi %5'in üzerine çıktığında, TiNi matrisinin Ti/Ni oranı 0,997'ye yaklaşmış; Ti₂Ni fazının hacimsel oranı %8,3'ten %25,3'e yükselmiştir. Buna rağmen martensitik dönüşüm dizisi (B2→R→B19') korunmuş ve başlangıç dönüşüm sıcaklığı (Ms) yaklaşık 57 °C'ye sabitlenerek insan vücut sıcaklığına uyum sağlamıştır. DSC analizleri, 340–273 K aralığında iki kademeli dönüşüm davranışını doğrulamıştır. Bu çalışma, yalnızca toz oranlarını değiştirerek kimyasal denge ve dönüşüm sıcaklıklarının kontrol edilebileceğini ortaya koyması açısından değerli bir katkı sunmaktadır. (Anikeev vd., 2022).

Li ve arkadaşları, elementel Ni ve Ti tozlarını 1250 °C'de 6 saat vakum ortamında sinterlemiş, ardından NaCl boşluk oluşturucu ve 450 °C'de 0,5 saatlik yaşlandırma işlemi

uygulayarak %14, %22 ve %37 poroziteye sahip NiTi köpükler üretmiştir. Yaşlandırılmış numunelerde Ni_4Ti_3 çökeltilerinin homojen dağılması sayesinde, %14–22 porozite aralığında ≥ 1600 MPa basma dayanımı, %8 ön deformasyonda %99,6 geri kazanım ve 60 ardışık çevrim sonunda yalnızca %0,4–0,85 arasında değişen artık şekil ile son derece kararlı bir süperelastisite elde edilmiştir. Porozite %37'ye çıkarıldığında, dayanım 1236 MPa'a, artık şekil %0,07'ye düşmüş; elastik modül ise 6–7 GPa aralığında ölçülerek kemik benzeri rijitlik yakalanmıştır. Bu çalışma, elementel tozların yüksek sıcaklıkta homojenleştirilmesi ve Ni_4Ti_3 çökeltilerinin kontrollü yaşlandırılmasıyla, gözenekli NiTi yapılarında çevrimsel süperelastisite kararlılığının önemli ölçüde artırılabilirliğini nicel olarak göstermektedir. (Dongyang Li vd., 2023).

Toz metalurjisi yöntemleri, NiTi alaşımlarının hem mikroyapı hem de içerik bazında hassas kontrolünü mümkün kılarak istenen gözeneklilik seviyelerinde yüksek mekanik dayanım ve işlevsel süperelastik kararlılık elde etmeyi sağlar. Difüzyon sinterlemesiyle gözeneklilik ve faz dağılımı ayarlanarak dönüşüm sıcaklıkları hedeflenen aralıklara taşınabilir; yaşlandırma adımları ise çökeltilerin homojen dağılmasını destekleyerek çevrimsel performansı önemli ölçüde iyileştirir. Bununla birlikte, poroziteli yapıların kırılma mekaniği, uzun dönem yorulma direnci ve biyouyumlu ortamda davranışları hâlâ yeterince irdelenmemiştir. Fe veya Ti katkıları, tribolojik ve yapısal özellikleri geliştirse de şekil hafıza etkisinin tüm karakteristiklerini ortaya koyacak fonksiyonel testlere ihtiyaç duyulmaktadır. Gelecekte, sinterleme parametrelerinin daha rafine optimizasyonu ve *in vivo* / korozyon testlerinin eklenmesiyle, toz metalurjisi yoluyla üretilen NiTi alaşımlarının medikal ve yapısal uygulamalardaki potansiyeli tam olarak açığa çıkarılabilecektir.

2.3.3. Eklemeli imalat ile NiTi üretimi

Eklemeli imalat (Additive Manufacturing, AM) yöntemleri, NiTi alaşımlarının karmaşık geometriye sahip bileşenler hâlinde doğrudan üretilmesini mümkün kılarak geleneksel işlemlere kıyasla tasarım özgürlüğünü ve malzeme kullanım verimliliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Özellikle tel ark biriktirme (WAAM), lazer toz yatağı füzyon (LPBF), selektif lazer eritme (SLM) ve binder jet gibi farklı AM teknikleri, NiTi'nin mikro yapısını ve faz dönüşüm karakteristiklerini katman bazında kontrol etme imkânı sunar. Bununla birlikte, süreç parametrelerine bağlı olarak ortaya çıkan gözeneklilik, artakalan gerilmeler, kompozisyon sapmaları ve yüzey pürüzlülüğü gibi

zorlu problemler, üretim sonrası işlemlerle (tavlama, ısıl işlem, yüzey düzeltme) dengelenmeyi gerektirir. Aşağıda, AM ile üretilen NiTi bileşenlerin termomekanik ve fonksiyonel performansını inceleyen önemli çalışmaların bulguları sunulmuştur.

Bikbaev ve arkadaşları (2024), WAAM yöntemiyle üretilen çok katmanlı Ti–Ni alaşımı üzerinde, farklı kimyasal bileşime sahip katmanlardan alınan numunelerin 10 termodöngü altındaki dönüşüm sıcaklıkları ve deformasyon davranışlarını incelemiştir. Ti-zengin katmanda martensitik dönüşüm sıcaklıkları düşerken, Ni-zengin katmanlarda sabit kalmıştır. Her iki numunede şekil hafızası oranı sabit kalmış, ancak kalıcı deformasyon yalnızca ilk döngüde gözlenmiştir. Ti-zengin katman içeren numune erken kırılmış, bu da katman kompozisyonunun yorulma dayanımını etkilediğini göstermiştir. Çalışma, tasarımda Ti-zengin katmanlardan kaçınılması gerektiğini önermekte, ancak sınırlı döngü sayısı ve mikroyapısal analiz eksikliği genel geçer sonuçlara ulaşılmasını kısıtlamaktadır. (Bikbaev vd., 2024).

Bir diğer çalışmada, Mousapour ve arkadaşları (2023), Ni₅₀Ti₄₅Cu₅ (atom %) alaşımının vat fotopolimerizasyon (DLP) yöntemiyle basılabilirliğini incelemiştir. Elementel ve mekanik alaşımlı tozlar kullanılarak hazırlanan reçineler, 45–65 wt% dolgu oranı ve 20–46 µm toz boyutuna göre formüle edilmiştir. Üretilen numunelerde yüzey pürüzlülüğü %6,42–10,31, kırılma dayanımı 12,4–23,5 MPa ve sertlik 343–461 HV_{0.05} aralığında ölçülmüştür. İnce toz ve yüksek dolgu, poroziteyi azaltıp yoğunluğu (~5,6 g/cm³) artırsa da, yüksek iç porozite mekanik performansı sınırlamıştır. Ayrıca, reçine kalıntılarının tamamen giderilmesi ve sinterleme parametrelerinin optimize edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Mousapour vd., 2023).

Literatürde yer alan bir başka çalışmada, SLM yöntemiyle Ni_{50.1}Ti_{49.9} alaşımından 5 mm çapında, 0,45–0,55 mm duvar kalınlığına sahip ince borular üretilmiş ve dönüşüm sıcaklıkları ile burulma davranışları değerlendirilmiştir. Üretim sırasında oluşan oksit ve karbon birikimi, R-fazı içeren Ti₄Ni₂O_x ve Ti-zengin çökeltilerin oluşumuna neden olmuş; bu da Af sıcaklığını 0 °C'ye, Ms sıcaklığını ise –50 °C altına düşürmüştür. Yaklaşık %3 süperelastik deformasyon gözlenmiş, ancak %2'yi aşan kalıcı şekil değişimi ve ince duvarlı örneklerde buruşma kaynaklı erken kırılmalar raporlanmıştır. Çalışma, R-fazı ve yüzey kalitesinin mekanik kararlılığa etkisini göstermektedir; ancak gerilim birikimi ve yüzey pürüzlülüğüne dair mikro yapısal analizlerin eksikliği, değerlendirmeyi sınırlamaktadır (Safaei, Nematollahi, vd., 2021).

Ekleme imalat teknikleri, NiTi alaşımlarının karmaşık geometri ve kontrollü mikro yapıya sahip bileşenler hâlinde üretilmesine imkân vererek geleneksel yöntemlerle

erişilemeyen tasarım ve işlevsellik olanakları sunmaktadır. WAAM, LPBF, SLM ve binder jet gibi farklı süreçler, her ne kadar yüksek yoğunluk ve iyi şekil hafıza geri kazanımı gibi avantajlar sağlasa da, gözeneklilik kontrolü, artakalan gerilmeler, faz dengesi sapmaları ve yüzey kalitesi sorunları üretim sonrası ısıl işlem ve mikro yapı düzenlemeleri gerektirmektedir. Çalışmalar, AM ile üretilen NiTi parçaların termomekanik kararlılığının katman kompozisyonu, sinterleme ve yaşlandırma parametrelerine sıkı şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, optimal fonksiyonel performans için, AM sürecinin her aşamasında hem yapısal hem de işlevsel özelliklerin birlikte ele alınarak süreç-mikroyapı-davranış ilişkilerinin titizlikle tasarlanması gerekmektedir.

2.4. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama, toz hâlindeki metallerin yüksek enerjili değirmenlerde sürekli çarpışma, deformasyon ve soğuk kaynaşma yoluyla atomik ölçekten homojen karışım ve nanokristalin yapı elde etmeyi mümkün kılan bir katı hâl sentez yöntemidir. Bu teknik, özellikle NiTi gibi faz dönüşüm sıcaklıkları ve mikroyapı özellikleri yüksek hassasiyet gerektiren alaşımların üretiminde; elementlerin çökelti ve ara fazlar oluşturmadan doğrudan katı çözültü halinde dağılmasını sağlayarak özgün mekanik ve fonksiyonel işlevsellik kazandırır. Öğütme parametreleri devir hızı, bilye/toz oranı ve işlem süresi hem partikül boyutu hem de kristalit ölçeği üzerinde ayarlanabilir kontrol sunarken, elde edilen tozların sonraki sinterleme veya eklemeli imalat adımlarında performansını doğrudan belirler. Bu bölümde, farklı sistemlerde gerçekleştirilen çalışmalar ışığında mekanik alaşımlamanın mikro yapıyı, faz dengelerini ve mekanik özellikleri nasıl dönüştürdüğü ve bu dönüşümlerin NiTi esaslı akıllı malzemelere kazandırdığı yenilikçi potansiyeller ele alınacaktır.

Shuai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kavanoz tipi top değirmeniyle saf Zn tozlarını 350 rpm'de, 20:1 top/toz oranıyla 30 saate kadar mekanik alaşımlamaya tabi tutarak nano-ölçekte taneler elde etmişlerdir; 4 saatlik işlemin ardından ortalama tane boyutu $69,3 \pm 15,9$ nm'ye gerilerken, 20–40 saat aralığında $28,3 \pm 6,8$ nm'de doyumluğa ulaşmışlardır. Elde edilen nano-taneli tozlar, as-alınan mikron-taneli Zn ile %25–75 oranlarında karıştırılarak düşük enerjili küre değirmeninde 8 saat işlenmiş ve çekirdek/örtü (core/shell) heterojen taneli tozlar hazırlanmıştır. Bu tozlar, lazer toz yatağı füzyon (LPBF) yöntemiyle ultra hızlı ısıtma-soğutma döngülerine maruz bırakılarak,

çekirdek kısmı mikron-taneli, kabuk kısmı nano-taneli özgün bir yapı taşımış ve böylece hem %2,1'e varan eğilme sertliği iyileşmesi hem de %58'e kadar plastik deformasyon kapasitesi artışı sağlanmıştır. Çalışma; mekanik alaşımlama işlem parametreleriyle toz tanelerinin nümerik bağlılığını kurup, bu taneleri LPBF ile korumayı başararak literatüre HGS Zn üretimi konusunda yeni bir rota önermektedir. Bununla birlikte, toz aşamasındaki nano-tane oluşumunun temel kinetik mekanizmalarının ayrıntılı atomik modellemelerle desteklenmemesi ve farklı PCA (işlem kontrol ajanı) türlerinin etkisinin ele alınmamış olması eksik yanlardır (Shuai vd., 2024).

Salur ve arkadaşları, nano boyutta TiC takviyeli AA7075 alüminyum matrisli kompozitleri yüksek enerjili bilyalı değirmende mekanik alaşımlama ve sıcak presleme yöntemleriyle üretmişlerdir. Çalışmalarında, öğütme süresinin (15 dk – 10 saat arası) partikül morfolojisi, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve tane altı gerinim üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Elde edilen bulgular, TiC nanoparçacıklarının matris içinde homojen dağılımının 2 saatlik öğütme süresinden itibaren sağlandığını ve bu dağılımın özellikle sertlik artışında belirleyici olduğunu göstermiştir. 10 saatlik öğütme ile sertlik üç katına çıkarken, en yüksek çekme dayanımı 1 saatlik öğütmede elde edilmiştir. Bu da mekanik alaşımlama parametrelerinin, nihai kompozit malzemenin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerinde kritik rol oynadığını ortaya koymuştur (Salur, Acarer, vd., 2021).

Başka bir çalışmada, 50Ni–50Ti elementel tozları 10:1 bilye/toz oranı ve 600 rpm hızla 60 saat boyunca planet değirmende mekanik olarak alaşımlanarak nanokristalin ve düzensiz B2-NiTi fazı elde edilmiştir. Kristalit boyutu 25 nm, partikül boyutu yaklaşık 15 µm, iç gerinim %1,2 ve mikrosertlik 922 HV olarak ölçülmüş; bu değer, literatürdeki tipik sertlik seviyesinin (~350 HV) yaklaşık üç katıdır. İlk saatlerde tabakalı yapı oluşurken, 30 saat sonunda Ni kafesinde %11,1 oranında Ti çözünmüş ve aşırı doymuş bir katı çözelti ortaya çıkmıştır. 1173 K'de 30–60 dakika yapılan tavlama işlemi, tane boyutunu 62–95 nm'ye çıkarmış; sertliği 624 HV'ye düşürmüş ve yapının düzenliliğini gösteren parametreyi 0,94'e yükseltmiştir. Yan faz olarak NiTi₂ ve Ni₃Ti belirlenmiştir. Bu çalışma, mekanik alaşımlama ile yüksek sertlikli nanokristalin NiTi üretiminin mümkün olduğunu ve tavlama ile mikroyapının kontrol edilebileceğini göstermiştir. (Mousavi vd., 2008).

Suryanarayana, çalışmasında mekanik alaşımlama sürecini tarihsel gelişim, enerji aktarım mekanizmaları ve faz evrim modelleri bağlamında kapsamlı şekilde incelemiş; örneğin Ni₁₀Zr₇ sisteminde tek faz amorfisitenin ancak enjeksiyon şok gücünün 0,4–0,8

$W \text{ g}^{-1}$ aralığında tutulmasıyla elde edildiğini, sınır dışına çıkıldığında kristal-amorf karışımı oluştuğunu nicel olarak ortaya koymuştur. İncelemeler, çarpma başına iletilen enerjinin değirmen tipi, bilya çapı ve devir hızıyla arttığını; attritor değirmenlerde $\sim 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ortam hızıyla kilogram ölçeğinde toz işlenebildiğini vurgulamış ve ppm seviyesindeki kontaminasyonun bile faz dönüşümlerini bozabileceğini belirtmiştir. Derleme, supersatüre katı çözeltiler, nanokristalin yapılar, kuazikristaller ve amorf fazların MA ile sentezlenebileceğini, enerji hesaplarının bilya-toz çarpma frekansına dayandığını göstererek araştırmacılara parametre seçimi konusunda sayısal kılavuz sunmuştur; ancak ideal çarpma varsayımlarına dayanan bazı enerji modelleri ile NiTi gibi biyomedikal alaşımlardaki uzun dönem performans verilerinin sınırlı tartışılması çalışmanın eleştiriye açık yönleridir (Challapalli Suryanarayana, 2019).

Salur ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, mekanik alaşımlama tekniğini kullanarak, 0,5 wt% Y_2O_3 nanoparçacık takviyeli 7075 alüminyum alaşım kompoziti üretmişlerdir. Çalışmada, 400 rpm dönme hızında ve 10:1 top-toz kütle oranında, 0,25, 1, 1,5, 2 ve 10 saat gibi farklı sürelerde öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş tozlar, 30 dakika boyunca $430 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 400 MPa basınç altında sıcak presleme ile birleştirilmiştir. Mekanik alaşımlamanın etkisiyle sertlikte %164 ve nihai çekme dayanımında %90 oranında kayda değer bir artış elde edilmiştir. Ayrıca, referans tozun 35,2 nm olan kristal boyutu, 10 saatlik öğütme sonrasında 24,45 nm'ye düşürülmüştür (Salur, Aslan, vd., 2021).

Salur'un çalışmasında 450 rpm hızda gerçekleştirilen mekanik alaşımlama (MA) prosesinin, 20:1 bilya/toz oranı kullanılarak matris ve takviye fazları arasındaki segregasyon ve aglomerasyonu planetsel hareketin yüksek enerjisi sayesinde ortadan kaldırdığını ve bu yöntemin en uygun üretim prosesi olduğunu bildirmiştir. Araştırmacı, bu yöntemle matris ve takviye fazları arasında nanoskopik boyutlarda (35 nm kristal boyutuna kadar) tane inceltme mekanizması elde edilebildiğini ve alaşımlama elementlerinin katı çözelti limitlerinin artırılabilirliğini belirtmiştir. 4 saat öğütme sonucunda Cu-Cr- Y_2O_3 sistemi için %0.3 latis gerinimi ve 0.8×10^{15} çizgi/m² dislokasyon yoğunluğu değerlerine ulaşıldığını rapor etmiştir. Toz metalurjisi ve bilyeli öğütme yöntemlerinin başarılı kombinasyonunun, yüksek hacim oranında oksit parçacıkları içeren metal bazlı oksit dispersiyon sertleştirilmiş (ODS) alaşımlarının üretimini sağladığını ve 1 wt% Y_2O_3 takviyesi ile Brinell sertliğinin 39 HB'den 95 HB'ye (%145 artış) yükseldiğini ifade etmiştir. Bununla birlikte, mevcut literatürde bakır bazlı ODS kompozitlerde bilyeli öğütme süresinin ve <35 nm boyutundaki oksit bazlı sert seramik

nanoparçacıkların eş zamanlı etkilerinin yüzeysel olarak incelendiğini ve bu parametrelerin mikroyapısal evrim üzerindeki ko-etkisinin değerlendirilmesine yönelik çalışmaların sınırlı olduğunu vurgulamıştır (Salur, 2022).

MA, başlangıçta bir katı hal sentez yöntemi olarak geliştirilmiş olup, günümüzde gelişmiş metal matrisli kompozitlerin, amorf yapılı malzemelerin ve nanoyapılı alaşımların üretilmesinde yaygın olarak kullanılan yenilikçi bir tekniktir (Prasad Yadav vd., 2012). Bu yöntem, toz hâlindeki farklı metallerin yüksek enerjili bilyeli değirmenlerde tekrarlanan çarpışmalarla plastik deformasyona uğraması, kaynaklanması ve kırılması esasına dayanır. İşlem süresince toz parçacıkları arasındaki sürekli temas ve deformasyon, elementlerin atomik düzeyde karışmasını sağlayarak difüzyon süreçlerini hızlandırır. MA, özellikle geleneksel ergitme teknikleriyle bir araya getirilemeyen elementlerin homojen biçimde alaşımlanmasını mümkün kılar (Benjamin ve Volin, 1974). Ayrıca, bu yöntemle elde edilen malzemeler çoğu zaman nanokristalin, süpersatüre katı çözeltili veya amorf faz içerebilir; bu da malzemeye özel mekanik, termal veya elektriksel özellikler kazandırır. Özellikle şekil hafızalı alaşımların geliştirilmesinde, katkı elementlerinin homojen dağılması ve yapı üzerinde hassas kontrol sağlanabilmesi nedeniyle MA önemli bir üretim alternatifi olarak öne çıkmaktadır (C Suryanarayana, 2001).

Bir çalışmada, Ti–Mg–Sr toz karışımı 30 saat boyunca 200 rpm’de mekanik olarak alaşımlanmış, ardından 500 MPa soğuk pres ve 1050 °C’de 5 dakikalık mikrodalga sinterleme ile %80,2 yoğunlukta kompakt yapılar elde edilmiştir. Kristalit boyutu tozlarda 41 nm’ye, sinterlenmiş örneklerde ise 78 nm’ye düşürülmüş; %19,8 gözeneklilikle birlikte 36 ± 7 GPa elastik modül ve $1,8 \pm 0,8$ GPa sertlik değerleri ölçülmüştür. Mikroyapıda $MgTiO_3$ ve $Mg_{5.2}Sr$ fazlarının yanı sıra Ti ana fazında amorf bölgeler gözlenmiş; Ms/Mf dönüşüm sıcaklıkları 39/35 °C olarak belirlenmiştir. Nanotane-gözenek kombinasyonu sayesinde kemik benzeri düşük elastik modül hedefine ulaşılmıştır. Ancak yetersiz densifikasyon, faz kararlılığının yalnızca XRD-TEM ile değerlendirilmesi ve yorulma/korozyon testlerinin yapılmamış olması, biyomedikal uygulamalara yönelik genellemeleri sınırlamaktadır (Pradeep, Hegde, Rajendrachari, vd., 2022).

Parida ve arkadaşları, $Ti_{50}Ni_{(50-x)}Fe_x$ ($x = 0-10$ at%) tozlarını 8 saat/300 rpm planet değirmende alaşımlayıp 600 MPa’da soğuk sıkıştırdıktan sonra 1050 °C/4 saat fırınsız sinterle %66,3’e varan bağıl yoğunluklu numuneler üretmiş; 8 at% Fe ilavesiyle sertliği 372,7 VHN’ye çıkarırken sürtünme katsayısını 0,37’ye düşürmüş ve 0 at% Fe

örneklerinde 67,7 MPa akma, 76,2 MPa basma dayanımı elde etmiştir. FE-SEM/XRD analizleri intermetalik (Ni,Fe)-rik ve Ti-rik bölgelerin poroziteyi artırarak mukavemeti düşürdüğünü, Fe katkısının R-faz ara dönüşümlü NiTi martenzitini korurken aşırı porozite nedeniyle toklukta kayıp yarattığını göstermiştir. Faz dağılımının homojensizliği, basınçsız sinterle kısıtlı yoğunluk ve uzun çevrim fonksiyonel testlerin yapılmaması çalışmanın zayıf yönleridir (Parida vd., 2023).

NiTi levha yüzeyine uygulanan bir çalışmada, 20 kHz frekans ve 50 μm genlikli ultrasonik mekanik kaplama-zırhlama yöntemiyle, 10–50 nm boyutlarında HA/Ti nanoparçacıkları içeren yaklaşık 600 nm kalınlığında bir biyoseramik tabaka oluşturulmuştur. İşlem süresi 10 saniyeye ayarlandığında HA içeriği maksimize edilmiş, 120 saniyede yüzey pürüzlülüğü 5,1 μm 'den 3,5 μm 'ye düşürülmüştür. 300 saniyelik kaplama sonrası uygulanan fiber lazer tavlama ile tabaka kalınlığı 300 nm'ye sıkışmış; kritik çizik yükü 12,7 mN'den 33,9 mN'ye, korozyon akım yoğunluğu ise 0,350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den 0,046 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye inmiş ve böylece adezyon ile HBSS bariyer direnci %85 oranında iyileştirilmiştir. Ancak kaplamanın NiTi matriste mekanik alaşımlamaya dayanmaması, kalınlığın tribolojik uygulamalar için yetersiz kalması ve yorulma ile süperelastisite davranışlarının incelenmemesi, çalışmanın biyomedikal alana katkısını sınırlamaktadır (Lin vd., 2022).

MA, toz hâlindeki malzemelerin nanokristalin yapıya, süpersatüre katı çözelti ve amorf fazlara kavuşmasını sağlayarak geleneksel ergitme ve sinterleme süreçlerinin ötesinde hem mekanik hem de işlevsel kazanımlar sunmaktadır. Değirmen hızı, bilye/toz oranı ve işlem süresi gibi parametreler; partikül boyutu, kristalit ölçeği ve katkı fazlarının homojen dağılımı üzerinde kesin kontrol imkânı tanırken, elde edilen tozlar sonraki sinterleme veya eklemeli imalât adımlarında sertlik, aşınma direnci ve dönüşüm sıcaklıkları gibi kritik performans kriterlerini doğrudan belirler. Geliştirilen dinamik ve kinetik modeller süreç optimizasyonu için yol gösterici olsa da, kısa süreli dinamikleri tam yakalayamama ve biyomedikal uygulamalardaki uzun dönem yorulma, korozyon dayanımı ile biyouyumluluk eksiklikleri; hem modelleme hem de deneysel testlerle derinlemesine ele alınmayı gerektirmektedir. Önümüzdeki adım, mekanik alaşımlanan tozların optimize sinterleme profilleriyle entegrasyonu ve kapsamlı çevrimsel, korozyon ve hücre düzeyinde performans değerlendirmeleriyle; NiTi gibi akıllı alaşımlarda yüksek güvenilirlik, kararlılık ve süperelastik özelliklerin eş zamanlı korunmasını sağlamaktır.

2.5. Kaplama Teknolojileri

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan implant ve doku iskeletlerinin, sadece temel yapısal gereksinimleri karşılması yeterli değildir; aynı zamanda biyouyumluluk, antibakteriyel etki ve hücre ile etkileşim açısından da geliştirilmiş yüzey özelliklerine sahip olmaları gerekmektedir (Busch vd., 2014). Bu noktada kaplama teknolojileri, biyomalzemelerin yüzey kimyasını ve morfolojisini değiştirerek hücre adezyonu, proliferasyonu ve farklılaşmasını olumlu yönde etkileyen kritik bir mühendislik aracıdır (Carroll vd., t.y.). Özellikle elektrospin gibi yöntemlerle üretilen nanofiber matrislerin, antimikrobiyal ajanlar ve biyolojik makromoleküllerle kaplanması sayesinde hem enfeksiyon kontrolü sağlanmakta hem de doku rejenerasyonu için uygun mikroçevre oluşturulmaktadır (Z.-M. Huang vd., 2003; El Fawal, 2020).

Bu bağlamda, biyomedikal amaçlı elektrospinle üretilmiş iskelet yapılarına yönelik kaplama teknolojileri üzerine literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Özellikle Ag nanoparçacıklarıyla antibakteriyel özellik kazandırılması, polidopamin aracılığıyla fonksiyonel ara yüzey oluşturulması ve tip I kollajen kaplamalarıyla osteojenik potansiyelin artırılmasına yönelik çalışmalar incelenmiştir. Bu kapsamda Qian ve arkadaşları (2019) tarafından geliştirilen üçlü modifikasyon stratejisi (AgNP kaplama, polidopamin ara yüzeyi ve kollajen tabakası) (Qian vd., 2019), yüzey mühendisliğiyle elde edilen biyofonksiyonel iyileşmeleri detaylı biçimde ortaya koyması açısından dikkate değer bulunmuştur. Li ve arkadaşları (2016) ise, PLGA ve kollajen bazlı elektrospin kaplamalarla işlevselleştirilen kompozitlerin, kemik rejenerasyonu açısından hem biyobozunabilirlik hem de hücre uyumluluk bakımından olumlu sonuçlar verdiğini göstermiştir. Kaplama, hücre proliferasyonunu ve osteoblast adezyonunu artırırken, yüzey topografyası ve pH dengesinin kontrollü biyolojik ortam sağladığı vurgulanmıştır. Bu çalışma, kaplama teknolojilerinin hem malzeme stabilitesini hem de biyolojik cevabı optimize etmede kritik rol oynadığını ortaya koymaktadır (Dawei Li vd., 2016).

Elektrospin yöntemiyle üretilen PCL nanofiberlerin kolajenle kaplanması, yüzeyin hidrofobik doğasını değiştirerek hücre adezyonunu ve yayılımını belirgin biçimde artırmıştır. Bu modifikasyon sayesinde, iskeletin fibroblastlarla etkileşimi güçlenmiş, hücre morfolojisi korunmuş ve biyouyumluluk seviyesi yükselmiştir. Bu tür kaplama teknolojileri, özellikle deri doku mühendisliği gibi uygulamalarda yapay iskeletlerin biyolojik performansını iyileştirmek adına önemli avantajlar sunmaktadır

(Ghosal vd., 2017). Loyo ve arkadaşları da, çalışmalarında elektrospin yöntemiyle üretilmiş PCL/PLGA esaslı nanofiber yapıların yüzeyini kollajen ile kaplamışlar ve bu modifikasyonun hücre davranışı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kaplama işlemi sonrasında elde edilen yapılar, özellikle L929 fibroblast hücrelerinin daha homojen şekilde tutunmasını ve çoğalmasını sağlamıştır. Böylece, biyomalzemelerin yüzeyine uygulanan kaplama teknolojilerinin hücresel yanıtı iyileştirme açısından kritik bir rol üstlendiği gösterilmiştir (Loyo vd., 2023).

Chakrapani ve arkadaşları, asedik asit kullanarak PCL ile tip I kolajeni elektrospin yöntemiyle başarıyla işleyip nanofiber yapı elde etmişlerdir. HFIP gibi toksik çözücüler yerine çevre dostu asedik asidin tercih edilmesiyle, kolajenin yapısal bütünlüğü korunmuş ve elde edilen iskeletlerin ıslanabilirlik, porozite ve lif çapı gibi özellikleri doku mühendisliğine uygun şekilde optimize edilmiştir. Bu çalışma, kaplama teknolojilerinde çözücü seçiminin malzemenin biyoyumluluğu ve fonksiyonel özellikleri üzerinde belirleyici etkisi olduğunu göstermektedir (Chakrapani vd., 2012a).

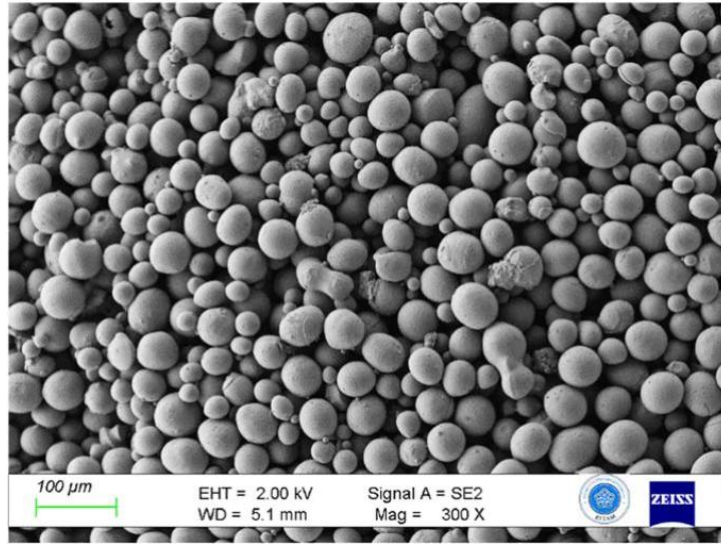
İncelenen çalışmalar kaplama teknolojilerinin yalnızca yüzey özelliklerini iyileştirmekle kalmayıp, biyomedikal iskeletlerin hücresel etkileşimini ve fonksiyonel başarısını da doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada da bu amaçla, PCL-kolajen karışımı kullanılarak elektrospin yöntemiyle hazırlanan nanofiber yapılarla disk tipi numunelerin yüzeyleri kaplanacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemelerin temini, alaşımlama süreçleri, sıkıştırma ve sinterleme yöntemleri ile gerçekleştirilen karakterizasyon ve test adımları detaylı şekilde açıklanmıştır. Numune hazırlığı, tozların mekanik alaşımlanması ve ısıt işlemler dikkatle planlanarak yürütülmüştür. Ayrıca, malzemelerin mikroyapısal, mekanik ve fonksiyonel özelliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli analiz tekniklerinden (XRD, DSC, TGA, FESEM, EDS, Mikro Vickers sertlik testi, basma testi vb.) yararlanılmıştır.

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Numune Hazırlığı

Bu çalışmada, ön alaşımlı NiTi tozu ile ağırlıkça %2,5 oranında Cu ve artan oranlarda (%0,5–2.5) Ag nanopartikülleri kullanılarak farklı kompozisyonlarda alaşımlar hazırlanmıştır. Başlangıç NiTi tozu (Şekil 3.1) küresel morfolojide ve %99,9 saflıkta olup ticari olarak Eckart firması tarafından sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Temin edilen (Eckart) küresel formda NiTi tozlarının SEM görüntüsü

Cu ve Ag elementleri ortalama 20nm boyutta Merck firmasından temin edilmiş olup, %99,9 saflıktadır. Partikül boyutu mikroyapısal homojenliği artırmak amacıyla ortalama 20nm boyutunda temin edilmiştir.

Öncelikle ön alaşımlı nikel-titanyum (NiTi) tozları ile birlikte kullanılacak olan bakır (Cu) ve gümüş (Ag) nanopartiküllerinin mekanik alaşımlama süreci için uygun

şekilde hazırlanması hedeflenmiştir. Alaşım kompozisyonlarının homojenliğini sağlamak ve nanoparçacıkların etkin bir şekilde matris içerisine dağılmasını temin etmek amacıyla, nano boyuttaki Cu ve Ag tozlarının ultrasonik prob yardımıyla dispersiyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ultrasonik homojenizatör Bandelin Sonopuls HD 2200 olup, Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Bandelin Sonopuls HD 2200 ultrasonik homojenizatör.

Nanopartiküller, aglomerasyon eğiliminde olduklarından dolayı, doğrudan karıştırma yöntemiyle homojen bir dağılım sağlanması zordur. Bu nedenle dispersiyon işlemi, reaktif olmayan bir çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada dispersiyon ortamı olarak yüksek saflıkta etanol kullanılmıştır (Şekil 3.3, Şekil 3.4).



Şekil 3.3. %2,5 Cu İlavesi İçin Nano Tozların Hazırlanması

İlk aşamada, belirlenen miktardaki bakır nanoparçacıkları etanol içerisine eklenmiş ve ultrasonik prob cihazı yardımıyla 10 dakika süre ile %20 güçte dağıtılmıştır. Bu işlem sırasında yüksek frekanslı titreşimlerle oluşturulan kavitasyon etkisi sayesinde

Cu partiküllerinin birbiriyle kümelenmesi (aglomerasyon) engellenmiş ve çözelti ortamında tek tek dağılmaları sağlanmıştır. Oluşan fazla ısının atılabilmesi için ise dispersiyon kabı soğuk su içerisinde bulundurulmuştur.



Şekil 3.4. Etanol içerisinde dağıtmak üzere hazırlanan Ag ve Cu içeren çözeltiler

Bakır dispersiyonu tamamlandıktan sonra, aynı çözeltiliye kademeli olarak Ag nanoparçacıkları ilave edilmiştir (Şekil 3.4). Bu ilavenin ardından tekrar ultrasonik dispersiyon işlemi 10 dakika boyunca %20 güçte uygulanarak yeni oluşturulan çözelti homojen hale getirilmiştir. Bu iki aşamalı dispersiyon stratejisi, her iki nanoparçacığın da NiTi matrisine eşit oranda ve etkin bir şekilde entegre edilmesine olanak tanımıştır.



Şekil 3.5. Nanopartikül – etanol solüsyonu ilavesi öncesi NiTi tozları ve WC bilyeler (10mm)

Elde edilen homojen nanoparçacık süspansiyonu, daha sonra ön alaşımlı NiTi tozu ile birleştirilmiş (Şekil 3.5) ve mekanik alaşımlama işlemine geçilmeden önce oda sıcaklığında kurularak çözücünün ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.2. Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama işlemi, toz metalurjisi temelli üretim s¼reçlerinde faz homojenliği sağlamak, mikroyapısal iyileştirme elde etmek ve alaşım elementlerinin matrisi içerisine etkin şekilde dağılmasını temin etmek amacıyla sıklıkla tercih edilen bir y¼ntemdir (C Suryanarayana, 2001). Bu çalışmanın ilk fazında, ¼nceden hazırlanmış olan nanopartik¼l s¼spansiyonlarının NiTi matris tozu ile ¼ę¼t¼lmesiyle mekanik alaşımlama gerçekleştirilmiştir.

Numune hazırlık s¼recinde kullanılan mekanik alaşımlama işlemi, Retsch marka PM 100 model tek istasyonlu planet bilyeli değirmen (şekil 3.6) ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, y¼ksek enerji girdisi sağlayarak tozlar arasında etkin bir mekanik reaksiyon oluşmasını m¼mk¼n kılar. Değirmen hem serbest programlanabilir d¼n¼ř hızı hem de y¼r¼nge hareketi sayesinde, partik¼l boyutu k¼¼ltme ve homojen karışım sağlama açısından oldukça etkilidir. Kullanılan sistemde 250 mL kapasiteli tungsten karb¼r ¼ę¼tme kabı ve 10 mm çapında aynı malzemeden yapılmış ¼ę¼tme bilyeleri kullanılmıştır. ¼ę¼tme işlemi Argon gazı atmosferinde gerçekleştirilerek, oksidasyona karşı ¼nlem alınmıştır.

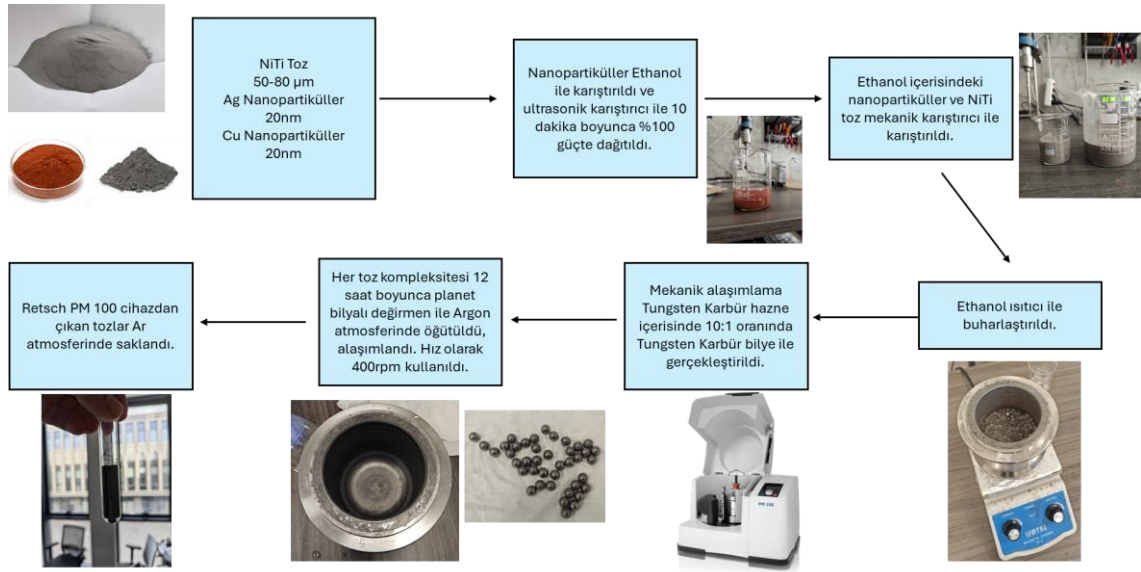


şekil 3.6. Çalışmada Kullanılan Retsch PM100 Bilyeli Değirmen

Mekanik alaşımlamada frekans, s¼re ve bilye/k¼tle oranı gibi parametreler, alaşımlamanın etkinliğini doğrudan etkileyen kritik fakt¼rlerdir. Literat¼rde bu parametrelerin farklı varyasyonlarıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Örneğin Salwa ve Goryczka'nın çalışmalarında, saf Ni ve Ti elementleri 250 rpm hızda, 10:1 bilye/kütle oranıyla, toplam 100 saat süreyle mekanik alaşımlamaya tabi tutulmuş, işlem Cu ilavesiyle ve Cu'suz olarak iki şekilde gerçekleştirilmiştir (P. Salwa ve Goryczka, 2019; Piotr Salwa ve Goryczka, 2020). Sharma'nın çalışmasında ise yine saf Ni ve Ti elementleri kullanılarak farklı sürelerde (10, 20, 30, 40 ve 60 saat) 250 rpm hızda öğütme yapılmıştır (Sharma, 2018). Jia ve arkadaşları tarafından yürütülen bir başka çalışmada, nano boyuttaki SiC, saf Ni ve Ti ile birlikte 300 rpm hızda ve 30 saat süreyle mekanik alaşımlanmış, bu işlem sırasında stearik asit ilave edilerek sürtünme azaltılmış ancak alaşım oluşum süresinin uzadığı rapor edilmiştir (Jia vd., 2023). Benzer şekilde Farvizi, Al₂O₃ nanoparçacıklarıyla birlikte Ni ve Ti elementlerini 300 rpm'de 50 saat öğütmüştür (Farvizi vd., 2013). Akmal ve arkadaşları, nano-hidroksiapatit (nHA) takviyeli NiTi üretimi için önce NiTi'yi 200 rpm'de 10 saat mekanik olarak sentezlemiş, ardından nHA'yı ilave ederek 3 saat daha karıştırmışlardır (Akmal vd., 2016).

Bu çalışmada ise, atomik eşit (ağırlıkça %55 Ni, %45 Ti) olarak temin edilen NiTi önceden alaşımlanmış, küresel morfolojide ve homojen yapıda olduğundan dolayı yeniden faz oluşturulmasına gerek duyulmamıştır. Bu bağlamda, daha kısa süreli fakat yüksek enerjili bir alaşımlama stratejisi benimsenmiştir. Bu çalışmada, nanoparçacık katkılı karışımlar, 400 rpm dönme hızıyla, 10:1 bilye/kütle oranında 12 saat boyunca 10 dakika çalışma 5 dakika dinlenme modunda öğütülmüştür. İşlem boyunca herhangi bir organik katkı (örneğin stearik asit) kullanılmamıştır, böylece olası yüzey kaplamalarının alaşım oluşumunu geciktirme riski ortadan kaldırılmıştır. Ancak tüm numuneler mekanik alaşımlama sonrası %1 stearik asit eklenerek 30dk süre ile 250rpm hızda değirmen içerisinde karıştırılmıştır. Bu aşama sıkıştırma esnasında NiTi tozlarının kalıba zarar vermemesi ve istenen formda çıkabilmesi için gerekli görülmüş ve sıkıştırmada yaşanan problemler sonrası ilave edilmiştir.



Şekil 3.7. Mekanik alaşımlama sürecinin görsel akış şeması .

Ön alaşımlı tozlarla olan alaşımlamayı içeren ilk çalışmada toz karışımları, kompozisyonel oranlara uygun şekilde tartılmış ve Çizelge 1.1’de gösterilen bileşimlerde mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 1.1. Ön alaşımlı NiTi tozlar ile oluşturulan alaşımlar ve nano partikül oranları.

Numune Adı	Ağırlıkça Yüzde	Ağırlıkça Yüzde	Ağırlıkça Yüzde
	NiTi	Ag	Cu
NiTi	100	0	0
NiTiCuAg0.5	97	0.5	2.5
NiTiCuAg1	96.5	1	2.5
NiTiCuAg1.5	96	1.5	2.5
NiTiCuAg2	95.5	2	2.5
NiTiCuAg2.5	95	2.5	2.5

%2,5 oranında sabit tutulan Cu'ya ek olarak, Ag ilavesi %0,5 aralıklarla artırılarak farklı kompozisyon varyasyonları oluşturulmuştur. Üretilen tozlar, presleme öncesinde tüplerde muhafaza edilmiş ve tüpler içerisine argon (Ar) gazı doldurularak oksijenle temasları engellenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Üretilen NiTi alaşımlarının muhafaza şekli.

İkinci çalışmada ise, Ni ve Ti'nin ayrı ayrı temin edilmesi ve atomik eşit(ağırlıkça %55 Ni, %45 Ti) NiTi alaşımının bilyeli değirmen ile üretilmesi konu edilmiştir. Bu aşamada atomik eşit olarak üretilen NiTi alaşımı için ise 20 saat 400rpm hızında bilyeli değirmende, 10 dakika çalışma, 5 dakika bekleme düzeninde mekanik alaşımlama gerçekleştirilmiştir. NiTi alaşımı bu yolla üretildikten sonra %2,5 Cu ve %1,0 Ag nanopartikül ilavesi ile 12 saat boyunca bilyeli değirmende 250rpm hızında mekanik alaşımlama operasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön alaşımlı numunelerdeki gibi bu numuneler de alaşımlama sonrası %1 stearik asit ilavesi ile 30dk 250rpm hızında karıştırılmıştır.

3.3. Sıkıştırma ve Sinterleme

Bu çalışmada, ön alaşımlı tozların şekillendirilmesinde çelik malzemeden üretilmiş, 14 mm kovan çapına sahip üç parçalı bir kalıp kullanılmıştır. Numuneler, ASTM E9-19 standardına uygun olarak "kısa tip" numune ölçülerinde, 14 mm çap ve 25 mm yükseklikte üretilmiştir. Üretilen basma numuneleri sinterleme öncesi halleri olmak üzere Şekil 3.9'da paylaşılmıştır.



Şekil 3.9. Sıkıştırılmış basma numunelerinin sinterleme öncesi durumu.

Sıkıştırma basıncına ilişkin olarak literatürde farklı uygulamalara rastlanmaktadır. Toz metal malzemelerde uygulanan sıkıştırma basıncının hem malzemenin yoğunluğunu hem de sinterleme sürecinin etkinliğini doğrudan etkilediği bilinmektedir. Bazı çalışmalarda, sıcak izostatik presleme yöntemine başvurulurken; bazı çalışmalarda ise bu çalışmada olduğu gibi oda sıcaklığında doğrudan sıkıştırma yöntemi tercih edilmiştir. Literatür taraması sonucunda, Çizelge 3.1'de belirtilen sıkıştırma parametrelerinin farklı

çalışmalarda uygulandığı tespit edilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere sıkıştırma parametresinin malzemenin mekanik dayanımı üzerine de etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.1. Farklı çalışmalarda uygulanan sıkıştırma basıncı ve mekanik dayanım etkisi

Malzeme	Yazarlar	Sıkıştırma Metodu	Sıkıştırma Basıncı	Mekanik Dayanım
Ni + Ti	(Cluff ve Corbin, 2010)	CP-UDC ⁴	500MPa	
Ni + Ti	(Robertson ve Schaffer, 2010)	DA ⁵ -CP-UDC	250-850MPa	-
Ni + Ti	(Gased vd., t.y.)	CP-UDC	400-900MPa	127-431MPa
Ni + Ti + Cu _{2.5}	(Dawood vd., 2019)	CP-UDC	150-450MPa	100-400MPa
Ni + Ti + Cu ₃	(D. F. Abbas vd., 2020)	CP-UDC	600-800MPa	500-700MPa

Bu çalışmada sıkıştırma için elle kontrol edilen hidrolik pres kullanılmış olup 7500kg(475MPa) seviyesinde sıkıştırma gerçekleştirilmiştir. Sıkıştırma işlemi için kullanılan 20 ton kapasiteli hidrolik pres Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. 20 ton kapasiteli load-cell entegreli hidrolik pres.

Sıkıştırma işlemi takiben parçalar yoğunluk ölçümüne alınmıştır. Yoğunluk ölçümü gerçekleştirilen parçalar, Şekil 3.11'de gösterilen atmosfer kontrollü tüp fırın

⁴ CP-UDC: Oda sıcaklığında tek eksenli sıkıştırma (CP(Cold Pressing), UDC(Uniaxial Die Compaction))

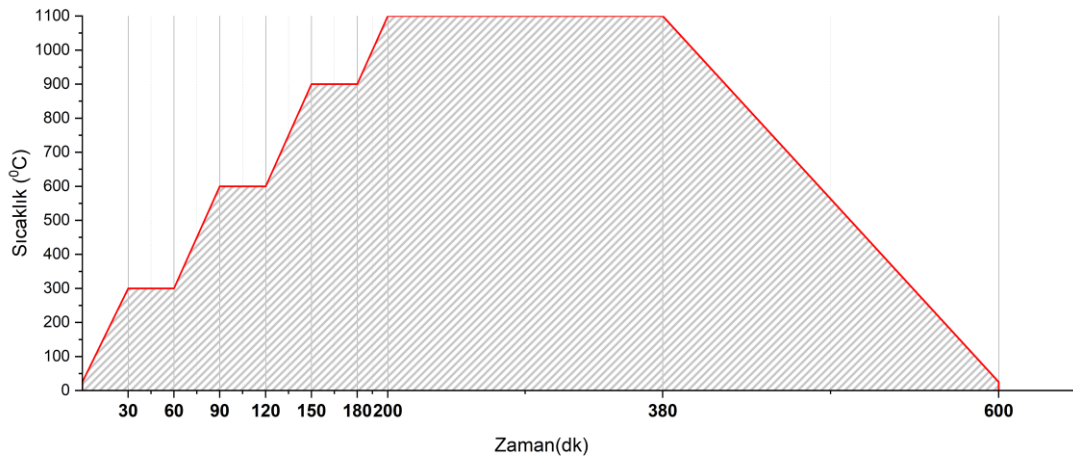
⁵ DA: Çift etkili

içerisinde Argon atmosferinde Şekil 3.12’de gösterilen senaryo ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.11. Atmosfer kontrollü 1700°C kapasiteli tüp fırın.

Tüp fırınlar, kontrollü atmosfer altında ısıtma işlemlerinin gerçekleştirilebildiği, genellikle yatay konumda çalışan ve silindirik yapıya sahip ısıtma fırınlarıdır. Isıtma elemanları, fırının çevresine homojen olarak dağıtılmış olup, yüksek sıcaklık stabilitesi ve hassas sıcaklık kontrolü sağlar. Tüp fırınlar, inert gaz (örneğin argon, azot) veya indirgen gaz (örneğin hidrojen) atmosferleri altında çalışmaya uygun şekilde tasarlanabilir.



Şekil 3.12. Basma numuneleri ve disk numuneler için kullanılan, iki grup için ortak sinterleme senaryosu.

3.4. Yoğunluk Analizi

Numunelerin yoğunluk analizleri, hem sinterleme öncesi (yeşil) hem de sinterleme sonrası olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Yeşil numunelerde yoğunluk, silindirik geometri esas alınarak ölçülen çap ve yükseklik değerleriyle hesaplanan hacim ve hassas teraziyle belirlenen kütle bilgisine dayanarak elde edilmiştir. Bu yöntem, presleme işleminin verimliliğini değerlendirmek ve farklı kompozisyonların başlangıç yoğunluklarını karşılaştırmak için yeterli doğruluk sağlamaktadır.

Sinterleme sonrasında ise yoğunluk ölçümleri daha hassas sonuçlar sunan Archimedes yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, her bir numune önce kurutularak kuru ağırlığı ölçülmüş, ardından doygun hale getirilip suda askıdaki ağırlığı belirlenmiştir. Böylece sinterleme sonrası gözenek yapısı da dikkate alınarak gerçek yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Archimedes yöntemi, özellikle sinterleme sonrası oluşan açık gözenekliliği yansıtması açısından tercih edilmiştir.

3.5. NiTi ve NiTiCuAg Alaşımların Toz Morfolojisi Analizi

Mekanik alaşımlama işlemi sonucunda elde edilen tozların yüzey morfolojileri, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM laboratuvarlarında, yüksek çözünürlüklü görüntüleme yeteneğine sahip Zeiss marka GeminiSEM 500 modeli FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) cihazı (Şekil 3.13) ile incelenmiştir.

Mekanik alaşımlama sonrası analizler için her bir numuneden çok küçük miktarda (10-12mg) toz alınmış ve önceden temizlenmiş silikon wafer yüzeyi üzerine dağıtılmıştır. Basma testleri sonrası yapılan hasar mekanizması analizlerinde ise kırık malzemeler doğrudan analiz tablasına yerleştirilmiştir.

Numunelerin kendi yapısal iletkenlikleri yeterli olduğundan, yüzey kaplaması yapılmamıştır. Numuneler doğrudan analiz odasına yerleştirilmiş ve görüntüleme işlemi yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir. Elektron demeti voltajı 2-5kV aralığında seçilmiş, büyütme değerleri ise parçacık morfolojisini en iyi şekilde yansıtabilecek şekilde 300X ile 50.000X arasında değiştirilmiştir.



Şekil 3.13. N.E.Ü. Bitam Laboratuvarları, Zeiss GeminiSEM 500 görüntüleme cihazı.

Yapılan FESEM analizleri ile; parçacıkların şekli (küresel, düzensiz, lamel yapı vb.), yüzey pürüzlülüğü, aglomerasyon eğilimleri ve olası kırılma yüzeyleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlama sürecinde oluşan plastik deformasyon izleri, soğuk kaynaklı yüzey birleşimleri ve parçacıklar arası birleşim zonları hakkında da niteliksel değerlendirmeler yapılmıştır.

Morfolojik incelemelere ek olarak, yüzeydeki elementel dağılımı belirlemek amacıyla enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi gerçekleştirilmiştir. FESEM cihazına entegre edilen EDS detektörü ile alınan spektrumlar aracılığıyla, kaplama sonrası yüzeyde bulunan elementlerin (örneğin C, O, Ti, Ni, Cu, Ag) varlığı ve dağılımları tespit edilmiştir.

3.6. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristal yapı malzemelerin faz bileşimi, örgü parametreleri, kristallik derecesi, birim hücre boyutları ve kristal yapısal bozulmaları gibi temel fiziksel özelliklerini doğrudan tespit edebilen tahribatsız bir analiz yöntemidir (Epp, 2016). Bu yönüyle mekanik alaşımlama gibi yüksek enerjili deformasyon işlemlerinde oluşan yapısal dönüşümleri incelemek için vazgeçilmezdir. Benslima ve arkadaşları (2010), $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ nanoparçacıklarının üretiminde XRD analizini kullanarak mekanik öğütme süresine bağlı olarak oluşan faz evrimini, kristallit

boyutlarını ve yapı homojenliğini değerlendirmiştir (Benslim vd., 2010). Li ve arkadaşları (1999), elementel tozların sinterlenmesiyle elde edilen gözenekli NiTi alaşımlarında, 1223 K'de 9 saatlik sinterleme ile saf Ni fazının tamamen ortadan kalktığını ve baskın fazın B2 (NiTi) olduğunu XRD analizleriyle göstermiştir (Bingyun Li vd., 1999). Özellikle faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesinde, XRD yöntemi DSC'ye kıyasla daha küçük hacim fraksiyonlarındaki yapısal değişimleri dahi tespit edebilme yeteneği ile öne çıkmaktadır; Uchil ve arkadaşları (2007), bütünleşmiş pik alanı analizleriyle martenzit-östenit dönüşüm sıcaklıklarını yüksek duyarlılıkla tespit etmiş ve XRD'nin dönüşüm aralığını DSC'ye kıyasla daha geniş tanımladığını göstermiştir (Uchil vd., 2007). Bu bağlamda gerek mekanik alaşımlama gerekse sinterlemede oluşan farklı faz ve alaşımları analiz etmek için bu çalışmada X-ışını kırınım analizleri gerçekleştirilmiştir.

Toz faz karakterizasyonu için XRD analizleri, Malvern PANalytical EMPYREAN marka ve model difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, θ - θ geometrisinde çalışan ve refleksiyon modunda yapılandırılmış, Bragg-Brentano HD yansıtıcı aynaya sahip bir sistemde yürütülmüştür. Tarama, 10° - 90° (2θ) aralığında ve 0.0001° minimum adım hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm süresi boyunca her bir veri noktası için 48.2 saniyelik sayım süresi uygulanmıştır.

X-ışını kaynağı olarak, bakır (Cu) anoduna sahip ve $K\alpha_1 = 1.540598 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1.544426 \text{ \AA}$ dalga boylarında çalışan, 45 kV- 40 mA ayarlarında çalışan bir tüp kullanılmıştır. Işınlara, 12 mm x 0.4 mm odak boyutuna sahip line focus konfigürasyonu ile elde edilmiş ve $4,4^{\circ}$ take-off açısı kullanılmıştır. Işınlın paralelleştirilmesi ve geometrik sınırlamaların sağlanması amacıyla 0.04 rad Soller slit, $1/4^{\circ}$ sabit diverjans sliti ve 1° anti-scatter slit kullanılmıştır. Numune üzerine düşen ışının genişliği, 10 mm sabit maske ile sınırlandırılmıştır.

Difrakte ışınlar, PIXcel3D Medipix3 alan detektörü (1×1 segment) ile tespit edilmiştir. Dedektör; 255×255 aktif kanal, 0.055 mm piksel adımı, %25-%70 arası enerji aralığında sayım ve 0.195 s okuma periyodu ile çalıştırılmıştır. Bu dedektör sayesinde daha kısa sürede yüksek çözünürlüklü kırınım verisi elde edilmiştir.

3.7. Kristal boyutu ve mikro gerinim analizi

X-ışını kırınım verileri yalnızca faz tayiniyle sınırlı kalmayıp, aynı zamanda malzemenin mikroyapısal özelliklerinin değerlendirilmesine de olanak sağlar. Bu

bağlamda, elde edilen XRD desenleri üzerinden kristal boyutu ve mikro gerinim (strain) hesaplamaları yapılmıştır.

X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinde, kristal boyutu ve mikro gerinim değerlerinin belirlenmesinde Scherrer denklemi ve Williamson–Hall (W–H) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Scherrer denklemi, kırınım deseninde gözlemlenen pik genişlemesini esas alarak ortalama kristalit boyutunun hesaplanmasına yönelik temel bir yaklaşım sunar. Ancak bu yöntem, gerinim kaynaklı pik genişlemesini göz önünde bulundurmadığı için, özellikle plastik deformasyona maruz kalmış veya termal işlem görmüş malzemelerde doğruluğu sınırlı kalabilir. Bu sınırlamayı aşmak amacıyla kullanılan Williamson–Hall yöntemi, pik genişlemesini hem kristal boyutundan hem de kristal kafesindeki mikro gerinimden kaynaklanan bileşenlere ayırır (Kumar vd., 2016; Mustapha vd., 2019). Bu yöntemde kullanılan denklem (3.1)'de verilmiştir.

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3.1)$$

β , cihaz etkisinden arındırılmış kırınım pikinin tam tepe genişliğini (FWHM) ve radyan cinsinden ölçülen genişliği ifade eder. θ , ilgili düzleme karşılık gelen Bragg açısını temsil eder. λ , kullanılan X-ışınının dalga boyunu; D , hesaplanan ortalama kristal boyutunu; ϵ ise kristal kafesindeki mikro düzeydeki elastik gerinimi ifade eder.

Denklem daha kolay bir analiz için lineer formda yazılırsa (3.2) elde edilir.

$$y = mx + c \quad (3.2)$$

x ve y değerleri ana formül (1) ile ilişkilendirilirse:

$$y = \beta \cos \theta \quad (3.3)$$

$$x = 4 \sin \theta \quad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) elde edilir. Buna göre eğim m ise

$$m = 4\epsilon \quad (3.5)$$

olur ve ϵ değeri bize mikro gerinimi verir.

$$c = \frac{K\lambda}{D} \quad (3.6)$$

D kristal boyutu ise c değerinden (3.6) bulunur.

3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, TGA)

DSC, bir numune ile referans madde arasındaki ısı akısı farkını, sıcaklık artışı esnasında ölçmeye dayanan bir tekniktir. Bu yöntemle malzemenin cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), bozunma reaksiyonları, ekzotermik ve endotermik olayları,

ve özellikle şekil hafızalı alaşımlar için kritik öneme sahip faz dönüşüm sıcaklıkları (Ms, Mf, As, Af) hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir (Bradley vd., 1996; Yan Li vd., 2001; Liu ve Huang, 2006). NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımlarda, martensit ↔ östenit dönüşümleri sırasında endotermik ve ekzotermik tepkimeler meydana gelir. DSC, bu dönüşümlere karşılık gelen ısı piki (peak) yakalayarak martensitik başlangıç ve bitiş (Ms-Mf) ile östenitik başlangıç ve bitiş (As-Af) sıcaklıklarını belirlemeye imkân verir. Bu sıcaklıklar, malzemenin uygulama koşullarına uygunluğunu belirlemek açısından büyük önem taşımaktadır. DSC analizleri aynı zamanda Cu ve Ag gibi elementlerin ilavesiyle bu dönüşüm sıcaklıklarında meydana gelen değişimleri de tespit etmek amacıyla kullanılmıştır (Tanış vd., 2018). Çalışmamızda, NiTi alaşımına yapılan nanoparçacık takviyelerinin şekil hafıza davranışına etkisini ortaya koymak hedeflenmiştir. Özellikle Ag ve Cu katkılarının, alaşım içindeki difüzyon davranışları ve ara faz oluşumları nedeniyle dönüşüm sıcaklıklarında meydana getirdiği değişimler DSC verileriyle incelenmiştir.

TGA analizleri toz metalurjisiyle elde edilen alaşımların içinde yer alabilecek organik kirleticiler, bağlayıcı kalıntıları veya yüzey kaplamaları gibi artıkların tespitinde kullanılmıştır. Isı karşısında bu tür bileşenlerin ayrışma profilleri değerlendirilmiş ve numunenin termal saflığı hakkında bilgi sağlanmıştır. Ayrıca oksidatif atmosferde yapılan TGA ile NiTi bazlı alaşımların oksitlenme davranışları da izlenmiş ve yüzey stabilitesi hakkında çıkarımlar yapılmıştır.

3.9. Mekanik Testler

Bu bölümde NiTi ön alaşımlı tozların ve mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi tozların Ag ve Cu nanopartiküller ile alaşımlanması sonucu elde edilen parçalara uygulanan mekanik testler incelenecektir. Bu testlerin standartlara uygunluğu, numune hazırlığı aşamaları, test parametreleri ve test yöntemleri paylaşılacaktır.

3.9.1. Basma testleri

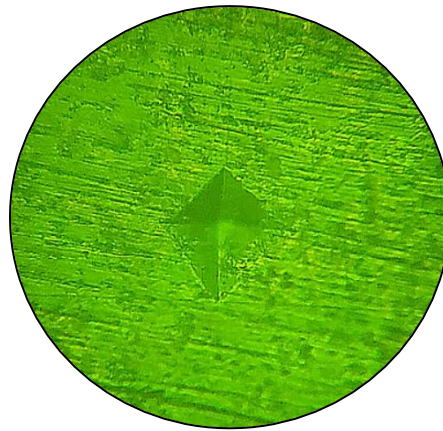
Numunelerin basma dayanımlarını belirlemek amacıyla ASTM E9 – 89a standardına uygun olarak oda sıcaklığında aksel yük altında basma testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde, farklı çaplarda kalıplar kullanılmıştır: Ön alaşımlı NiTi numuneleri ve mekanik alaşımlama yoluyla elde edilen Cu ve Ag katkılı numuneler 14

mm çapında kalıplar ile üretilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen silindirik numuneler, yüzeyleri paralel ve düzgün olacak şekilde taşlanmış, ardından test cihazına dikkatlice yerleştirilerek aksel yüklemeye sağlanmıştır. ASTM E9 standardının öngördüğü şekilde yüklemeye sırasında numune aksel olarak hizalanmış, uç yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltmak amacıyla ince bir yağlayıcı tabaka kullanılmıştır.

Testler sırasında yük–yer değiştirme verileri sürekli olarak kaydedilmiş; maksimum basma gerilmesi, elastik modül ve varsa akma dayanımı değerleri belirlenmiştir. Numune yükseklikleri 20mm'den az olmamakla birlikte ortalama 25mm hedeflenerek üretilmiştir. Hız olarak 2mm/dk standart ile paralel olmakla birlikte uygun görülmüştür.

3.9.2. Mikro Vickers sertlik testleri

Numunelerin yüzey sertlikleri, Mikro Vickers sertlik testi yöntemiyle belirlenmiştir. Yüzeyi kabadan inceye zımparalar ile parlatılmış numunelere testlerde 1 kgf (9.81 N) yük uygulanmış ve elmas piramit uç, 10 saniye süreyle numune yüzeyine bastırılmıştır. Kullanılan sertlik analiz cihazı Bulut Makina tarafından 2018 yılında üretilen Microbul – 1000 D'dir. Oluşan izlerin diagonalleri optik mikroskop altında ölçülerek, her bir numune için dairesel kesit boyunca bir çizgi boyunca en az beş farklı noktadan ölçüm alınmış (Şekil 3.14) ve ortalama sertlik değeri hesaplanmıştır.



Şekil 3.14. Mikro Vickers test izi (NiTiCuAg).

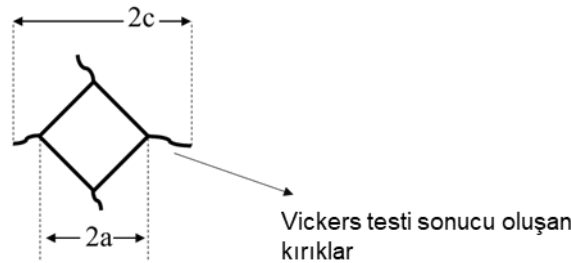
Sertlik hesaplaması için (3.7) kullanılmış ve mikro sertlik değerleri HV cinsinden hesaplanmıştır.

$$HV = \frac{1,854 \times F}{d^2} \quad (3.7)$$

Mikro Vickers sertlik testi, özellikle ince mikro yapıya sahip, heterojenlik içerebilen toz metalurjisi ile üretilmiş malzemelerin lokal mekanik özelliklerini değerlendirmede son derece faydalıdır. Bu yöntem hem sinterleme sonrası yoğunluk farklılıklarını hem de alaşım bileşimi veya faz dağılımına bağlı olarak oluşan sertlik değişimlerini tespit etmede hassas sonuçlar verir. Sertlik değerleri, üretim parametreleri, alaşım bileşimi ve uygulanan mekanik işlemlerle doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, mikro Vickers testi toz metalurjisi ile elde edilen numunelerde mikroyapısal homojenlik ve mekanik performans değerlendirmesi için temel karakterizasyon tekniklerinden biri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

3.9.3. Kırılma tokluğu hesabı (Vickers yöntemi)

Sinterlenmiş numunelerin kırılma tokluğu, Vickers sertlik testi sonrasında oluşan çatlakların değerlendirilmesiyle hesaplanmıştır. Bu yöntem, malzemenin çatlak ilerlemesine karşı direncini tahmin etmek için kullanılan deneysel bir tekniktir ve özellikle gevrek malzemeler için uygundur. Yöntemin ilk defa kullanımı Palmqvist tarafından önerilmiş olup, bu tezde yer alan metodların geliştirilmesi ise ilk defa bulunuşunun 20 yıl sonrasında gerçekleşmiştir (Morales-Flórez ve Domínguez-Rodríguez, 2022).



Şekil 3.15. Vickers testi sonucu oluşan kırıklar, a ve c ölçüleri.

Testler, Emcotest Durascan G5 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çatlak oluşumunun (Şekil 3.15) gözlemlenmesi için kademeli olarak artan yüklerle yapılan denemeler sonucunda, yalnızca 50 kg yük altında anlamlı çatlakların meydana geldiği tespit

edilmiştir. Bu nedenle kırılma tokluğu hesaplamalarında 50 kg yük uygulanmıştır. Elde edilen izler üzerinden çatlak uzunlukları ölçülerek hesaplamalar yapılmıştır.

Bu hesaplamalarda iki farklı ampirik denklem kullanılmıştır:

Lawn yaklaşımı, kalıcı gerilmelerin çatlak uzunluğuna olan etkisini dikkate alarak kırılma tokluğunu (K_C) hesaplar. Hesaplama denklem (3.8) kullanılır.

$$K_C = 0.028 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{a}{c} \right)^{-3/2} \quad (3.8)$$

E, malzemenin elastik modülünü temsil eder ve numunenin elastik deformasyona karşı gösterdiği direnci ifade eder. H_V , Vickers sertlik değeridir ve malzemenin plastik deformasyona karşı dayanımını ölçer. a, Vickers sertlik testi sonucunda oluşan izin yarıçapıdır; bu değer, izin merkezinden köşeye olan mesafenin yarısı olarak tanımlanır ve iz boyutunu temsil eder. c ise, izin merkezinden başlayarak çatlak ucuna kadar olan mesafedir ve çatlakların ne kadar ilerlediğini gösterir. Bu parametreler, kırılma tokluğu hesaplamalarında kullanılarak malzemenin çatlak oluşumu ve ilerlemesine karşı dayanıklılığı hakkında nicel bilgi sağlar.

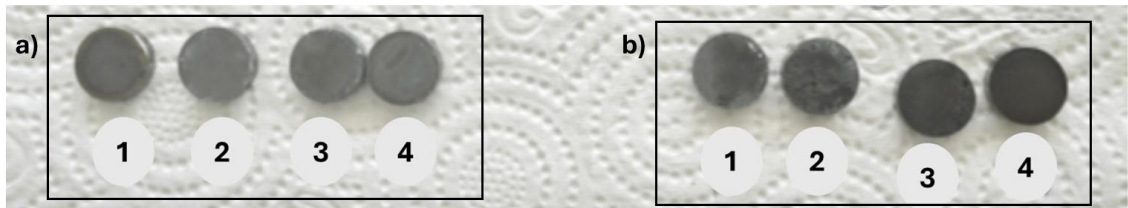
Metaller için Evans ve Charles metodu da uygun bir metod olarak değerlendirilir ve bu yöntemde kırılma tokluğu (3.9) ile hesaplanır.

$$K_{IC} = 0.16 \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5} (H_V a^{1/2}) \quad (3.9)$$

3.10. Kaplama Uygulamaları

3.10.1. Numune hazırlığı (kaplama için)

Sinterli NiTi ve NiTiCuAg disk numuneler, kaplama öncesinde detaylı bir yüzey hazırlık sürecinden geçirilmiştir. İlk olarak, NiTi (Şekil 3.16a) ve NiTiCuAg (Şeki 3.16b) disk numunelerin yüzeyindeki kum, oksit ve benzeri kalıntılar 320, 600, 800, 1000 ve sonrasında 1200 grit'e kadar farklı zımpara kağıtları sulu parlatma cihazı ile zımparalanarak temizlenmiştir.



Şekil 3.16. Kaplama yapılmak üzere üretilen disk formunda a) NiTi ve b) NiTiCuAg numuneler.

Ardından organik ve metalik oksitlerin giderilmesi amacıyla %10 sitrik asit ve %1 hidrojen peroksit (H_2O_2) içeren bir çözelti hazırlanmış ve numuneler bu çözeltiliye $40^\circ C$ 'de 15 dakika süreyle daldırılmıştır. Daha uzun sürelerde yüzeyde hafif kararma gözlemlendiği için süre dikkatle kontrol edilmiştir. Bu işlemin ardından numuneler etanol ile yıkanmış ve daha sonra %20 oranında hazırlanmış nitrik asit (HNO_3) çözeltisine iki dakika süreyle daldırılmıştır. Son aşamada numuneler tekrar etanol ile yıkanarak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.17. Silan tabakası oluşturmak için uygulanan çözelti ve disk numuneler.

Kaplama öncesinde yüzeye silan uygulanarak ara bağlayıcı bir tabaka oluşturulmuştur. Bu amaçla, hacimce %95 etanol, %2 silan ve %3 saf sudan oluşan bir karışım hazırlanmış, pH'ı düşürmek için birkaç damla asetik asit eklenmiştir. Karışım 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan bu silan çözeltisine numuneler 30 dakika süreyle daldırılmış (Şekil 3.17) ve yüzeyde silan tabakası oluşması sağlanmıştır. Daha sonra, silanla kaplanan numuneler $120^\circ C$ sıcaklıkta 15 dakika boyunca fırında kürlenmiş, ardından yüzeyde kalan bağlanmamış silan kalıntılarını uzaklaştırmak için etanol içerisinde ultrasonik banyoda yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu süreç, kaplamanın yüzeye tutunmasını ve homojenliğini artırmak açısından kritik öneme sahiptir.

3.10.2. Elektroselin kaplama

Elektroselin, polimer çözeltilerinden nanofiber yapıların elde edilmesini sağlayan bir üretim tekniğidir. Bu yöntem, yüksek voltaj uygulanarak polimer çözeltisinin bir enjektör ucundan ince bir jet halinde çekilmesi ve karşıdaki toplayıcı yüzeye lif olarak

birikmesi prensibine dayanır. Uygulanan elektrik alan, polimer çözeltisinde elektrostatik bir kuvvet oluşturarak yüzey gerilimini yener ve “Taylor konisi” adı verilen yapının ucundan ince bir sıvı akışı başlatır. Bu sıvı akış, yol boyunca çözücüsünü kaybederek katılaşır ve hedef yüzeyde nano/ mikrofiber yapı oluşturur.



Şekil 3.18. Disk kaplama için kullanılan düzenek

Bu çalışmada Eraktek İnovasyon tarafınan özel üretilen elektrospin fiber üretim makinesi (Şekil 3.19) kullanılmıştır. Şırınga mekanizması 0.5ml/dk hızda çalıştırılmıştır. Çalışmada, biyoyumlu polimer olan PCL (polikaprolakton) ile doğal bir protein olan kolajen karıştırılarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır. Her bir malzeme için yalıtkan malzeme üzerine yerleştirilen diski (Şekil 3.18) düzenli çevirmek sureti ile numuneye toplam 45 dakika kaplama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.19. Eraktek inovasyon elektrospin makinesi

Çalışmada, kaplama çözeltisi olarak polikaprolakton (PCL) ve Tip A kolajenin karışımı kullanılmıştır. Bu amaçla, literatürde yer alan yöntemlerden yararlanılarak (Huo vd., 2021a), %10 (w/v) PCL ve %5 (w/v) Tip A kolajen içeren bir çözeltiden toplam 20 mL hazırlanmıştır. Solüsyon için 2 g PCL ve 1 g kolajen ölçülerek asetik asit içerisinde 12 saat boyunca 40°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen PCL-kolajen çözeltisi, daha önce silan uygulanarak yüzey hazırlığı tamamlanmış NiTi ve NiTiCuAg disk numunelerin kaplanmasında kullanılmıştır.

Lifler, topraklanmış bir toplayıcı yüzeye yönlendirilerek biriktirilmiştir. İşlem sırasında iğne- toplayıcı mesafesi, akış hızı ve gerilim gibi parametreler optimize edilerek düzgün ve homojen lif oluşumu sağlanmıştır

Hazırlanan bu biyopolimer karışımı, 0.5ml/saat hızda çalışan enjektör ile elektrospin yöntemiyle 23kV gerilim ile numune yüzeyine uygulanmıştır. Farklı şırınga uzaklıkları denenerek stabil kaplama düzeninin iğne ve disk arasında 14cm toplayıcı mesafesi olduğunda sağlandığı tespit edilmiş ve bu mesafede kaplama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.20’de kaplama sonrası disk numuneler görülmektedir.



Şekil 3.20. Kaplama sonrası disk numuneler.

3.10.3. Mikroyapı ve kimyasal karakterizasyon (SEM, FTIR)

Nanofiber yapıdaki PCL ve kolajen kaplamanın morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile görüntüleme yapılmıştır. Bu yöntem, nanofiberlerin çap dağılımı, yüzey düzgünlüğü, liflerin oryantasyonu ve homojenliği gibi kritik parametrelerin doğrudan gözlemlenmesini sağlar. Aynı zamanda kaplamanın elektrospin işlemi sonrası başarılı bir şekilde oluşup oluşmadığı, fiberler arasında yapışma ya da topaklanma gibi istenmeyen morfolojik bozuklukların varlığı da FESEM görüntüleri üzerinden değerlendirilebilir. Bu nedenle FESEM analizi N.E.Ü. BİTAM laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olup, PCL/kolajen

nanofiber matrisinin yapısal bütünlüğünü ve üretim başarımını doğrulamak için uygulanmıştır.

Nanofiber yapıdaki PCL ve kolajen kaplamaların yüzey morfolojisinin detaylı bir şekilde incelenebilmesi için numunelere ince bir iridyum kaplama uygulanmış ve ardından taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile görüntüleme gerçekleştirilmiştir. Polimer bazlı kaplamalar doğrudan elektron demetine karşı düşük iletkenlik gösterdiğinden, yüzeyde yük birikmesi oluşarak görüntü kalitesini düşürebilir. Bu nedenle, iletken bir metal olan iridyum ile yapılan kaplama sayesinde yüzey yüklenmesi minimize edilmiş, yüksek çözünürlüklü ve detaylı mikro yapısal görüntülerin elde edilmesi mümkün kılınmıştır.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir maddenin yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Temel prensibi, moleküllerin belirli dalga boylarındaki kızılötesi (IR) ışınları soğurması ve bu soğurmaların, moleküldeki bağ türlerine ve ortamına göre değişmesidir. Her fonksiyonel grup, kendine özgü bir frekansta titreşim hareketi yaptığı için, FTIR ile elde edilen spektrumda bu gruplar karakteristik pikler olarak görünür.

Bu analiz, özellikle elektrospin yöntemiyle üretilen PCL ve kolajen bazlı polimer kaplamaların karakterizasyonunda kullanılmıştır. FTIR spektrumları, kaplamada bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve bileşenler arasındaki etkileşimlerin ortaya konması için değerlendirilmiştir. Analiz, N.E.Ü. BİTAM laboratuvarlarında Thermo Scientific marka Nicolet IS20 model FTIR test cihazı (Şekil 3.21) kullanılarak, $4000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle yapılmıştır.



Şekil 3.21. Nicolet IS20 FTIR test cihazı (“BİTAM - Bilim ve Teknoloji Araştırma Uygulama Merkezi”, t.y.).

Spektrumlar, kaplamanın kimyasal yapısının doğrulanması ve potansiyel bozunma ürünlerinin tespiti amacıyla yorumlanmıştır. Bu yaklaşım literatürde de benzer şekilde uygulanmakta olup, Ghosal ve arkadaşları (2015) ve Huo ve arkadaşları (2021)

tarafından elektrospin ile üretilen PCL/kolajen yapılarında FTIR ile yapılan doğrulamalara paralellik göstermektedir (Ghosal vd., 2017; Huo vd., 2021a).

3.10.4. Şişme davranışı Testi

Numunelerin sıvı ortamda şişme davranışlarını belirlemek amacıyla, (Avcı vd., 2022) çalışmasında uygulanan yöntem referans alınarak şişme testi gerçekleştirilmiştir. Test kapsamında saf NiTi ve NiTiCuAg alaşım disk numunelerinin kaplanmamış hallerinde (Şekil 3.22), zamanla ortamdan su absorplama miktarları ölçülmüştür.



Şekil 3.22. Şişme testi öncesi NiTi ve NiTiCuAg kuru numuneler.

Numuneler kuru halde tartılarak başlangıç ağırlıkları kaydedilmiş, ardından her biri 37 °C sıcaklıktaki PBS çözeltisi (pH 7.4) içeren beherlerde bekletilmiştir. Şişme davranışının zamana bağlı değişimini izleyebilmek için 15, 20, 30 ve 60 dakikalık aralıklarla numuneler beherden çıkarılmış, yüzeyindeki fazla sıvı yumuşak bir kâğıt ile dikkatlice alınmış ve tekrar tartılmıştır.

Şişme oranı (3.10) ile hesaplanmıştır. W_s son ağırlığı ifade ederken, W_d ise kuru ağırlığı temsil eder.

$$\text{Şişme Oranı}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3.10)$$

3.10.5. Biyobozunurluk testi

Bu çalışmada, nanofiber yapıdaki PCL/kolajen kaplamaların biyolojik ortamda bozunma davranışlarının değerlendirilmesi amacıyla iki aşamalı bir degradasyon testi

planlanmıştır. Testin ilk aşaması 4 hafta süreyle gerçekleştirilmiş olup, bu süredeki morfolojik ve fiziksel değişimler incelenmiştir. Bu tez kapsamında yalnızca kısa dönemli bu ilk aşamanın bulguları sunulmaktadır. Uzun soluklu olarak planlanan ikinci aşama ise toplamda 18 haftalık bir süreyi kapsayacak şekilde kurgulanmış olup, ilgili testler bu çalışma dışında tamamlanacaktır. Böylelikle zamanla meydana gelen yapısal çözünmenin detaylı biçimde değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 3.23. PCL+Kolajen nanofiber kaplı NiTi ve NiTiCuAg numunelerin biyobozunurluk testleri.

Degradasyon testinde, PCL ve kolajen ile elektrospin yöntemiyle kaplanmış NiTi ve NiTiCuAg diskler, her biri 30 mL pH 7.4(bkz. Şekil 24) olan fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi içeren ayrı kaplar içerisinde (Şekil 3.23) fırın içerisinde bekletilmiştir (Avcı vd., 2022).



Şekil 3.24. Test öncesi PBS çözeltisi PH ölçümü.

Numuneler, 37 °C’de sabit sıcaklıkta tutularak in vitro fizyolojik koşullar simüle edilmiştir. Disklerin suya maruz kaldıktan sonraki ilk gününde şişme davranışı gözlemlenmiş, takiben ilerleyen günlerde 5 günlük aralıklarla ağırlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her ağırlık ölçümü esnasında kaptan 3mL sıvı alınmış ve yerine kaptaki sıvı miktarını 30mL’ye tamamlamak amacıyla PBS ilave edilmiştir. Bu sayede kaplamaların zamana bağlı olarak sıvı absorpsiyon özellikleri ve yapısal stabiliteleri değerlendirilmiştir.

3.10.6. Temas açısı ölçümü

Temas açısı, bir sıvı damlasının katı bir yüzeye yaptığı açı olarak tanımlanır ve yüzeyin hidrofilik (su çekici) veya hidrofobik (su itici) özelliklerini nicel olarak değerlendirmeye yarar. Bu açı, Young denklemiyle(3.11) yüzey enerjileri arasındaki dengeye bağlı olarak açıklanır.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (3.11)$$

γ_{SV} katı ve buhar arasındaki yüzey enerjisini (J/m^2 veya N/m), γ_{SL} katı ve sıvı arasındaki yüzey enerjisini (J/m^2 veya N/m) ve γ_{LV} ise sıvı ve buhar arasındaki yüzey gerilimini (J/m^2 veya N/m) ifade eder. θ ise temas açısını temsil eder.

Young denklemi, yüzey enerjileri arasındaki denge üzerinden temas açısının teorik temelini açıklar. Bu denge, bir sıvı damlasının bir yüzeye ne kadar yayılacağını ve yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik olup olmadığını nicel olarak değerlendirmeye olanak tanır. Denklemden kullanılan tüm büyüklüklerin birimleri dikkatle ele alındığında, yüzey mühendisliği ve malzeme bilimi uygulamaları açısından oldukça anlamlı ve ölçülebilir bir yapı ortaya çıkar.

Bu çalışmada temas açısı testleri sıvı olarak su yerine daha temsili olabilmesi için 7,4 PH değerine sahip PBS çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

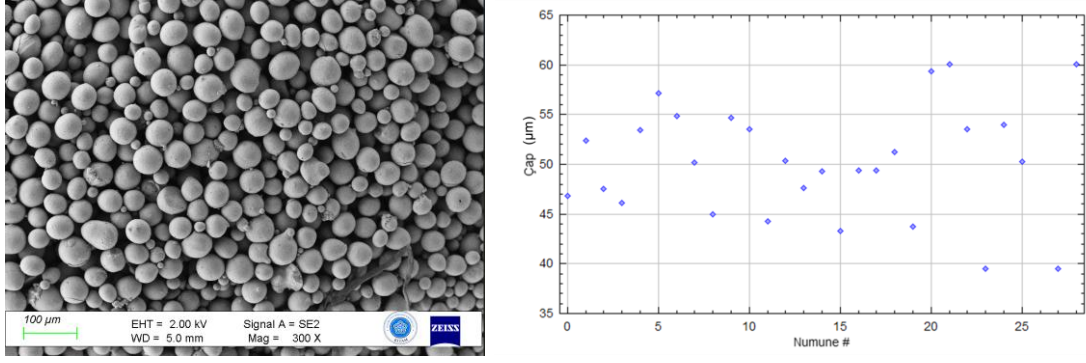
Bu bölümde, mekanik alaşımlama yöntemiyle geliştirilen NiTi bazlı alaşımların mikroyapısal, mekanik ve fonksiyonel özelliklerine ilişkin elde edilen deneysel bulgular sunulmakta ve literatürdeki verilerle karşılaştırmalı olarak tartışılmaktadır. İncelenen her karakterizasyon tekniği, ilgili testten elde edilen sonuçlar doğrultusunda ayrı alt başlıklar altında değerlendirilmiş; özellikle Cu ve Ag katkılarının malzeme davranışı üzerindeki etkileri detaylı biçimde analiz edilmiştir.

4.1. Ön Alaşım NiTi Nanopartiküllerin Alaşımlanması

Bu bölümde, öncelikle mekanik alaşımlama işlemi öncesindeki ön alaşım NiTi tozlarının morfolojik özellikleri değerlendirilmiş, ardından Ag ve Cu nanopartikülleri ile gerçekleştirilen mekanik alaşımlama sürecinin mikroyapıya etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Alaşımlama öncesi ve sonrası elde edilen tozların şekil, boyut ve yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Devamında, elde edilen kompozit tozlar, belirli bir basınç altında kompaktlanarak yeşil yoğunlukları hesaplanmış; ardından tüp fırında sinterlenerek sinterleme sonrası nihai yoğunluklar ölçülmüştür. Elde edilen sinterli numunelerin teorik yoğunluğa göre doluluk oranları ve porozite miktarları belirlenerek, farklı alaşım oranlarının kompaktlanabilirlik ve sinterlenebilirlik üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca, sertlik ve basma testleri uygulanarak mekanik özellikler ortaya konmuş; bu veriler mikroyapısal bulgularla ilişkilendirilmiştir. Yapısal analizler kapsamında, mekanik alaşımlama ve sinterleme sonrası gerçekleştirilen X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri ile faz dönüşümleri ve kristal yapıdaki değişiklikler belirlenmiş; Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri ile de şekil hafıza davranışı ve dönüşüm sıcaklıkları incelenmiştir. Alt başlıklarda tüm bu bulgular detaylı olarak sunulmakta ve yorumlanmaktadır.

4.1.1. Ön alaşım NiTi tozları boyut ve EDS analizi

Ön alaşım NiTi tozlarının tane boyutu analizi, numunelerin mikroyapısal özelliklerini değerlendirmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri üzerinden gerçekleştirilmiştir.

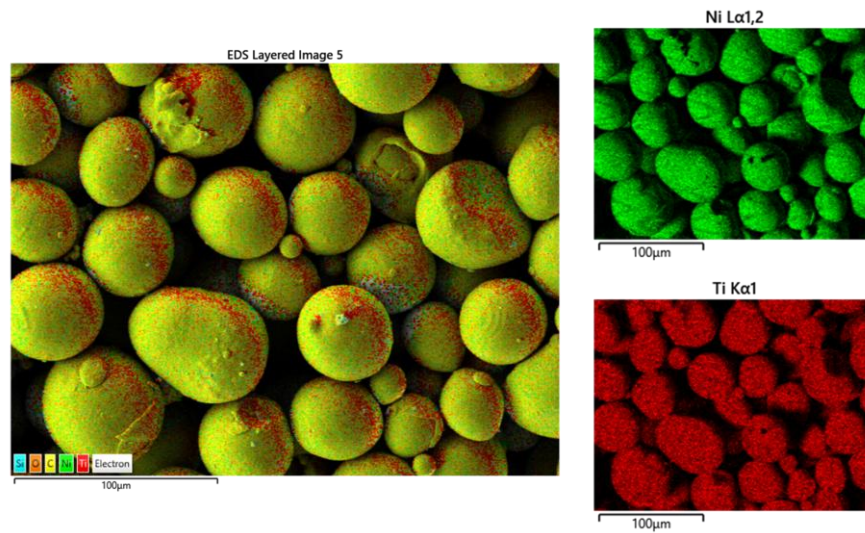


Şekil 4.1. a)Ön alaşımlı NiTi tozlarının 300X’de FESEM ile görüntülenmesi b)Tane çaplarının değişimi

NiTi’nin atomizasyon ile üretilmiş küresel formda olduğu teyit edilmiş ve impüritelerin azlığı tespit edilmiştir. Elde edilen yüksek çözünürlüklü FESEM görüntüleri, ImageJ yazılımı kullanılarak analiz edilmiş ve her bir görüntüdeki taneler manuel olarak tanımlanarak ölçülmüştür. Analiz sonucunda elde edilen veriler grafiksel olarak Şekil 4.1b’de sunulmuş ve ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Buna göre ortalama 50-55µm çapa sahip küresel formda toz tespit edilmiştir.

Bu yöntem, numuneler arasında mikroyapısal karşılaştırmaların yapılmasına ve alaşımlama ya da sinterleme gibi işlemlerin tane büyümesi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır.

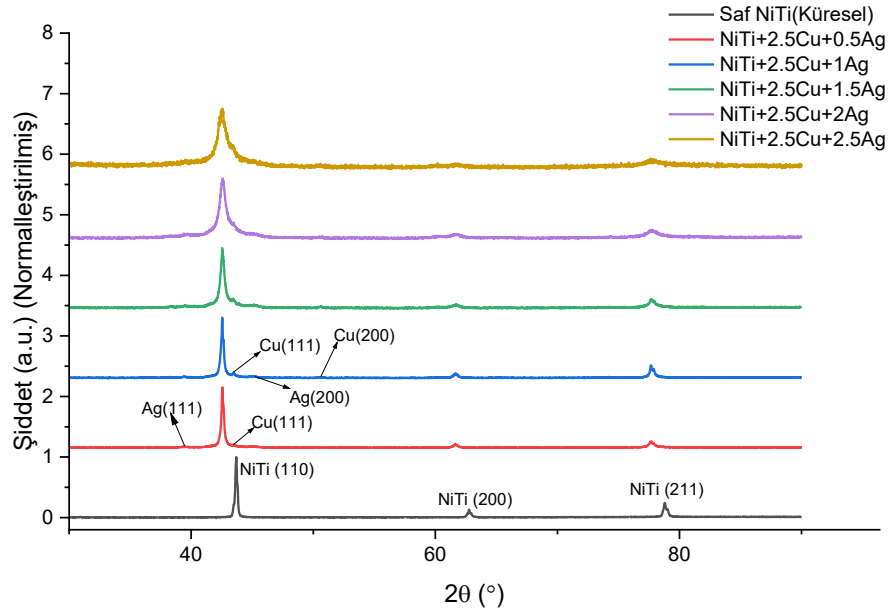
Ön alaşımlı tozların EDS analizi yapıldığında ise Ni ve Ti atomlarının homojen bir şekilde tüm tanelerde tespit edildiği gözlemlenmektedir. Şekil 4.2’de EDS analizi yer almaktadır.



Şekil 4.2. Ön alaşımlı küresel formda NiTi tozlarının EDS analizi ile içeriğinin doğrulanması.

4.1.2. Mekanik alaşımlama sonrası XRD değerlendirmesi

Bu bölümde ön alaşımlı NiTi tozları özelinde, mekanik alaşımlama işlemi sonunda elde edilen farklı oranlarda Ag içeren NiTiCuAg tozlar ve saf NiTi tozları için XRD analizi sonuçları değerlendirilecektir. Şekil 4.3 bu kıyaslamayı göstermektedir.



Şekil 4.3. Saf NiTi ve NiTiCuAg tozların XRD analizi

Şekil 4.3’de görülen analiz sonuçlarına göre, katkı ilave edilmemiş Saf NiTi’nin JCPDS kartları ile karşılaştırıldığında $43,69^\circ$ yer alan pik oluşumunun östenit fazında NiTi(110) (JCPDS 18-899) olarak değerlendirildiği görülmektedir. Yine östenit fazında NiTi’nin farklı kafes yapısında $62,76^\circ$ (NiTi – 200) ve $78,80^\circ$ (NiTi – 211) pik noktaları görülmektedir. Buna göre XRD’nin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında NiTi’nin östenit fazında olduğu değerlendirilebilir.

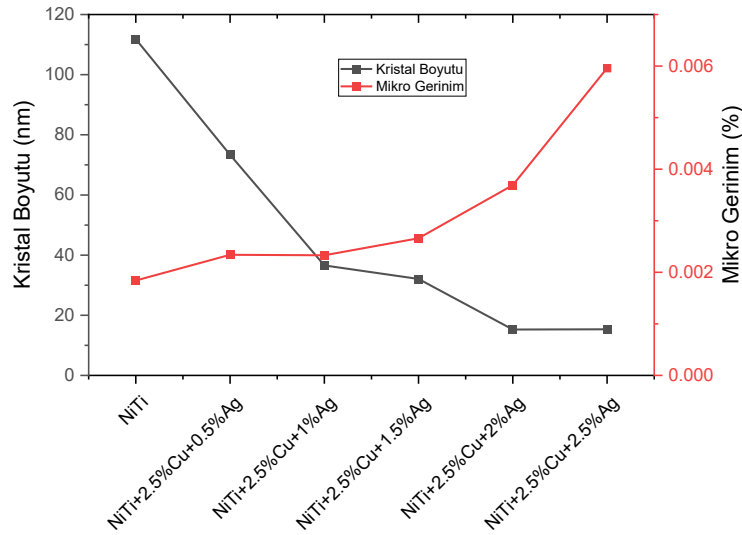
Ag ile olan alaşımlamanın değerlendirmesi için ise literatür verileri ile karşılaştırıldığında (Chiang ve Yeh, 2014; Corsino ve Balela, 2017) Ag(111) için $39,62^\circ$ ve Ag(200) için $45,27^\circ$ bölgesinde bir pik benzeri yükselti tespit edilmiştir. Cu alaşımlama işlemi için ise XRD verileri incelendiğinde literatürle (Borah vd., 2014; Deng vd., 2020) paralel olmak üzere $43,48^\circ$ ’de Cu(111), $50,65^\circ$ ’de ise Cu(200) tespit edilmiştir.

NiTi’nin küresel formdaki tozlarında gözlemlenen piklerin, mekanik olarak alaşımlanmış tozlara kıyasla daha yüksek açılarda yer alması ve alaşımlı numunelerde piklerin daha geniş bir açılarda yayılması, literatürde mekanik

alaşım ve bilyeli değirmenle yapılan tane boyutu küçültme işlemlerine özgü tipik bir davranış olarak tanımlanmaktadır (Epp, 2016; Pradeep, Hegde, Manjunath Patel, vd., 2022; Hamlati vd., 2025).

4.1.3. Kristal boyutu ve mikro gerinim karşılaştırması

Yapılan XRD analizlerinden elde edilen veriler doğrultusunda Scherrer ve Williamson–Hall yöntemleri kullanılarak kristal boyutu ve mikro gerinim değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.4’de karşılaştırmalı grafik olarak paylaşılmıştır. Ön alaşımlı küresel NiTi tozlarının kristal boyutları, mekanik olarak alaşımlanmış NiTiCuAg tozlarına göre daha büyük bulunmuştur. Bu durum, mekanik alaşımlama sürecinde gerçekleşen yoğun plastik deformasyonun ve bilyalı öğütmenin kristalitlerin küçülmesine neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, mekanik alaşımlama uygulanan numunelerde daha yüksek mikro gerinim değerleri elde edilmiştir. Bu da mekanik işlemler sırasında kristal yapı içerisinde dislokasyonların artması ve kristal örgüdeki bozulmalarla açıklanabilir.

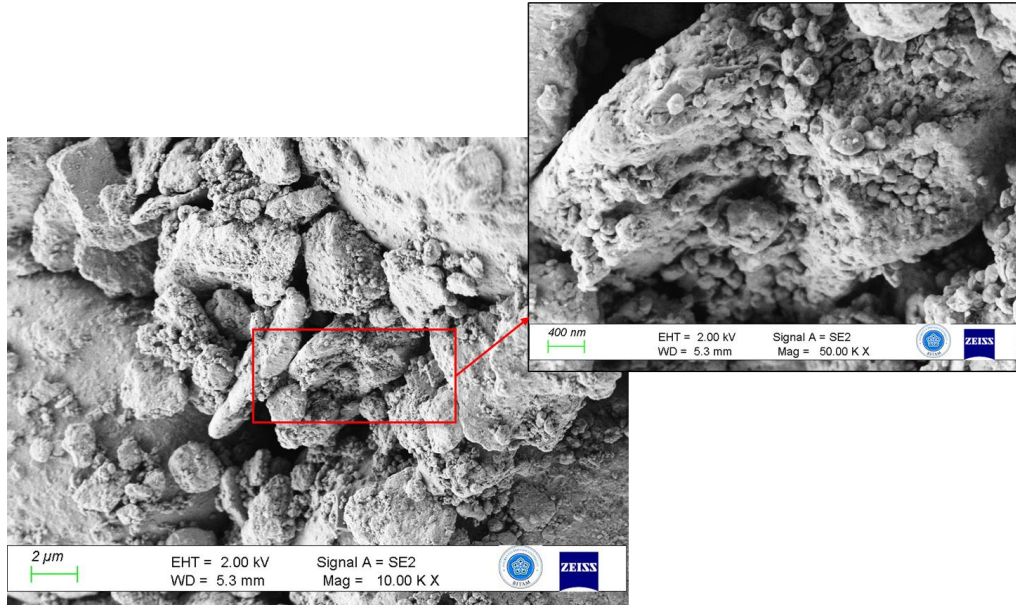


Şekil 4.4. Kristal boyutu ve mikro gerinim değerlerinin karşılaştırması.

4.1.4. Mekanik alaşımlanmış tozların FESEM ve EDS analizleri

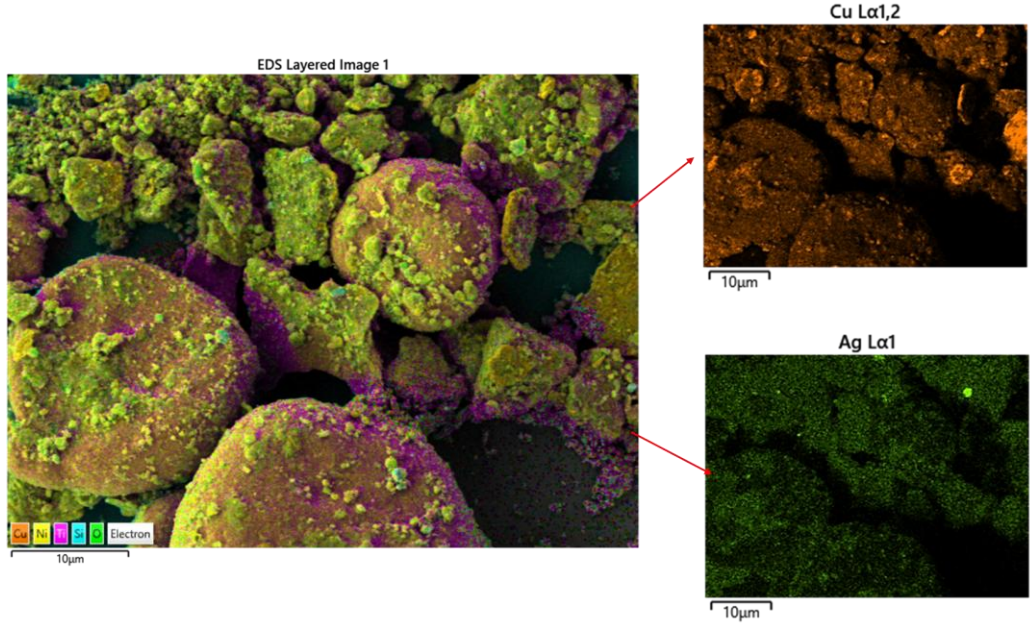
Mekanik alaşımlama işlemi sonrasında elde edilen NiTiCuAg tozlarının FESEM görüntüleri, tozların düzensiz morfolojili, keskin kenarlı ve yoğun plastik deformasyona

uğramış partiküllerden oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu yapı, bilyalı öğütme sırasında sürekli darbe ve sürtünmeye maruz kalan tozların şekil değişimine uğradığını göstermektedir. Ayrıca, partiküller arası yapışmalar ve topaklanmalar da gözlemlenmiştir; bu durum, uzun süreli öğütme süresine ve yüksek enerji yoğunluğuna bağlanabilir.



Şekil 4.5. Mekanik alaşımlama sonucu oluşan kırılmış tane yapısı ve nanopartiküller.

Şekil 4.5’de gösterildiği üzere küresel taneler bilyelerin yüksek enerjisi ile kırılmış ve ImageJ uygulaması ile yapılan ölçümlerde tane boyutlarının ortalama 5-10 μm dolaylarında çıktığı görülmüştür. %2,5 Cu ve %1,0Ag’nin ise EDS analizinde daha net görüldüğü tespit edilmiştir. Şekil 4.6’da görülen EDS analizi, gümüş ve bakırın toz içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.6. Ön alaşımlı NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} tozlarının Cu ve Ag dağılımı EDS analizi.

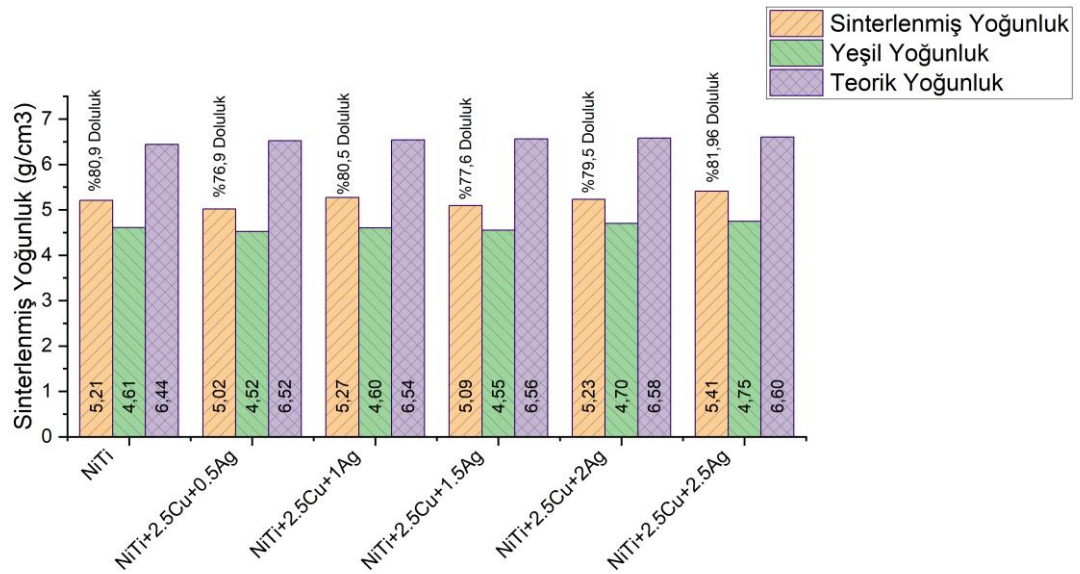
Cu (Şekil 4.6, üst kısımdaki turuncu harita): Bakır elementinin yüzey boyunca nispeten homojen dağıldığı gözlemlenmektedir. Küresel partiküller ve düzensiz küçük parçacıklar üzerinde yaygın bir şekilde Cu sinyali alınması, mekanik alaşımlama sürecinde Cu'nun matrise etkin bir biçimde entegre olduğunu göstermektedir. Ag (Şekil 4.6): Gümüş dağılımı da parçacıklar üzerinde yaygın ancak daha düşük yoğunluklu ve daha ince granüler bir dağılım göstermektedir. Bu durum, Ag nanopartiküllerinin yüzeyde ince taneler şeklinde homojen dağılmış olduğunu ve alaşımın yüzeyinde iyi tutunduğunu işaret etmektedir. Orta kısımdaki birleşik görüntüde, farklı renklerin üst üste binmesi, elementlerin birlikte aynı bölgelerde bulunduğunu yani alaşım yapısının kimyasal homojenliğe yakın olduğunu göstermektedir. Soldaki görüntüdeki hafif yeşil renkler O (oksijen) elementini temsil etmekte olup, bu da yüzeyde kısmi oksitlenme izleri olabileceğine işaret etmektedir. Bu durum, mekanik alaşımlama sırasında yüksek yüzey enerjisine sahip ince tozların hava ile teması sonucu oluşmuş olabilir.

Genel olarak, elde edilen EDS haritalama verileri, Cu ve Ag elementlerinin NiTi matrisi üzerinde başarılı bir şekilde dağıldığını ve mekanik alaşımlama işleminin kimyasal homojenliği artırdığını göstermektedir. Farklı elementlerin aynı bölgelerde tespit edilmesi, alaşımlamanın etkili olduğunu ve öğütme sırasında bu elementlerin matrise entegre edildiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, mekanik alaşımlamanın mikro yapısal bütünlük ve elementel dağılım açısından başarılı bir şekilde gerçekleştiğini

göstermesi bakımından oldukça önemlidir. Bu yapı, sonraki sinterleme ve karakterizasyon aşamaları için uygun bir temel oluşturmaktadır.

4.1.5. Yoğunluk ve porozite oranı

Şekil 4.7’de NiTi ve farklı oranlarda Cu ile Ag içeren mekanik alaşımlanmış numunelere ait teorik yoğunluk, yeşil (kompakt) yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm numunelerde sinterleme işlemi sonucunda yoğunluk değerlerinde belirgin bir artış gözlenmiş olup, bu artış özellikle Ag katkısının %1 ve altında olduğu numunelerde daha belirgindir. NiTi baz numunesinde sinterleme sonrası yoğunluk 5.21 g/cm^3 iken, NiTi+2.5Cu+0.5Ag alaşımı 5.44 g/cm^3 ile en yüksek sinterlenmiş yoğunluğa ulaşmıştır. Bu durum, düşük orandaki Ag katkısının sinterlenebilirliği iyileştirdiğini ve yoğunluk artışına katkı sağladığını göstermektedir.



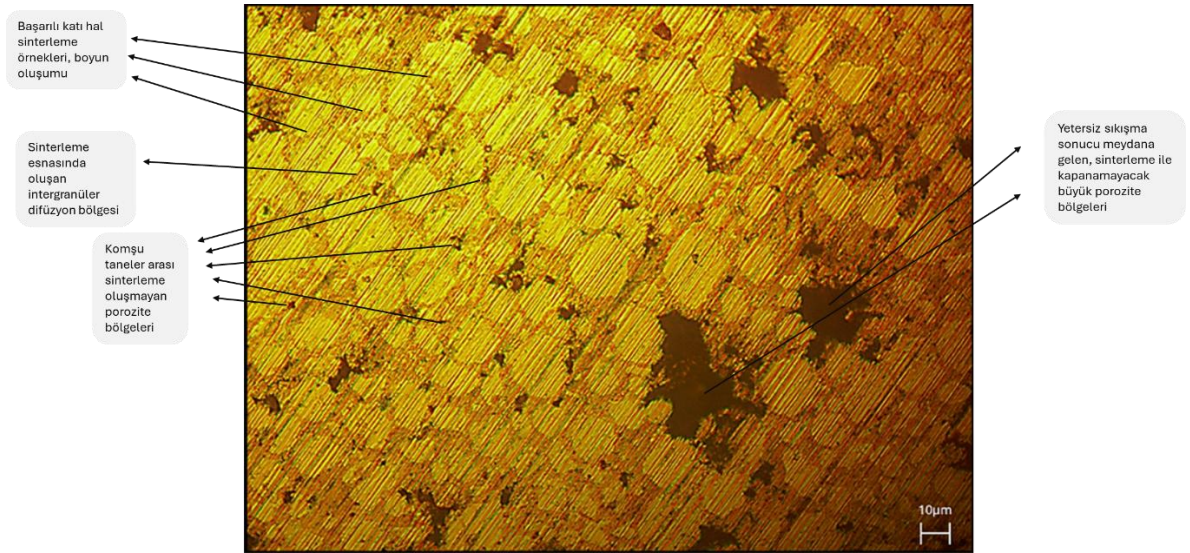
Şekil 4.7. Numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası yoğunluk değerlerinin karşılaştırması.

Teorik yoğunluklara kıyasla tüm numunelerde bir miktar boşluk (porozite) kaldığı gözlenmiş, sinterleme ile tam yoğunluğa ulaşamamıştır. Bununla birlikte, yeşil yoğunluk değerleri genellikle $4.5\text{--}5.0 \text{ g/cm}^3$ aralığında olup, sinterleme sonrası %10–20 arası bir yoğunluk artışı elde edilmiştir. Özellikle 2.5% Cu + 0.5% Ag katkılı numunenin hem yüksek sinterlenmiş yoğunluğa hem de teorik yoğunluğa en yakın değerlere sahip

olması, bu bileşimin mikro yapısal bütünlük açısından avantajlı bir kompozisyon olabileceğini düşündürmektedir.

4.1.6. Sinterleme sonrası numune yüzey mikroyapı incelemesi

Sinterleme sonrası mikroyapı incelemeleri, katı hal difüzyon mekanizmalarının etkinliğini ve toz parçacıkları arasındaki bağ oluşumunun başarısını değerlendirmek açısından kritik öneme sahiptir. Şekil 4.8’de sunulan NiTi–2.5%Cu–2.5%Ag kompozit numunenin mikroyapı görüntüsü, sinterleme süreci sonrası gerçekleşen mikro yapısal gelişimi açıkça ortaya koymaktadır. Görselde, katı hal sinterleme sırasında komşu toz partikülleri arasında oluşan başarılı boyun (neck) yapıları gözlemlenmiştir. Bu boyun oluşumları, yüzey difüzyonu, yüzeyden kafes içi difüzyon, tane sınırı difüzyonu ve plastisite kaynaklı akma mekanizmalarının sinterleme sürecine eş zamanlı olarak katkı sağladığını göstermektedir. Özellikle tane sınırlarında gözlemlenen intergranüler difüzyon bölgeleri, atomik düzeydeki malzeme aktarımının etkinliğini desteklemekte ve taneler arası bağlanmanın başarılı şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



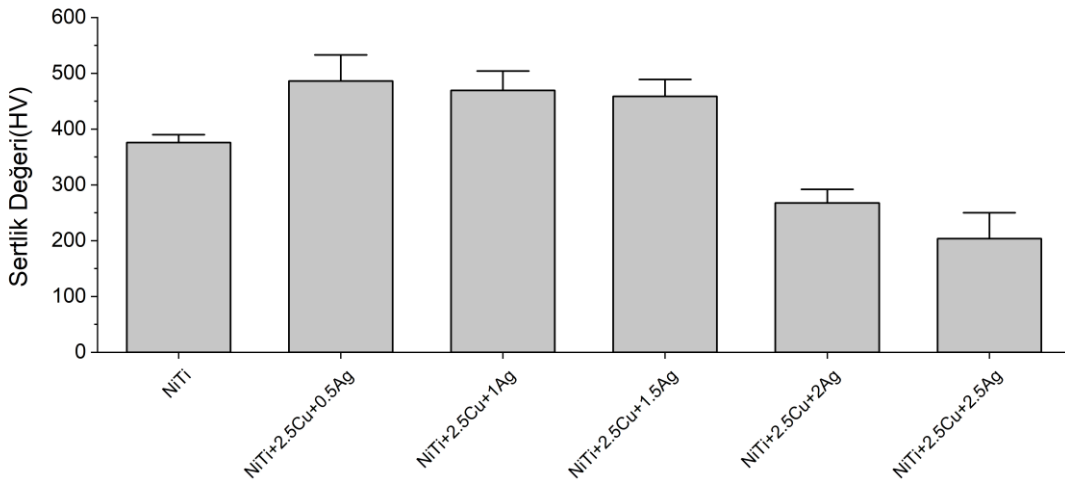
Şekil 4.8. Sinterleme sonrası NiTiCu2.5Ag2.5 numunesinde yüzey mikroyapı değerlendirmesi.

Boyun oluşumu gözlenen bölgeler, sinterleme sırasında güçlü bağlantıların oluştuğunu ve bu durumun yapısal bütünlüğü artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, bazı bölgelerde gözlemlenen ince boşluklar, sinterleme sonrası komşu partiküller arasında tam birleşmenin sağlanamadığını işaret etmektedir. Ayrıca, daha büyük gözenekli alanlar, sinterleme öncesi sıkıştırma aşamasında yeterli yoğunluğun

sağlanamaması nedeniyle oluşmuş ve sinterleme ile tamamen giderilememiştir. Bu yapı, sinterleme başarısının yalnızca sıcaklık ve süreye değil, aynı zamanda başlangıç toz morfolojisi ve sıkıştırma parametrelerine de bağlı olduğunu göstermektedir. Genel olarak, mikroyapıdaki bu gözlemler sinterleme mekanizmalarının etkili bir şekilde devreye girdiğini ve yapının fiziksel bütünlüğüne katkı sağladığını doğrulamaktadır.

4.1.7. Mikro Vickers sertlik testleri

Numunelerin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen mikro Vickers sertlik testleri, sinterleme sonrası yapısal bütünlüğün ve elementel alaşımlamanın etkilerini ortaya koymak açısından önemli sonuçlar sunmuştur. Uygulanan 1 kgf yük altında yapılan ölçümlerde, ön alaşımlı küresel NiTi numunesine kıyasla Cu ve Ag katkılı mekanik alaşımlanmış numunelerde belirli bir Ag katkısı değerine(%1,5Ag) kadar Şekil 4.9’da gösterildiği üzere sertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. NiTi ve NiTiCuAg alaşımlarının yüzey sertlik değerlerinin dağılımı.

Cu elementi, katı çözümleri sertleşmesi ve tane küçülmesine katkı sağlayarak alaşımın sertliğini artırıcı bir rol oynamaktadır. Mekanik alaşımlama sürecinde Cu'nun matrise homojen dağılması, dislokasyon yoğunluğunun artmasına ve sertliğin yükselmesine neden olmuştur. Ancak, artan Ag içeriğiyle birlikte sertlik değerlerinde belirli bir eşik seviyesinden sonra düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, Ag'nin sünek yapısı ve düşük erime sıcaklığı nedeniyle, fazla miktarda ilave edildiğinde tane sınırlarında

birikerek plastisiteyi artırması ve yapının genel direncini düşürmesiyle açıklanabilir. Bu bağlamda, Ag katkısı düşük oranlarda sertliği desteklerken, yüksek oranlarda süneklik baskın hale gelmekte ve alaşımın genel sertlik seviyesi azalmaktadır.

4.1.8. Vickers sertlik testi ile kırılma tokluğu tayini

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere Vickers sertlik testi ile elde edilen kırılma tokluğu (K_{IC}) değerleri hem Lawn hem de Evans ve Charles yöntemlerine göre hesaplanmış olup, farklı Ag katkı oranlarının NiTi–2.5%Cu alaşımı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Tablo 2’ye göre, en yüksek kırılma tokluğu değeri her iki yöntemle de %0.5 Ag katkılı numunede (NiTiCu2.5Ag0.5) elde edilmiştir (Lawn: $12.80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, Evans: $13.98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Bu durum, düşük orandaki Ag ilavesinin yapısal sürekliliği artırarak çatlak ilerlemesine karşı direnci yükselttiğini göstermektedir.

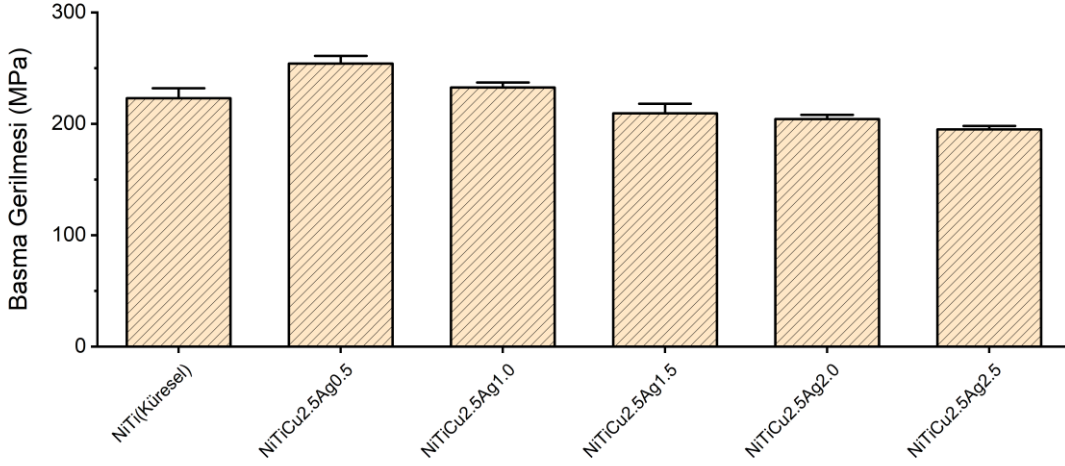
Çizelge 4.1. Ön alaşımlı NiTi ve NiTiCuAg numunelerinin kırılma tokluğu değerleri (Uslugil vd., 2025).

Numune İçeriği	Kc	K_{IC}
	(Lawn Denklemi ile) $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$	(Evans ve Charles Denklemi ile) $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$
NiTi	10.39	10.20
NiTiCu2.5Ag0.5	12.80	13.98
NiTiCu2,5Ag1,0	10.91	12.30
NiTiCu2.5Ag1.5	9.13	8.78
NiTiCu2.5Ag2.0	8.84	9.72
NiTiCu2.5Ag2.5	7.84	7.93

Ancak Ag oranı arttıkça kırılma tokluğunda düşüş eğilimi gözlenmiştir. %1.5 Ag ve üzerindeki katkılarda (BS15, BS20, BS25) K_{IC} değerleri belirgin şekilde azalmış ve en düşük kırılma tokluğu %2,5 Ag katkılı numunede (NiTiCu_{2,5}Ag_{2,5}) gözlenmiştir (Lawn: $7.84 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, Evans: $7.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Bu düşüş, Ag'nin yüksek oranlarda faz ayrışmasına veya gözenek oluşumuna neden olması ve böylece çatlak ilerlemesini kolaylaştırmasıyla ilişkilendirilebilir.

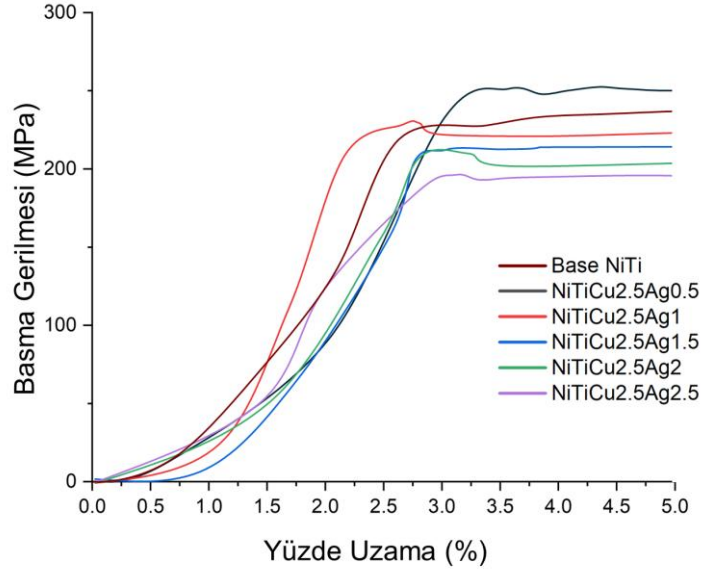
4.1.9. Basma testleri

Numunelerin makro mekanik davranışlarını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen basma testleri, farklı alaşım bileşimlerinin deformasyon direnci üzerindeki etkilerini ortaya koymak açısından önemli bulgular sunmuştur.



Şekil 4.10. Ön alaşımlı NiTi ve diğer alaşımların basma gerilmesi testi karşılaştırmalı sonuçları.

Basma testi karşılaştırmalı sonuçları (Şekil 4.10), malzemelerin genel deformasyon davranışlarını ortaya koymakla birlikte, sertlik ve kırılma tokluğu testleri kadar belirgin bir şekilde en iyi performansa sahip numuneyi işaret etmemektedir. Gerilme-gerinim eğrileri, alaşımlarda artan Ag içeriğiyle birlikte dayanımda kademeli bir azalma olduğunu göstermektedir. Şekil 4.11’de ise belirli bir grup örneğin basma gerilmesinin yüzde uzama ile karşılaştırmasında ise tüm numunelerde elastik bölge belirgin bir şekilde gözlenmekte olup, Saf NiTi yaklaşık %3 uzamaya kadar doğrusal davranış sergilemektedir. Ag katkısı arttıkça elastik bölgedeki eğim (Young modülüyle ilişkili) ve akma sınırına ulaşma noktası değişiklik göstermektedir. Özellikle %0.5 ve %1 Ag katkılı numuneler, hem elastik bölgede daha yüksek eğim(daha yüksek elastisite modülü) hem de akma sonrası daha kararlı bir deformasyon göstermektedir. Bu durum, düşük oranlı Ag ilavesinin dislokasyon hareketlerini kısmen engelleyerek dayanımı artırmasına bağlanabilir (F. Wang vd., 2018; Y. Hu vd., 2023). Genel olarak değerlendirildiğinde, %0.5–1 Ag katkılı numuneler Base NiTi’ye kıyasla hem elastik modül hem de basma dayanımı açısından yaklaşık %1–2 oranında iyileşme sağlamış ve en dengeli mekanik davranışı sunmuştur.

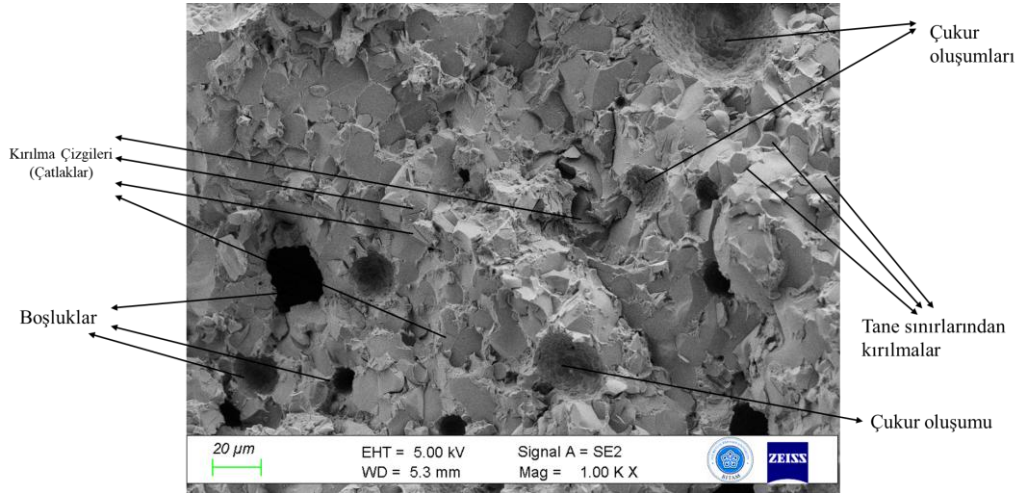


Şekil 4.11. Ön alaşımlı NiTi ve diğer alaşımların basma gerilmesi – yüzde uzama karşılaştırmalı sonuçları.

Basma testi sonuçlarında %0,5 Ag içeren numune daha yüksek dayanıma sahip olsa da Ag katkısını maksimize etmek ve Ag katkılı numunede hali hazırda biyomedikal uygulamalarda kullanılan NiTi mekanik dayanımının altına düşmemek için %1 Ag içeren numune gelecek çalışmalar için uygun aday olarak belirlenmiştir. %1 Ag katkılı NiTiCu2.5Ag1 numunesi, basma eğrisinde yüksek akma gerilmesi sergilemesinin yanı sıra, mikro Vickers sertlik testinde yüksek sertlik ve kırılma tokluğu testlerinde de dengeli ve küresel formda ön alaşımlı saf NiTi ile benzer sonuçlar vermiştir. Bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, %1 Ag katkılı numunenin saf NiTi'ye kıyasla hem dayanım hem de kırılma direnci açısından daha dengeli ve geliştirilmiş bir mekanik performans sunduğu söylenebilir. Bu da, mekanik özelliklerin çok yönlü iyileştirilmesi açısından bu kompozisyonun optimum bir katkı oranı olabileceğini göstermektedir.

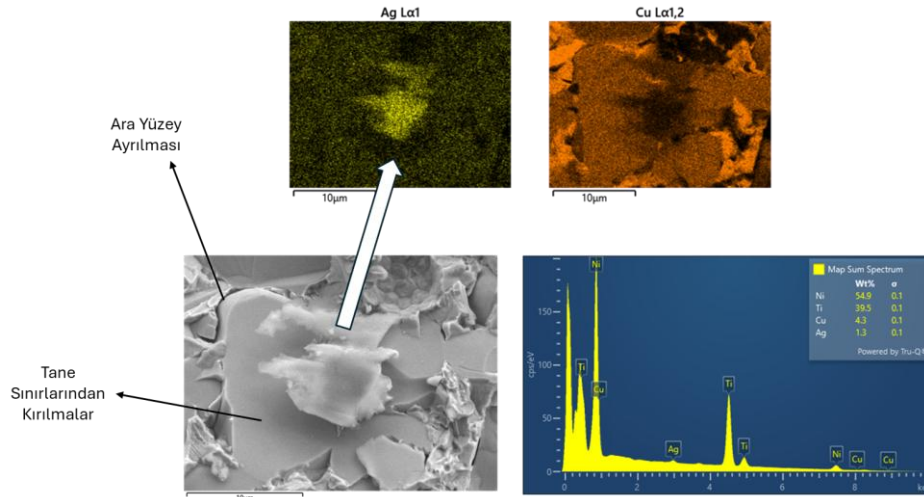
4.1.10. Basma testi sonucu kırılan numunelerin FESEM analizi

Ağırlıkça %2,5 Cu ve %1 Ag içeren NiTi alaşım numunesinin basma testi sonrası kırılan parçaları, mikroyapısal özelliklerin ve elementel dağılımın değerlendirilmesi amacıyla FESEM ve EDS analizleriyle incelenmiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere, bazı bölgelerde yüzeyin daha sünek bir davranışla arkasında çukur bırakarak yumuşak şekilde koptuğu, bazı bölgelerde ise gevrek karakterli sert kırılmaların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, alaşım içerisindeki Cu ve Ag elementlerinin lokal dağılımıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.12. NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} alaşımına ait basma testi sonrası kırılan yüzeyin FESEM görüntüsü (Uslugil vd., 2025).

Özellikle çatlak yüzeyinde daha belirgin ve keskin kenarlı kırılmaların gözleendiği alanların Cu bakımından zengin olduğu, buna karşılık plastik deformasyon izlerinin bulunduğu bölgelerin Ag konsantrasyonunun yüksek EDS analiz sonuçlarıyla belirlenmiştir (Şekil 4.13).



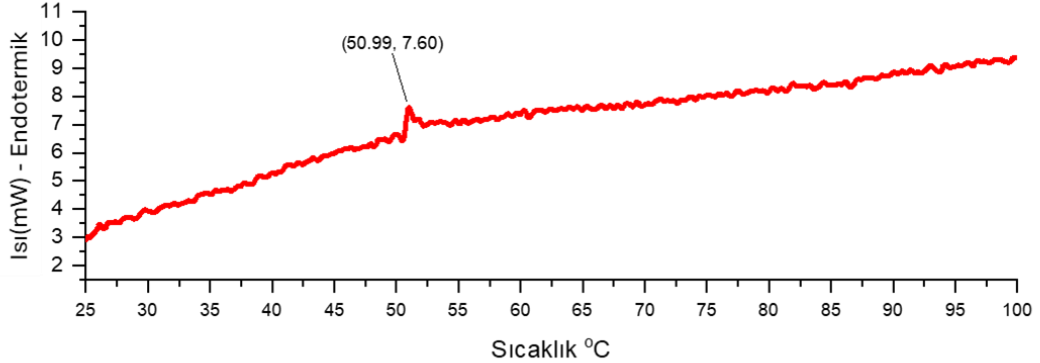
Şekil 4.13. Ag ve Cu içeren kırık bir yüzeyin EDS analizi.

EDS haritasında (Şekil 4.13), özellikle yumuşak kopma bölgesinde görülen puslu ve yaygın gümüş sinyali, yüksek sinterleme sıcaklığı nedeniyle Ag tanelerinin eriyip matrise yayılması sonucunda oluşmuş olduğu izlenimi oluşturmaktadır. Bu da Ag'nin bazı bölgelerde kapiler etki ile dağıldığını ve sinterleme sırasında sıvı fazda mobil hale geçerek sünek bölgeler oluşturduğunu düşündürmektedir. Elde edilen bulgular, alaşım

içeriğindeki elementlerin mikro bölgesel etkilerinin kırılma davranışı üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir.

4.1.11. DSC analizi ve şekil hafıza değerlendirilmesi

Şekil hafıza özelliğinin korunması, NiTi bazlı alaşımların fonksiyonel uygulamaları açısından temel bir gerekliliktir. Bu bağlamda, gerçekleştirilen mekanik testler sonucunda en dengeli performansa sahip olduğu değerlendirilen NiTi–2.5%Cu–1.0%Ag bileşimi üzerinde sinterleme sonrası diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi uygulanmıştır. Yapılan bu termal karakterizasyon, malzemenin faz dönüşüm davranışlarını ortaya koyması bakımından kritik öneme sahiptir (Liu ve Huang, 2006). Şekil 4.14'te gösterildiği üzere, ısıtma eğrisi üzerinde yaklaşık 50.99 °C sıcaklıkta belirgin bir endotermik pik gözlemlenmiş ve bu pik martensit → östenit dönüşümüne karşılık gelmektedir. Bu faz dönüşümünün varlığı, malzemenin şekil hafıza etkisini sürdürebilme potansiyelini desteklemektedir (Es-Souni vd., 2001).



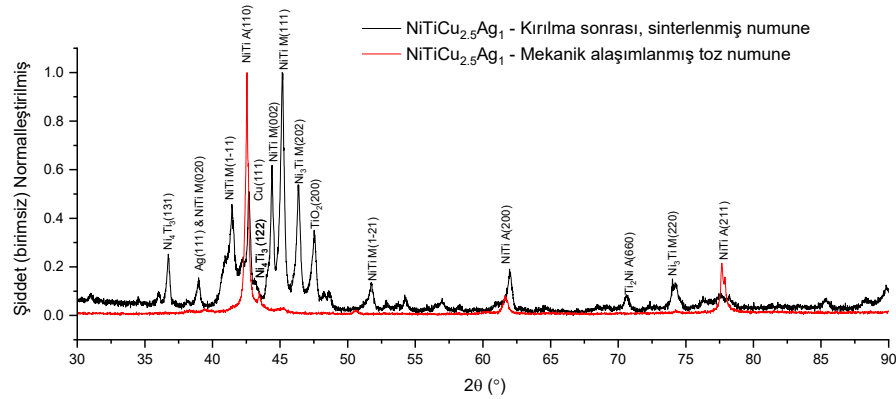
Şekil 4.14. NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} alaşımına ait sinterleme sonrası DSC ısıtma eğrisi(Uslugil vd., 2025).

Karşılaştırma amacıyla analiz edilen ön alaşımlı küresel NiTi numunesinde ise, faz dönüşümüne işaret eden belirgin bir enerji değişimi veya dönüşüm piki gözlemlenmemiştir. Bu durum, iki farklı etkenle ilişkilendirilmektedir: İlk olarak, mevcut laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen DSC ölçümlerinin oda sıcaklığından (yaklaşık 25 °C) başlatılması nedeniyle, bazı NiTi numunelerinde dönüşüm sıcaklıklarının bu aralığın altında kalması ve dolayısıyla cihaz tarafından algılanamaması olasıdır. Bu olasılığı güçlendiren bir diğer sav da XRD sonuçlarında NiTi'nin östenit

fazında olduğunu gösteren piklerdir. XRD odasının sıcaklığı yine oda sıcaklığında olduğundan oda sıcaklığı ve üstünde faz geçişi beklenmemektedir. İkinci olarak ise, mekanik alaşımlama ve sinterleme işlemlerinin mikroyapı üzerinde oluşturduğu yapısal değişikliklerin, faz dönüşüm davranışını aktive etmede belirleyici rol oynadığı değerlendirilmektedir. Her ne kadar kapsamlı mekanik şekil hafıza testleri gelecekteki çalışmalara bırakılmış olsa da bu ön değerlendirme niteliğindeki DSC analizi, seçilen kompozisyonun faz dönüşüm kapasitesine dair güçlü ön kanıtlar sunmaktadır.

4.1.12. Sinterlenmiş numuneler XRD analizi

Bu bölümde basma testi sonucu elde edilen kırık $\text{NiTiCu}_{2.5}\text{Ag}_{1.0}$ parçasına XRD testi uygulanmış, yine $\text{NiTiCu}_{2.5}\text{Ag}_{1.0}$ bileşimine sahip toz numunenin XRD sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı, sinterlemenin alaşımlamaya katkısı ve oluşan yan fazların değerlendirilmesidir.



Şekil 4.15. Mekanik alaşımlanmış toz $\text{NiTiCu}_{2.5}\text{Ag}_{1.0}$ ile basma testi sonucu kırık $\text{NiTiCu}_{2.5}\text{Ag}_{1.0}$ XRD karşılaştırmalı analizi (Uslugil vd., 2025).

Şekil 4.15'te mekanik alaşımlanmış $\text{NiTi}-2.5\%\text{Cu}-1.0\%\text{Ag}$ tozu ile aynı bileşimdeki numunenin basma testi sonrası kırık parçasına ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Analiz sonuçları, her iki durumda da temel NiTi fazlarının (östenit ve martensit) birlikte varlığını göstermektedir. Bu durum, özellikle deformasyona uğramış kırık numunede gözlenen martensit fazlarının, uygulanan mekanik yükleme sırasında oluşan stres kaynaklı faz dönüşümleri ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, her iki desende de Ni_4Ti_3 ve Ni_3Ti gibi ara fazların oluştuğu belirlenmiştir. Bu ikincil fazlar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip mekanik alaşımlama ve

sinterleme işlemlerinin ardından atomik düzeyde düzensizlikler ve lokal bileşim farklılıkları nedeniyle ortaya çıkmış olabilir. Özellikle kırık yüzeyde plastik deformasyonun geri döndürülemediği bölgelerde bu ara faz oluşumları daha belirgin hale gelmiştir. Tüm bu yan faz oluşumlarına rağmen, XRD desenlerinde gözlemlenen belirgin NiTi pikleri, hedeflenen fazın başarıyla oluştuğunu göstermekte ve alaşımın şekil hafıza etkisine uygun yapısal özellikler taşıdığına dair olumlu sinyaller vermektedir.

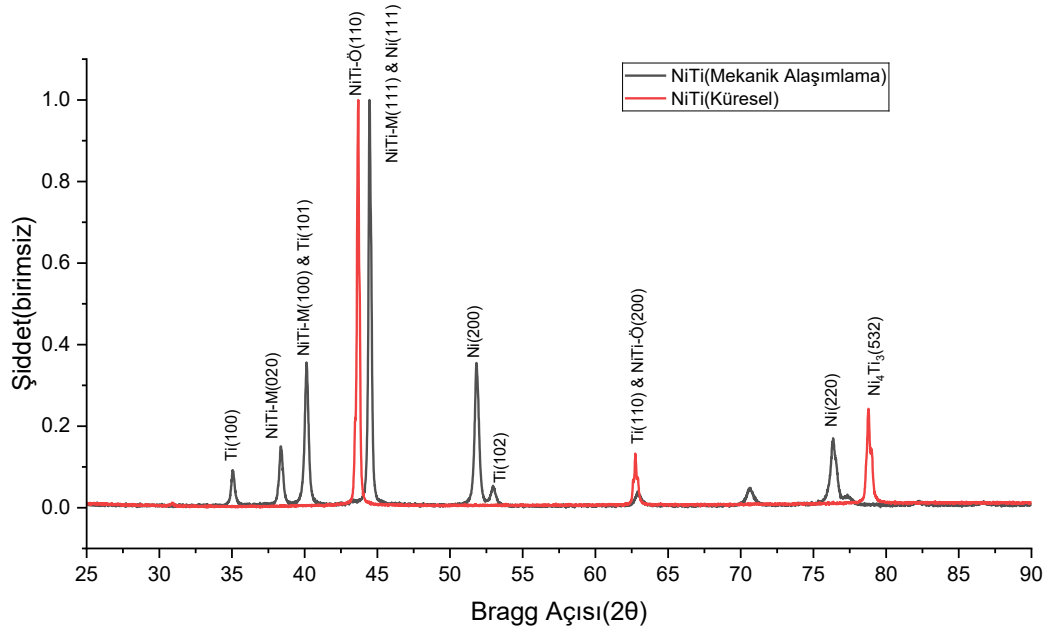
4.2. Mekanik Alaşımlama ile Elde Edilmiş NiTi Tozlarının Ag ve Cu Nanopartiküller ile Mekanik Alaşımlanması

Bu bölümde, önceden ön alaşımlı NiTi tozlarıyla gerçekleştirilen testlerin, mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilen NiTi–Cu–Ag tozlarıyla tekrarlanması ve elde edilen sonuçların karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sunulmaktadır. Çalışmada, Cu ve Ag elementlerinin katkısıyla elde edilen iyileştirilmiş mekanik ve mikroyapısal özelliklerin yanı sıra, biyoyumlu ortamlarda kullanılacak ideal implant malzemesinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Böylece hem şekil hafıza etkisini koruyan hem de mekanik performans açısından insan vücudu için uygunluk taşıyan kompozisyonların ortaya konması amaçlanmıştır.

4.2.1. Toz malzeme XRD analizi

Mekanik alaşımlanmış NiTi ve NiTiCuAg tozlarına XRD analizi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada öncelikle mekanik alaşımlanmış NiTi ile küresel formda NiTi'nin karşılaştırması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'te mekanik alaşımlama yoluyla elde edilen NiTi tozu ile ön alaşımlı küresel NiTi tozunun karşılaştırmalı faz analizi sunulmaktadır. Siyah çizgiyle gösterilen mekanik alaşımlanmış numunede, belirgin şekilde Ti(100), Ti(002), Ti(101) ve Ti(102) düzlemlerine ait pikler gözlemlenmektedir (Hacisalihoglu vd., 2015). Bu pikler, alaşımlama sürecinin ardından bir miktar serbest titanyumun yapıda kaldığını göstermektedir. Aynı şekilde, $2\theta \approx 44.5^\circ$, 51.8° ve 76.4° civarında yer alan Ni(111), Ni(200) ve Ni(220) pikleri ise serbest nikel varlığına işaret etmektedir (Davar vd., 2009). Bu bulgular, mekanik alaşımlama sonrası tam difüzyonun sağlanmadığını ve yapıda Ni ve Ti elementlerinin artık faz olarak kısmen korunduğunu ortaya koymaktadır. Her iki örnekte de $2\theta \approx 42.5-44.6^\circ$ aralığında yer alan yoğun ve keskin pikler, NiTi B2 (östenit) ve NiTi B19'(Martenzit) fazlarına ait düzlemlere karşılık gelmektedir. Bu durum, hem ön alaşımlı NiTi tozunda hem de mekanik alaşımlanmış NiTi tozunda, NiTi

yapısının başarılı şekilde oluştuğunu göstermektedir. Ancak dikkat çekici biçimde, mekanik alaşımlanmış örnekte bu pencereler daha geniş ve hafif asimetric görülmekte olup, bu da mikrogerinim, kristalit boyutu küçüklüğü veya yapısal kusurlar gibi etkilerle açıklanabilir. Öte yandan, kırmızı çizgiyle temsil edilen ön alaşımlı NiTi tozunda piklerin daha keskin ve simetrik olması, kristal bütünlüğün daha yüksek olduğuna işaret etmektedir.



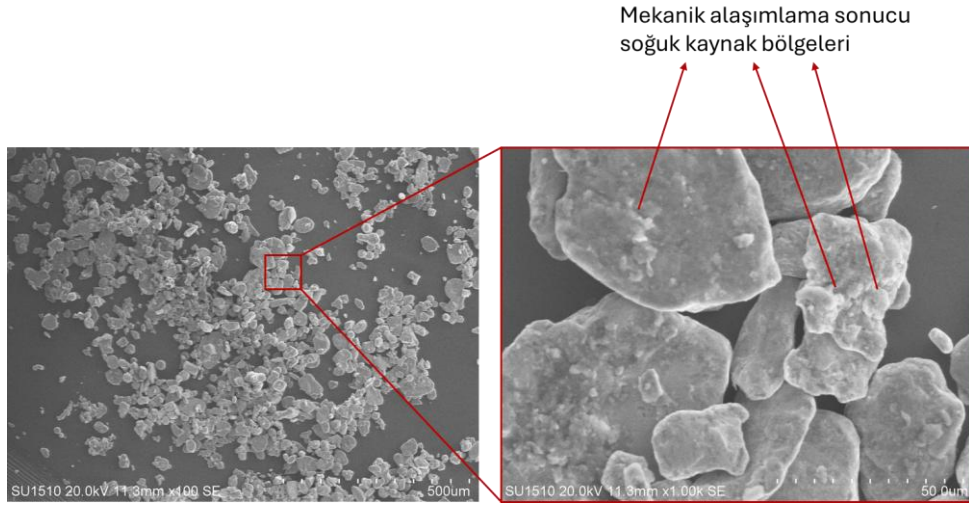
Şekil 4.16. Mekanik alaşımlanmış NiTi alaşımı ile ön alaşımlı NiTi alaşımının XRD analizi karşılaştırması.

$2\theta \approx 78,3^\circ$ civarındaki pik Ni_3Ti_5 (532) fazına karşılık gelmekte olup yalnızca mekanik alaşımlanmış numunede gözlemlenmiştir (JCPDS 39-1113). Bu pik, yüksek enerjili çarpışmalar sonucu lokal olarak oluşmuş ara faz (intermetalik) bir bileşiğin varlığını göstermektedir. Bu durum, alaşımlama sürecinin termodinamik olarak tam dengeye ulaşmadan, kinetik olarak ilerlemiş olabileceğini göstermekte ve sonrasında uygulanacak sinterleme veya tavlama işlemleriyle bu fazların stabilize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

4.2.2. Mekanik alaşımlanmış NiTi tozların SEM ve EDS analizi

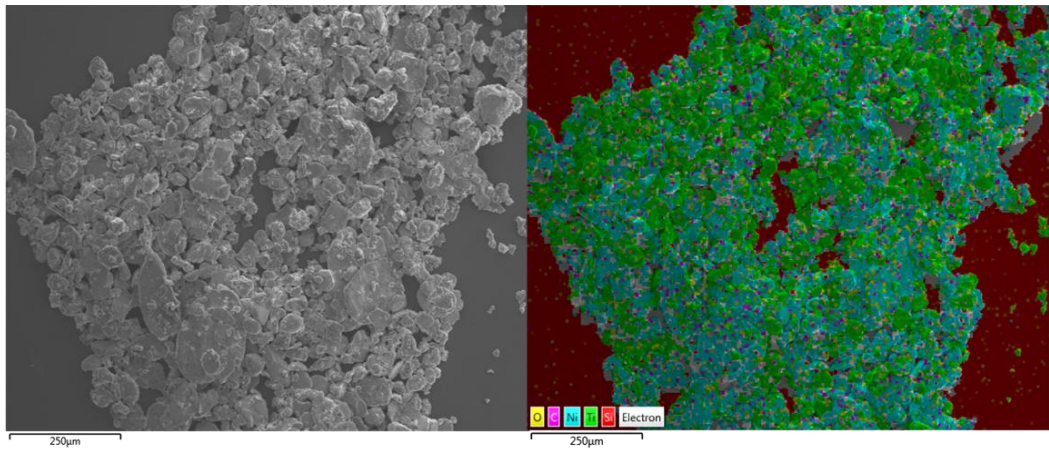
Mekanik alaşımlama işlemi sonrasında elde edilen NiTi tozlarının yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 4.17'da görüldüğü üzere, partiküller genellikle düzensiz geometrilere sahip, kırık kenarlı ve

lamelli yapılar göstermektedir. 100x büyütmede parçacıkların genel dağılımı homojen görünmekle birlikte, daha yüksek büyütmelerde (1000x ve 5000x) bazı tozların yüzeyinde yoğun plastik deformasyon izleri, lamelli yapılar ve soğuk kaynaklanma bölgeleri net biçimde gözlemlenmektedir. Bu yapılar, yüksek enerjili bilyalı öğütme sırasında oluşan mekanik darbe, sürtünme ve ısıl etkilerin bir sonucudur (El-Eskandarany, 2015).



Şekil 4.17. Mekanik alaşımlama sonrası elde edilen NiTi tozlarının farklı büyütmelerde SEM görüntüleri (100x, 1000x)

Özellikle 5000x büyütmede, parçacıklar arası soğuk kaynakla bağlanmış daha küçük ikincil yapıların yüzeyde tutunarak aglomeraya neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu mikroyapısal oluşumlar, mekanik alaşımlama sürecinde aktif plastik deformasyonun ve soğuk kaynak etkisinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



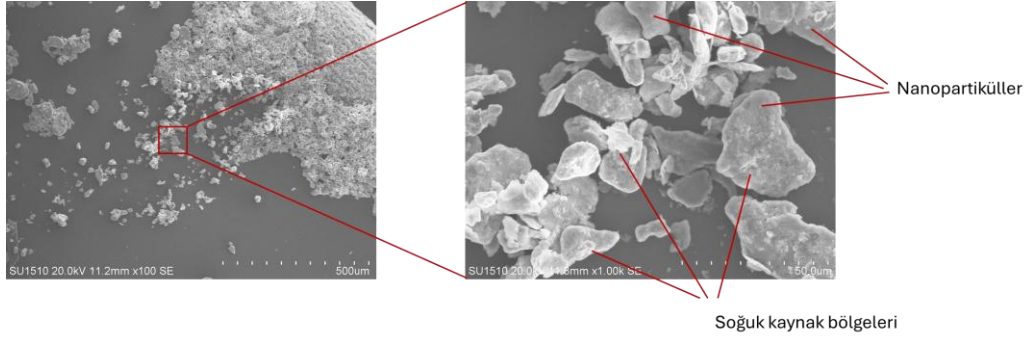
Şekil 4.18. Mekanik alaşımlama sonrası elde edilen NiTi tozunun bir bölgesine ait EDS spektrumu.

100X büyütmede gerçekleştirilen (Şekil 4.18) EDS haritalamasında nikel (Ni – yeşil) ve titanyum (Ti – mavi) elementlerinin partiküller üzerinde homojen şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca oksijen (O – sarı) ve karbon (C – pembe) elementlerinin varlığı, yüzeyde hafif oksitlenme ve stearik asit sonrası organik kalıntı olasılığına işaret etmektedir. Bu dağılım, mekanik alaşımlama sürecinde başarılı bir karıştırma ve birleşme sağlandığını göstermektedir.

4.2.3. Mekanik alaşımlanmış NiTiCuAg tozların SEM ve EDS analizi

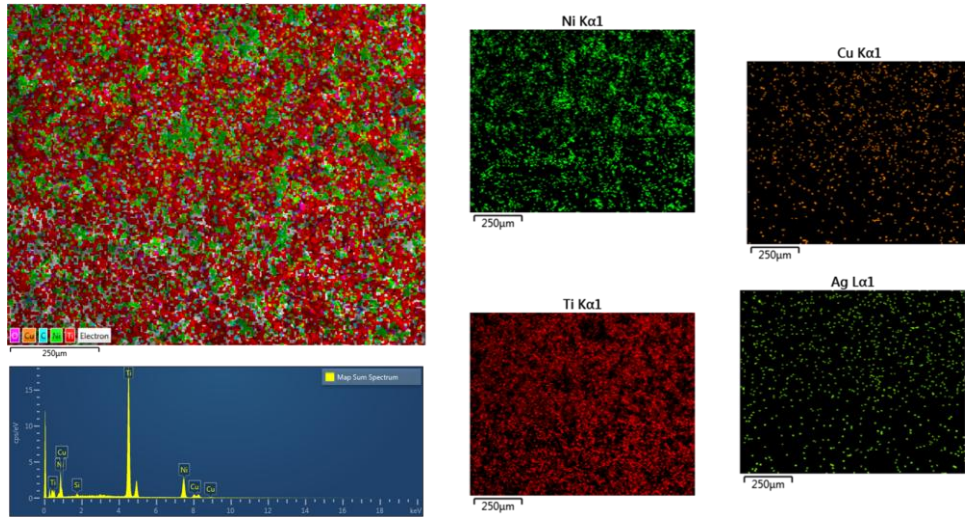
Ni ve Ti'nin mekanik alaşımlanması sonucu üretilen NiTi tozlar, Cu ve Ag ile alaşımlanmıştır. Bu alaşımlama sonucu oluşan NiTiCuAg tozların daha küçük boyutlarda olduğu görülmüştür. NiTi alaşımı oluşumu sonrasında 250rpm hızında 12 saat boyunca gerçekleşen çalışma taneciklerin küçülmesine sebep olmuştur. Şekil 4.18'de görüldüğü üzere, NiTiCuAg tanelerinin daha küçük yapıya sahip olduğu ancak halen şeklen düzensiz olduğu görülmektedir. Soğuk kaynak bölgeleri gözlemlenmektedir. Kırık NiTi taneleri de nano boyutlara yakın olduğundan, Cu ve Ag nanopartiküller için EDS analizi tercih edilmiştir.

Şekil 4.19'da sunulan yüksek büyütme SEM görüntüsünde, mekanik alaşımlama sonucu elde edilen NiTiCuAg tozlarının belirgin şekilde yapraksı ve tabakalı bir morfoloji sergilediği gözlenmektedir. Bu morfolojik formasyon, özellikle Ag ve Cu gibi sünek elementlerin öğütme sırasında plastik deformasyona daha yatkın olmasıyla ilişkilendirilebilir. Ag'nin yüksek sünekliği, malzemenin yassılaşılarak lameller yapılar oluşturmasına olanak tanımış; Cu ise bu etkiyi destekler nitelikte davranmıştır. Buna karşılık, matrisi oluşturan ve göreceli olarak yarı gevrek Ni ve Ti elementleri, kırılma yoluyla daha ince parçalara ayrılmış ve bu yapraksı yapıların oluşumu sırasında kenar bölgelerde düzensiz kırık yüzeylerin oluşmasına neden olmuştur. Söz konusu heterojen deformasyon ve parçalanma mekanizmalarının, mekanik alaşımlama süreci boyunca aynı anda gerçekleştiği düşünülmektedir. Böylece hem sünek fazların akışkan davranışı hem de gevrek fazların kırılma eğilimi, SEM görüntüsünde izlenen ince plaka ve aglomerasyonlu yapıların oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu bulgu, Suryanarayana'nın (2001) mekanik alaşımlama sırasında farklı süneklikteki elementlerin parçacık morfolojisine etkisini açıklayan model ile de uyumludur (C Suryanarayana, 2001).



Şekil 4.19. Mekanik alaşımlanmış NiTiCuAg toz numunelerin 100X, 1000X ve 5000X büyütülmüş SEM görüntüleri.

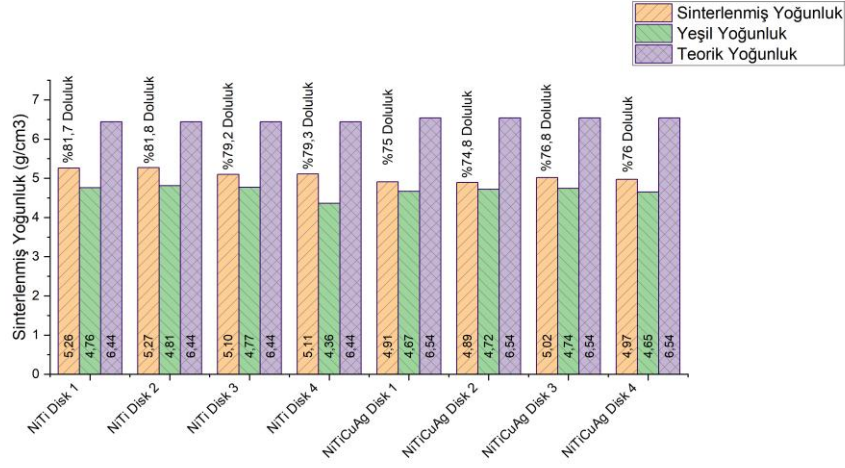
NiTiCuAg toz numunelerden 100X yakınlaştırma ile yapılan EDS analizinde (Şekil 4.20) ise Cu(%2,5) ve Ag(%1,0) oranlarının tutarlı bir görünüm sergilediği ve matrise homojen dağıldığı gözükmemektedir.



Şekil 4.20. NiTiCuAg tozların mekanik alaşımlama sonrası EDS analizi.

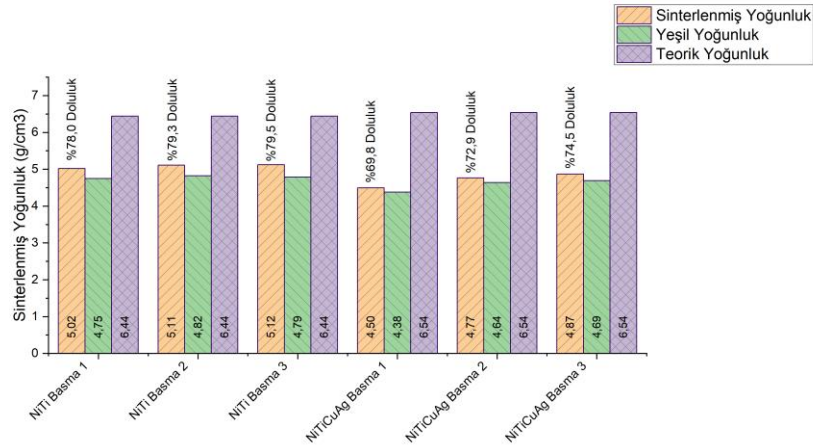
4.2.4. Yoğunluk ve porozite (sıkıştırma ve sinterleme sonrası)

Mekanik alaşımlanmış NiTi için 4 adet disk, 3 adet basma numunesi, NiTiCuAg için ise yine 4 adet disk ve 3 adet basma numunesi üretilmiştir. Disk numunelerin sıkıştırma sonrası ve sinterleme sonrası yoğunlukları, porozite oranları Şekil 4.20 basma numunelerinin ise yoğunluk ve porozite oranları Şekil 4.21’de gösterilmektedir.



Şekil 4.21. Mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi disk numunelerin yoğunluk değerleri.

Şekil 4.21’de paylaşılan disk numuneler için Cu ve Ag ilavesinin yoğunluk değerine ve dolayısı ile poroziteye çok etkisi görülmemektedir. Benzer doluluk oranları gözlemlenmektedir. Ön alaşımlı NiTi ile disk numune ölçümleri yapılmadığı için karşılaştırma yapılmamıştır.



Şekil 4.22. Mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi basma test numunelerinin yoğunluk değerleri.

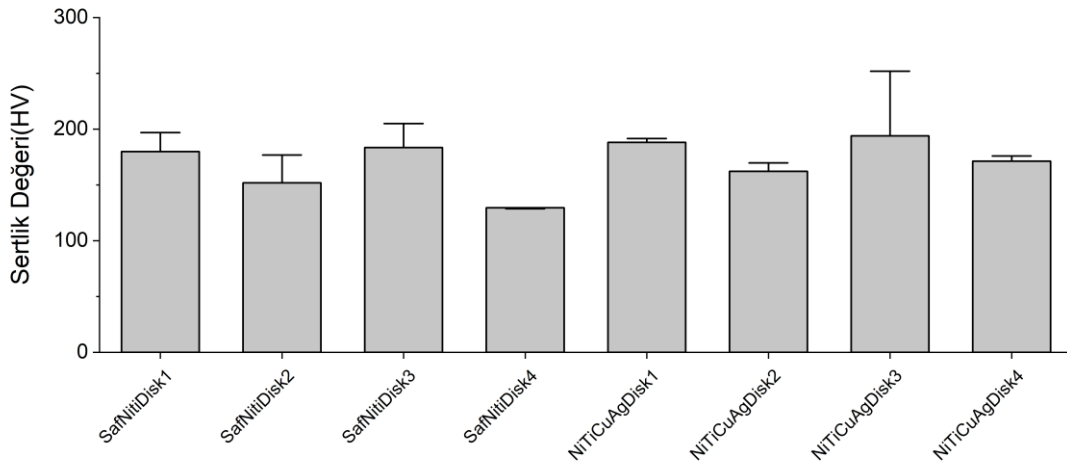
Mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi basma test numunelerinin yoğunlukları Şekil 4.22’de görüldüğü üzere incelendiğinde doluluk oranının NiTi için %73-74 dolaylarında seyrettiği görülürken, NiTiCuAg için bu değer %70 değerlerine düşmektedir. Bu durumda Cu ve Ag içeren numunelerin yükseklik arttıkça sıkıştırılabilirliğinin azaldığı söylenebilir.

Ön alaşımli NiTi numuneleri ile karşılaştırıldığında ise (4.1.5.) mekanik alaşımlama ile üretilen numunelerin hem nano partikül alaşımli hem saf NiTi olanlarının yoğunluklarının daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun mekanik alaşımlanmış NiTi'nin amorf yapısının, küresel NiTi'ye göre daha az sıkıştırılabilir olduğu sebebiyle olabileceği düşünülmektedir.

4.2.5. Sertlik testleri

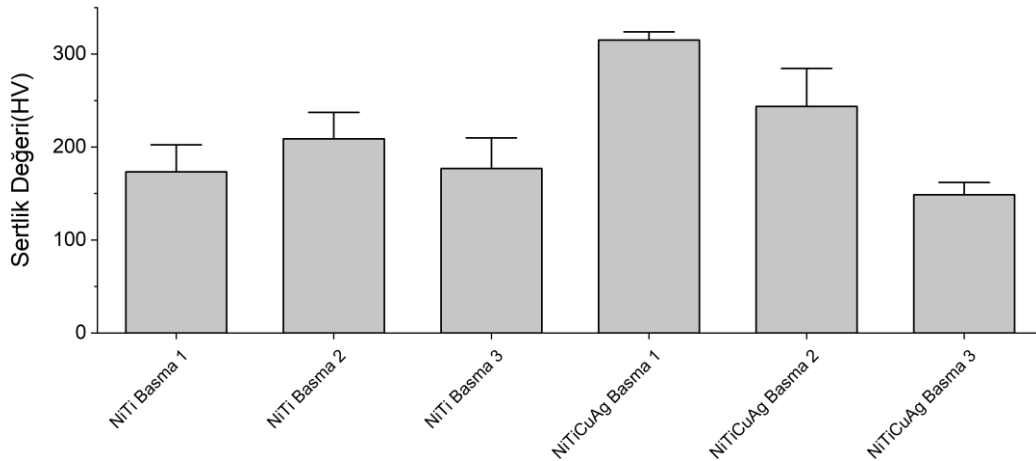
NiTi ve NiTiCuAg için ayrı ayrı olmak üzere 4'er adet disk numunesi ve 3'er adet basma numunesi için Mikro Vickers sertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Disk numunelerin sertlik test sonuçları Şekil 4.23'de paylaşılmıştır.

Görüldüğü üzere disk numunelerin Sertlik testi sonuçları, mekanik alaşımlama ile üretilen numunelerin yüzeylerinde, küresel ön alaşımli NiTi tozlarına kıyasla daha düşük mikrosertlik değerleri sergilediklerini göstermektedir. Literatürde benzer aralıklarda sertlik değerlerine rastlanmakla birlikte, bu düşüş özellikle Ag ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki yumuşatıcı etkisiyle ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, mekanik alaşımli NiTiCuAg numunelerinin, ön alaşımli NiTi tozu ile elde edilen sonuçlara yakın sertlik değerleri sunması, Cu katkısının Ag kaynaklı mekanik özellik kaybını kısmen telafi ettiğini düşündürmektedir. Bu bağlamda, elde edilen sertlik seviyelerinin biyomekanik uygulamalar açısından yeterliliği, sadece sertlik değeri üzerinden değil, basma testi sonuçları ile değerlendirilerek kapsamlı bir mekanik performans analizi yapılması ile yorumlanmalıdır.



Şekil 4.23. Mekanik alaşımlanmış NiTi ve NiTiCuAg disklerin sertlik ölçümleri.

Şekil 4.24’de paylaşılan basma testine tabi tutulan numunelerin mikrosertlik değerleri incelendiğinde, bu değerlerin önceki ölçümlere kıyasla daha yüksek olduğu ancak yine de ön alaşımlı NiTi numunelerinin altında kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, sinterleme parametrelerinin nihai mikrosertlik üzerinde belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. Numunelerin yaklaşık yoğunluklarının benzer olması ve aralarında anlamlı bir fark bulunmaması, sertlik farkının sinterleme koşullarındaki etkinliktен kaynaklandığını düşündürmektedir. Her iki durumda da benzer sinterleme programı uygulanmış olsa da, basma test numunelerinin daha büyük metal kütlesine sahip olmaları nedeniyle ısıl işlemler sırasında daha homojen bir sıcaklık dağılımı sağladığı ve yüzeyin çevreyle ısı alışverişinin daha yavaş gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Bu sayede, daha kontrollü bir ısıtma-soğutma döngüsü elde edilerek, sinterleme etkinliğinin artmış olması muhtemeldir.



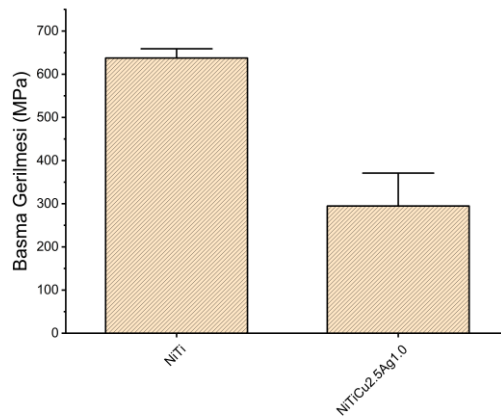
Şekil 4.24. Mekanik alaşımlanmış NiTi ve NiTiCuAg basma test numunelerinin sertlik ölçümleri.

Oh ve arkadaşlarının çalışmasında ağırlıkça %0.121’den başlayarak %0.263’e kadar farklı Ag oranlarında NiTiAg üretimleri ve bakır ilavesi ile NiTiCu üretimi yapılmıştır. Sertlik testi sonuçları saf NiTi için 225HV dolaylarında iken %0.121 Ag içeren numune 275HV, %0.263Ag içeren numune ise 215HV olarak raporlanmıştır. NiTiCu ise 240 ile 295HV arası sertlik değerleri göstermiştir. Burada bakır boyutunun NiTi ile aynı mikro boyutta olması ve %14 Cu içermesinin sonuçları etkilediği düşünülmektedir (Oh vd., 2006). Ethari ve arkadaşlarının çalışmasında ise toz metalurjisi ile üretilen ancak mekanik alaşımlama gerçekleştirilmeyen NiTi 150HV yüzey sertliği gösterirken ağırlıkça %0.5 Ag nanoparçacık içeren NiTiAg 220HV, %0.5 Cu nanoparçacık içeren NiTiCu 200HV ve her ikisinden de %0.5 oranında içeren NiTiCuAg

de 250HV olarak raporlanmıştır (Al-Ethari vd., 2020). Çalışma sonuçları bu çalışma ile benzetilmektedir.

4.2.6. Basma testi sonuçları

Ön alaşımlı saf NiTi numunenin basma dayanımı Şekil 4.25’de görüldüğü üzere, en yüksek seviyededir. Mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilen ve %2,5 Cu ile %1,0 Ag içeren NiTiCuAg numunesinin basma dayanımı ise daha düşük çıkmıştır; ancak bu fark vücut içi uygulamalarda mekanik gereklilikleri karşılayabilecek düzeydedir. Ön alaşımlı NiTiCuAg numuneleri ile karşılaştırıldığında ise benzer seviyededir.



Şekil 4.25. Mekanik alaşımlama ile üretilmiş NiTi ve NiTiCu_{2.5}Ag_{1.0} basma testi sonuçları.

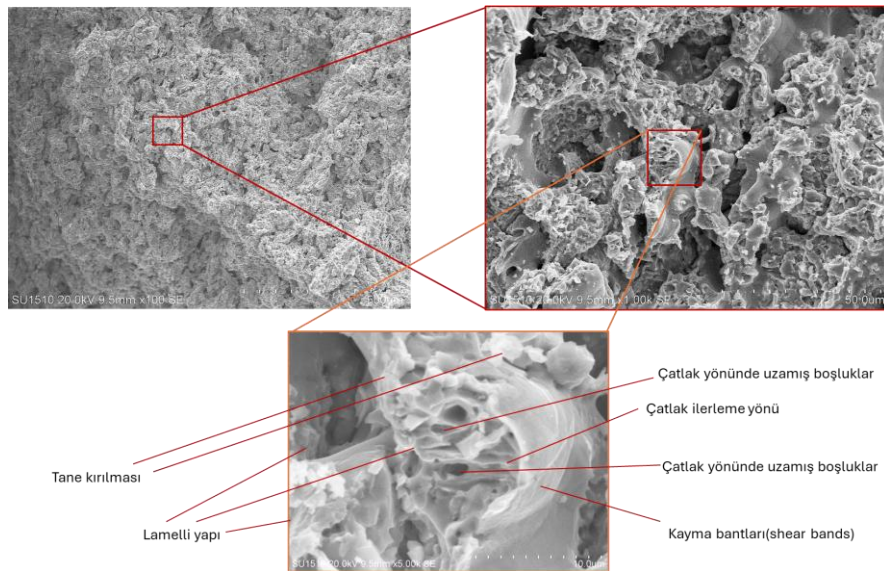
Saigal ve arkadaşlarının çalışmasında, ticari olarak temin edilen sıcak haddelenmiş NiTi çubuklar EDM ile kesilmiş, 1000 °C’de %40 oranında sıcak basma uygulanmış, ardından 450 °C’de yaşlandırma ve -25 °C’de soğuk basma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle bulk Nitinol numunelerinde de şekil hafıza etkisi gözlenmiş ve basma dayanımının yaklaşık 300 MPa civarında olduğu rapor edilmiştir.

Cu ve Ag katkılarının faz dağılımı, sinterlenebilirlik ve gözeneklilik üzerinde etkili olduğu, bunun da dayanımı sınırladığı düşünülmektedir. Yine de elde edilen sonuçlar, mekanik alaşımlı numunenin yeterli mukavemet sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, farklı Cu ve Ag oranlarının denenmesiyle hem yapısal homojenlik hem de mekanik dayanım daha da optimize edilebilir. Böylece biyomedikal uygulamalarda daha güvenli ve işlevsel alaşımlar geliştirilmesi mümkün olacaktır.

4.2.7. Basma testi sonucu kırılan NiTi numunelerin SEM ve EDS analizi

Ag ve Cu katkılı NiTi numunesine ait Şekil 4.26’da sunulan çok kademeli SEM görüntüsü, kırılma yüzeyinin morfolojisini detaylı biçimde ortaya koymaktadır. Düşük büyütmede (x100), kırılma yüzeyinin düzensiz, kaba ve yönsüz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir; bu durum, kırılmanın kontrollü bir çatlak ilerlemesinden ziyade, mikroyapısal heterojenlikler nedeniyle çok yönlü geliştiğini göstermektedir. Orta büyütmede (x1000), parçacıklar arası sınırların belirginleştiği, gözenekli yapıların yoğunlaştığı ve lokal bölgelerde sinterleme kaynaklı zayıf bağlanma bölgelerinin oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu gözlemler, sinterleme sırasında tam yoğunluğa ulaşamadığını ve partiküller arası difüzyonun kısıtlı kaldığını göstermektedir. En yüksek büyütmede (x5000), yüzeydeki kırılma karakterinin daha net şekilde gevrek davranışa işaret ettiği, ancak bazı bölgelerde mikroyapının yer yer akma davranışı sergileyerek yarı-sünek kırılma izleri bıraktığı anlaşılmaktadır.

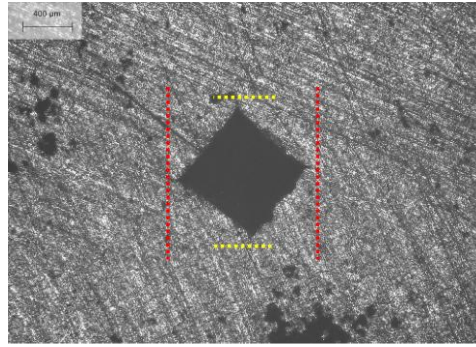
Kırılma yüzeyinin bazı bölgeleri, çatlak ilerleme yönüne paralel düzlemsel kırılma yüzeyleri ile karakterize gevrek kırılma modu sergilerken; lamelli alanlar, yüksek enerjili bilyalı öğütme sırasında meydana gelen şiddetli plastik deformasyonun (severe plastic deformation) bir sonucu olarak uzamış boşluklar (elongated dimples) ve kayma bantları (shear bands) gibi sünek deformasyon izleri göstermektedir (El-Eskandarany, 2015).



Şekil 4.26. Mekanik alaşımlanmış NiTi numunelerinin basma testi sonucu kırılan parçalarının kırık yüzeyler SEM analizi

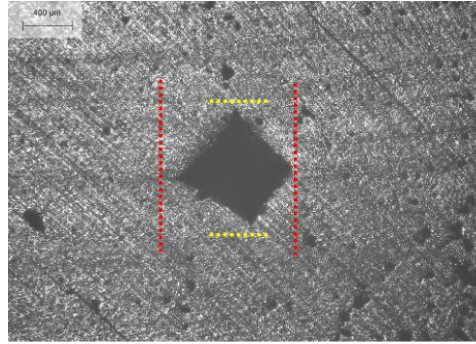
4.2.8. Vickers sertlik testi ile kırılma tokluğu tayini

Bu çalışmada kırılma tokluğu değerlendirmeleri yalnızca iki farklı numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bunlar mekanik alaşımlama ile üretilmiş NiTi ve bu NiTi tozlarından mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilen NiTiCuAg alaşımıdır. Yapılan analizlerde, her iki yöntemle elde edilen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmüş; mekanik alaşımlı numunenin, özellikle düşük oranda Ag katkısının da etkisiyle, çatlak ilerlemesine karşı yapısal direnç açısından tatmin edici bir performans sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç, Cu'nun matrisi sertleştirilmesi ve Ag'nin mikroyapıya homojen dağılması sayesinde, mekanik alaşımlı yapının şekil hafızalı karakterini korurken aynı zamanda kırılma tokluğu açısından da uygun bir denge sağladığını düşündürmektedir.



Şekil 4.27. NiTi numunenin sertlik testi sonucu oluşan Vickers iz görüntüsü(belirginleştirilmiş).

Şekil 4.27'de mekanik alaşımlanmış saf NiTi numunesinin kenarları göstermek için belirginleştirilmiş görüntüsünde Vickers izinin çizgisel köşe kırıkları görülmektedir. Her ne kadar oluşan izler çok belirgin olmasa da iki yöntemle göre de hesaplama gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen numunenin sertlik değerinin ön alaşımlı numuneye göre daha yumuşak olduğu ve izlerin bu yüzden daha az oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.28. NiTiCuAg numunenin sertlik testi sonucu oluşan Vickers iz görüntüsü(belginleştirilmiş).

Şekil 4.28’de NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} numunenin iz görüntüsü görülmektedir. Bu görüntü izin yumuşak malzeme yapısından dolayı tam oluşmadığı ve kenarlarının kırılma da çabuk eski hale geri dönme eğiliminde olduğu izlenimi oluşturmaktadır. İzler yeterince belirgin olmasa da Vickers yöntemi ile kırılma tokluğu analizleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Charles and Evans formülü geçerli olsa da Lawn yöntemi ile tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bu malzemenin sünek davranışı ve izlerin kısa olması kaynaklı olabilir.

Çizelge 4.2. Mekanik alaşımlama ile üretilmiş NiTi ve NiTiCuAg numunelerinin kırılma tokluğu analiz sonuçları.

Numune İçeriği	Kırılma Tokluğu	
	Kc (Lawn Denklemi ile) $MPa\sqrt{m}$	KIC (Evans ve Charles Denklemi ile) $MPa\sqrt{m}$
NiTi(MA*)	14,20	10,20
NiTiCu _{2,5} Ag _{1,0} (MA*)	37,66	26,73

*: Mekanik alaşımlanmış

Çizelge 4.2’de görülen değerler incelendiğinde malzemenin Ag ve Cu ilave edildiğinde kırılma tokluğunun arttığı görülmektedir. Sertlik değerleri incelendiğinde malzemenin daha sünek bir yapıya kavuşmuş olduğu söylenebilir ve bu bilgi de bunu doğrular niteliktedir.

Mevcut sonuçlar ise mekanik alaşımlanmış numunelerin kırılma tokluğu dayanımının ön alaşımlı NiTi numuneler ve alaşımlarına göre daha yüksek olduğu yönündedir. Ahadi ve arkadaşlarının çalışmasında tane boyutunun NiTi kırılma tokluğuna etkisi incelenmiş ve 1500nm tane boyutuna sahip NiTi örneklerin $50MPa\sqrt{m}$ kırılma tokluğuna sahip olduğu 80nm için ise $43MPa\sqrt{m}$ dolaylarında olduğu görülmüştür (Ahadi ve Sun, 2016). Buna göre mekanik alaşımlanmış NiTiCuAg SEM görüntülerinde de anlaşılan tane boyutunun çok küçülmesi sonucu yüksek kırılma tokluğuna sahip

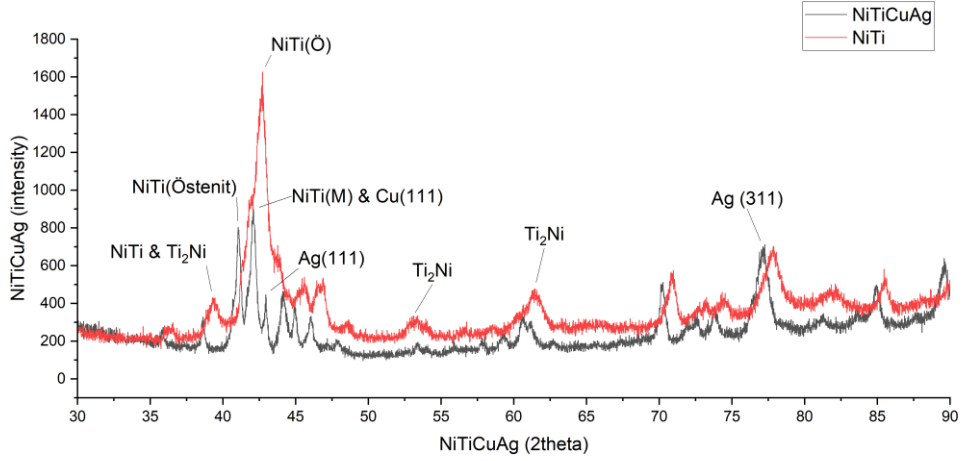
olmuştur. Huang ve arkadaşlarının çalışmasına yine tane boyutu üzerine yapılan analizlerde $20\text{MPa}\sqrt{m}$ ile $30\text{MPa}\sqrt{m}$ arasında değişen değerler elde edilmiştir (K. Huang vd., 2025).

4.2.9. Sinterlenmiş numuneler XRD analizi

Mekanik alaşımlama yöntemiyle sentezlenen NiTi ve NiTiCuAg tozlarının kompaktlanarak sinterlenmesi sonrasında gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları Şekil 4.29'da sunulmuştur. Analiz verileri, SEM görüntüleriyle birlikte değerlendirildiğinde, özellikle NiTiCuAg numunelerinde daha küçük taneli bir yapı oluştuğu ve buna bağlı olarak XRD pik pozisyonlarında hafif bir kayma eğilimi gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Bu durum, kristal boyutundaki küçülmeye bağlı olarak meydana gelen peak shift (pik kayması) fenomeniyle ilişkilidir ve literatürde sıkça rapor edilen bir olgudur. Kristalit boyutunun azalması, Bragg yasası gereği kırınım açısında yukarı veya aşağı yönlü kaymalara neden olabilir.

Ayrıca, pik pozisyonları detaylı olarak incelendiğinde, alaşıma eklenen Ag ve Cu elementlerine ait karakteristik fazların da yapıda gözlemlendiği görülmektedir. Özellikle $2\theta \approx 42,94^\circ$ civarındaki pik, Ag (111) düzlemine karşılık gelmekte olup, alaşımda gümüşün serbest faz veya çökelti olarak bulunduğunu göstermektedir. Cu'nun karakteristik (111) düzlemine ait piki olan $43,30^\circ$, NiTi'nin martensitik fazına (B19') karşılık gelen piklerle üst üste geldiğinden dolayı, bu faz ayrımı doğrudan yapılamamış ancak katkı varlığı literatür desteğiyle yorumlanmıştır.

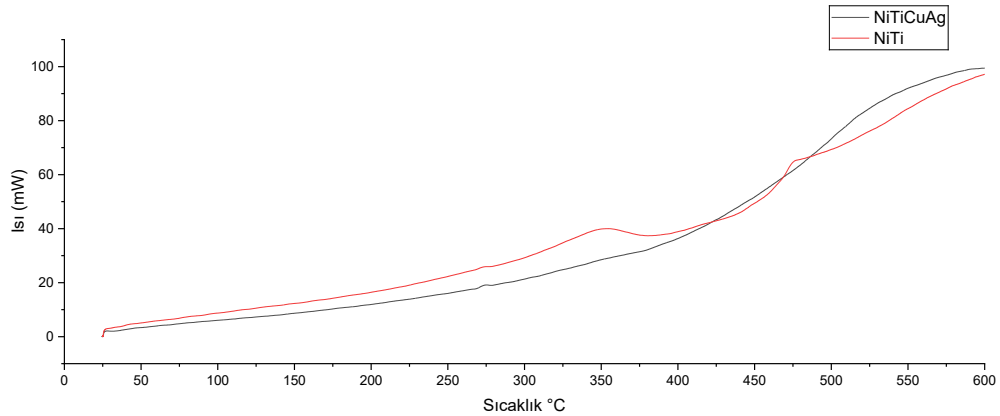
Bununla birlikte hem mekanik alaşımlama yoluyla elde edilen saf NiTi numunelerinde hem de Ag ve Cu katkılı NiTiCuAg numunelerinde, NiTi alaşımının yüksek sıcaklık fazı olan B2 (östenit) yapısına ait karakteristik ana faz pikleri (örneğin $2\theta \approx 42,7^\circ$) açıkça gözlemlenmiştir. Bu durum, sinterleme sonrası numunelerde hala kristal yapının büyük oranda korunduğunu ve katkı elementlerinin temel faz stabilitesini bozmadan yapıya entegre olabildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.29. Mekanik alaşımlanmış NiTi ve NiTiCuAg sinterlenmiş numunelerinin XRD analizi.

4.2.10. DSC analizi ve şekil hafıza davranışı değerlendirilmesi

DSC analizi NiTi ve ilgili alaşımlarının şekil hafıza özelliğinin değerlendirmesi için kullanılabilen yöntemlerden biridir. Burada üretilen NiTi ve NiTiCuAg numunelerin XRD analizi NiTi fazlarının doğru bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Ancak östenit-martenzit fazları arası geçiş sıcaklıkları DSC ile analiz edilebilir. Şekil 4.30’da görüleceği üzere oda sıcaklığından itibaren yapılan DSC analizinde oda sıcaklığı civarında bir anlık yükseliş oluşsa da, ısı transferinde düşük sıcaklıklarda belirgin bir pik değere rastlanmamıştır. Bu, geçiş sıcaklığının bu sıcaklığın hemen altında veya çok altında olabileceği veya çözünürlüğün yetersiz olduğu anlamına gelebilir. XRD analizinin 20 derecede gerçekleştiği ve açılarda östenit fazında daha çok şiddet gösterdiği dikkate alındığında geçiş sıcaklığının daha aşağıda olduğu izlenimi edinilmektedir.



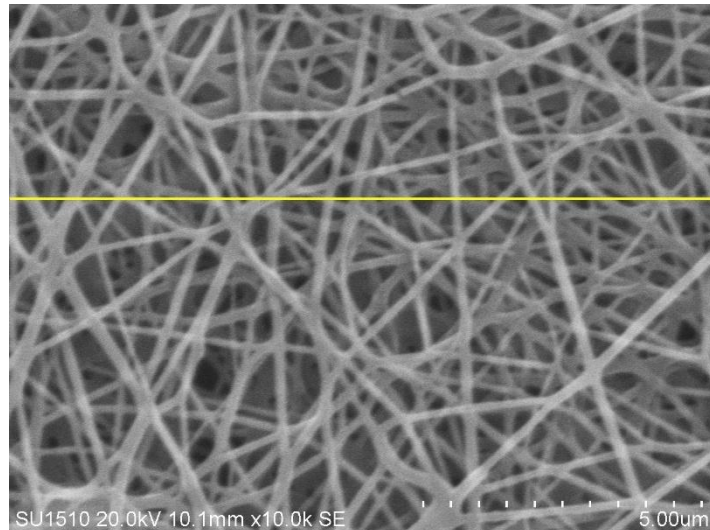
Şekil 4.30. Mekanik alaşımlanmış NiTi ve NiTiCuAg sinterlenmiş numunelerinin DSC analizi.

4.3. Kaplama uygulamaları

Bu bölümde, elektrospin yöntemiyle üretilen nanofiber kaplamaların NiTi esaslı disk numunelere uygulanma süreci ayrıntılı olarak ele alınacaktır. İlk olarak, kaplama malzemesinin yapısal özelliklerinin ve elde edilen fiber morfolojisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FESEM görüntülemeleri ve FTIR analizleri sunulacaktır. Devamında, kaplamaların biyomedikal uygulamalara uygunluğunu değerlendirmek amacıyla yapılan şişme testleri, temas açısı testleri ve biyobozunurluk testleri sonuçlarına yer verilecektir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, kaplamaların yapısal bütünlüğü, numune yüzeyiyle olan etkileşimi ve zamana bağlı olarak gösterdiği davranışlar analiz edilmiştir.

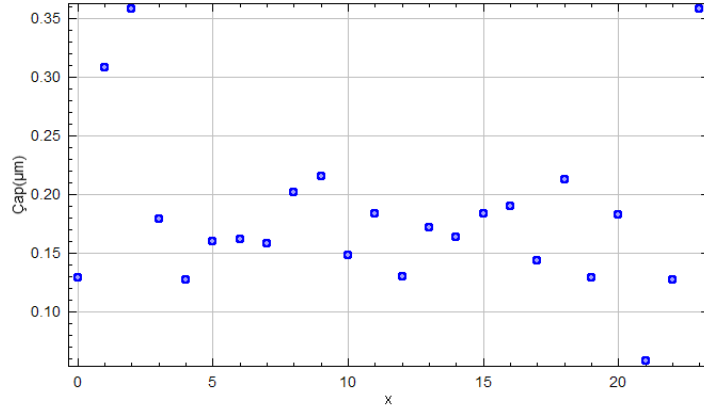
4.3.1. Fiber kaplama çap analizi

Ağırlık ölçümlerinde her bir disk numunesinin yaklaşık 13mg PCL + Kolajen kaplama ile kaplanmış olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda yüzeyde ortalama 2,27mg/cm² kaplama uygulandığı görülmektedir. Kaplama sonrası fiber morfolojisini değerlendirmek amacıyla, 10000x büyütmede alınan SEM görüntüsü üzerinde ImageJ yazılımı ile çap analizi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kaplanmış mekanik alaşımlanmış NiTi diskler üzerinde yapılan incelemede, Şekil 4.31'de görüleceği üzere yatay bir referans çizgisi yerleştirilmiş ve bu çizgiyi kesen tüm fiberlerin çapları ölçülerek istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.31. 10000x büyütmede alınan PCL+Kolajen kaplanmış NiTi numuneye ait SEM görüntüsü.

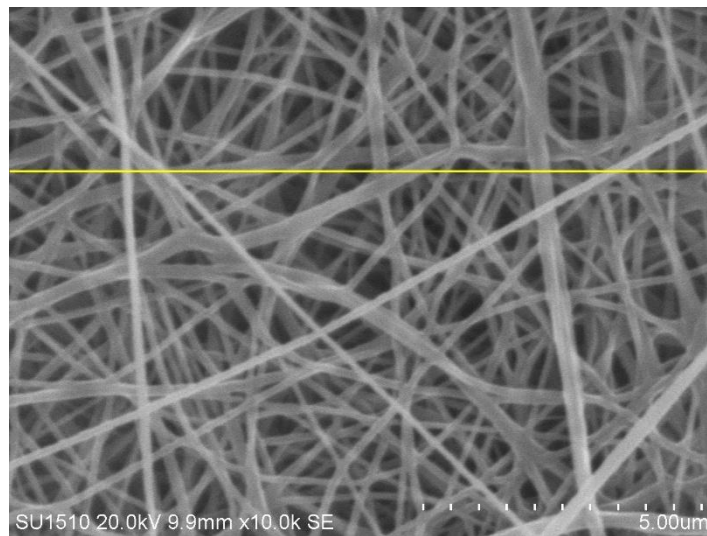
Elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.32’de çap bilgileri paylaşılan fiberlerin ortalama çapı 183 nm, minimum çapı 127 nm ve maksimum çapı 358 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.32. Elektrospin ile PCL+Kolajen kaplanmış NiTi numunesinin fiber çap analizi.

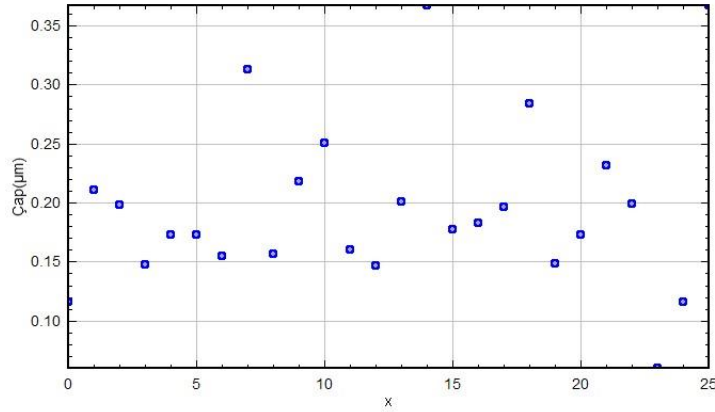
İlgili SEM görüntüsü, Hitachi SU1510 model cihaz ile 20 kV ivmelendirme gerilimi ve 10.1 mm çalışma mesafesi (Working Distance) koşullarında elde edilmiştir. Görüntüleme SE (Secondary Electron) modu ile yapılmış olup, ölçümlerde kullanılan mikron skalası 5 µm'dir.

Benzer bir çalışma NiTiCuAg disk numuneler için yapılmış olup SEM görüntüsü Şekil 4.34’de paylaşılmış, çap boyutları ise Şekil 4.34’de paylaşılmıştır.



Şekil 4.34. 10000x büyütmede alınan PCL+Kolajen kaplanmış NiTiCuAg numuneye ait SEM görüntüsü.

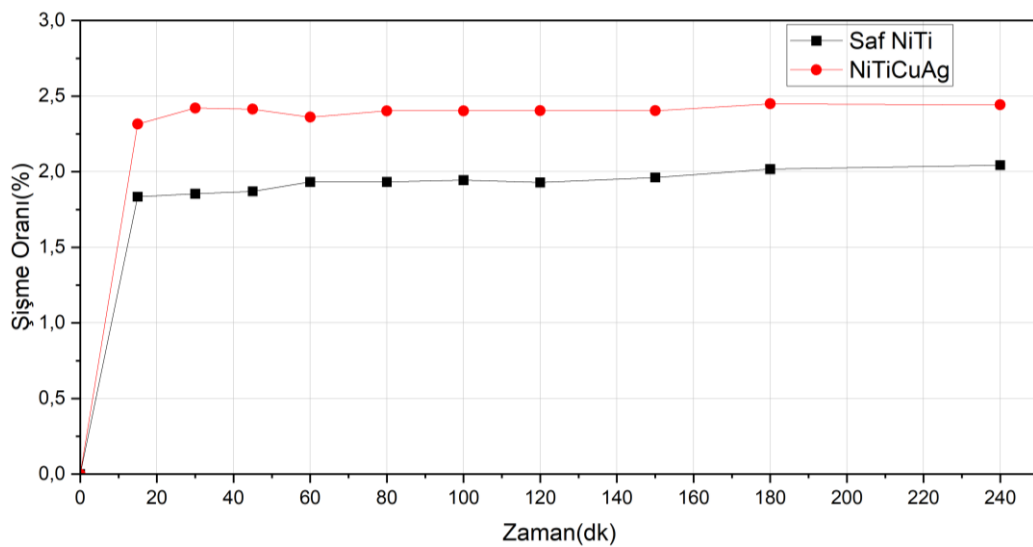
Aynı cihaz ile benzer SEM koşullarında alınan görüntülere göre NiTiCuAg disklerde ise Şekil 4.35’de görüleceği üzere fiberlerin ortalama çapı 199 nm, minimum çapı 116 nm ve maksimum çapı 367 nm olarak belirlenmiştir. Sonuçların benzer çıkması elektrospin işleminin stabil ve benzer koşullarda gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.35. Elektrospin ile PCL+Kolajen kaplanmış NiTiCuAg numunesinin fiber çap analizi.

4.3.2. Şişme testi

Yapılan çalışmada nanopartikül alaşımın yapılmamış, ancak mekanik alaşımlama ile üretilmiş saf NiTi ile bu NiTi’ye yine mekanik alaşımlama ile %2,5 Cu ve %1,0 Ag alaşımlanmış örnekler kullanılmıştır. Bu numunelere detayları verilmiş olan PCL+Kolajen nanofiber kaplama uygulanmıştır.



Şekil 4.36. NiTi ve NiTiCuAg kaplanmış numunelerin şişme testi karşılaştırması.

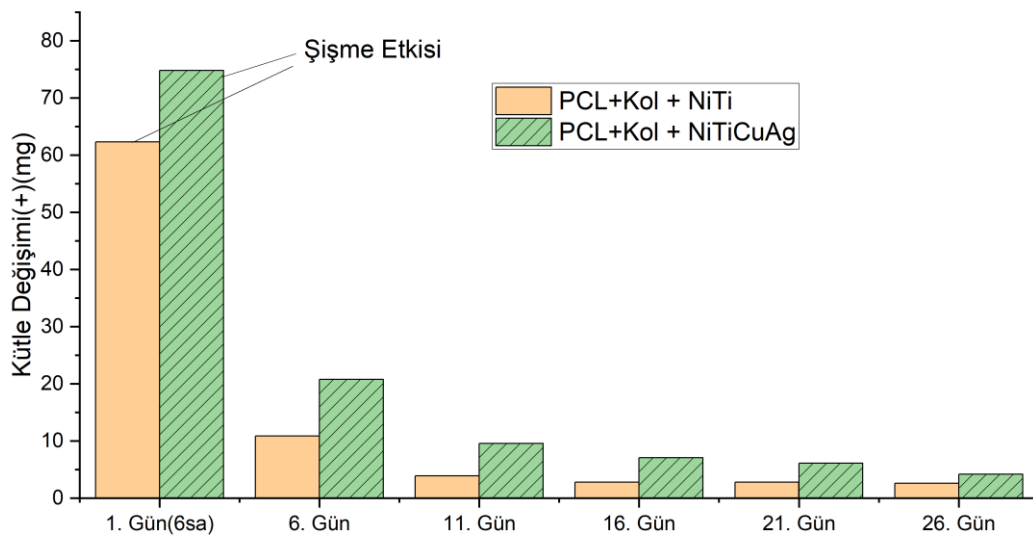
Şekil 4.36'da görüleceği üzere, şişme testi sonucunda malzemenin artık ağırlık kazanmadığı bir aralık yakalanana değin teste devam edilmiştir. Bu aralığın literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde NiTiCuAg numunelerin daha çok şişme gösterdiği ancak yine de ortalama şişme oranının benzer olduğu görülmüştür. NiTiCuAg üzerindeki kaplama ağırlığının da diğer numuneden daha fazla olmasının şişme oranını etkileyebileceği düşünülmektedir.

4.3.3. Biyobozunurluk testi

PCL+Kol kaplı NiTi ve NiTiCuAg numunelerde PBS'de 26 güne kadar monoton kütle kaybı gözlenmemiş; bunun yerine zamanla azalan genlikte bir kütle artışı ($\Delta m > 0$) kaydedilmiştir (Şekil 4.37). Bu artışın NiTiCuAg üzerinde daha belirgin olması, kaplamanın daha kalın oluşuna ve elektrospin lif ağının kapiller tuz tutma kapasitesinin yüksekliğine bağlanmaktadır.

Literatürde SBF/PBS daldırmalarında, çözünme-çökme dengesinin geçici olarak çökme lehine kayabildiği ve $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ /fosfat tuzlarının yüzeye birikerek kuru kütleli yapay biçimde artırabildiği rapor edilmiştir (Y. Say ve Aksakal, 2019). Bu nedenle burada gözlenen pozitif Δm 'nin, gerçek polimer bozunmasını maskeleyen tuz birikimi ve bağlı su etkilerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

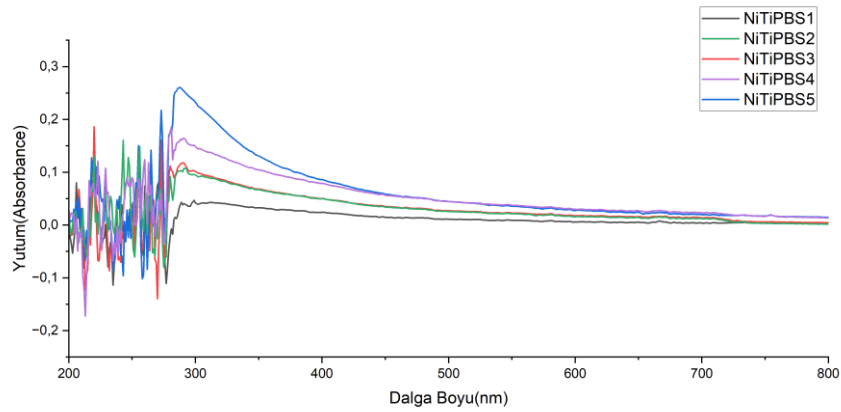
Şişme testlerinde görülen denge davranışıyla birlikte ele alındığında, polimer fazında şişme davranışının 1. Gün sonrasında çok sınırlı olması beklenmekte olup, gözlenen kütle artışının başlıca nedeni iyon çökmesi olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.37. 37°C sıcaklıkta PBS içerisinde bekletilen numunelerin aralıklı kütle artışı analizi.

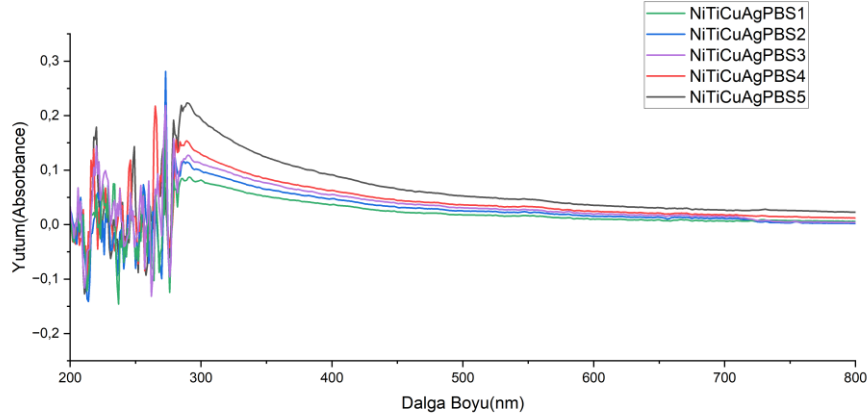
Ölçüm sonuçlarına göre kütle değişiminin bu vadede doğrudan biyobozunma sonuçlarının analizinde kullanılamayacağı anlaşıldığından, her kütle ölçümü sonrasında 30mL sıvının içerisinde alınan 3mL sıvılardan UV görünürlük analizi yapılması uygun görülmüştür.

Şekil 4.38’de bulunan UV yutum sonuçları PCL + Kolajen kaplamalı NiTi disklerin PBS içerisinde bekletilmesi ve düzenli sıvı alınması sonucu oluşan 26 günlük sonuçları yansıtmaktadır. UV kabı saf PBS ile yıkanmış ve test sonrasında gerçekleştirilmiştir. Buna göre referans ölçüm saf PBS alınmak üzere sonuçlar özellikle 280-300nm bandında artış göstermektedir. Literatür PCL’nin UV içerisinde tespiti zor olsa da bu bant aralığında kolajenin tespitine işaret etmektedir.



Şekil 4.38. PCL + Kolajen kaplı NiTi disk numunelerin PBS sıvı içerisinde bozunumun UV sonuçları ile değerlendirilmesi.

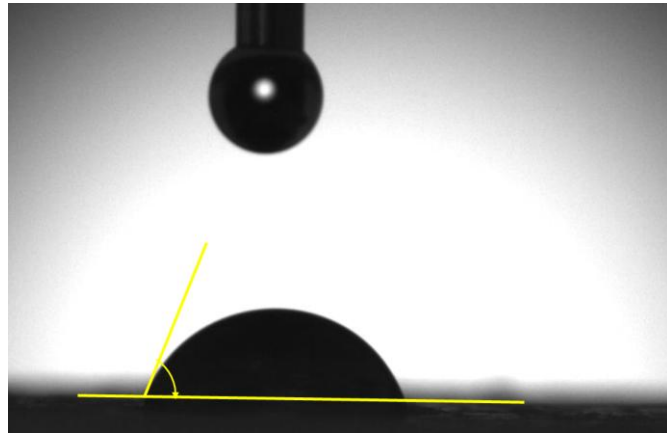
Aynı anda sıvı içerisinde bekletilmiş NiTiCuAg numunelerin sonuçları ise Şekil 4.39’da paylaşılmıştır. Sonuçlarda NiTi numuneler ile benzer sonuçlar gözlemlenmiş olup, sadece 270nm bandında daha fazla pik görüntülenmektedir. Ancak bu aralıktaki sonuçlar gürültülü ve değişken olduğundan değerlendirilmemiştir. Her iki numuneden alınan sıvılar da kolajenin aktif olduğu 280-300nm bandında zamanla artış göstermiştir. Bu kolajen çözünümünün biyobozunuma katkı sağladığını göstermektedir. Nihai değerlendirme için daha uzun süreli deneylerin yapılması öngörülmüş ve tuz çökmesinin etkisinin böylece azalacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.39. PCL + Kolajen kaplı NiTiCuAg disk numunelerin PBS sıvı içerisinde bozunumun UV sonuçları ile değerlendirilmesi.

4.3.4. Temas açısı testleri

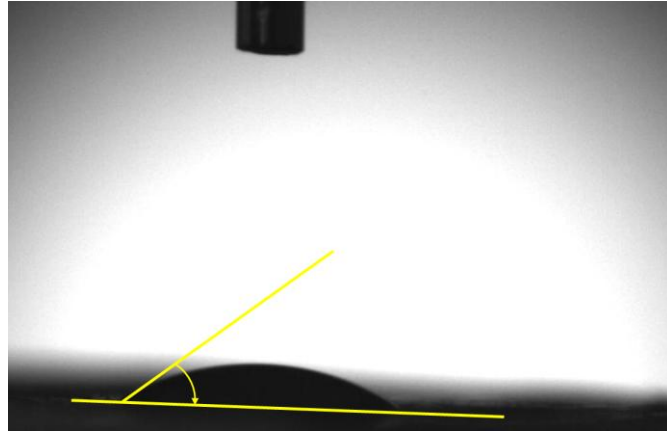
PCL/kolajen nanofiber kaplama uygulanmış saf NiTi numunesinin ve NiTiCuAg numunesinin yüzey ıslanabilirliği, temas açısı yöntemiyle değerlendirilmiştir. NiTi numunesinde ölçülen temas açısı $76,52^\circ$ (Şekil 4.40) ile orta düzeyde hidrofilik bir yüzeye işaret ederken, NiTiCuAg numunesinde bu değer $36,57^\circ$ 'ye (Şekil 4.41) düşmüştür ve bu belirgin bir hidrofiliklik artışı göstermektedir.



Şekil 4.40. PCL+Kolajen kaplamalı NiTi için temas açısı ölçümü($76,58^\circ$).

Cu ve özellikle Ag gibi metallerin varlığı, yüzeydeki oksitlenme potansiyelini ve yüzey enerjisini değiştirerek sıvı ile etkileşimi artırabilir. Sivakumar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada CuO katkılı PCL kaplamanın temas açısını saf 119.1 dereceden 50.8 dereceye kadar düşürdüğü görülmüştür (Sivakumar vd., 2024). Ag nanoparçacıkların, yüzey pürüzlülüğünü mikroskobik ölçekte artırarak sıvının yüzeye daha iyi yayılmasına katkı sağladığı literatürde görülmüştür (Erdem vd., 2023). Her ne kadar bu çalışmada

kaplama içerisinde nanoparçacık olmasa da, etkileşimin benzer bir etki yaratmış olabileceği düşünülmüştür.

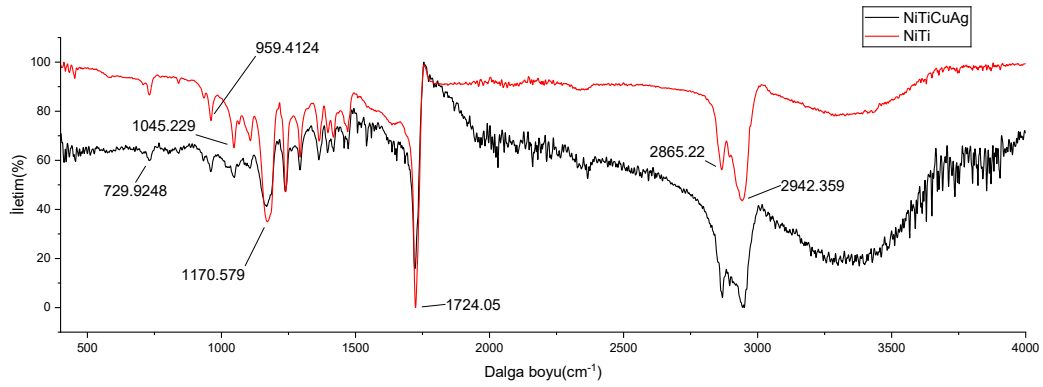


Şekil 4.41. PCL+Kolajen kaplamalı NiTiCuAg için temas açısı ölçümü(36,57°).

Bu değişim özellikle biyomedikal uygulamalar açısından kritiktir. Doku entegrasyonu, hücre adezyonu ve protein adsorpsiyonu gibi biyolojik süreçler, hidrofilik yüzeylerde daha verimli gerçekleşir. Bu nedenle, NiTiCuAg alaşımı, geliştirilmiş yüzey ıslanabilirliği sayesinde implant teknolojileri veya biyouyumlu kaplamalar gibi uygulamalarda NiTi'ye kıyasla daha avantajlı bir yüzey sunar. Ek olarak, Ag katkısının antibakteriyel etkisiyle birlikte düşünüldüğünde, hem biyolojik kabul hem de enfeksiyon kontrolü açısından optimize edilmiş bir yüzey karakteristiği elde edildiği söylenebilir.

4.3.5. Kaplama FTIR analizi

PCL+Kolajen kaplamasında kullanılan Huo ve arkadaşlarının(2021) tarihinde yaptıkları çalışmada FTIR analizlerine yer verilmiştir. Şekil 4.42'de paylaşılan bu çalışmada gerçekleştirilen kaplama analizleri ile karşılaştırma yapıldığında benzer bağların benzer dalga boylarında iletim piklerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.42. NiTi ve NiTiCuAg numunelerin PCL+Kolajen kaplama için FTIR analizi.

FTIR spektrumunda gözlemlenen bantlar, PCL ve kolajen bileşenlerinden oluşan kompozit kaplamanın kimyasal yapısını açıkça ortaya koymaktadır. Spektrumda yaklaşık 2942 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} bölgelerinde görülen çift pik, sırasıyla metilen gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ve $\nu_s(\text{CH}_2)$) karşılık gelmektedir. Bu bantlar, PCL'in uzun alifatik zincirlerine özgüdür ve kaplamanın polimer matris karakterini koruduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bölgede yer alan bu piklerin iyi tanımlanmış olması, kaplamanın düzgün bir morfolojiye sahip olduğunu düşündürmektedir (Elzein vd., 2004).

1727 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli absorpsiyon bandı, PCL'in ester gruplarındaki karbonil bağlarının gerilme titreşiminden ($\nu(\text{C}=\text{O})$) kaynaklanmaktadır. Bu pik, PCL'in varlığını doğrudan teyit ederken, ester bağlarının bozulmadan korunduğunu da göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki bu karbonil pikinin genişliği ve simetrisi, PCL'in kristalin ve amorf fazlar arasında nasıl bir dağılım gösterdiği hakkında da bilgi verir.

Spektrumun orta bölgesinde, özellikle 1293 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} civarında çok sayıda pik tespit edilmiştir. Bu bantlar sırasıyla; kristalin fazdaki C–O ve C–C gerilme titreşimleri (ν_{cr}), asimetric C–O–C gerilme titreşimi ($\nu_{as}(\text{COC})$), OC–O gerilme titreşimi ($\nu(\text{OC–O})$), simetric C–O–C gerilme titreşimi ($\nu_s(\text{COC})$) ve amorf fazdaki C–O ve C–C titreşimlerine (ν_{am}) karşılık gelmektedir. Bu çoklu pik yapısı, PCL'in hem kristalin hem de amorf fazlarının kaplama içerisinde birlikte var olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, C–O–C bağlarındaki titreşimlerin şiddeti ve konumları, zincir konformasyonuna ve segmental hareketliliğe dair bilgi verebilir.

Kolajenin varlığı ise özellikle Amid I ve Amid II bölgelerindeki absorpsiyonlarla doğrulanmaktadır. Yaklaşık 1650 cm^{-1} civarındaki geniş pik, kolajene ait Amid I bandı olup, protein zincirindeki peptid bağlarına ait karbonil gruplarının gerilme

titreşimlerinden (Amide I – C=O stretching) kaynaklanmaktadır. Bunu takip eden ~ 1550 cm^{-1} civarındaki ikinci karakteristik bant ise Amid II bandı olarak tanımlanmakta ve N–H bükülme ile C–N gerilme modlarının birleşimiyle (Amide II – N–H bending + C–N stretching) ilişkilendirilmektedir. Bu iki pik, kolajenin yapısal bütünlüğünü FTIR spektrumunda gösterebilecek şekilde koruduğunu ve kaplama süreci boyunca protein denatürasyonu olmadığını göstermektedir (Chakrapani vd., 2012b; Huo vd., 2021b).

Ayrıca $3300\text{--}3400$ cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant, kolajen kaynaklı hidrojen bağı yapmış –OH ve –NH gruplarının gerilme titreşimlerine (H-bonded O–H and N–H stretching) işaret eder. Bu bölge aynı zamanda ortamdaki nem veya su buharı ile ilişkili olabilir. Bu geniş bant, biyopolimer yapının hidrofilik karakterini desteklemektedir.

Spektrumda metalik alt tabakaya (NiTi veya NiTiCuAg) ait doğrudan IR aktif titreşimler gözlenmemektedir, çünkü bu alaşımların FTIR absorpsiyon bölgeleri genellikle IR spektrum aralığının dışındadır veya zayıf sinyaller üretir. Bununla birlikte, kaplama tabakasına ait karakteristik piklerin konumlarının değişmemiş olması, alt tabaka ile kimyasal olarak reaktif bir etkileşim olmadığını, kaplamanın yüzeye fiziksel olarak yapıştığını ve altlık malzemeden bağımsız olarak stabil bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum, hem NiTi hem de NiTiCuAg yüzeylerinin PCL-kolajen kaplama ile uyumlu olduğunu ve yapının bütünlüğünü bozmadığını göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde, çalışma kapsamında elde edilen deneysel veriler ve analiz sonuçları doğrultusunda ulaşılan genel değerlendirmelere yer verilmiştir.

Elde edilen bulgular ışığında biyomedikal uygulamalara yönelik uygunlukları tartışılmıştır. Son olarak, çalışmadan elde edilen çıkarımlar doğrultusunda gelecekte yapılabilecek araştırmalara yönelik öneriler sunulmuştur.

5.1. Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada ön alaşımlı ve mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi ve NiTiCuAg alaşımlarında, sinterleme sonrası yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, ön alaşımlı NiTi basma numunelerinin ortalama %80 doluluk oranına ulaştığı, NiTiCuAg numunelerde bu oranın %79 olduğu belirlenmiştir. Mekanik alaşımlama yöntemiyle elde edilen numunelerde ise sinterleme sonrası doluluk oranı NiTi disklerde %81, NiTiCuAg disklerde %76 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, her iki üretim yönteminde de yüksek oranda yoğunlaşma sağlandığını ancak Cu ve Ag ilavesinin gözenekliliği bir miktar artırarak yoğunluğu düşürdüğünü göstermektedir. Doluluk oranlarındaki bu farklılıkların, hem alaşım elementlerinin sinterleme sırasında difüzyon davranışlarına hem de mekanik alaşımlama sürecinde toz morfolojisindeki değişimlere bağlı olduğu düşünülmektedir.

Mikroyapı incelemeleri FESEM ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiş olup, ön alaşımlı tozlarda soğuk kaynaklanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği, Cu ve Ag katkılarının mekanik alaşımlama sırasında toz yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Mekanik alaşımlama ile üretilen numunelerde de benzer homojenlik elde edilmiştir. Özellikle mekanik alaşımlanmış NiTi ile oluşturulan NiTiCuAg alaşımlarında tane boyutlarının ön alaşımlı numunelere göre daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

XRD sonuçları incelendiğinde, ön alaşımlı tozlar ile üretilen NiTiCuAg numunelerinde Cu ve Ag katkılarının NiTi ana fazlarını belirgin ölçüde değiştirmediğini, ancak piklerde genişleme ve açılmalara yol açtığını ortaya koymuştur. Mekanik alaşımlama ile üretilen toz formundaki numunelerde Ni ve Ti piklerinin alaşımlama sonrasında halen izlenebilir olduğu, ancak sinterleme sonrası NiTi fazlarının daha belirginleştiği ve elementel piklerin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak sinterleme sonrası da düşük miktarda olsa da NiTi'nin yan fazlarının olduğu belirlenmiştir. Bu durum, sinterleme sürecinde difüzyonun tamamlanarak hedef faz dönüşümlerinin büyük oranda

gerçekleştiğini göstermektedir. Mekanik alaşımlama ile üretilen NiTi tozları ve bu tozlardan üretilen NiTiCuAg tozların da yine NiTi fazları ve yan fazları içerdiği görülmüştür. Mekanik alaşımlama ile üretilen tozlarda yan fazların daha fazla oluştuğu gözlemlenmiştir.

Mekanik test sonuçları incelendiğinde, basma testlerinde NiTiCu_{2,5}Ag₁ oranında basma gerilmesinin saf küresel NiTi'ye oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Ag oranının %2,5'e çıkarılmasıyla basma gerilmesinde %14 oranında azalma olduğu görülmüş ve bu nedenle mekanik dayanımda en az NiTi kadar dayanım elde etme ve maksimum Ag katkısını da koruma hedefiyle %1,0 Ag katkısı optimum oran olarak seçilmiştir. %2,5 Cu + %0,5 Ag içeren numuneler saf NiTi'ye göre %11 daha yüksek basma gerilmesi göstermesine rağmen, düşük Ag içeriği nedeniyle biyolojik avantajların sınırlı olabileceği değerlendirilmiştir. Ön alaşımlı ve mekanik alaşımlanmış saf NiTi tozları karşılaştırıldığında mekanik alaşımlanmış saf NiTi tozların %278 daha yüksek basma dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Mekanik alaşımlanmış saf NiTi'den üretilmiş NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} basma numunelerinin ise ön alaşımlanmış NiTi tozları ile elde edilmiş NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} basma numunelerine göre %14 daha yüksek basma dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, mekanik alaşımlama yönteminin saf NiTi üretiminde de kullanılmasının malzemenin basma dayanımı açısından avantajlı olduğunu göstermektedir.

Mikro Vickers sertlik testinde ön alaşımlı numunelerde saf NiTi ortalama 375 HV, ağırlıkça %2,5 Cu + %1 Ag içeren numune 475 HV, ağırlıkça %2,5 Cu + %2,5 Ag içeren numune ise 200 HV sertlik göstermiştir. Mekanik alaşımlama ile üretilen saf NiTi ve bu alaşımdan üretilen nanopartikül katkılı NiTiCu_{2,5}Ag_{1,0} alaşımlarda ise ortalama yüzey sertlik değerleri sırasıyla 190HV ve 180HV olarak hesaplanmıştır. Mekanik alaşımlanmış numunelerin birbiri ile benzer olduğu ancak özellikle saf NiTi olarak ön alaşımlı tozdan sinterlenmiş numunelerden düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, küresel formda NiTi toz için tutarlı görülmektedir. Bu durum, ön alaşımlı tozların küresel formda ve daha düzenli mikroyapıya sahip olmaları nedeniyle sertlik değerlerinin yüksek olduğunu, buna karşın mekanik alaşımlama sonucu oluşan amorf karakterli ve düzensiz geometrili parçacıklarda sertliğin daha düşük seviyede gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bu sınırlılıkların, yüzey fonksiyonelleştirme yöntemleriyle giderilerek mekanik alaşımlı numunelerin hem mekanik hem de biyolojik performanslarının iyileştirilebileceği söylenebilir.

Vickers testiyle hesaplanan kırılma tokluğu değerleri, ön alaşımli NiTi ile mekanik alaşımli NiTi numunelerin Lawn yönteminde çok benzer sonuçlar gösterdiği, Evans ve Charles yönteminde ise mekanik alaşımli saf NiTi numunelerin %40 daha fazla kırılma tokluğuna sahip olduğu görülmüştür. NiTiCuAg alaşımli incelendiğinde ise ön alaşımli NiTi'den üretilen numunelerin ön alaşımli saf NiTi'ye göre Evans and Charles yönteminde %20, Lawn yönteminde ise %5 daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğu görülmüştür. Mekanik alaşımli NiTi'den üretilen NiTiCuAg numunelerde kırılma tokluğu değerleri saf NiTi'ye göre %200 daha fazla gözlemlenmiştir. Böylesi sünek parçalarda iz oluşumu sınırlı olacağından bu yöntemin çok uygun olmadığı literatürde belirtilmiştir (Rocha-Rangel, 2011). Bu bağlamda bu testlerin ilerleyen çalışmalarda doğrudan kırılma tokluğu numuneleriyle tekrarlanması elzem görülmüştür.

DSC analizleri, ön alaşımli NiTi'den üretilen NiTiCu_{2.5}Ag₁ numunelerin 51 °C'de faz dönüşümünü ifade etme potansiyeli olan bir pik göstererek şekil hafıza potansiyeline sahip olabileceğini göstermiştir. Mekanik alaşımli ile üretilen NiTiCuAg numunelerde ise benzer belirginlikte bir pik gözlemlenmemiş olup, cihaz sınırları içerisinde dönüşüm gerçekleşmemiş olma olasılığını göstermektedir. Bu yüzden şekil hafıza değerlendirmelerinin mekanik testlerle doğrulanması gerektiği düşünülmektedir. Bu testlerin bu çalışma dışında değerlendirilmesine karar verilmiştir.

Kaplama çalışmaları kapsamında, elektrospin yöntemiyle hem NiTi hem de NiTiCuAg disk yüzeylerinde nano boyutta fiber kaplama başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ortalama fiber çapı NiTi numunelerde 183 nm, NiTiCuAg numunelerde ise 199 nm olarak belirlenmiştir. FTIR analizlerinde, hem PCL hem de kolajen piklerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüş ve asetik asit ortamında hazırlanan PCL+Kolajen çözeltisinin nanofiber üretimi için uygunluğu doğrulanmıştır. Bu kaplama çalışması, ilerleyen aşamalarda yapılacak ilaç salınım ve biyolojik performans testleri için ön hazırlık niteliği taşımaktadır.

Kaplamalı NiTi ve NiTiCuAg parçalara yapılan yüzey ıslanabilirlik testleri sonucunda, temas açısı değerleri NiTiCuAg numunelerde daha düşük(36,57°) çıkmıştır. Bu durum, yüzeyin hidrofilik karakterinin arttığını ve biyoyum açısından olumlu bir özellik taşıdığını göstermektedir. Daha düşük temas açısına sahip yüzeylerin hücre tutunma ve doku entegrasyonunu kolaylaştırma potansiyeline sahip olduğu literatürde de desteklenmektedir.

Şişme testinde ise 6 saatlik ölçüm sonucunda numunelerde %2–2,5 oranında hacimsel şişme tespit edilmiştir. Bu düşük şişme oranı, kaplama malzemesinin sıvı ortamda yapısal bütünlüğünü koruduğunu ve kontrollü hacim değişimi sergilediğini göstermektedir. Bu özellik, kaplamanın biyolojik ortamda uzun süreli stabilite göstermesi açısından önemlidir.

PCL+Kolajen kaplı NiTi ve NiTiCuAg numunelerde 31 gün boyunca monoton kütle kaybı yerine %1–2 seviyelerinde sınırlı bir kütle artışı ($\Delta m > 0$) gözlenmiş, bunun başlıca nedeni elektrospin lif ağının PBS iyonlarını tutarak tuz çökmesine yol açması olarak değerlendirilmiştir. UV görünürlük analizleri, özellikle 280–300 nm bandında kolajene ait sinyal artışı ile polimer fazında çözünümün başladığını göstermiştir. Bu bulgular, kütle ölçümlerinin erken vadede biyobozunmayı yansıtmadığını, fakat UV sonuçlarının kolajenin bozunuma aktif katkısını ortaya koyduğunu ve daha uzun süreli testlerin gerekli olduğunu işaret etmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, çalışma kapsamında elde edilen veriler %2,5 Cu + %1 Ag katkılı NiTi alaşımının, yoğunluk, mikroyapı homojenliği, mekanik dayanım, kırılma tokluğu, kaplama başarısı, yüzey ıslanabilirliği ve makul şişme oranı açısından dengeli bir performans sergilediğini ortaya koymuştur. Bu alaşım oranı, hem ön alaşımlı hem de mekanik alaşımlama yöntemleriyle üretimde yüksek yoğunluk değerleri ve homojen element dağılımı sağlamış; basma ve sertlik testlerinde yeterli mekanik direnç ile birlikte kırılma tokluğu açısından da saf NiTi'ye yakın sonuçlar vermiştir. Elektrospin yöntemiyle yapılan nanofiber kaplamalar, biyolojik ortamlarda yüzeyin hidrofilik özelliklerini artırarak potansiyel hücre tutunma ve doku entegrasyonu açısından avantaj sağlamış; düşük şişme oranı ise kaplamanın yapısal bütünlüğünü koruyabileceğini göstermiştir. Tüm bu bulgular, belirlenen optimum alaşım oranının biyomedikal implant uygulamaları için hem mekanik hem de biyolojik açıdan güçlü bir aday olduğunu desteklemektedir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmada elde edilen bulgular doğrultusunda, gelecekte yapılacak araştırmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- Mekanik Alaşımlamanın Geliştirilmesi: Mekanik alaşımlama süresinin, bilye boyutlarının ve katkı maddesi oranlarının daha hassas şekilde

optimize edilmesiyle, daha homojen yapıların ve daha kararlı faz dönüşümlerinin elde edilmesi mümkün olabilir.

- Farklı Sinterleme Atmosferleri ve Parametreleri: Bu çalışmada sabit bir atmosfer ve sıcaklık programı kullanılmıştır. Alternatif sinterleme atmosferlerinin (argon, vakum, H₂/N₂ karışımları) ve sıcaklık-basınç sürelerinin yapısal ve fonksiyonel özelliklere etkisi incelenmelidir.
- İleri Mekanik Testler: DSC ile belirlenen şekil hafıza etkisinin, süperelastik davranış ve mekanik geri kazanım kapasitesi üzerindeki etkisi henüz net değildir. Bu nedenle, geri kazanım testleri, tekrarlı mekanik yükleme ve şekil geri dönüş oranları gibi fonksiyonel testlerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.
- Antibakteriyel ve Biyouyumluluk Testleri: Ag katkısının potansiyel antibakteriyel etkisi göz önüne alınarak, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı etkinliğini ortaya koyacak in vitro testlerin yapılması önemlidir. Aynı şekilde, hücre canlılığı ve adezyon testleri ile biyouyumluluk net olarak belirlenmelidir.
- Kaplama Uygulamalarının Genişletilmesi: PCL-kolajen bazlı kaplamanın yüzeye başarılı şekilde tutunduğu görülmüştür. Gelecek çalışmalarda bu kaplama, ilaç yüklü nanotaşıyıcı sistemlerle zenginleştirilerek kontrollü salınım özellikleri kazandırılabilir. Ayrıca, farklı polimer matrisler ve yüzey modifikasyonları da denenmelidir.
- Ticari Prototip ve Klinik Öncesi Çalışmalar: Elde edilen alaşımların ve kaplamaların umut verici sonuçları doğrultusunda, ticari düzeyde bir prototip geliştirilerek; hem sterilizasyon koşulları hem de implantasyon sonrası davranış bakımından hayvan deneyleri ve uzun dönemli stabilite testleri gerçekleştirilmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Abbas, A., Hung, H.-Y., Lin, P.-C., Yang, K.-C., Chen, M.-C., Lin, H.-C., Han, Y.-Y. (2021). Atomic layer deposited TiO₂ films on an equiatomic NiTi shape memory alloy for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161282.
- Abbas, D. F., Resan, K. K., Takhakh, A. M. (2020). Microstructure, mechanical and corrosion properties of the 50%Ni-47%Ti-3%Cu shape memory alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 671(1), 012142.
- Ahadi, A., Sun, Q. (2016). Grain size dependence of fracture toughness and crack-growth resistance of superelastic NiTi. *Scripta Materialia*, 113, 171-175.
- Akmal, M., Raza, A., Khan, M. M., Khan, M. I., Hussain, M. A. (2016). Effect of nano-hydroxyapatite reinforcement in mechanically alloyed NiTi composites for biomedical implant. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 30-36.
- Alaneme, K. K., Anaele, J. U., Bodunrin, M. O. (2022). Hot deformation processing of shape memory alloys: A review of effects on plastic flow behaviour, deformation mechanisms, and functional characteristics. *ALEXANDRIA ENGINEERING JOURNAL*, 61(12), 12759-12783.
- Al-Ethari, H., Rahimi, A., Hammood, S. A. (2020). Effects of Ag and Cu Nanopowders on Mechanical and Physical Properties of Niti Shape Memory Alloy.
- Alnomani, S. N., Fadhel, E. Z., Mehatlaf, A. A. (2017). Prepare Nitinol Alloys and Improve their Hardness Using Copper as an Alloying Element., 12(14).
- Álvares Da Silva, G. H. T., Otubo, J. (2018). Designing NiTiAg Shape Memory Alloys by Vacuum Arc Remelting: First Practical Insights on Melting and Casting. *Shape Memory and Superelasticity*, 4(4), 402-410.
- Anikeev, S. G., Artyukhova, N., Shabalina, A., Kulinich, S. A., Hodorenko, V. N., Kaftaranova, M., ... Gunter, V. E. (2022). Preparation of porous TiNi-Ti alloy by diffusion sintering method and study of its composition, structure and martensitic transformations. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 900, 163559.
- Arun, D. I., Chakravarthy, P., Arockiakumar, R., Santhosh, B. (2018). **Shape memory materials**. CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton London New York.
- Avci, M. O., Muzoglu, N., Yilmaz, A. E., Yarman, B. S. (2022). Antibacterial, cytotoxicity and biodegradability studies of polycaprolactone nanofibers holding green synthesized Ag nanoparticles using atropa belladonna extract. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 33(9), 1157-1180.
- Benjamin, J. S., Volin, T. E. (1974). The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical transactions*, 5(8), 1929-1934.
- Benslim, N., Mehdaoui, S., Aissaoui, O., Benabdeslem, M., Bouasla, A., Bechiri, L., ... Portier, X. (2010). XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 437-440.

- Bikbaev, R., Resnina, N., Anand Iyamperumal, P., Belyaev, S., Thangamani, G. (2024). Influence of thermocycling on the functional properties of the NiTi alloy produced by wire arc additive manufacturing. *Engineering Research Express*, 6(2), 026002.
- BİTAM - Bilim ve Teknoloji Araştırma Uygulama Merkezi. (t.y.). Erişim tarihi: 31 Temmuz 2025. Erişim adresi: <https://bitam.erbakan.edu.tr/library/item/5>.
- Borah, B. J., Borah, S. J., Saikia, L., Dutta, D. K. (2014). Efficient three-component coupling reactions catalyzed by Cu⁰ -nanoparticles stabilized on modified montmorillonite. *Catal. Sci. Technol.*, 4(4), 1047-1054.
- Bradley, T. G., Brantley, W. A., Culbertson, B. M. (1996). Differential scanning calorimetry (DSC) analyses of superelastic and nonsuperelastic nickel-titanium orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 109(6), 589-597.
- Busch, R., Strohbach, A., Rethfeldt, S., Walz, S., Busch, M., Petersen, S., ... Sternberg, K. (2014). New stent surface materials: The impact of polymer-dependent interactions of human endothelial cells, smooth muscle cells, and platelets. *Acta Biomaterialia*, 10(2), 688-700.
- Carroll, W. M., Rochev, Y., Clarke, B., Burke, M., Bradley, D. J., Plumley, D. L. (t.y.). Influence of Nitinol Wire Surface Preparation Procedures, on Cell Surface Interactions and Polymer Coating Adherence.
- Chakrapani, V. Y., Gnanamani, A., Giridev, V. R., Madhusoothanan, M., Sekaran, G. (2012a). Electrospinning of type I collagen and PCL nanofibers using acetic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 3221-3227.
- Chakrapani, V. Y., Gnanamani, A., Giridev, V. R., Madhusoothanan, M., Sekaran, G. (2012b). Electrospinning of type I collagen and PCL nanofibers using acetic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 3221-3227.
- Chaudhary, K., Haribhakta, V. K., Jadhav, P. V. (2024). A review of shape memory alloys in MEMS devices and biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, S2214785324002943.
- Chen, G., Ma, Y., Teng, X., Liu, J., Zhang, B., Cao, J., Huang, Y. (2023). Microstructure evolution and shape memory function mechanism of NiTi alloy by electron beam 4D printing. *APPLIED MATERIALS TODAY*, 31, 101749.
- Chen, W., Gu, D., Yang, J., Yang, Q., Chen, J., Shen, X. (2022). Compressive mechanical properties and shape memory effect of NiTi gradient lattice structures fabricated by laser powder bed fusion. *INTERNATIONAL JOURNAL OF EXTREME MANUFACTURING*, 4(4), 045002.
- Chiang, T., Yeh, H. (2014). Synthesis of Silver Particle onto Bamboo Charcoal by Tripropylene Glycol and the Composites Characterization. *Materials*, 7(2), 742-750.

- Cluff, D., Corbin, S. F. (2010). The influence of Ni powder size, compact composition and sintering profile on the shape memory transformation and tensile behaviour of NiTi. *Intermetallics*, 18(8), 1480-1490.
- Corsino, D. C., Balela, M. D. L. (2017). Room temperature sintering of printer silver nanoparticle conductive ink. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 264, 012020.
- Costanza, G., Tata, M. E. (2020). Shape Memory Alloys for Aerospace, Recent Developments, and New Applications: A Short Review. *Materials*, 13(8), 1856.
- Davar, F., Fereshteh, Z., Salavati-Niasari, M. (2009). Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1-2), 797-801.
- Dawood, N. M., Abid Ali, A.-R. K., Atiyah, A. A. (2019). Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloy Objects by Powder Metallurgy for Biomedical Applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 518(3), 032056.
- Deng, Z., Yin, H., Jiang, X., Zhang, C., Zhang, G., Xu, B., ... Qu, X. (2020). Machine-learning-assisted prediction of the mechanical properties of Cu-Al alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(3), 362-373.
- Doroftei, I., Stirbu, B. (2014). Application of Ni-Ti shape memory alloy actuators in a walking micro-robot. *Mechanics*, 20(1), 70-79.
- El Fawal, G. F. (2020). Polymer Nanofibers Electrospinning: A review. *EGYPTIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, 63(4), 1279-1303.
- Elahinia, M. (t.y.). Shape Memory Alloy Actuators.
- Elahinia, M. H., Hashemi, M., Tabesh, M., Bhaduri, S. B. (2012). Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science*, 57(5), 911-946.
- El-Eskandarany, M. S. (2015). ***Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy***. William Andrew is an imprint of Elsevier: Amsterdam Boston.
- Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 381-387.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. ***Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*** (pp. 81-124). Elsevier. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081000403000043>.
- Erdem, R., Yavuz, E., Akarsu, E., Akarsu, M., Yılmaz, Ö. E., Coşgun, A. (2023). Electrospinning of antibacterial scaffolds composed of poly (L-lactide-co-ε-caprolactone)/collagen type I/silver doped hydroxyapatite particles: potential

- material for bone tissue engineering. *The Journal of The Textile Institute*, 114(3), 441-454.
- Es-Souni, M., Es-Souni, M., Brandies, H. F. (2001). On the transformation behaviour, mechanical properties and biocompatibility of two NiTi-based shape memory alloys: NiTi42 and NiTi42Cu7.
- Farvizi, M., Ebadzadeh, T., Vaezi, M. R., Simchi, A., Kim, H. S. (2013). MECHANICAL-ACTIVATED PHASE FORMATION OF NiTi IN THE PRESENCE OF NANOPARTICLES. *Nano*, 08(05), 1350048.
- Feng, B., Wang, C., Zhang, Q., Ren, Y., Cui, L., Yang, Q., Hao, S. (2022). Effect of laser hatch spacing on the pore defects, phase transformation and properties of selective laser melting fabricated NiTi shape memory alloys. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 840, 142965.
- Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., Galdiero, M. (2015). Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules*, 20(5), 8856-8874.
- Gased, N. M., Al-Ethari, H., Haleem, A. H. (t.y.). EFFECT OF COMPACTING PRESSURE ON MICROSTRUCTURE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NiTi SMA PREPARED BY POWDER METALLURGY.
- Ghosal, K., Manakhov, A., Zajíčková, L., Thomas, S. (2017). Structural and Surface Compatibility Study of Modified Electrospun Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) Composites for Skin Tissue Engineering. *AAPS PharmSciTech*, 18(1), 72-81.
- Gil, F. J., Planell, J. A. (1999). Effect of copper addition on the superelastic behavior of Ni-Ti shape memory alloys for orthodontic applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 48(5), 682-688.
- Goryczka, T., Szponder, T., Dudek, K., Wierzchoń, T., Paluch, J., Jasik, K., Wiaderkiewicz, R. (2023). NiTi Shape Memory Clamps with Modified Surface for Bone Fracture Treatment. *Materials*, 16(16), 5575.
- Goryczka, T., Van Humbeeck, J. (2008). NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology. *Journal of Alloys and Compounds*, 456(1-2), 194-200.
- Hacisalihoglu, I., Samancioglu, A., Yildiz, F., Purcek, G., Alsaran, A. (2015). Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid. *Wear*, 332-333, 679-686.
- Hamlati, Z., Otmane, F., Mahi, A., Mechri, H., Laslouni, W. (2025). Structure, microstructure and hyperfine properties of nanostructured FeAl and FeAl-2wt%Sn powders. *Journal of the Korean Physical Society*, 86(6), 535-549.
- Hu, S., Koetaka, Y., Chen, Z.-P., Zhu, S., Alam, M. S. (2024). Hybrid self-centering braces with NiTi-SMA U-shaped and frequency-dependent viscoelastic dampers for structural and nonstructural damage control. *ENGINEERING STRUCTURES*, 308, 117920.

- Hu, Y., Wang, Y., Yao, Y. (2023). Molecular dynamics on the sintering mechanism and mechanical feature of the silver nanoparticles at different temperatures. *Materials Today Communications*, 34, 105292.
- Huang, K., Deng, Z., Yin, H. (2025). Enhancement of Fracture Toughness of NiTi Alloy by Controlling Grain Size Gradient. *Nanomaterials*, 15(2), 125.
- Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- Huo, P., Han, X., Zhang, W., Zhang, J., Kumar, P., Liu, B. (2021a). Electrospun Nanofibers of Polycaprolactone/Collagen as a Sustained-Release Drug Delivery System for Artemisinin. *Pharmaceutics*, 13(8), 1228.
- Huo, P., Han, X., Zhang, W., Zhang, J., Kumar, P., Liu, B. (2021b). Electrospun Nanofibers of Polycaprolactone/Collagen as a Sustained-Release Drug Delivery System for Artemisinin. *Pharmaceutics*, 13(8), 1228.
- Hwang, J., Wang, W. D. (2022). Shape Memory Alloy-Based Soft Amphibious Robot Capable of Seal-Inspired Locomotion. *ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES*, 7(6), 2101153.
- Ibrahim, K. M., Safwat, E. M., Ghayad, I. M., El-Hadad, S. (2023). In-vitro biocompatibility evaluation of cast Ni–Ti alloy produced by vacuum arc melting technique for biomedical and dental applications. *Chemical Papers*, 77(2), 847-858.
- Intravaia, J. T., Graham, T., Kim, H. S., Nanda, H. S., Kumbar, S. G., Nukavarapu, S. P. (2023). Smart orthopedic biomaterials and implants. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, 25, 100439.
- Jhou, W.-T., Wang, C., Ii, S., Chiang, H.-S., Hsueh, C.-H. (2018a). TiNiCuAg shape memory alloy films for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 336-344.
- Jhou, W.-T., Wang, C., Ii, S., Chiang, H.-S., Hsueh, C.-H. (2018b). TiNiCuAg shape memory alloy films for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 336-344.
- Jia, C., Akbarpour, M. R., Ahmadi Gharamaleki, M., Ebadzadeh, T., Kim, H. S. (2023). Synthesis and characterization of novel NiTi–Ni₃Ti/SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying and microwave-assisted sintering process. *Ceramics International*, 49(14), 23358-23366.
- Kato, H., Fukushima, S., Sasaki, K. (2017). Shape Memory Effect and Superelasticity of Textured NiTi Alloy Wire. In Q. Sun ... E. A. Pieczyska (Ed.), *Advances in Shape Memory Materials* (Vol. 73, pp. 43-50). Springer International Publishing: Cham. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-53306-3_4.
- Ke, W. C., Oliveira, J. P., Cong, B. Q., Ao, S. S., Qi, Z. W., Peng, B., Zeng, Z. (2022). Multi-layer deposition mechanism in ultra high-frequency pulsed wire arc additive

- manufacturing (WAAM) of NiTi shape memory alloys. *ADDITIVE MANUFACTURING*, 50, 102513.
- Ko, W.-S., Grabowski, B., Neugebauer, J. (2015). Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition. *Physical Review B*, 92(13), 134107.
- Kong, X., Yang, Y., Ren, Y., Cui, L., Hao, S. (2023). In-situ high energy X-ray diffraction study of deformation behavior in Nb nanoparticle-martensitic NiTi composite wire. *Composites Part B: Engineering*, 263, 110856.
- Kuehl, R., Brunetto, P. S., Woischnig, A.-K., Varisco, M., Rajacic, Z., Vosbeck, J., ... Khanna, N. (2016). Preventing Implant-Associated Infections by Silver Coating. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 60(4), 2467-2475.
- Kumar, S., Mote, V. D., Prakash, R., Kumar, V. (2016). X-ray Analysis of α -Al₂O₃ Particles by Williamson–Hall Methods. *Materials Focus*, 5(6), 545-549.
- Li, Bingyun, Rong, L., Li, Y. (1999). Microstructure and superelasticity of porous NiTi alloy. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 42(1), 94-99.
- Li, Binqiang, Wang, L., Wang, B., Li, D., Oliveira, J. P., Cui, R., ... Fu, H. (2022). Electron beam freeform fabrication of NiTi shape memory alloys: Crystallography, martensitic transformation, and functional response. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 843, 143135.
- Li, Dawei, Chen, W., Sun, B., Li, H., Wu, T., Ke, Q., ... Mo, X. (2016). A comparison of nanoscale and multiscale PCL/gelatin scaffolds prepared by disc-electrospinning. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 146, 632-641.
- Li, Dongyang, Du, C., He, Z., Li, Y., Luo, F., He, H. (2023). High-strength porous NiTi shape memory alloys with stable cyclic recovery properties fabricated using elemental powders. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 886, 145682.
- Li, Yan, Cui, L., Zheng, Y., Yang, D. (2001). DSC study of the reverse martensitic transformation in prestrained TiNi shape memory alloy in different composites. *Materials Letters*, 51(1), 73-77.
- Li, Yu, Lau, D. (2024). Advances in shape memory polymers and their composites: From theoretical modeling and MD simulations to additive manufacturing. *Giant*, 18, 100277.
- Lin, M.-H., Fan, F.-Y., Kuo, C. H., Lin, L.-W., Wang, K.-K., Chen, C.-F., ... Ou, S.-F. (2022). Nanostructured hydroxyapatite coatings on NiTi shape memory alloys by ultrasonic mechanical coating and armouring. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, 431, 127998.
- Liu, N., Huang, W. M. (2006). DSC study on temperature memory effect of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, s37-s41.

- Loyo, C., Cordoba, A., Palza, H., Canales, D., Melo, F., Vivanco, J. F., ... Zapata, P. A. (2023). Effect of Gelatin Coating and GO Incorporation on the Properties and Degradability of Electrospun PCL Scaffolds for Bone Tissue Regeneration. *Polymers*, 16(1), 129.
- Lozoya, S., Rico, R. D., León, E. A. C., López Meléndez, C., Carreño-Gallardo, C., Madrigal, R. M. A., Monreal Romero, H. A. (2024). Evaluation of the Antimicrobial Effect of Ag Nanoparticles on Nickel–Titanium Archwires in the Presence of *Streptococcus mutans* Bacteria. *Coatings*, 14(12), 1503.
- Lu, H. Z., Liu, L. H., Yang, C., Luo, X., Song, C. H., Wang, Z., ... Li, Y. Y. (2022). Simultaneous enhancement of mechanical and shape memory properties by heat-treatment homogenization of Ti₂Ni precipitates in TiNi shape memory alloy fabricated by selective laser melting. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY*, 101, 205-216.
- Lu, H. Z., Ma, H. W., Cai, W. S., Luo, X., Qu, S. G., Wang, J., ... Yang, C. (2022). Altered phase transformation behaviors and enhanced bending shape memory property of NiTi shape memory alloy via selective laser melting. *JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECHNOLOGY*, 303, 117546.
- Mhaske, A. R., Shetty, P. C., Bhat, N. S., Ramachandra, C. S., Laxmikanth, S. M., Nagarhalli, K., Tekale, P. D. (2015). Antiadherent and antibacterial properties of stainless steel and NiTi orthodontic wires coated with silver against *Lactobacillus acidophilus*—an in vitro study. *Progress in Orthodontics*, 16(1). <http://www.progressinorthodontics.com/content/16/1/40>.
- Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, 56, 1078-1113.
- Morales-Flórez, V., Domínguez-Rodríguez, A. (2022). Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon. *Progress in Materials Science*, 128, 100966.
- Mousapour, M., Partanen, J., Salmi, M. (2023). NiTiCu alloy from elemental and alloyed powders using vat photopolymerization additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 78, 103853.
- Mousavi, T., Karimzadeh, F., Abbasi, M. H. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline NiTi intermetallic by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 487(1), 46-51.
- Mustafa, N. W. N. A., Ahmad, R., Affendi, N. H. K., Sulaiman, E., Khushaini, M. a. A., Ismail, M. H., ... Salleh, M. Z. (2023). In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of porous nickel titanium dental implants produced by metal injection molding technique. *JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH PART B-APPLIED BIOMATERIALS*.
- Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., Sumaila, A. (2019). Comparative study of crystallite size using

- Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10(4), 045013.
- Oh, K.-T., Joo, U.-H., Park, G.-H., Hwang, C.-J., Kim, K.-N. (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.
- Parida, J., Mishra, S. C., Behera, A. (2023). Synthesis and Characterization of Ti50Ni(50-X)FeX Alloy Produced by Mechanical Alloying and Pressure-Less Sintering. *METALS AND MATERIALS INTERNATIONAL*, 29(4), 1145-1164.
- Pattar, N., Patil, S. F. (2019). Review on fabrication and mechanical characterization of shape memory alloy hybrid composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2(4), 571-585.
- Perkins, J., Muesing, W. E. (1983). Martensitic transformation cycling effects in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, 14(1), 33-36.
- Pradeep, N. B., Hegde, M. M. R., Manjunath Patel, G. C., Giasin, K., Pimenov, D. Y., Wojciechowski, S. (2022). Synthesis and characterization of mechanically alloyed nanostructured ternary titanium based alloy for bio-medical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 88-101.
- Pradeep, N. B., Hegde, M. M. R., Rajendrachari, S., Surendranathan, A. O. (2022). Investigation of microstructure and mechanical properties of microwave consolidated TiMgSr alloy prepared by high energy ball milling. *POWDER TECHNOLOGY*, 408, 117715.
- Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R., Pratap Singh, D. (2012). Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.
- Qadir, R., Mohammed, S., Kök, M., Qader, I. (2021). A Review on NiTiCu Shape Memory Alloys: Manufacturing and Characterizations. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 4(2), 49-56.
- Qian, Y., Zhou, X., Zhang, F., Diekwisch, T. G. H., Luan, X., Yang, J. (2019). Triple PLGA/PCL Scaffold Modification Including Silver Impregnation, Collagen Coating, and Electrospinning Significantly Improve Biocompatibility, Antimicrobial, and Osteogenic Properties for Orofacial Tissue Regeneration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(41), 37381-37396.
- Raza, S., Shafei, B., Saiidi, M. S., Motavalli, M., Shahverdi, M. (2022). Shape memory alloy reinforcement for strengthening and self-centering of concrete structures-State of the art. *CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS*, 324, 126628.
- Robertson, I. M., Schaffer, G. B. (2010). Review of densification of titanium based powder systems in press and sinter processing. *Powder Metallurgy*, 53(2), 146-162.
- Rocha-Rangel, E. (2011). Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture. In J. Cuppoletti (Ed.), *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry* InTech.

<http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-with-unique-properties-and-applications-in-medicine-and-industry/fracture-toughness-determinations-by-means-of-indentation-fracture>.

- Safaei, K., Abedi, H., Nematollahi, M., Kordizadeh, F., Dabbaghi, H., Bayati, P., ... Poorganji, B. (2021). Additive Manufacturing of NiTi Shape Memory Alloy for Biomedical Applications: Review of the LPBF Process Ecosystem. *JOM*, 73(12), 3771-3786.
- Safaei, K., Nematollahi, M., Bayati, P., Dabbaghi, H., Benafan, O., Elahinia, M. (2021). Torsional behavior and microstructure characterization of additively manufactured NiTi shape memory alloy tubes. *Engineering Structures*, 226, 111383.
- Saghaian, S. E., Nematollahi, M., Toker, G., Hinojos, A., Moghaddam, N. S., Saedi, S., ... Karaca, H. E. (2022). Effect of hatch spacing and laser power on microstructure, texture, and thermomechanical properties of laser powder bed fusion (L-PBF) additively manufactured NiTi. *OPTICS AND LASER TECHNOLOGY*, 149, 107680.
- Salur, E. (2022). Synergistic effect of ball milling time and nano-sized Y2O3 addition on hardening of Cu-based nanocomposites. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 22(2), 103.
- Salur, E., Acarer, M., Şavkliyildiz, İ. (2021). Improving mechanical properties of nano-sized TiC particle reinforced AA7075 Al alloy composites produced by ball milling and hot pressing. *Materials Today Communications*, 27, 102202.
- Salur, E., Aslan, A., Kuntoğlu, M., Acarer, M. (2021). Effect of ball milling time on the structural characteristics and mechanical properties of nano-sized Y2O3 particle reinforced aluminum matrix composites produced by powder metallurgy route. *Advanced Powder Technology*, 32(10), 3826-3844.
- Salvetr, P., Školáková, A., Kopeček, J., Novák, P. (2017). PROPERTIES OF Ni-Ti-X SHAPE MEMORY ALLOYS PRODUCED BY ARC RE-MELTING. *Acta Metallurgica Slovaca*, 23(2), 141-146.
- Salwa, P., Goryczka, T. (2019). Influence of Milling Time on Formation of NiTi Alloy Produced by High-Energy Ball Milling. *Archives of Metallurgy and Materials*, 1301-1307.
- Salwa, Piotr, Goryczka, T. (2020). Crystallization of Mechanically Alloyed Ni50Ti50 and Ti50Ni25Cu25 Shape Memory Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(5), 2848-2852.
- Sanaka, R., Sahu, S. K. (2024). Experimental investigation into mechanical, thermal, and shape memory behavior of thermoresponsive PU/MXene shape memory polymer nanocomposite. *Heliyon*, 10(2), e24014.
- Santosh, S., Sampath, V., Mouliswar, R. R. (2022). Hot deformation characteristics of NiTiV shape memory alloy and modeling using constitutive equations and artificial neural networks. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 901, 163451.

- Saugo, M., Flamini, D. O., Brugnoli, L. I., Saidman, S. B. (2015). Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesised onto Nitinol alloy. Corrosion protection and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 56, 95-103.
- Say, Y., Aksakal, B. (2019). Silver/Selenium/Chitosan-doped Hydroxyapatite coatings on biological NiTi alloy: In vitro biodegradation analysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 90(2), 434-442.
- Say, Yakup, Kanca, M. S., K k, M. (2023). Silver and Copper Coating Effects on Surface Morphology, Crystal Structure and Corrosion Behavior of NiTiNol Shape Memory Alloy Plate. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 76(6), 1563-1572.
- Scafa Udrişte, A., Niculescu, A.-G., Grumezescu, A. M., Bădilă, E. (2021). Cardiovascular Stents: A Review of Past, Current, and Emerging Devices. *Materials*, 14(10), 2498.
- Sehitoglu, H., Karaman, I., Zhang, X., Viswanath, A., Chumlyakov, Y., Maier, H. J. (2001). Strain–temperature behavior of NiTiCu shape memory single crystals. *Acta Materialia*, 49(17), 3621-3634.
- Sharma, P. (2018). Ball milling for the formation of nanocrystalline intermetallic compounds from Ni-Ti elemental powders. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 27(5-6), 20182005.
- Shaw, J. A., Kyriakides, S. (1995). Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(8), 1243-1281.
- Shuai, C., Zhao, Y., Deng, Y., Gao, C. (2024). Heterogeneous grain structure in biodegradable Zn prepared via mechanical alloying and laser powder bed fusion for strength-plasticity synergy. *VIRTUAL AND PHYSICAL PROTOTYPING*, 19(1), e2317780.
- Siddiqui, M. A. S., Mia, M. P., Hossain, M. A. K., Rabbi, M. S., Butt, H., Alam, F. (2025). Recent Advances in Crystalline Architecture and Defect Engineering of 3D-Printed Metals for Biomedical Breakthroughs: A Comprehensive Review. *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*.
- Sivakumar, S., Sadaiyandi, V., Swaminathan, S., Ramalingam, R. (2024). Biocompatibility, anti-hemolytic, and antibacterial assessments of electrospun PCL/collagen composite nanofibers loaded with *Acanthophora spicifera* extracts mediated copper oxide nanoparticles. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 55, 102983.
- Song, J. J., Chang, H. H., Naguib, H. E. (2015). Biocompatible shape memory polymer actuators with high force capabilities. *European Polymer Journal*, 67, 186-198.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*.
- Suryanarayana, Challapalli. (2019). Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. *Research*, 2019. <https://spj.science.org/doi/10.34133/2019/4219812>.

- Tang, S., Zheng, J. (2018). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. *Advanced Healthcare Materials*, 7(13). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adhm.201701503>.
- Taniş, N. A., Gökmeşe, H., Bostan, B. (2018). Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of NiTi based shape memory alloy.
- Teshome, F. B., Peng, B., Oliveira, J. P., Shen, J., Ao, S., Li, H., ... Zeng, Z. (2023). Role of Pd interlayer on NiTi to Ti6Al4V laser welded joints: Microstructural evolution and strengthening mechanisms. *MATERIALS & DESIGN*, 228, 111845.
- Treherm, W., Hite, N., Ortiz-Ayala, R., Atli, K. C., Sharar, D. J., Wilson, A. A., ... Karaman, I. (2023). NiTiCu shape memory alloys with ultra-low phase transformation range as solid-state phase change materials. *Acta Materialia*, 260, 119310.
- Treherm, W., Ortiz-Ayala, R., Atli, K. C., Arroyave, R., Karaman, I. (2022). Data-driven shape memory alloy discovery using Artificial Intelligence Materials Selection (AIMS) framework. *ACTA MATERIALIA*, 228, 117751.
- Tsai, D.-C., Chiang, C.-H. (2015). Vacuum Arc Melting Processes for Biomedical Ni-Ti Shape Memory Alloy. *MATEC Web of Conferences*, 30, 01004.
- Uchil, J., Fernandes, F. M. B., Mahesh, K. K. (2007). X-ray diffraction study of the phase transformations in NiTi shape memory alloy. *Materials Characterization*, 58(3), 243-248.
- Uslugil, Y., Feyzullah, A., Ekrem, M., Avcı, A. (2025). Mechanical alloying of NiTi alloys with Ag and Cu nanoparticles: synthesis and characterization. *Physica Scripta*, 100(7), 075927.
- Vanaei, S., Hashemi, M., Solouk, A., Ilani, M. A., Amili, O., Hefzy, M. S., ... Elahinia, M. (2024). Manufacturing, Processing, and Characterization of Self-Expanding Metallic Stents: A Comprehensive Review. *BIOENGINEERING-BASEL*, 11(10), 983.
- Wang, F., Tang, Z., He, H. (2018). Stress-dislocation interaction mechanism in low-temperature thermo-compression sintering of Ag NPs. *AIP Advances*, 8(4), 045012.
- Wang, Hong, Wang, B., Liu, Z., Zhao, J., Zhang, H. (2023). Microstructure and mechanical properties of NiTi nanoporous structures fabricated with dealloying process. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 933, 167804.
- Wang, Hongwei, Xie, J., Chen, Y., Liu, W., Zhong, W. (2022). Effect of CoCrFeNiMn high entropy alloy interlayer on microstructure and mechanical properties of laser-welded NiTi/304 SS joint. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY-JMR&T*, 18, 1028-1037.
- Wu, L., Tan, J., Chen, S., Liu, X. (2022). Catalyst-enhanced micro-galvanic effect of Cu₃N/Cu-bearing NiTi alloy surface for selective bacteria killing. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 447, 137484.

- Xie, J., Chen, Y., Wang, H., Zhang, T., Zheng, M., Wang, S., ... Oliveira, J. P. (2024). Phase transformation mechanisms of NiTi shape memory alloy during electromagnetic pulse welding of Al/NiTi dissimilar joints. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*, 893, 146119.
- Xu, K., Luo, J., Li, C., Shen, Y., Li, C., Ma, X., Li, M. (2022). Mechanisms of stress-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in NiTi shape memory alloy related to superelastic stability. *SCRIPTA MATERIALIA*, 217, 114775.
- Xue, L., Atli, K. C., Zhang, C., Hite, N., Srivastava, A., Leff, A. C., ... Karaman, I. (2022). Laser Powder Bed Fusion of Defect-Free NiTi Shape Memory Alloy Parts with Superior Tensile Superelasticity. *ACTA MATERIALIA*, 229, 117781.
- Yu, Z., Xu, Z., Guo, Y., Sha, P., Liu, R., Xin, R., ... Ren, L. (2022). Analysis of microstructure, mechanical properties, wear characteristics and corrosion behavior of SLM-NiTi under different process parameters. *JOURNAL OF MANUFACTURING PROCESSES*, 75, 637-650.
- Zeybek, Ü. (t.y.). Zr İLAVE EDİLMİŞ NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARIN SICAK İZOSTATİK PRESLEME İLE ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.
- Zhang, X., Qian, M. (2022). *Magnetic Shape Memory Alloys: Preparation, Martensitic Transformation and Properties*. Springer Singapore: Singapore. <https://link.springer.com/10.1007/978-981-16-6336-9>.
- Zhang, Y., Xu, L., Zhao, L., Lin, D., Liu, M., Qi, X., Han, Y. (2023). Process-microstructure-properties of CuAlNi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY*, 152, 1-15.
- Zheng, Y. F., Zhang, B. B., Wang, B. L., Wang, Y. B., Li, L., Yang, Q. B., 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.
- Zhou, X., Huang, Y., Ke, K., Yam, M. C. H., Zhang, H., Fang, H. (2023). Large-size shape memory alloy plates subjected to cyclic tension: Towards novel self-centring connections in steel frames. *THIN-WALLED STRUCTURES*, 185, 110591.