



NiTi (Nitinol) Alaşımının V⁺⁴ ve V⁺⁵ İyonu İçeren İki Farklı Çözelti de Kimyasal Yöntem ile Kaplanması.

NiTi (Nitinol) Alloy Coating of two different solutions containing V⁺⁴ and V⁺⁵ ion with chemical method.

Sevil Şener ^{1*} 

¹Ege Üniversitesi, Aliğa Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Bölümü, 35800, İzmir.-TÜRKİYE
Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: sevil.sesener@gmail.com

Geliş Tarihi / Received: 09.07.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 14.11.2018

DOI:10.21205/deufmd.2019216111

Araştırma Makalesi/Research Article

Atıf şekli/ How to cite: ŞENER, S. (2019). NiTi (Nitinol) Alaşımının V⁺⁴ ve V⁺⁵ İyonu İçeren İki Farklı Çözelti de Kimyasal Yöntem ile Kaplanması. DEUFMD, 21(61), 107-112.

Öz

NiTi (Nitinol) alaşımları şekil hatırlatma özellikleri, süperelastiklikleri, iyi korozyon dirençleri, yüksek darbe sönmülleme kapasiteleri, hafiflikleri, canlı dokuların büyümesini sağlayan eşit dağılmış gözenekli yapıları ve özellikle biyouyumlulukları nedeniyle biyomedikal alanda tercih edilen önemli biyomalzemelerdir. Nitinolün kardiyovasküler cihazlar da kullanımı son yirmi yıl içinde büyük ölçü de artmıştır. NiTi biyomalzemelerden Ni iyonu salınımı vucutta alerjik reaksiyonlara sebep olduğu için tehlikelidir. Bu nedenle uygun yüzey işlemleri ve yüzeyde pasif bir tabakanın oluşturulması klinik uygulamalar açısından önemlidir. Bu çalışmada NiTi alaşım levhaları farklı konsantrasyonlarda ki VO₂ (V⁺⁴ iyonları içeren) ve V₂O₅ (V⁺⁵ iyonları içeren) çözeltiler de yüzey kaplamaları yapılmış. SEM-Edx Kimyasal analizi sonuçları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitinol, Vanadyum oksit, Kimyasal kaplama, Kardiyovasküler.

Abstract

NiTi (Nitinol) alloys are important biomaterials favored by the biomedical field because of their feature reminders, superelasticity, good corrosion resistance, high impact damping capacities, lightness, evenly dispersed porous structures that grow living tissues and especially their biocompatibility. The use of nitinol in cardiovascular devices has also increased dramatically over the past two decades. The release of Ni ions from NiTi biomaterials is dangerous because it causes allergic reactions in the body. For this reason, proper surface treatments and formation of a passive layer on the surface are important for clinical applications. In this study, NiTi alloy plates were surface coated with VO₂ (containing V⁺⁴ ions) and V₂O₅ (containing V⁺⁵ ions) solutions at different concentrations. SEM-Edx Chemical analysis results were examined.

Keywords: Nitinol, Vanadium oxide, Chemical coating, Cardiovascular.

1. Giriş

Biyomalzemeler, canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Biyomalzemelerin biyoyumlu olmaları, kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler göstermeleri, korozyon dayanımı çok önemlidir. Bu tür malzemelerin geliştirilmesi günümüzde çok önemlidir.

Biyoyumlu yani "vücutla uyuşabilir" bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların gelişimine engel olmayan ve dokuda iltihaplanma, pıhtı oluşumu v.b. gibi istenmeyen tepkiler oluşturmaz. Bu nedenle biyomalzemelerden beklenen en önemli özellik biyoyumlu olmalarıdır. İmplant malzeme vücuda yerleştirildiğinde, doku implant malzemesini ya kabul eder, ya reddeder ya da bazı komplikasyonlar ile bünye içerisinde tutar. Ancak hedef, hiç bir komplikasyon ya da kötü etkiye meydan vermeksizin implant malzemesinin bünye tarafından kabul edilmesidir [1].

Vücut içerisinde korozif ortamdan dolayı biyomalzemelerde olması gereken en önemli özellik korozyon direncidir. Metaller vücuda yerleştirildiklerinde korozyona uğrayabilmektedirler. Metalik biyomalzemelerden, korozyon esnasında elektrokimyasal reaksiyonlar ile metalik iyonlar kana geçebilir. Bu durum malzemenin biyoyumluluğunu azalttığı gibi vücutta alerjik reaksiyonlara da sebep olabilir. Cerrahi nakil öncesinde metallerde meydana gelen oksidasyon sonucu metal yüzeyinde oksit film meydana gelebilmektedir. Oksit kararlılığına bağlı olarak bu tabaka korozyonu engelleyici bir özellik sergileyebilir [2].

Yukarıda belirtilen kriterleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile uygun tasarlanmadığı takdirde beklenmedik hasarlara neden olabilir. Bu nedenle biyomalzemelerin kolay şekillenebilir ve işlenebilir olmaları gerekmektedir.

Nikel ve titanyum elementinin eşit oranda buldukları metallerarası bileşiğe Ni-Ti alaşımı adı verilmiştir. Bu alaşım, şekil hafıza ve süperelastiklik özelliklerinden dolayı ilgi çekicidir. Bu alaşıma NİTİNOL adı verilmiştir [3-5].

NiTi alaşımları, tıbbi alandaki araştırmalar da bahsedilen ilgi çekici özellikleri nedeniyle biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Kısa ve kırılmış kemik parçalarının tespit edilmesi ve

sabitlenmesi gibi tıbbi uygulamalarda da kullanılmaktadır. İmplant bağlantıları, doku protezleri, daralmış damarların açılmasında şekil hafıza özellikli NiTi alaşımları kullanımı oldukça fazladır. Şekil hafızalı bu malzemenin, harekete geçirme kabiliyeti ve esnek özellikleri nedeniyle kas ve tendonların yer değiştirmesini sağlayan biyomalzeme olarak tıp alanında ki kullanımı önemlidir [4].

Şekil hafıza özelliklerinin yanı sıra NiTi alaşımları diğer biyomalzemelere göre dokuyla daha uyumlu mekanik özellikler sergilemektedir. Ayrıca NiTi alaşımları korozyon, aşınma ve darbe dayanımı, Manyetik Rezonans Görüntüleme özelliği ve X ışınlarına karşı şeffaf olmama özelliği göstermektedir [4].

Nitinol malzemelerden Ni iyonu salınımı vücutta alerjik reaksiyona neden olduğu için tehlikelidir. Bu nedenle nitinol malzemeye uygulanan yüzey işlemleri ve yüzeyde pasif bir tabakanın oluşturulması klinik uygulamalar için önemlidir [4].

NiTi alaşımının birçok başarılı tıbbi uygulaması olmuştur. Bu alaşımın insan üzerinde ki ilk klinik uygulaması ortodontide görülmüştür. Günümüz de yoğun olarak NiTi implantı kullanılmaktadır. Bu implantının insan vücudunda ki en uzun ömrü 20 yıldır. Farklı türde NiTi cihazları geliştirilmiştir. Birçok ülke de nitinolun diş implantı, kan filtresi ve stentleri olarak kullanımı kabul edilmiştir. Bu alaşımların geleneksel malzemelere göre daha zor olan üretim ve talaşlı imalat gibi işlemleri nedeniyle daha birçok uygulamada kullanılması geçmiştir [4].

Nitinolun süperelastiklik özelliği nedeniyle stentler, kalp kapakçıkları, klavuz teller ve vena kava filtreleri gibi kardiyovasküler cihazlarda kullanımı çelik, titanyum, kobalt-krom alaşımlara göre son yirmi yıl da büyük ölçüde artış göstermiştir [6-8].

Son yıllar da yapılan in-vivo ve in- vitro çalışmaların da Nitinolün mükemmel korozyon dayanımına rağmen kardiyovasküler malzeme olarak kullanımında korozyon tespit edilmiştir [9,10]. Bu korozyonun nedenlerinin araştırıldığı bir çok çalışma yapılmıştır. Bu durumun nedenlerinin çalışma da kullanılan sodyum hipoklorit çözeltisinin [11] ya da kana salınan metal iyonlarının [12,13] veya nikel alerjisi olan hastaların [14-19] olabileceği hakkında araştırmalar mevcuttur.

Yapılan tüm bu araştırmalar nitinol de yüzey

korozyon direncinin önemli bir işlevi olduğunu göstermiştir [20,21]. Bu nedenle farklı elektrokimyasal ve mekanik parlatma işlemleri kullanılmıştır [22,23].

Bu çalışma da ise nitinol alaşımının damarlar da korozyona sebep olan biyokimyasal maddelerden korunmasını sağlamak ve alaşımda ki nikel iyonunun kana karışmasını önlemek için nitinol yüzeyini vanadyum ile kaplanması düşünülmüştür.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasallar

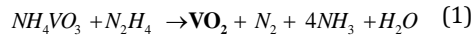
Amonyum vanadat (Merck, 99%), Hidrazin (Sigma-Aldrich, 98%), Nitinol alaşımı (Biyomedikal den temin edildi), Ultra saf su, NaOH+H₂O₂ çözeltisi, HNO₃ çözeltisi.

2.2. Ana çözeltinin hazırlanması

1000 ppm lik NH₄VO₃ çözeltisinin hazırlanması için 570 mg NH₄VO₃ katı bileşiminden tartarak 250 ml saf su da çözüldü. Hazırlanan bu çözelti 1000 ppm lik mavi renkli ana çözeltidir. (NH₄VO₃ çözeltisi)

2.3. V⁺⁴ iyonları içeren VO₂ çözeltinin hazırlanması

Yukarı da hazırlanan 1000ppm lik ana çözeltiden 1 numaralı denklemde ki reaksiyona göre hidrazin ile 500 ppm, 100 ppm ve 25 ppm'lik V⁺⁴ iyonları içeren VO₂ çözeltilerin (1a, 2a, 3a) hazırlanması Tablo 1. de gösterilmiştir.

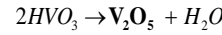
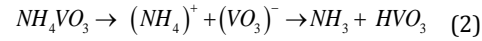


Tablo 1. V⁺⁴ iyonları içeren VO₂ çözeltinin hazırlanması

NH ₄ VO ₃	10 ml	20 ml	50 ml
	1000ppm	500ppm	100 ppm
+	+	+	+
N ₂ H ₄	10 ml	80 ml	50 ml
↓	↓	↓	↓
VO ₂ (a)	20 ml	100 ml	100 ml
	500 ppm	100 ppm	25 ppm
Çözelti No	1a	2a	3a

2.4. V⁺⁵ iyonları içeren V₂O₅ çözeltinin hazırlanması

Hazırlanan 1000 ppm lik ana NH₄VO₃ çözeltisinden aşağıda ki 2 numaralı denklem de ki reaksiyona göre Tablo 2. de gösterilen miktarlar alınarak 500 ppm, 100 ppm ve 25 ppm'lik V⁺⁵ iyonları içeren V₂O₅ çözeltileri (1b, 2b, 3b) hazırlanmıştır.



Tablo 2. V⁺⁵ iyonları içeren V₂O₅ çözeltinin hazırlanması

NH ₄ VO ₃	50 ml	20 ml	50 ml
	1000ppm	500 ppm	100 ppm
+	+	+	+
saf su	50 ml	80 ml	50 ml
↓	↓	↓	↓
V ₂ O ₅ (b)	100 ml	100 ml	100 ml
	500 ppm	100 ppm	25 ppm
Çözelti No	1b	2b	3b

2.5. Levhaların hazırlanması

Hazır olarak gelen Ni-Ti alaşım levhasından 1 cm² alan yüzeyin de kesilerek uçlarından ufak delikler açıldı. Kesilen plakaların yüzeyleri kalın ve ince zımparalar ile zımparalandı. Plakalar 25 ml NaOH ve 1ml H₂O₂ çözeltisinin de bir gün bekletilerek yüzeyleri aşındırıldı. Plakalar bu çözeltiden çıkarılarak önce çeşme suyu ile bolca yıkandı daha sonra aseton çözeltisi en son ise saf su ile yıkama yapıldı. İyice temizlenen plakalar bir gün boyunca 40 °C de sıcaklıkta ki etüv de kurutuldu. Hazırlanan bu levhalar % 65

lik HNO_3 ve su ile yarı-yarıya oranlar da hazırlanmış çözeltinin içerisinde bekletildi. Daha sonra ki basamak da ise plakalar, yarı yarıya hazırlanmış $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ karışımın da bir gün bekletildi. Plakalar, bu çözeltinin içinden çıkarılıp saf su ile üç kez yıkandı ve 40°C etüv de bir gün kurutuldu. Daha sonra da Tablo 1. ve Tablo 2. de hazırlanan çözeltilere daldırma yöntemi ile kaplama işlemine geçildi.

2.6. Kimyasal kaplamanın yapılması

V^{+4} (**1a-2a-3a** no lu çözeltiler) ve V^{+5} (**1b-2b-3b** no lu çözeltiler) iyonları içeren çözeltilere ön işleminden geçirilmiş plakalar daldırılmıştır. Her gün kaplamanın olup-olmadığı kontrol edilmiştir.

3. Bulgular

NiTi alaşımlı plakalar yukarı da belirtildiği gibi; V^{+4} İyonları içeren VO_2 çözelti de (**1a-2a-3a** no lu çözeltiler) ve V^{+5} İyonları içeren V_2O_5 (**1b-2b-3b** no lu çözeltiler) çözeltisi olmak üzere altı farklı çözelti de daldırma yöntemi ile kaplama yapılmıştır.

Bir kaç gün sonra konsantrasyonu yüksek olan plakalar da kaplama görülmüştür. Levhaların yüzeyin de ki kaplamaların 10 gün sonunda değişmediği gözlemlenmiştir. En iyi kaplamanın **1a** çözeltisi içerisinde ki levha da gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Bu çözelti içerisinde de levha yüzeyin de gerçekleşen kaplamanın SEM-Edx kimyasal analizi yapılmıştır.

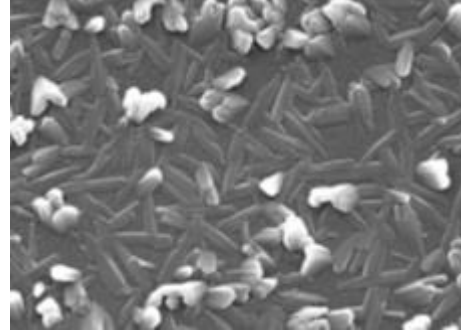
4. Tartışma ve Sonuç

Vanadyum tetra oksit ve vanadyum pentoksit gelişmiş elektrokimyasal özelliğinden dolayı üzerinde çok çalışılmış malzemelerdir. Elektrokromik cihazlarda [24], termokromik cihazlarda [25], güneş pillerinin pencerelerinde [26], yüksek kapasiteli lityum pillerinin elektrotlarında [27,28], elektronik ve optik anahtarlama cihazlarında [29,30] yapılan çalışmalara rastlanmıştır.

Bu çalışmada ki denemeler sonucun da **1a** çözeltisinin de kaplanan levhaların SEM görüntüsü Şekil 1, Edx Kimyasal analizi ise Tablo 3. gösterilmiştir.

Bu görüntüler de en iyi kaplamanın **1a** çözeltisinde yani V^{+4} İyonları içeren VO_2

çözeltisinin de olduğunu desteklemektedir. Vanadyum bileşiklerinin toksititesi düşüktür. Bu bileşikler de vanadyum metalinin değerliği arttıkça da toksititesi artar [31].



Şekil1. 500ppm lik V^{+4} iyonları içeren VO_2 çözelti içerisinde ki Nitinol yüzeyinin SEM görüntüsü.

Tablo 3. 500ppm lik V^{+4} iyonları içeren VO_2 çözelti içerisinde ki Nitinol yüzeyinin Edx analizi.

Element	% BULUNMA
O	9,22
Ni	33,83
Ti	27,59
V	29,36
VO_2	43,76

Yüzey kaplama da yapılan elementel analiz sonucu Nitinol alaışımının, V^{+4} iyonları içeren 500 ppm lik VO_2 çözeltisinin de çok iyi kaplandığını göstermektedir. Yapılan literatür araştırmaların da nitinol yüzeyinin vanadyum ile kaplandığı gösteren bir çalışmaya raslanmadığı için bu yönüyle bu çalışma orjinal olup ilerleyen aşamalar da biyomedikal çalışmalar için yol gösterici olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma esnasındaki katkı ve desteklerinden dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Dr. Mithat YÜKSEL 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kaynakça

- [1] Gür, A.K., Taşkın, M. 2004. Metalik biyomalzemeler ve biyouyum: Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi, Cilt. 2, S.107-114
- [2] Dee, K.C., Puleo, D.A., Bizios, R. 2003. An Introduction To: Tissue Biomaterial

- Interactions: John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, S. 2-4.
- [3] Dilibal, S., Sönmez, N., Dilibal, H. 2003. Ni-Ti şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek Eğitimi: 3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu. 18-20 Ağustos.
- [4] Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M. Thomsen, P. 2001. Material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications: Titanium in Medicine, Springer.
- [5] Machado, L.G. Savi, M.A. 2003. Medical applications of shape memory alloys: Brazilian Journal of Medical and Biological Research, Cilt. 36, No. 6, S. 683-691. DOI: 10.1590/S0100-879X2003000600001
- [6] Stoekel, D. 2000. Nitinol medical devices and implants: Minim. Invasiv. Ther., Cilt. 9, No. 2, S. 81-88. DOI: 10.3109/13645700009063054
- [7] Duerig, T., Pelton, A., Stöckel, D. 1999. An overview of nitinol medical applications: Mater. Sci. Eng.: A, S. 273, 149-160. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00294-4
- [8] Pelton, A., Duerig, T., Stöckel, D. 2004. A guide to shape memory and superelasticity in Nitinol medical devices: Minim. Invasiv. Ther., Cilt. 13, No. 4, S. 218-221. DOI: 10.1080/13645700410017236
- [9] Heintz, C., Riepe, G., Birken, L., Kaiser, E., Chakfe, N., Morlock, M., Delling, G., Imig H. 2001. Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: An important mechanism of failure? J Endov. Ther., Cilt. 8, No. 3, S. 248-253. DOI: 10.1177/152660280100800303
- [10] Riepe, G., Heintz, C., Kaiser, E., Chakfe, N., Morlock, M., Delling, M., Imig, H. 2002. What can we learn from explanted endovascular devices?: Eur J. Vascular Endovascular Surgery, Cilt. 24, No. 2, S. 117-122. DOI: 10.1053/ejvs.2002.1677
- [11] Lasley, C., Mitchell, M., Dooley, B., Bruchman, W., Warner, C. 2004. The corrosion of Nitinol by exposure to decontamination solutions: Shape Memory and Superelastic Technologies, ASM Int, S. 375-384, Baden-Baden, Germany.
- [12] Burian, M., Neumann, T., Weber, M., Brandt, R., Geisslinger, G., Mitrovic, V., Hamm, C. 2006. Nickel release, a possible indicator for the duration of antiplatelet treatment, from a nickel cardiac device in vivo: a study in patients with atrial septal defects implanted with an Amplatzer occluder: Int. J. Clin. Pharmacol. Therapeutics, Cilt. 44, No. 3, 10 sayfa. DOI: 10.1155/2012/490647
- [13] Ries, M.W., Kampmann, C., Rupprecht, H.J., Hintereder, G., Hafner, G., Meyer, J. 2003. Nickel release after implantation of the Amplatzer occluder: Am. Heart J., Cilt. 145, No. 4, S. 737-741. DOI: 10.1067/mhj.2003.7
- [14] Jetty, P., Jayaram, S., Veinot, J., Pratt, M. 2013. Superficial femoral artery nitinol stent in a patient with nickel allergy: J. Vasc. Surg., Cilt. 58, No. 5, S. 1388-1390. DOI: [10.1016/j.jvs.2013.01.041](https://doi.org/10.1016/j.jvs.2013.01.041)
- [15] Köster, R., Vieluf, D., Kiehn, M., Sommerauer, M., Kähler, J., Baldus, S., Meinertz, T., Hamm, C.W. 2000. Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis: Lancet, Cilt. 356, No. 9245, S. 1895-1897. DOI: 10.1016/S0140-6736(00)03262-1
- [16] Hillen, U., Haude, M., Erbel, R., Goos, M. 2002. Evaluation of metal allergies in patients with coronary stents: Contact Dermatitis, Cilt. 47, No. 6, S. 353-356. DOI: 10.1034/j.1600-0536.2002.470607.x
- [17] Iijima, R., Ikari, Y., Amiya, E., Tanimoto, S., Nakazawa, G., Kyono, H., Hatori, M., Miyazawa, A., Nakayama, T., Aoki, J. 2005. The impact of metallic allergy on stent implantation: metal allergy and recurrence of in-stent restenosis: Int. J. Cardiol., Cilt. 104, No. 3, S. 319-325. DOI: 10.1016/j.ijcard.2004.12.034
- [18] Romero-Brufau, S., Best, P.J., Holmes, D.R., Mathew, V., Davis, M.D., Sandhu, G.S., Lennon, R. A. J., Rihal, C.S., Gulati, R. 2012. Outcomes after coronary stent implantation in patients with metal allergy, Circulation: Cardiovascular Interventions, Cilt. 5, No. 2, S. 220-226. DOI: 10.1161/circinterventions.111.966614
- [19] Rabkin, D.G., Whitehead, K.J., Michaels, A.D., Powell, D.L., Karwande, S. 2009. Unusual presentation of an nickel allergy requiring explantation of an Amplatzer atrial septal occluder device: Clin. Cardiol., Cilt. 32, No. 8, S. 55-57. DOI: 10.1002/clc.20427
- [20] Trepanier, C., Tabrizian, M., Yahia, L., Bilodeau, L., Piron, D. 1996. Improvement of the corrosion resistance of NiTi stents by surface treatments, in: MRS Proceedings: Cambridge Univ Press, S. 363.
- [21] Trepanier, C., Tabrizian, M., Yahia, L.H., Bilodeau, L., Piron, D.L. 1998. Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance: J. Biomed. Mater. Res., Cilt. 43, No.4, S. 433-440. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:1%3C96::AID-JBM18%3E3.0.CO;2-W
- [22] McLucas, E., Rochev, Y., Carroll, V.M., Smith, T.J. 2008. Analysis of the effects of surface treatments on nickel release from nitinol wires and their impact on candidate gene expression in endothelial cells: Journal of materials science, Mater. Med., Cilt. 19, No.3, S. 975-980. DOI : 10.1007/s10856-006-0087-9
- [23] [23] Nagaraja, S., Sullivan, S.J.L., Staffoid, P.R., Lucas, A.D., Malkin E. 2018. Impact of nitinol stent surface processing on in vivo nickel release and biological response: Acta Biomaterialia, Cilt. 72, S. 424-433. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.03.036
- [24] Cogan, S. F., Nguyen, N. M., Perrotti, J. S., Rauh, R. D. 1989. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide: J. Appl. Physics, Cilt. 66, No.3, S. 1333. DOI: 10.1063/1.344432
- [25] Guinneton, F., Sauques, L., Valmalette, J.-C., Cros, F., Gavarrı, J.-R. 2004. Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure: Thin Solid Film, Cilt. 446, S. 287-295. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.09.062
- [26] Aita, R.J., Lui, Y.L., Kao, M. L., Hansen, S.D. 1986. Optical Behavior of Sputter -Deposited Vanadium Pentoxide: Journal of Applied Physics, Cilt. 60, No. 2, S. 749. DOI: 10.1063/1.337425
- [27] Park, H.K., Smyrl, W.H., Ward, M.D. 1995. V₂O₅ Xerogel Films as Intercalation Hosts for Lithium.: Journal of Electrochem. Society, Cilt. 142, S. 1068. DOI: 10.1149/1.2044133

- [28] West, K., Zachau- Christiansen, B., Jacobsen, T., Skaarup, S. 1995. Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes: *Solid States Ionics*, Cilt. 76, S. 1068. DOI: 10.1016/0167-2738(95)94037-M
- [29] Nadkarni, G.S., Shirodkar, V.S. 1983. Experiment and theory for switching in Al/V₂O₅/Al devices: *Thin Solid Films*, 105, 115-129. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90200-6
- [30] Hirashima, H., Michihisa, I., Yoshida, T. 1986. Memory switching of V₂O₅-TeO₂ glasses: *Journal of Non-Cryst. Solids*, Cilt. 86, S. 327-225. DOI: 10.1016/0022-3093(86)90021-9
- [31] Çevik, S. 2014. Vanadyum. <http://dergipark.ulakbim.gov.tr/akufemubid/articlege/view/5000135082>