T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN POLİMER ESASLI NANOLİFLERLE KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YAPAY VÜCUT SIVISI ORTAMINDA KOROZYON İNHİBİSYON ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

ERSİN KAMBERLİ

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

ARALIK - 2022
KASTAMONU

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Ersin KAMBERLİ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN POLİMER ESASLI NANOLİFLERLE KAPLANAN 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN YAPAY VÜCUT SIVISI ORTAMINDA KOROZYON İNHİBİSYON ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

ERSİN KAMBERLİ

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

Bu çalışmada, içerisine çeşitli korozyon inhibitörleri (çinko asetat, nikel asetat, bakır asetat, 2 fenil tiyosemikarbazid (2F TSC), 4 fenil tiyosemikarbazid (4F TSC)) ve grafit ilave edilmiş polikaprolakton (PCL) çözeltisinden, elektroeğirme yöntemi ile elde edilen ZnO, CuO, NiO, 2F TSC, 4F TSC ve grafit katkılı on farklı içerikte PCL tabanlı nanoliflerle (PCL+Grafit+CuO+NiO+ZnO, PCL+ZnO+Grafit, PCL+ZnO+NiO+CuO, PCL+ZnO, PCL+Grafit, PCL+ZnO+2F TSC, PCL+ZnO+NiO+CuO+4F TSC, PCL+ZnO+NiO+CuO+2F TSC, yalın PCL, PCL+ZnO+4F TSC) 316L paslanmaz çeliğin (SS) yüzeyi kaplanmıştır. Farklı tipteki bu nanoliflerle kaplama yapıldıktan sonra, korozyon inhibisyon özelliklerinin araştırılması için 1 saat fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde, potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal tekniklerle ölçüm alınmıştır, İçlerinden, en iyi performansı gösteren üç tanesiyle (PCL, PCL+ZnO, PCL+(ZnO,NiO,CuO)) kaplama yapılmış 316L SS'lerin korozyon inhibisyonu, yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde, 0-192 saatlik zaman diliminde ayrıca ayrıntılı olarak incelenmiştir. 316L paslanmaz çeliğin korozyon dayanımı potansiyostat cihazı kullanılarak test edilmiştir. Nanolif tabakasının korozyon inhibisyon etkinliği, PDP ve EIS gibi elektrokimyasal tekniklerle ölçülmüştür. Yüzey filmlerinin yüzey morfolojileri ve kimyasal bileşimi, enerji dağıtıcı X-ışınları (SEM-EDX) ile taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlendi. Numune yüzeylerinin hidrofilik doğası da temas açısı analizi ile belirlendi. Ayrıca Nyquist, Bode grafiklerinden elde edilen kırılım noktası frekansı, kaplama hasar indeksi ve kaplama delaminasyon indeksi gibi birçok parametre tartışılmıştır. Sonuçlar, seçilmiş üç nanolif örneğinin su temas açılarının PCL+(NiO,CuO,ZnO), PCL+(ZnO), PCL için sırasıyla 117^{o}, 80^{o}, 100^{o} olduğunu göstermektedir. SBF içerisindeki koruma verimliliği değerleri içinse, 192 saat süre sonunda, PCL/(NiO-CuO-ZnO) %90,8 > PCL/(ZnO) %89,67 > PCL %85,01 sırasını izlemektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Korozyon, Polikaprolakton, Elektroeğirme, EIS

Aralık 2022, 95 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

SURVEYING OF THE CORROSION INHIBITION PROPERTY OF 316L STAINLESS STEEL COATED WITH POLYMER-BASED NANOFIBERS OBTAINED BY ELECTROSPINNING METHOD IN ARTIFICIAL BODY LIQUID ENVIRONMENT

ERSİN KAMBERLİ

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SUPERVISOR:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

In this study, the surface of 316L stainless steel (SS) was coated with ten different contents of polycaprolactone (PCL) nanofibers, which were obtained by electrospinning from a PCL solution containing various corrosion inhibitors (zinc acetate, nickel acetate, copper acetate, 2 phenyl thiosemicarbazide (2F TSC), 4 phenyl thiosemicarbazide(4F TSC) and graphite. The PCL-based nanofibers were doped with ZnO, CuO, NiO, 2F TSC, 4F TSC, and graphite in the following compositions: PCL+Graphite+CuO+NiO+ZnO, PCL+ZnO+Graphite, PCL+ZnO +NiO+CuO, PCL+ZnO, PCL+Graphite, PCL+ZnO+2F TSC, PCL+ZnO+NiO+CuO+4F TSC, PCL+ZnO+NiO+CuO+2F TSC, bare PCL, and PCL+ZnO+4F TSC. After coating with these different types of nanofibers, measurements were taken with electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in phosphate buffer solution (PBS) for 1 hour to investigate corrosion inhibition properties. Corrosion inhibition of 316L SS coated with three of the best performing nanofiber types (PCL, PCL+ZnO, PCL+(ZnO, NiO, CuO)) in artificial body fluid (SBF) in a time period of 0-192 hours was also detailed. Corrosion resistance of 316L stainless steel was tested using a potentiostat device. The evaluation of the anti-corrosion efficiency of the nanofiber layer was measured by electrochemical techniques like PDP and EIS. The surface morphologies and chemical composition of the surface films were determined using scanning electron microscopy with energy-dispersive X-rays (SEM-EDX). The hydrophilic nature of sample surfaces was also determined by contact angle analysis. Furthermore, many parameters such as breakpoint frequency, coating damage index and coating delamination index extracted from Nyquist, Bode graphs were discussed. The results show that the water contact angles of the chosen three nanofiber samples were found to be 117^{o}, 80^{o}, 100^{o} for PCL+(NiO,CuO,ZnO), PCL+(ZnO), PCL, respectively. The protection efficiency was follow an order PCL/(NiO-CuO-ZnO) 90,8% > PCL/(ZnO) 89,67% > PCL 85,01% in SBF solution after 192 hours.

KEYWORDS: Corrosion, Polycaprolactone, Electrospinning, EIS

December 2022, 95 Pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, sayın danışman hocam Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye teşekkür ediyorum. Ayrıca, katkılarından dolayı Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU ve Mothana Ghazi Kadhim ALFALAH'a teşekkür ediyorum. Aileme de desteklerinden dolayı şükranlarımı ifade etmek isterim.

Ersin KAMBERLİ

Kastamonu, Aralık 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ... **ii**
TAAHHÜTNAME ... **iii**
ÖZET ... **iv**
ABSTRACT ... **v**
TEŞEKKÜR ... **vi**
İÇİNDEKİLER ... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ... **ix**
TABLOLAR DİZİNİ ... **xi**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ... **xiiii**
1. GİRİŞ ... **1**
1.1 Metalik Biyomalzemeler ... **4**
1.1.1 316L Paslanmaz Çelik ... **6**
1.2 İnsan Vücudunda Korozyon ... **7**
1.3 Korozyondan Korunma ... **10**
1.3.1 Korozyondan Korunmada Polimerler ... **11**
1.4 Polikaprolakton (PCL) ... **11**
1.5 Nanolif Üretmede Elektroeğirme Tekniği ... **14**
1.6 Korozyon İnhibisyonu için Polimer Kaplamalar ... **18**
1.6.1 Korozyon İnhibisyonu için Polimer Kaplamaların Medikal Uygulamaları ... **18**
1.6.2 Korozyon İnhibisyonu için Kullanılan İnhibitörler ... **22**
1.7 316L Paslanmaz Çelik için Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Mekanizması ... **24**
1.8 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri ... **25**
1.8.1 Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler ... **25**
1.8.1.1 Ağırlık kaybı yöntemi (gravimetrik yöntem) ... **25**
1.8.1.2 Elektrik direnci yöntemi ... **26**
1.8.1.3 Gazometrik yöntem ... **26**
1.8.2 Elektrokimyasal Yöntemler ... **26**
1.8.2.1 Doğru akım teknikleri ... **27**
1.8.2.2 Alternatif akım teknikleri ... **31**
1.8.2.2.1 Elektrokimyasal frekans modülasyonu tekniği ... **31**
1.8.2.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ... **32**
2. DENEYSEL BÖLÜM ... **41**
2.1 Malzemeler ve Yüzeyin Hazırlanması ... **41**
2.1.1 Farklı Tipte Nanolif Kaplamaların Hazırlanması ... **43**
2.2 Test Teknikleri ... **44**
2.3 Karakterizasyon ... **45**
3. SONUÇLAR VE BULGULAR ... **47**
3.1 Kaplama Yapılmadan Önce Yapılan Analizler ... **47**
3.1.1 Su Temas Açısı Analizi ... **47**
3.1.2 SEM&EDX Analizi ... **48**
3.2 Kaplama Sonrası Korozyon İnhibisyon Analizi ... **51**
3.2.1 Eşdeğer Devre Analizi ve Toplam Polarizasyon Direnci ... **54**

3.2.2 Nyquist Analizi **59**
3.2.3 Tafel Analizi **63**
3.2.4 Kaplama Hasar Analizi **64**
3.2.5 Kaplama Delaminasyon Analizi **69**
4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME 70
5. ÖNERİLER 72
KAYNAKLAR 73
EKLER 85
EK A. Fosfat Tampon Çözeltinin (PBS) Hazırlanması **86**
EK B. 316L SS yüzeyine kaplanan polimer numunelerin 1 saat süre için PBS içerisindeki korozyon inhibisyon özellikleri **87**
EK B.1 Numunelerin OCP grafikleri **87**
EK B.2 Numunelerin Nyquist grafikleri **88**
EK B.3 Numunelerin Bode grafikleri **90**
EK B.4 Numunelerin Tafel verileri **92**
EK B.5 Numunelerin eşdeğer devreleri ve devre bileşenlerinin değerleri **93**
ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Vücutta kullanılan metalik biyomalzemelerin kullanım yerleri 5
Şekil 1.2 Vücutta kullanılan metalik biyomalzemelerin kullanım bölgelerine göre tipleri 5
Şekil 1.3 (a) Vücuda yerleştirildikten sonraki dönemde, paslanmaz çelik için implant kusurları, (b) Paslanmaz çelik için problem yaşanan vücut bölgeleri 9
Şekil 1.4 Nanoküreler (a,b). Nanolifler (c,d). Köpükler (e,f). Dokuma (g,h,i). Lazerle sinterlenmiş iskele (j-o). Birleştirmeli yığma şeklinde modellenmiş iskeleler (p-u) 12
Şekil 1.5 PCL'nin hidroliz yoluyla parçalanması (6-hidroksil kaproik asit ve asetil koenzim A'yı ara ürün haline getirir ve bunlar daha sonra sitrik asit çevrimi yoluyla vücuttan atılır) 13
Şekil 1.6 PCL zincirinin farklı tip çözücülerdeki agregasyonu 14
Şekil 1.7 Elektroeğirme yöntemi 15
Şekil 1.8 Taylor konisi ve katılaşma bölgesi gösterimi 15
Şekil 1.9 Polimer çözeltisinden nanolif oluşumu 16
Şekil 1.10 4 fenil tiyosemikarbazidin 2 boyutlu geometrisi 24
Şekil 1.11 Tafel eğiminin gösterimi 28
Şekil 1.12 Difüzyon sınırlı bir sistemin Tafel çizimi 29
Şekil 1.13 Evans diyagramı 29
Şekil 1.14 Polarizasyon eğrisi (yeşil) ve Evans diyagramı (mavi) 30
Şekil 1.15 Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon akımının bulunması 31
Şekil 1.16 Sinüsoidal üreteçle beslenen devre 33
Şekil 1.17 Doğru akım (a) ve alternatif akım (b) devreleri arasındaki farkların gösterimi 33
Şekil 1.18 solda (Empedansın bileşke vektör gösterimi, θ = faz farkı), sağda (farklı freakans değerleri için empedansın reel ve sanal koordinat gösterimi, (Nyquist grafiği)) 35
Şekil 1.19 Bode grafiği 35
Şekil 1.20 Bode ve Nyquist grafiklerine karşılık gelen devre elemanları 36
Şekil 1.21 Nyquist grafiğinden, CPE (sabit faz elemanı) devre elemanının çıkarımı 36
Şekil 1.22 Nyquist grafiğinden, Warburg devre elemanının çıkarımı 36
Şekil 1.23 Kaplamalar için genel eşdeğer devre modeli 38
Şekil 1.24 a) Kaplanmamış paslanmaz çelik ve titanyum nitritle kaplanmış paslanmaz çelik için eşdeğer devre modeli, b) Krom nitritle kaplanmış paslanmaz çelik için eşdeğer devre modeli 38
Şekil 1.25 Bode diyagramında kırılım noktası frekansına göre kapasitif ve resistif bölgelerin ayrılması 39
Şekil 2.1 Elektrot hazırlama aşamaları 42
Şekil 2.2 Elektroeğirme cihazı 44
Şekil 2.3 Elektroeğirme ile elektrot kaplama 44
Şekil 2.4 Elektrokimyasal hücre, potansiyostat cihazı ve yazılımı 45
Şekil 3.1 Numunelerin su temas açısı verileri 48

Şekil 3.2 a) PCL nanoliflerin SEM görüntüsü ve EDX verileri, b) PCL(ZnO) nanoliflerin SEM görüntüsü ve EDX verileri, c) PCL (ZnO,NiO,CuO) SEM görüntüsü ve EDX verileri 51
Şekil 3.3 PBS içerisinde 1 saatlik süre için Blank 316L SS ve PCL kaplı 316L SS'in çeşitli parametrelere göre korozyon inhibisyon kıyaslaması 53
Şekil 3.4 Numunelerin zamana karşılık toplam polarizasyon direnci grafiği 56
Şekil 3.5 Kör (Blank) SS ve PCL+ZnO nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisinde elde edilen empedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli 57
Şekil 3.6 PCL nanolifle kaplanmış SS ve PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisinde elde edilen empedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli 57
Şekil 3.7 SBF içerisindeki 1 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 59
Şekil 3.8 SBF içerisindeki 2 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 60
Şekil 3.9 SBF içerisindeki 3 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 60
Şekil 3.10 SBF içerisindeki 24 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 61
Şekil 3.11 SBF içerisindeki 48 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 61
Şekil 3.12 SBF içerisindeki 72 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 62
Şekil 3.13 SBF içerisindeki 96 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 62
Şekil 3.14 SBF içerisindeki 192 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği..... 63
Şekil 3.15 Numunelerden 8 günlük SBF içine daldırılma souncu elde edilen Tafel eğrileri..... 64
Şekil 3.16 SBF içerisinde 192 saatlik Blank (Kör) ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri..... 65
Şekil 3.17 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri 65
Şekil 3.18 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL+ZnO nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri 66
Şekil 3.19 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri 66
Şekil 3.20 Kırılım noktası frekanslarının zamana göre değişimi 67
Şekil 3.21 Kaplama hasar indekslerinin karşılaştırılması 68

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 Korozyon sonucu ortaya çıkan metal iyonlarının vücut içerisindeki etkileri. 9
Tablo 1.2 Metal substratlara elektroeğirme yöntemiyle yapılan kaplama tipleri ve uygulanan korozyon testleri 20
Tablo 1.3 Devre elemanlarının elektrokimyasal hücre sistemindeki fiziksel ve empedans değeri karşılıkları 37
Tablo 2.1 Standard elektrokimyasal hücre elemanları 45
Tablo 3.1 Kör (Blank) SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri ve toplam polarizasyon direnci 54
Tablo 3.2 PCL nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri, ve toplam polarizasyon direnci 55
Tablo 3.3 PCL+ZnO nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri, ve toplam polarizasyon direnci 55
Tablo 3.4 PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri, toplam polarizasyon direnci 56
Tablo 3.5 Tafel analizi parametreleri 64
Tablo 3.6 PCL nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri 67
Tablo 3.7 PCL+(ZnO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri 68
Tablo 3.8 PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri 68
Tablo 3.9 Kaplama Delaminasyon İndeksi değerleri 69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

AA : Akrilik Asit
AC : Alternatif Akım
AKT : Akermanit
BTA : Benzotriazol
bf : Kırılım Noktası Frekansı
β_a : Anodik Tafel Eğimi
β_c : Katodik Tafel Eğimi
C : Kapasitör
CD : Siklodekstrin
CHI : Kitosan
CR : Korozyon Oranı
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
CPE : Sabit Faz Elemanı
CuO : Bakır Oksit
cm : Santimetre
DC : Doğru Akım
DCM : Diklorometan
E_{korr} : Korozyon Potansiyeli
E_{corr} : Korozyon Potansiyeli
EDX : Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EDS : Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ETD : Dedektör
fb : Kırılım noktası frekansı
GA : Gluteraldehit
GPTMS : 3-glikidoksipropiltrimetoksisilan
gr : Gram
HA : Hidroksiapatit
HAP : Hidroksiapatit Parçacıkları
HCl : Hidroklorik Asit
HV : Hızlanma Voltajı
I_{corr} : Korozyon Akımı
I_{kor} : Korozyon Akımı
İE : İnhibisyon Etkinliği
İmaj : İmajiner
KE : Koruma Etkinliği
kV : Kilovolt
L : İndüktör
LPR : Lineer Polarizasyon Direnci
M : Molar
MBT : Mersaptobenzotiyazol
Mw : Moleküler Ağırlık
ml : Mililitre
µA : Mikroamper
NaCl : Sodyum Klorür
NaOH : Sodyum Hidroksit
NiO : Nikel Oksit

NP : Nanoparçacık
OA : Oleik Asit
OCP : Açık Devre Potansiyeli
ORR : Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PAA : Poliakrilik Asit
PAN : Poliakrilonitril
PANI : Polianilin
PBS : Fosfat Tampon Çözeltisi
PCL : Polikaprolakton
PDES : Polidietoksiloksan
PDMS : Polidimetilsiloksan
PFDA : Poliflorodesilakrilat
PFOA : Perflorokaprilik Asit
PGA : Poliglikolik Asit
PHBV : Poly(3-hidroksibutarik asit-ko-3-hydrovalerik asit)
PLA : Polilaktik Asit
PLLA : Poli –L- Laktik
PGLA : Poli –L- Glikolik Asit
PMMA : Polimetilmetakrilat
Prot. Eff. : İnhibisyon Etkinliği
PS : Polistiren
PVA : Polivinilalkol
PVC : Poli Vinil Klorür
PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme
PVDF : Poliviniliden Florür
R : Direnç
Rp : Polarizasyon Direnci
Rs : Elektrolit Direnci
R_{Tp} : Toplam Polarizasyon Direnci
SA : Stearik Asit
SBF : Yapay Vücut Sıvısı
SE : Yüksek Vakum Modu
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SKF : Kelvin Sonda Mikroskopisi
SS : Paslanmaz Çelik
Ti : Titanyum
TPOZ : Tetra n-propksizirkon
V : Voltaj
uA : Mikroamper
W : Warburg
ZnO : Çinko Oksit
2F : 2 Fenil Tiyosemikarbazid
4F : 4 Fenil Tiyosemikarbazid

1. GİRİŞ

İnsanlığın başlangıcından beri, insanoğlu, kendisi, sevdikleri ve insanlığın daha iyi bir hayat standardına sahip olabilmesi için çabalamakta ve mevcut olan durumunu iyileştirmek için her zaman yeni yollar aramaktadır. Yaralanma, hastalık ve doğuştan gelen kusurlar, her zaman insanın, dünya ile olan deneyiminin bir parçası olmuştur. Bilimsel yöntemin insan hayatına girmesiyle, dünyaya yeni bir anlayış ile bakılmaya başlanmıştır. Biyolojinin sırlarının metodolojik olarak çözülmesi, hastalıkların ve travmaların bilimsel olarak anlaşılmasıyla aynı zamanlarda ortaya çıkmıştır. Bu devinim sonucunda, fonksiyonunu kısmi veya tamamen yitirmiş uzuvlar, dişler ve diğer dokuların yerine kullanılacak yapay ve prostetik malzemelerin geliştirilmesi, kayıp fonksiyonların kısmi restorasyonuyla sonuçlanmıştır (Lanza vd., 2014).

Artan refah ve tıbbi teknolojilerin gelişmesiyle, ortalama insan ömrü günden güne artmaktadır. Bu da, insan vücudunda, yaşlanma etkilerinin (osteoporoz vb.) ciddi oranda ortaya çıkmasına sebep olmaktadır ve bu durum da, vücutta işlevini yitiren ya da fonksiyonunu kaybeden uzuvların yerini alacak malzemelerin önemini arttırmaktadır (Korkmaz, 2011).

Biyomalzemeler, insan vücudundaki fonksiyonunu yitirmiş ya da kısmen yitirmiş canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, göz sıvısı vb.) temas ederler. Genel olarak biyomalzemeler, metal, seramik ve polimer olarak sınıflandırılırlar. En az 2 farklı tip sınıfın bir araya gelmesiyle de kompozit biyomalzemeler oluşturulabilir. Bu uygulamaların, herhangi bir canlıdan nakile ihtiyaç duyulmaması en büyük avantajken, biyouyumluluk sorunları (korozyon vb.), fiyatları ve sınırlı kullanım süreleri ve yeniden cerrahi operasyona gerek duyulabilmesi dezavantajlarına da sahiptirler (Gümüşderelioğlu, 2002).

Günümüzde östenitik paslanmaz çelik, kemik implantı olarak kullanılan bir malzeme sınıfı olarak popülerliğe sahiptir. Kemik implantı olarak 316L paslanmaz çeliğin (316L SS) iyileşme süreci veya hastalıklı dokular üzerinde destek sağladığı

bilinmektedir. Östenitik paslanmaz çelik, üstün korozyon direnci, düşük maliyeti ve uygun mekanik özelliği nedeniyle dikkat çekici olarak kabul edilmiştir (Dominguez-Crespo vd., 2018). 316L SS'nin sulu ortamdaki korozyon direnci, ince koruyucu kromla zenginleştirilmiş oksit filmin varlığı ile ilgilidir. 316L SS, kemik dokularının iyileştiği 12-18 hafta boyunca, mekanik bütünlük sağlar ve sonra doğal kemiğin yerine geçer. Bununla birlikte, vücut içerisinde, 316L SS'den nikel, krom, molibden gibi metal iyonlarının salınmasından dolayı oluşan korozif etkiler, 316L SS'nin biyouyumluluğu ve uzun süreli performansını azaltır. Bahsedilen sorunu çözmek için, son zamanlarda, farklı iki tür veya daha fazla malzemenin birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit kaplamalar yüzey modifikasyonu olarak kullanılmaktadır (Mojarad vd., 2019).

Bunların arasında polimerik kaplamalar, 316L SS implantı için koruma rolü oynayarak, implant kaplama olarak kullanılmaktadırlar (Jones vd., 2014; Mohan vd., 2015). Bu polimerik kaplamalar, 3 boyutlu (nanoyapılar) ya da 2 boyutlu (film tabaka) yapıda olabilmektedirler.

Nanoliflerin, sensörlerden, medikal uygulamalara, elektronik sektörden, filtreleme işlemlerine kadar birçok uygulama alanı vardır. Ara yüzey polimerizasyon, dondurarak kurutma, öztopaklanma, elektrohidrodinamik prosedür, faz ayırma, elektroeğirme gibi bir çok nanolif üretim tekniği vardır. Nanolif üretiminde sık kullanılan tekniklerden olan elektroeğirme tekniği, elektrostatik kuvvetten yararlanarak, mikroskaladan nanoskalaya, polimerik lif üretiminde kullanılır. Bu işlem, zıt kutuplu elektrik yüklerine sahip, iki elektrot arasındaki, yüksek yoğunluklu elektrik alan ile kontrol edilir (Andrady, 2008). Nanolif üretimi için, doğal veya sentetik birçok polimer kullanılabilir.

Sentetik polimelerden olan polikaprolakton (PCL), yük taşıyan kemik implantları ve kardiyovasküler stentler için kaplama olarak uygulanan ve yüzey kaplamasına, gelişmiş biyouyumluluk ve hücre canlılığı gibi başka işlevsellikler sağlayan malzeme örneklerinden biridir. PCL gibi örnekleri olan organik kaplamalar, implant yüzeyi için, uygun yapıdaki biyouyumlu diğer polimerler gibi yaygın olarak kullanılan yüzey modifikasyon yöntemlerinden biridir. Yarı kristalli alifatik polyester olarak PCL,

uygun biyouyumluluğu ve benzersiz termoplastik davranışı nedeniyle biyomedikal uygulamalar için kullanılan polimerler grubuna aittir.

Metalik biyomalzeme uygulamlarında, belirli mekanik performansı, mukavemeti ve düşük maliyeti nedeniyle çelik alaşımı sıklıkla tercih edilir; ancak, korozyon oluşumlarına karşı direncin arttırılmasına da çaba gösterilmelidir (Behzadnasab vd., 2011). Günümüzde korozyon kontrolü için en ucuz ve verimli yaklaşım, metal yüzeylerde korozyon dirençli kaplamalarının uygulanmasıdır (Bagherzadeh vd., 2016a, 2016b; Wan vd., 2017).

Yüzey mühendisliği tekniklerinin gelişmesiyle, metalik malzemelerin korozyon direncini iyileştirmek için birçok yüzey işlemi ve kaplama kullanıma sunulmuştur. Elektrokimyasal kaplama (Cohen vd., 1983), elektrokaplama (Solmaz ve Kardaş, 2009), anotlama (Mansfeld ve Kendig, 1988) veya kimyasal dönüştürme (Chong ve Shih, 2003) gibi geleneksel yöntemler, bazıları insan güvenliği ve iklim için çok önemli bir tehlike arz eden kromatların kullanımını içermesine rağmen, en yaygın kullanılan yöntemler olmuştur. Sonuç olarak, bu sorun, çok sayıda alternatif kaplama araştırmalarını da tetiklemiştir. Bu nedenle, nano ölçekli malzemeleri geliştirme ve ayarlama potansiyeli heyecan verici bir seçenektir, çünkü malzemelere nano ölçekli doku özelliklerinin dahil edilmesi olasılığı; yüzey/hacim oranını iyileştirecek ve ek bir işlevsellik sağlayacaktır (Li vd., 2020; Yan vd., 2019). Korozyon direncine karşı nanoyapıların oluşturulmasında atomik katman birikimi (Shan vd., 2007), eğirme yoluyla kaplama (Conceicao vd., 2010), sol-jel (Wang ve Bierwagen, 2009), katman katman kaplama (Shchukin vd., 2006), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Ishizaki vd. 2010) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) (Bertrand vd., 2000; Jehn, 2000) yöntemlerinin oldukça etkili olduğu gösterilmiştir.

Nanoteknoloji alanındaki ilerlemeler, liflerin, morfolojileri ve mimari özellikleri üzerinde mükemmel bir kontrol sağlayarak, pratik uygulamalarda nanoliflerin üretimini mümkün kılmıştır. Aslında, elektroeğirme, son birkaç yılda başarıyı artıran bir tekniktir (Abd-el Lateef vd., 2020). Ultra ince polimerik liflerin, hatta nanometrik olanların bile metal yüzeylerde biriktirilmesini sağlar (Bakhsheshi vd., 2019). Eğirilmiş lifler, verimli bir bariyer örtüsü görevi görebilir ve metalin korozyon oranını

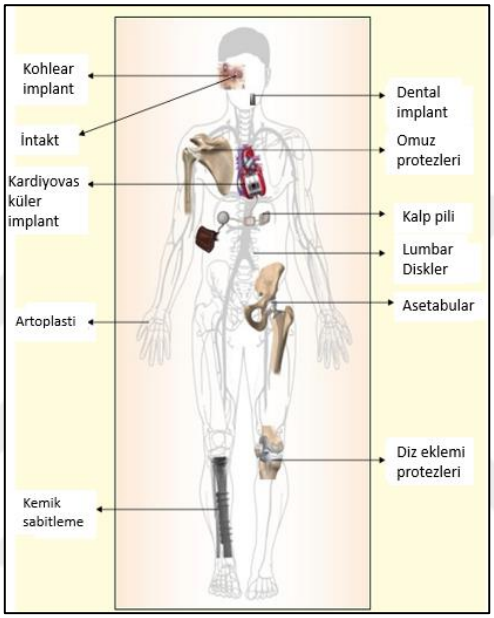
azaltabilir. Ayrıca, gözenekli kaplamalar, korozyon ürünlerini ortadan kaldırma ve gaz kabarcıklarının oluşumunu önleme özelliği nedeniyle daha fazla stabilite gösterir (Karimi vd., 2020; Panahi vd., 2019). Ek olarak, elektroeğirme yöntemi kolay bir işlem olup, çok yönlü, uygun maliyetli, verimli, kullanımı kolay ve ölçeklenebilir süreçte (Li ve Xia, 2004; Zhao vd., 2020) çok çeşitli ürünlere (doğal veya sentetik) genişletilebilir ve metal altlıkların (substrat) korozyon direncini arttırmak için kullanılabilir.

Bu çalışmada, çeşitli korozyon inhibitörleri (çinko asetat, nikel asetat, bakır asetat) ilave edilmiş polikaprolakton (PCL) çözeltisinden, elektroeğirme yöntemi ile elde edilen ZnO, CuO ve NiO katkılı PCL nanoliflerle, 316L paslanmaz çeliğin (SS), yüzeyi kaplanmıştır. Bu çalışmanın amacı, elektroeğirme yoluyla elde edilmiş kompozit nanolif kaplamaların, 316L SS üzerindeki etkilerini değerlendirmek ve ayrıca bu sayede, yapay vücut sıvısında (SBF) korozyon inhibisyon etkilerinin incelenmesidir. Korozyon davranışı, sırasıyla, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), Tafel, toplam polarizasyon direnci, eşdeğer devre ve buna bağlı parametreler vasıtasıyla değerlendirilmiştir. PCL, PCL/ZnO ve PCL/(ZnO,NiO,CuO) nanolif yapıların, yüzey yapısı ve morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve su temas açısı testleriyle incelenmiştir.

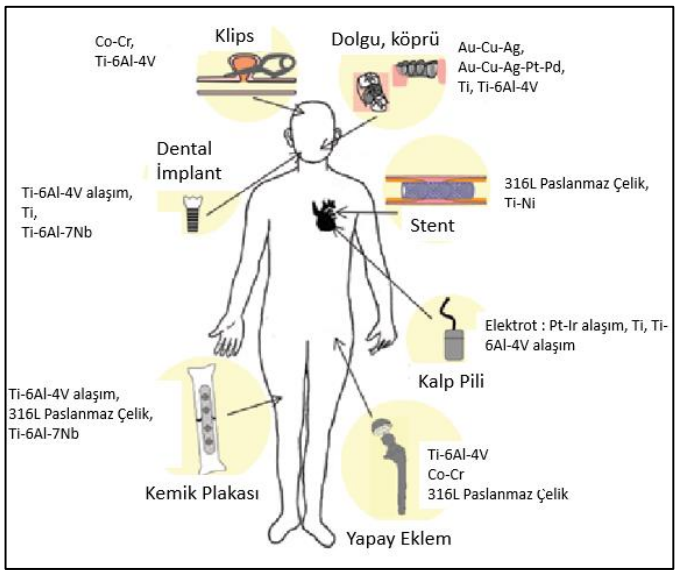
1.1 Metalik Biyomalzemeler

Biyomalzemeler dünyasında, temel olarak 4 sınıf biyomalzeme vardır: Yük dayanımı ve mekanik özellikleri üstün olan ve daha çok kemik kırığı, diş, diz, kalça implanlatları gibi sert kemik dokuları için kullanılan metaller (Ti, SS, Co-Cr vb.); yüksek dayanıklılık ve biyouyumluluğa sahip, dental uygulamalar, medikal çimento ve kaplama malzemesi olarak kullanılan seramikler (Alumina, Zirconia, hidroksiapetit, kalsiyum fosfat vb.); kolay şekillendirilebilen, görece ucuz, belli oranlarda esnekliğe sahip olan polimerler (poliesterler, silikon vb.); ve bu üç farklı sınıftan en az ikisinin birlikte kullanılması ile meydana getirilen çok bileşenli yapılar olan kompozitler (Yaqub ve Min-Hua, 2019).

Metalik biyomalzemeler, en çok, elektriksel ve termal iletkenlik kapasitleri ve mekanik özellikleri için tercih edilirler. Bazı metaller, diz ve kalça protezleri gibi sert doku yerine kullanılırken, bazıları, kemik kırığı iyileşmesine destek olarak, kemik plakaları, vidaları, çeşitli sabitleyici yapılar ve dental implantlar olarak kullanılır. Bir kısmı da stentler, kohlear implantlar vs. gibi daha aktif rollerde iş görürler. (Şekil 1.1, Şekil 1.2).



Şekil 1.1 Vücutta kullanılan metalik biyomalzemelerin kullanım yerleri (Manivasagam vd. 2010)



Şekil 1.2 Vücutta kullanılan metalik biyomalzemelerin kullanım bölgelerine göre tipleri (Hiromoto, 2008)

Tarihte insanlar üzerinde kemik plakası olarak kullanılan ilk metal, vanadyum çeliktir. Günümüzde, alaşım şeklinde veya tek başına kullanılan metaller genelde, demir (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), titanyum (Ti), tantal (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mb) ve tungstendir (W) (Wong vd., 2013).

Metalik biyomalzemelerden biri titanyum alaşımlarıdır. Titanyum alaşımlara bir örnek olan nitinol; nikel ve titanyumdan oluşur. 1970'lerin başından itibaren, olağanüstü mekanik özellikleri ve yüksek biyouyumluluğu sebebiyle ortopedik bir malzeme olarak kullanılırken, daha yakın zamanlarda ise vasküler stentler olarak yaygın bir klinik kullanım alanı bulunmaktadır. Bir diğer, metalik biyomalzeme ise kobalt-krom-molibden alaşımlarıdır. Bu alaşımlar sertlikleri, mukavemetleri ve korozyon ve aşınmaya karşı dirençleri nedeniyle ortopedik implantlarda kullanılmaktadır. Şu anda kullanımda olan üç farklı Co-Cr-Mo malzemesi türü vardır (Hansen, 2008). Paslanmaz çelik, minimum %11 krom içeren, demirin paslanmasını önleyen ve ayrıca ısıya dayanıklı özellikler sağlayan ve genel özellikleri bakımından, çoğunlukla biyomalzeme kullanımına uygun bir bileşim olan bir grup demir alaşımıdır. Farklı paslanmaz çelik türleri, karbon (%0,03'ten %1,00'e kadar), nitrojen, alüminyum, silikon, kükürt, titanyum, nikel, bakır, selenyum, niyobyum ve molibden elementlerini içerir (Davis, 1994). Medikal uygulamalarda özellikle 316L ve 304 paslanmaz çelik kullanılmaktadır (Tang vd., 2006).

1.1.1 316L Paslanmaz Çelik

Alaşım çelikler, vanadyum, tungsten, kobalt, fosfor, kükürt, nikel, titanyum, mangan, bakır, silisyum, kurşun, molibden, krom ve alüminyum ihtiva ederler. Alüminyum, aşınmaya karşı mukavemeti yükseltirken, yüksek miktarda ilave edilen krom, ısıl dayanımı ve korozyon inhibisyonunu yükseltmektedir. Bu tür çelikler "paslanmaz çelik" olarak adlandırılmaktadır. Medikal uygulamalarda kullanılan paslanmaz çelik 316L, yaygın bir biçimde implant olarak kullanılır. "L", karbon içeriğinin düşük olduğu anlamına gelmektedir. 316L paslanmaz çeliğin, %12–14'ü nikelden, %17–19'u kromdan, ve geri kalanı (%60-65) demirden oluşmaktadır. İçeriğinde az miktarda molibden, fosfor, kükürt, silisyum, mangan ve azot da bulunmaktadır (Köse, 2016).

316L paslanmaz çelik, östenitik paslanmaz çelik türleri içerisinde, işareti "316L" olan türüdür. Düşük karbonlu bir çelik tipidir. 304 işaretli paslanmaz çeliğin içerisine molibden ve nikel ekstradan katılarak elde edilir. Korozyona karşı dirençlidir. (Winters ve Nutt, 2002). 316L paslanmaz çelik, insan vücudunda, kafatası plakalarında, kırık plakalarında, diş implantlarında, omurilik çubuklarında, eklem protezlerinde, stentlerde ve kataterlerde kullanılmaktadır (Hansen, 2008).

316L paslanmaz çelik, diğer malzemelere kıyasla uygun mekanik ve kimyasal özellikler, kolay imalat ve görece düşük maliyet sergilediği için ilgi çekici bir metal tipidir. Ancak, özellikle vücut için kullanılan, titanyum ve Co-Cr alaşımlara göre, 316L-her ne kadar korozyon direnci yüksekse de-, özellikle aşınma ve korozyon hasarına maruz kalan eklem replasman cerrahisi için uygulanan diğer metalik malzemelerden daha agresif bir şekilde ortaya çıkan lokalize korozyona daha çok maruz kalır (Wongpanya vd., 2021).

1.2 İnsan Vücudunda Korozyon

Bir implantın, insan vücudunda kendisinden beklenen fonksiyonları yerine getirebilmesi için gerekli üç temel özellik biyouyumluluk, mekanik güç ve yapısal bütünlüktür. Ancak doku ve vücut sıvılarıyla karşılaşan biyomalzemeler, oluşan akut ya da kronik yangısal reaksiyonlar, korozyon ve çözülme gibi kimyasal değişimlerle bütünlüklerini ve işlevlerini yitirebilirler. Bu reaksiyonlar, iki tür olumsuzluğa sebebiyet verirler. Bunlardan ilki, biyomalzemenin işlevini yitirmesi, diğeri de korozif reaksiyonlar sonucu açığa çıkan koroyon ürünlerinin, vücut içerisinde sağlam dokulara hasar verebilme olasılığıdır (Köse, 2016).

Korozyon, malzemelerin elektrokimyasal saldırı yoluyla kademeli olarak bozulmasına denir ve özellikle insan vücudunun agresif elektrolitik ortamına metalik bir implant yerleştirildiğinde, bu durum, büyük bir endişe kaynağıdır. İnsan vücudundaki koşullar fiziksel ve kimyasal olarak dış çevre koşullarından farklılık göstermektedir. Bu yüzden, atmosferik koşullarda korozyon dayanımı yüksek bir metalin vücut içerisinde aynı performansı göstermesi beklenemez (Yılmaz vd., 2016). Paslanmaz çelik

implantlar, vücut içerisinde, kobalt-krom ve titanyum alaşımlara göre daha kolay korozyona uğrarlar (Köse, 2016).

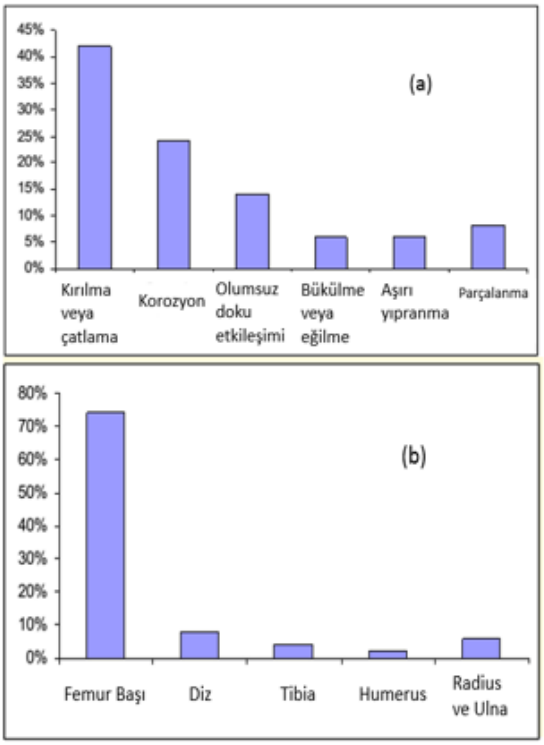
Vücudumuz yabancı malzemeler için oldukça yıpratıcı bir ortamdır. Vücudumuzda kullanılan hiçbir yabancı maddenin organizma ile tamamen uyumlu olması şimdilik olası görünmemektedir. Burada, hiç bir yanıta yol açmayacak tek madde vücut tarafından üretilen, otojen olarak adlandırılan maddelerdir. Bunun dışındaki tüm maddeler ve implant malzemeleri vücuda yabancı olarak kabul edilir ve bunlara karşı vücutta bir yanıt olur. Başarılı bir implant uygulamasında en önemli faktörlerden birisi canlı doku ile biyomalzeme arasında, implant-doku arayüzündeki karşıklı etkileşimlerdir. Ortopedik biyomalzemeler konusundaki büyük gelişmelere rağmen, implantların aşınması ve implantların kemiğe tutturulması/tutunması en önemli sorunlar olarak karşımızda durmaktadır (Köse, 2016).

Korozyona en dayanıklı metaller dahi, implant olarak vücuda yerleştirildikten uzun zaman sonra alerjik ve toksik tepkilere (Tablo 1.1.) sebep olabilir (örneğin paslanmaz çelik yüzeyinden en çok Fe, Ni, ve Cr iyonlarının salınımı görülür (Cieslik vd., 2012)). İmplantlardan çevreye yayılan parçacık bozunma ürünleri, yerel etkiler oluşturmaları yanı sıra, implant çevresindeki dokulardan lenfatiklere ve kan akımına karışmasıyla uzak ve sistemik etkiler de oluşturur (Köse, 2016). Vücudun farklı bölgeleri farklı pH ve oksijen seviyelerine sahip olduğu için, metalik implantın; bir bölgedeki korozyon direnci, diğer vücut bölgesiyle aynı olmayabilir. Bundan ötürü, vücudun bir bölgesinde; yüksek korozyon dayanımı gösteren bir metal, diğer bölgesinde; şiddetli bir erozyona maruz kalabilir. Standard şartlar altında, insan vücut sıvıları, amino asit çözeltileri ve bazı çözünür proteinlerin yanı sıra, başta Na^+ ve Cl^- olmak üzere yaklaşık %0,9 oranında tuz çözeltisi ve çok az miktarda başka iyonlar içerir. Daha genel bir ifadeyle, implantlar, kullanıldıkları vücut bölgesine göre, kan ve tükürük dışında su, sodyum, klor, çeşitli proteinler, iyonlar, plazma ve amino asitler gibi çeşitli bileşenleri kapsayan vücut sıvılarıyla etkileşime girerek şiddetli korozyon ortamıyla karşı karşıya kalmış olurlar. İdeal bir bakış açısıyla, korozyon direnci, vücudun en sert koşullarında, bir metalik implanttan ortaya çıkan metal iyonların en düşük seviyede olmasını sağlamalı ve bu düşük seviyeyi; uzun bir kullanım süresi için (yaklaşık 30 yıl) korumalıdır (Yılmaz vd., 2016).

Tablo 1.1. Korozyon sonucu ortaya çıkan metal iyonlarının vücut içerisindeki etkileri (Eliaz 2019, Manivasagam vd., 2010)

Korozyon Sonucu Vücut İçerisine Salınan Metal İyonları	**Vücuda etkisi**
Nikel	Deri iltihaplanması
Kobalt	Demirin kan dolaşımı içerisinde emilmesini engelleyerek, anemiye sebep olabilir
Krom	Ülser ve Merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları
Alüminyum	Epileptik etkiler ve Alzheimer hastalığı
Vanadyum	Toksisite oluşumu
Molibden	İshal ve kalp yetmezliği

Korozyon, vücut içerisindeki alerjik ve toksik etkilerinden başka, vücut içerisine yerleştirilmiş implantın; fonksiyonunu da negatif yönde etkileyip; implant kusurlarına yol açabilir. Vücut içerisinde kullanılan metallerden olan paslanmaz çelik için yapılan bir çalışmada, Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, vücuda yerleştirildikten sonraki dönemde, paslanmaz çelik için implant kusurlarında korozyon 2. sırada yer alırken, en çok problem çıkan bölge femur başı bölgesidir (Manivasagam vd., 2010).



Şekil 1.3 (a) Vücuda yerleştirildikten sonraki dönemde, paslanmaz çelik için implant kusurları, (b) Paslanmaz çelik için problem yaşanan vücut bölgeleri

Doğada çok sayıda farklı türde korozyon olayı gözlemlenmesine rağmen, insan vücudunda görülen korozyon türlerinden başlıcaları, kemikte kullanılan vida vb. implantların geometrisi sebebiyle oksijen seviyesi düşük bölgelerde çatlak korozyonu, mekanik hareketlerin yoğunlaştığı bölgelerde aşınmadan kaynaklanan sürtünme korozyonu ve farklı tip metallerin, aynı bölgede, birbirine temas halinde olmasından doğan galvanik korozyondur (Kocakulak vd., 2014). Ayrıca, implant bölgesindeki bakteri vb. yoğun mikroorganizma varlığı da ortamdaki oksijen seviyesi, pH ve elektrolitik içeriği değiştirdiğinden, korozyon oluşumunu tetikeyebilmektedir (Manivasagam vd., 2010).

İnsan vücudundaki implantlardaki korozyon problemi; kardiyovasküler, dental ve ortopedik implantlar için daha kritiktir. Kardiyovasküler sistemde sıklıkla kullanılan implantlardan başlıcaları, kalp kapakçığı ve stentlerdir. Bunlar metalik ya da kompozit yapıdadırlar. Titanyum, paslanmaz çelik, kobalt-krom, kobalt-nikel alaşımlar kullanılan metal tiplerindendir. Bu implantlar, kan gibi içerisinde bir çok iyon barındıran bir aköz ortam ile sürekli temas halinde olduklarından, şiddetli bir korozyona maruz kalma olasılığı her zaman için vardır. Ağız içi de agresif iyon bakımından zengin bir bölge olduğu için, metalik dental implantlar için de korozyon oldukça büyük bir risktir. Dental implantlarda, implant, yüke çok maruz kaldığı için, sürtünme ve aşınma korozyonu sıkça görülür. Ortopedik uygulamalarda ise, çoklu metal alaşım kullanımı sıkça görülebildiğinden (kemik sabitleme aparatları, plakalar, vidalar vb.) iki metal arasında görülen korozyon tipi olan galvanik ve çatlak korozyonuna maruz kalınımı yüksek olur. Vida bağlantı bölgelerinde oyuklaşma korozyonu da görülmektedir (Manivasagam vd., 2010).

1.3 Korozyondan Korunma

Korozyon hasarını en aza indirmek için temelde üç farklı korozyondan korunma metodu vardır. Bunlar, katodik ve anodik korumanın içerisinde olduğu elektrokimyasal yöntemler, çeşitli inhibitörlerin kullanıldığı kimyasal yöntemler ve boya ve çeşitli kaplama maddelerini içeren koruyucu kaplamalardır (Updegraff, 1955; Uwiringiyimana vd., 2016).

1.3.1 Korozyondan Korunmada Polimerler

Bir koruyucu olarak polimerler, bu tarz amaçlar için kullanılan boya veya kaplamaların temel bileşenini oluşturur. Bir numuneyi bir polimerle kaplamanın genel prosedürü, bir çözelti veya emülsiyon hazırlamak suretiyle; üst tabakaya uygulamak ve doğal veya dolaylı yoldan kurumasını sağlamaktır. Polimer kaplamalar, genellikle kaplandığı ürünlerdeki tabakaların gözeneklerini ve çatlaklarını kapatarak bir sızdırmazlık özelliği kazandırırlar. Korozyonun engellenmesi için ticari olarak kullanılan polimer kaplamalar genellikle çok kalındır (50 ila 100 μm) ve bu kaplamalar, primer, ara ve üst kaplama olmak üzere farklı tabakalardan oluşmaktadır (Concecaio, 2011).

Ayrıca, polimerler, korozyon koruyucu kaplamalar olarak birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Her şeyden önce, polimerler, değişken kalınlıklarda ve yüksek hidrofobikliğe sahip yoğun gözeneksiz filmler oluşturabilirler ve bu da su ve su buharına karşı yüksek koruyuculuk anlamına gelmektedir (Concecaio, 2011).

Polimerlerin diğer bir özelliği, farklı katmanlar üzerine uygulanarak çok katmanlı sistemlerin hazırlanmasına olanak sağlamasıdır. Bunun yanı sıra, polimer kaplamalara; çeşitli eklentiler yaparak farklı renk tonajları elde etmek mümkündür, bu da estetik açıdan kullanışlılık sağlar. Polimer kaplamaların bir diğer avantajı da; kaplama yöntemlerinin kolay uygulanabilirliğidir; çünkü basit bir daldırma-kurutma işlemi ile bile; minimum enerji, zaman ve para harcanarak kalın ve koruyucu kaplamalar elde edilebilir. Çoğu polimer kaplamaların başka bir faydalı özelliği de yüksek elektrik direncidir. İletken olmayan polimerler yalıtkan malzemelerdir ve bu durum, alt tabakanın ortamdan elektriksel olarak yalıtılmasını sağlar (Concecaio, 2011).

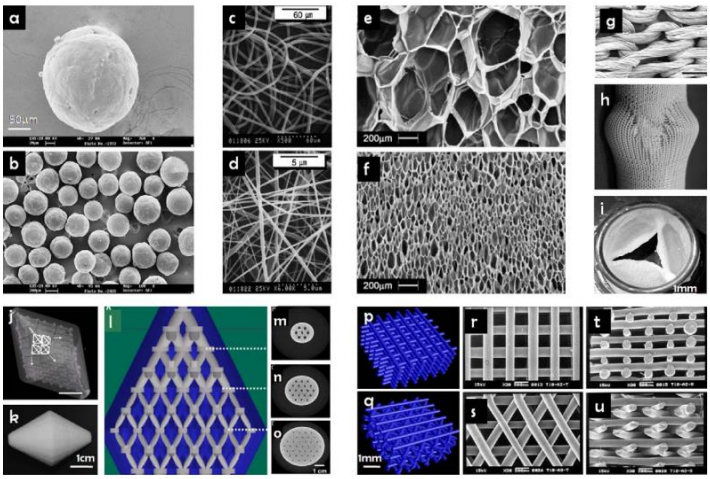
1.4 Polikaprolakton (PCL)

Yalıtkan polimerlerden biri olan PCL, 1930'lardan beri kullanılan önemli bir polimerdir. PCL, ε-kaprolaktonun çeşitli anyonik, katyonik ve koordinasyon katalizörlerinin kullanılmasıyla halka açılımlı polimerizasyonuyla ya da 2-metilen-1-3-dioksipanın serbest radikal halka açılım polimerizasyonu üzerinden üretilir. PCL,

hidrofobik, yarı kristal yapıda (camsı geçiş sıcaklığı -60 ^{o}C), iyi çözünürlüğe ve düşük erime sıcaklığına sahip (59^{o}C-64^{o}C) yalıtkan bir polimerdir. Mekanik dayanımı, aşırı ağırlığa maruz kalmadığı takdirde, iyidir. PCL'in birçok avantajı vardır. Bunlar, ayarlanabilir bozunma kinetiği, kolay şekillendirilebilme, elverişli gözenek boyutu oluşturulabilme, kontrollü ilaç salınımı için uygun yapısı olarak sıralanabilir. Fonksiyonel grupların PCL'ye katılması, PCL'nin hücre tepkisini arttırılabilir ve dolayısıyla PCL, hidrofilik, adhezif ve daha biyouyumlu olabilir. Diğer polimerlerle kıyaslandığında da uygun fiyatı, PCL'yi bir adım öne geçirmektedir (Woodruff ve Hutmacher, 2010).

PCL örneklerinin ortalama moleküler ağırlığı 3.000 – 80.000 g/mol arasında değişiklik göstermektedir. PCL, oda sıcaklığında, kloroform, diklorometan, karbon tetra klorid, benzen, toluen, siklohekzanon, 2-nitropropan ve tetrahidrofuran gibi çözücülerde çözünür. Ayrıca, aseton, 2-butanon, etil asetat, dimetilformamid ve asetonitril içerisinde de düşük çözünürlüğü vardır. Alkol, petrol eteri ve dietil eter'de ise çözünmez (Woodruff ve Hutmacher, 2010).

PCL'nin kullanıldığı birçok uygulama mevcuttur. Doku mühendisliğinde hücre iskelesi olarak kullanılır. İlaç salınım sistemlerinde kullanılmak üzere, mikro ve nanokürecik olarak üretilebilir. Nanolif, köpük vb. tarzlarda farklı kullanım tipleri de vardır (Şekil 1.4).

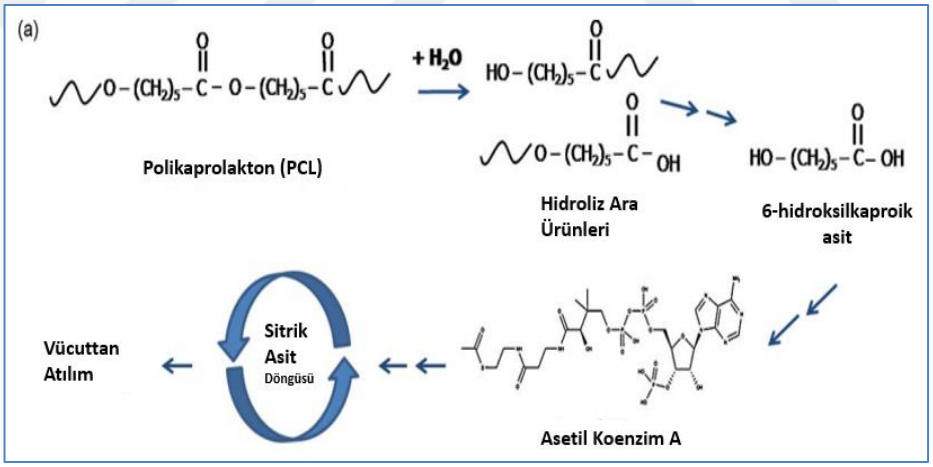


Şekil 1.4 Nanoküreler (a, b). Nanolifler (c, d). Köpükler (e, f). Dokuma (g, h, i). Lazerle sinterlenmiş iskele (j-o). Birleştirmeli yığma şeklinde modellenmiş iskeleler (p-u) (Woodruff ve Hutmacher, 2010)

Ayrıca, dikiş ipliği, yara örtüsü, dental uygulamalarda dolgu maddesi olarak da kullanılır (Woodruff ve Hutmacher, 2010).

Nanolif formundaki PCL yapıları, korozyon inhibitör örtüleri olarak da kullanılmaktadır (Alfalah vd., 2020).

PCL, bakteri ve mantar gibi yapı dışında (outdoor) yaşayan organizmalarda biyoçözünürken, uygun enzimlerin olmamasından ötürü hayvan ve insan vücudunda çözünmez. Ancak, bu onun biyoemilebilir olmadığı anlamına gelmez. Biyoemilim, yüzeyi veya kendisinden, öncelikli olarak, poli(α-hidroksi) esterlerinin hidrolitik bozunmasıyla başlar. Hücreler arası bozunma incelendiğinde, 3.000 gr/ mol toz halinde PCL'nin, makrofajlar içinde, tek metaboliti 6-hidroksil kaproik asit olacak şekilde 13 günde bozunduğu ve emildiği tespit edilmiştir. Hidroliz esnasında oluşan 6-hidroksil kaproik asit ve asetil koenzim A, sitrik asit döngüsüne girerek vücuttan dışarı atılır (Şekil 1.5). Genellikle, biyoemilir polimerler yaşayan doku tarafından kolaylıkla tolere edilebilir (Woodruff ve Hutmacher, 2010).



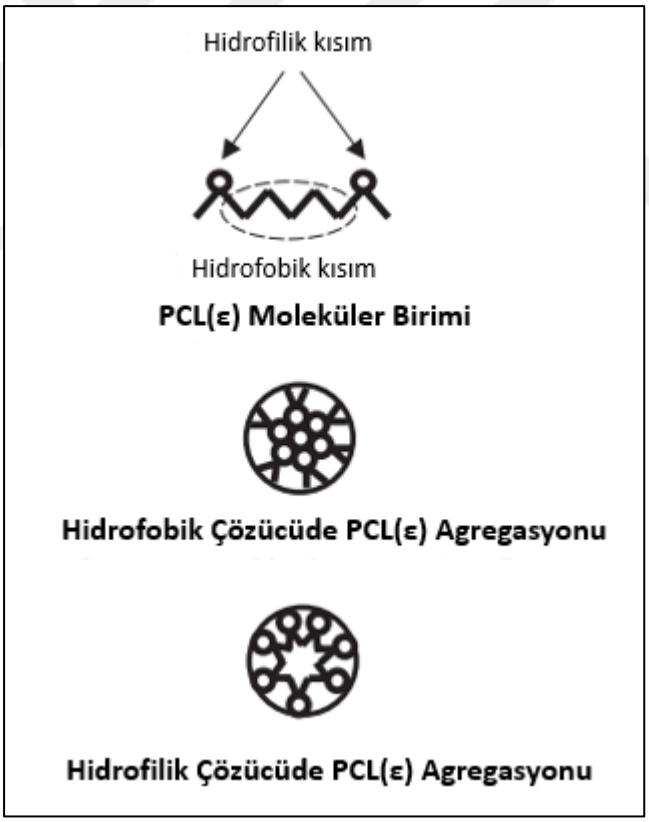
Şekil 1.5 PCL'nin hidroliz yoluyla parçalanması (6-hidroksil kaproik asit ve asetil koenzim A'yı ara ürün haline getirir ve bunlar daha sonra sitrik asit çevrimi yoluyla vücuttan atılır) (Woodruff ve Hutmacher, 2010)

Genel olarak, PCL; PLA, PGA ve bunların kopolimerlerinin erozyon hızı sıralaması, PGA > PLGA > PLLA > PCL şeklindedir. Bunun nedeni, sahip olduğu birbirini tekrarlayan beş hidrofobik $–CH_2$ kısmıdır. PCL, alifatik ester bağının hidrolize olan duyarlılığına bağlı olarak hidrolitik bozunmaya maruz kalır. PCL, fiziksel ve biyolojik

özellikleri nedeniyle biyomedikal malzemeler için kullanışlıdır (Abedalwafa vd., 2013).

PCL, katı halde yalıtkandır. Farklı tipte çözücüler içinde değişiklik gösterse bile, iletkenlik performansı çok zayıftır. Çözeltileri içerisine tuz ya da başka iletken polimer ya da sıvılar karıştırılmak suretiyle iletkenliği arttırılabilir (Li vd., 2017; Moghe vd., 2009).

PCL zincir yapısı, hidrofilik ve hidrofobik iki kısımdan meydana gelmektedir. Aynı zamanda PCL, içerisinde çözündüğü çözücünün yapısına göre çözücü içerisinde farklı geometrilerde bulunur. Şekil 1.6'da bu geometrik yapı açıkça görülmektedir (Tang vd., 2004).

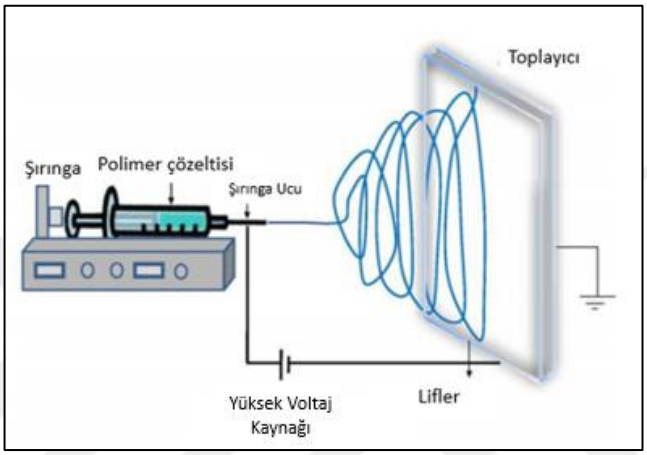


Şekil 1.6 PCL zincirinin farklı tip çözücülerdeki agregasyonu (Tang vd. 2004)

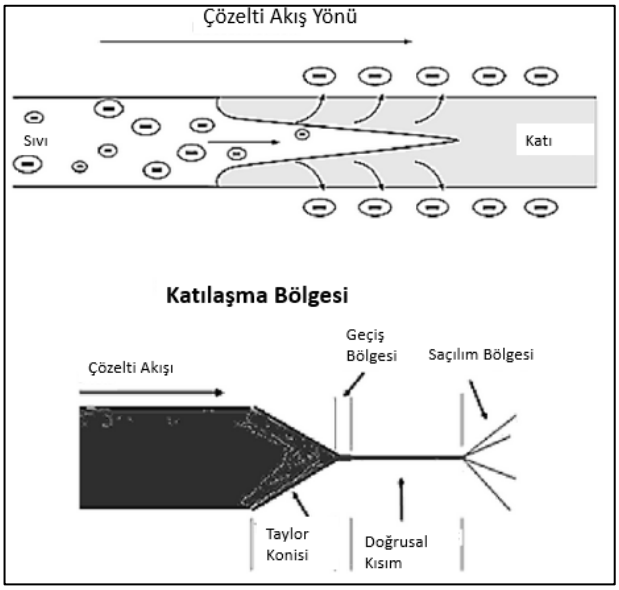
1.5 Nanolif Üretmede Elektroeğirme Tekniği

Elektroeğirme tekniği (Şekil 1.7), elektrostatik kuvvet kullanarak mikrometre ölçeğinden, nanometre ölçeğine kadar polimer lifleri üretmek için kullanılır. İşlem, zıt

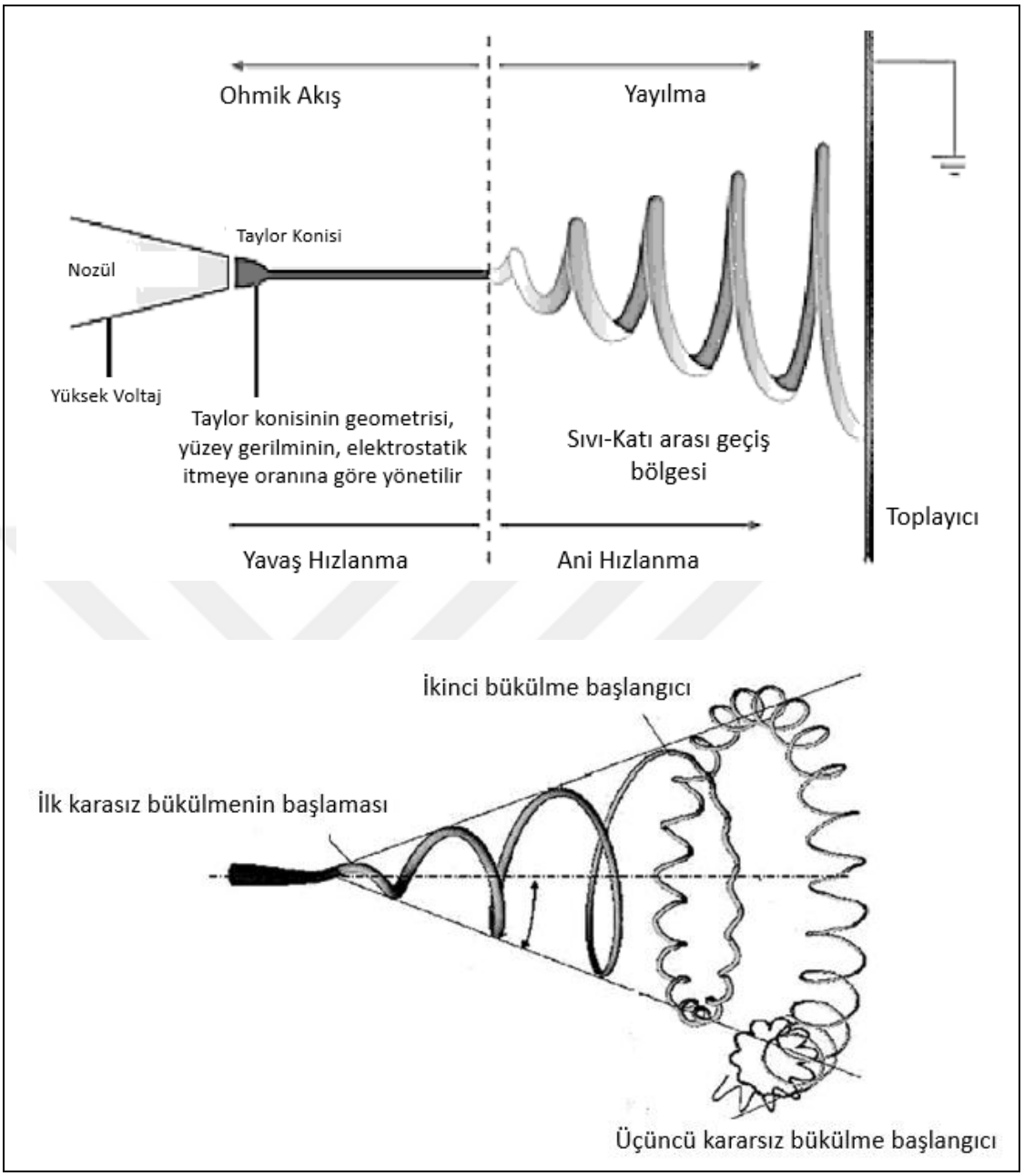
yüklü iki elektrot arasındaki yüksek güçteki bir elektrik alan tarafından kontrol edilir. Bir elektrot, nozül tarafında, diğeri, toplayıcı tarafındadır. Genellikle, polimer çözeltisi, damla (Taylor konisi) formunda, sisteme pompalanır. Ardından, çözeltinin yüzey geriliminin üstesinden gelmesi için bu damlalara kuvvet uygulanması amacıyla elektrik alan oluşturulur (Şekil 1.8, Şekil 1.9). Polimer toplayıcıya doğru hareket ederken, çözücü, hızlı bir şekilde buharlaşır ve nanolifler, toplayıcı tabakada biriktirilir (Zhu ve Chen, 2013).



Şekil 1.7 Elektroeğirme yöntemi (Zhu ve Chen, 2013)



Şekil 1.8 Taylor konisi ve katılaşma bölgesi gösterimi (Saraç, 2016)



Şekil 1.9 Polimer çözeltisinden nanolif oluşumu (Saraç, 2016)

Günümüzde, elektroeğirme için, PCL (Woodruff ve Hutmacher, 2010), ipek fibroin, kollajen, kitosan, jelatin (Bhardwaj ve Kundu, 2010) vb. gibi, 200'den fazla polimer kullanılır.

Bu tekniğin en büyük avantajlarından biri, yüksek en\boy oranlı, yüksek yüzey alanlı, gözenek geometrisi kontrol edilebilen, özel yönelimli ultra ince lifleri olan yapılar üretilebiliyor olmasıdır.

Nanofibröz yapılar, korozyon önleyici olarak kullanılmakla beraber (Alfalah vd., 2020), yara pansumanı, yapay kan damarları, koruyucu giysi materyali, ilaç salınım membranı, nanotüp materyali, kimyasal katalitik cihaz, biyolojik nakil materyali olarak da kullanılırlar. Mekanik güç, biyoçözünürlük, biyouyumluluk, hücre etkileşimi gibi, özelliklerinden dolayı, biyomedikal uygulamalar için de hazırlanabilirler. Bu özelliklere göre uygun bileşen oranlı kombinasyonu seçilerek ve ayarlanarak, elektroeğirme ile üretilen 3B yapılar, özellikleri arzu edilen fonksiyonlar ile özelleştirilebilir (Madurantakam, 2009).

Elektroeğirme tekniğini ve nanolif özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerin ilki, belki de en önemlisi, çözelti derişimidir. Çözelti derişimi düşükten; yükseğe doğru gittikçe, toplayıcı tabakada; topak oluşumu azalırken nanolif oluşumu artar ve çok yüksek derişimlerde nanoliflerdeki dolaşıklık da giderek artmaya başlar. Bu parametrelerden, polimerin molekül ağırlığı, çözelti içerisindeki polimer zincirlerinin dolaşıklığını etkiler. Çok düşük molekül ağırlığı, nanolif oluşmunu negatif yönde etkilerken (topak oluşumu), yüksek molekül ağırlığı, nanolif üretimi için daha idealdir. Çözelti viskozitesi, elektroeğirme için çok önemli bir parametredir. Çok düşük viskozite değerleri için nanolif üretimi mümkün olmazken, çok yüksek çözelti viskozitelerinde ise; çözeltinin nozülden püskürtülmesinde problem çıkmaktadır. Bu yüzden, viskozitenin ne çok düşük ne de çok yüksek olmaması gerekmektedir. Çözeltinin yüzey gerilmi (çözücüden kaynaklı), nanolif morfolojisini etkileyen diğer bir parametredir. Çözelti iletkenliği de çok önemli bir parametredir. Şayet, çözelti, belli bir iletkenlik seviyesinde değilse, nanolif oluşturmak mümkün olmayacaktır. Bunun için çözelti içerisine; iletkenlik arttırıcı (çeşitli tuzlar vb. gibi) katkı maddeleri gerekirse ilave edilebilir. Elektroeğirme sistemine uygulanan voltaj, nozülde, Taylor konisi oluşturmak için kritik önemdeyken, çözelti akış hızı da; çözücü buharlaşma hızı ve nanolif çapı özellikleri için dikkate alınması gereken bir parametredir. Nanolif çapını ve morfolojisini etkileyen diğer bir değişken de; nozül-toplayıcı mesafesidir. Mesafe çok kısa olursa, çözücü buharlaşması yeterince olamaz, çok uzun olması durumunda ise; nanolif oluşumu yerine topaklaşma meydana gelmeye başlar. Aynı zamanda, ortam şartlarının da (sıcaklık, nem vb.) nanolif çapı ve morfolojisine etki ettiği rapor edilmiştir. Sıcaklık artışı daha ince nanolif çapı oluşumunu sağlar, düşük

nem, çözücü buharlaşmasını hızlandırır ve nanolif çapının küçülmesini sağlar (Li ve Wang, 2013).

1.6 Korozyon İnhibisyonu için Polimer Kaplamalar

Korozyon, endüstriyel çalışmalarda kullanılan metalik bileşenler ve cihazlar için ciddi bir sorun oluşturmaktadır. İlk zamanlarda metal korozyonunu önlemek (inhibisyon) için polimer olarak çeşitli boyalar, pigmentler ve organik kaplamalar uygulanırken, ilerleyen zamanlarda, korozyonu önlemek için konjuge polimerler, epoksi reçine, fenolikler, akrilik polimerler ve birçok termoplastik ile termoset reçineler kullanılmıştır. Günümüzde bu önceki kullanım tiplerine ek olarak, fulleren, nanoelmas, grafen, grafen oksit, karbon nanotüp, karbon siyahı, nanokil, nanolif ve inorganik nanoparçacık gibi nano dolgu ve kaplama maddeleri polimerik uygulamalara dahil edilmiştir (Kausar, 2018).

Tüm bu kaplama tipleri içerisinde, yalıtkanlar polimerler kadar, iletken polimerler de kullanılmaktadır. Bu iletken polimerlere örnek polianilin, polipirol ve politiyofen verilebilir (Desphande vd., 2014). Yalıtkan polimerlerde, korozyon inhibisyon etkisi, genellikle, malzemenin yüzeyi üzerinde bir örtü oluşturabilir. İletken polimerler için de bu etki vardır ancak bu etkinin yanında, anodik koruma etkisi de korozyon inhibisyonu için ayrıca katkı sağlamaktadır (Tüken vd., 2009).

1.6.1 Korozyon İnhibisyonu için Polimer Kaplamaların Medikal Uygulamaları

Medikal uygulamalar, yalıtkan ve iletken polimer uygulamaları olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Yalıtkan polimer uygulamaları için; yapılan çalışmalarda, ortopedik fiksasyon uygulaması için magnezyum alaşımı, PCL ile dip coating (daldırarak kaplama) yöntemiyle kullanılarak kaplanmışlardır bu kaplama sayesinde magnezyumun korozyon hızı kontrol edilebilmiştir. Diğer bir çalışmada, magnezyum metali için oksidasyonla iyileştirme ardından, dip coating yöntemiyle PCL kaplanılmış ve vücut içerisinde kullanımı için korozyon direnci arttırılmıştır (Li vd., 2014; Park vd., 2013). Degner vd.'nin ve Yang vd.'nin yaptığı çalışmada, kaplama yöntemi olarak

spin coating (döndürerek kaplama) yöntemi kullanılırken, yine magnezyum metali polikaprolaktonla kaplanmıştır.

Shafiee vd.'nin, 2019 yılında yaptığı bir çalışmada, 316L paslanmaz çeliğin kemik implantı için ideal bir malzeme olduğundan bahsedilmiş, 316L SS, dip coating yöntemiyle PCL-jelatin kompozit polimer malzemesi ile kaplanmış ve PBS içerisindeki korozyon dayanımı test edilmiştir. Kaplama yapılmış çeliğin korozyon direncinde iyileşme olduğu rapor edilmiştir.

Cieslik vd.'nin 2012 yılında yaptıkları çalışmada ise, 316L paslanmaz çelik üzerine parilen polimeri kaplanmış ve hem korozyon dayanımında artış; hem de çelikten, metal atomlarının salınımında azalma tespit etmişlerdir.

316L paslanmaz çelik üzerine yapılan bir korozyon çalışmasında, polimer-seramik kompozit yapı (polipirol-hidroksiapatit), 316L SS üzerine elektrokaplama yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Kaplama Ringer's çözeltisinde korozyon testine tabi tutulmuştur. Ayrıca kaplama için temas açısı testleri de yapılmıştır. Bu kaplama sonunda 316L paslanmaz çelik yüzeyinde korozyon dayanımında artış olduğu rapor edilmiştir (Mohandesnezhad vd., 2022).

Taşdemir vd.'nin, 2021 yılında yaptığı bir çalışmada, 316L paslanmaz çelik üzerine, dip coating yöntemiyle, farklı oranlarda poliüretan–polidimetilsiloksan (PDMS) polimer karışımı kaplanmış ve çeliğin korozyon ve termal davranışı incelenmiştir. Karışımdaki artan PDMS konsantrasyonu ile kaplamanın korozyon direnci azaldığı tespit edilmiştir.

Jokar vd.'nin 2016 yılında yaptığı çalışmada, dip coating tekniği ile 316L paslanmaz çelik üzerine PCL-forsterit nanokompozit yapısı kaplanmış ve yapının biyoaktifliği ve korozyon direncindeki değişim incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, kaplamadaki forsterit miktarı artışı, kaplamanın adhezyon gücünü arttırmıştır ve ayrıca bu nanokompozit yapı korozyon direncini de güçlendirmiştir.

Floroain vd.'nin 2012 yılında yaptığı bir çalışmada, bu kez implant metali olarak kullanılan titanyum yüzeyine, biyoaktif cam tabanlı polimetilmetakrilat (PMMA)

nanokompozit yapı kaplanmış ve korozyon direncindeki değişime bakılmıştır. Bu kaplamanın, implantı daha kararlı ve korozyondan etkilenmeyen bir yapıya dönüştürdüğü tespit edilmiştir.

Elektroeğirme yöntemiyle polimer nanofibröz yapıların, metalik yüzeyler üzerine kaplanmasıyla korozyon direnci arttırılabilmektedir. Bununla ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Tablo 1.2) (Rivero vd., 2020).

Tablo 1.2 Metal substratlara elektroeğirme yöntemiyle yapılan kaplama tipleri ve uygulanan korozyon testleri

Kaplama	Metalik Substrat	Korozyon Testleri	Referans
PHBV	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Daldırma testi ve Tafel polarizasyon eğrileri	Castro vd., 2017
PLLA	Saf Magnezyum ve Magnezyum Alaşım (AZ91)	Hank çözeltisinden daldırma testi sonrası hidrojen çıkışı	Nafi vd., 2018
PCL	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Ağırlık kaybı ve Daldırma testi	Hanas vd., 2016
PCL	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Daldırma testi	Hanas vd., 2017
PLA	Döküm Magnezyum Alaşım (AM50)	Tafel polarizasyon eğrileri, SBF içinde daldırma testi ve ağırlık kaybı	Abdal-hay vd., 2013
PCL/HA-NP/simvastatin	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Rezk vd., 2017
PANI/PMMA	Q325 Karbon Çeliği	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Zhao vd., 2016a
PVC-ZnO PS-ZnO	Alüminyum Alaşım (AA6061-T6)	Tafel polarizasyon eğrileri ve çukur korozyonu	Rivero vd., 2019
CA nanolifler ve HAP/CHI çözeltisiyle dip-coating	304 paslanmaz çelik	Elektrokimyasal polarizasyon eğrileri ve EIS	Zhong vd., 2015
Spin coatingle epoksi reçine ve PCL	Karbon çeliği	Doğrusal Süpürme Voltametrisi	Nejad vd., 2016
$Ce(NO_3)_3$ ve CeO_2 ile katkılanmış TPOZ/GPTMS ve PVA	Alüminyum Alaşım (AA2024-T3)	EIS	Covelo vd., 2015
PAA/CD/TiO_2 NP ve CVD	Alüminyum Alaşım (AA6061-T6)	Tafel polarizasyon eğrileri ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	Rivero vd., 2018
PCL/ZnO	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Kim vd., 2017

Tablo 1.2'in devamı

PANI/PMMA	Q325 Karbon Çeliği	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Zhao vd., 2016b
PANI/PMMA ve PS	Q325 Karbon Çeliği	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Zhao vd., 2017a
PAN-AL_2O_3	Çinko Levha	Hidrojen Çıkışı, Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Yu vd., 2019
PVA-glioksal	Alüminyum alaşım (AA6082)	EIS	Firouzi vd., 2015
PVDF/SA	Alüminyum Levha	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Cui vd., 2018
PANI-PFOA/PS	Q325 Karbon Çeliği	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Zhao vd., 2017b
PVC/PS	Pirinç	Potansiyodinamik Polarizasyon ve EIS	Es-saheb vd., 2012a
PVC	Al, Cu ve Pirinç	Potansiyodinamik Polarizasyon ve EIS	Es-saheb vd., 2012b
PVA/PVC	Al	Potansiyodinamik Polarizasyon ve EIS	Sherif vd., 2012
PS	Al	Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	Li vd., 2017
PS/Al_2O_3	Al folyo	EIS	Radwan vd., 2018
PS/SiO_2	Magnezyum Alaşım (AZ31)	Potansiyodinamk Polarizasyon Eğrileri	Polat vd., 2018
Seryum nitrat ve seryum asetilaseton ile katkılanmış PVA/glioksal	Alüminyum Alaşım (AA6082)	EIS	Firouzi vd., 2015
CeCl3 ve Li2CO3 ile katkılanmış PVA/GA	Alüminyum Alaşım (AA2024-T3)	EIS	Dieleman vd. 2018
PVC/Seria nanoparçacıkları	Al	Potansiyodinamk Polarizasyon ve EIS	Gaballah vd., 2017
MBT katkılanmış PVA/PVDF	Q345 Karbon Çeliği	SKF ve EIS	Dong vd., 2018
PVA(OA+BTA)	Karbon Çeliği	EIS	Ji vd., 2019
Naylon/BTA	Cu	EIS	Menchaca vd., 2012
PVDF-ZnO	Alüminyum Alaşım	Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS	Radwan vd., 2016
PVC-ZnO	Alüminyum Alaşım (AA6061-T6)	Tafel polarizasyon eğrileri ve çukur korozyonu	Iribarren vd., 2019

Korozyon inhibisyonu için, iletken polimerler de kullanılabilmektedir. Mohammed vd. (2021) derlemesinde, polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerlerin ve bunların kompozitlerinin, 316L SS, Ti ve Mg alaşım metalik implantlarda, biyouyumluluğu, mekanik dayanımı ve korozyondan korunma performasını arttırdığı

rapor edilmiştir. Korozyon inhibisyon özelliğinden başka, vücut içi implant uygulamaları için iletken polimerler, elektrod materyali olarak, daha çok biyosensör, biyoelektronik tabanlı implantlarda, özellikle sinir ve beyin dokuları için elektriksel iletimi desteklemekte kullanılmışlardır (Wu vd., 2019).

1.6.2 Korozyon İnhibisyonu için Kullanılan İnhibitörler

Genel olarak, metal korozyonunun önlenmesini sağlayan kimyasal maddelere korozyon inhibitörleri adı verilmektedir. Korozyon inhibitörleri, ortama az miktarda eklendiği zaman, metalin bulunduğu ortam ile reaksiyonunu efektif şekilde etkileyerek kontrol eder, azaltır ya da önlerler. İnhibitörler genelde metal yüzeyine tutunarak, koruyucu bir film katmanı meydana getirirler ve böylece anot, katot ya da hem anot hem de katot tepkimelerinin hızlarını azaltarak korozyon hızını düşürürler. Korozyon hızını azaltırken anodik veya katodik polarizasyon davranışını değiştirirler, iyonların metal yüzeyine difüzyonunu azaltırlar ve metal yüzeyinin elektriksel direncini artırırlar (Öztürk, 2013).

Korozyona karşı, dayanımı arttıran inhibitörlerin yapısında, N, O, S, Se ve P gibi atomlar bulunur. Bu atomlar sayesinde metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyon (elektrostatik) veya kimyasal adsorpsiyon ile adsorbe olurlar. Organik inhibitörlerde yer alan heteroatomların p-orbitalleri ile metal yüzeyi atomlarının d-orbitalleri arasında gerçekleşen olası tepkime adsorbsiyon olayına neden olmakta ve bu sayede de inhibitörler metal yüzeyinde koruyucu bir film katmanı oluşumu sağlamaktadır. Bir bileşik, aşağıdaki koşulları sağlamak koşulu ile inhibitör olarak kullanılabilir (Öztürk, 2013):

- İnhibitör olarak kullanılacak kimyasal maddeler, düşük derişimlerde de, inhibitör etkisini gösterebilmelidir.

- İnhibitörün kendisi, ortamdaki diğer yapılarla kimyasal tepkimelere girmemeli yani kimyasal ve fiziksel açıdan kararlı olmalıdır ve aynız zamanda korozif olmamalıdır.

- Çalışılan koşullarda, metal yüzeyine adsorbe olabilmelidir.

Metal korozyon inhibitörlerinden olan Cu, Ni ve Zn atomları da; birçok çalışmada korozyon inhibitörü olarak kullanılmıştır (Anjum vd., 2020; Jain vd., 2020; Raja vd., 2016; Verma vd., 2021).

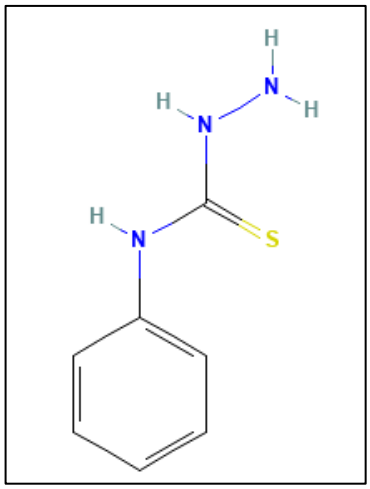
Hasnidawani vd. (2017) yaptığı çalışmalarda, farklı elektrolitler (HCl, NaCl, NaOH, H_2O) içerisine farklı ağırlıklarda korozyon inhibitörü olarak ZnO nanoparçacıkları ilave ederek, yumuşak çeliğin, bu elektrolitler içerisindeki korozyon direncine bakmışlardır. Ağırlıkça en fazla ZnO içeren elektrolitler içerisinde yumuşak çeliğin, en yüksek korozyon direnci gösterdiğini belirtmişlerdir.

Jeraldin ve Santhi (2021) yürüttüğü çalışmalarında, yumuşak çeliği, 1 M HCL içerisinde korozyon testine tabi tutmuşlardır. Elektrolit ortamına inhibitör olarak CuO nanoparçacıkları ilave edilmiştir ve yumuşak çeliğin korozyon direncinin arttığı görülmüştür.

Selveraj vd. (2018) yaptığı çalışmada, 0.1 M HCl içerisine NiO-PANI kompozit yapısını ilave etmişler ve yumuşak çeliği, korozyon testine almışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu, yumuşak çelik için korozyon inhibisyon etkinliğinin arttığını bildirmişlerdir.

Alamiery (2001)'nin yaptığı bir çalışmada, tiyosemikarbazid türevleri, yumuşak çelik için, 0.5 M sülfürik asit ve 1 M HCl içerisinde, korozyon inhibitörü olarak kullanılmışlardır. Yapılan gravimetrik ölçümler sonucu, tiyosemikarbazid türevlerinin, sıcaklığa bağlı olmakla birlikte korozyonu geciktirdiği belirtilmiştir.

Yapılan diğer bir çalışmada, 4-fenil tiyosemikarbazidin (Şekil 1.10), korozyon inhibitörü olarak, kuantum kimyasal çalışmaları yapılmıştır (Younis vd., 2019a).



Şekil 1.10 4 fenil tiyosemikarbazidin 2 boyutlu geometrisi (URL-3, 2022)

1.7 316L Paslanmaz Çelik için Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Mekanizması

Elektrokimyasal reaksiyon, elektronun metal yüzeydeki belirli alanlardan diğer alanlara, elektrik akımlarını iletebilen bir çözelti boyunca akabileceği korozyon işlemi sırasında meydana gelen temel reaksiyondur. Teoride hem anodik hem de katodik reaksiyonların birbirini dengelemesi gerekir ve hem anodik hem de katodik reaksiyonlar eş zamanlı ve aynı oranda gerçekleşir. Örneğin, hidroklorik asit çözeltisinde, çözelti içindeki pozitif yüklü hidrojen iyonları, hidrojen gazı oluşturmak üzere elektronlar kazanıp yüklerini kaybederler. Örneğin, deniz suyu çözeltisi, aynı derişimde pozitif (Na^+) ve negatif iyonlar (Cl^-) içeren nötr bir çözeltidir (Younis, 2019b).

İnsan vücut ortamı, ne hidroklorik asit çözeltisine ne de tuzlu su çözeltisine benzer ve bunlardan daha kompleks bir yapıdadır. Zhen vd. (2013) yürüttüğü çalışmada, Fe alaşımı (316L SS de bir demir alaşım türüdür), yapay vücut sıvılarından olan Hank's Çözeltisine daldırmışlar ve Fe'nin bozunma mekanizmasını Eşitlik 1.1-1.6 arasındaki gibi vermişlerdir. Fe alaşımları, aköz ortamlarda oksidasyon absorpsiyon korozyonu gösterir.

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (1.1)$$

Fe^{2+} 'nin bir kısmı, Hank's Çözeltisindeki, alkali pH ve oksijen ortamı altında Fe^{3+} 'e dönüşebilir ve $Fe(OH)_3$ üretilir:

$$½\ O_{2(g)} + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ OH^- \quad (1.2)$$

Anodik ve katodik reaksiyon ürünleri birleşimi:

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (1.3)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \quad (1.4)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (1.5)$$

Çözeltideki klorür iyonları varlığında, $Fe(OH)_3$, hidrolizlenir ve (α-FeO(OH)) çökelir. $Fe(OH)_2$, daha sonra FeO(OH)'ın bir kısmı ile reaksiyona girerek manyetit oluşturur.

$$Fe(OH)_2+2FO(OH)\rightarrow Fe_3O_4+H_2O \quad (1.6)$$

1.8 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Korozyon hızının takip edilebilmesi için çeşitli korozyon izleme teknikleri geliştirilmiştir. Korozyon hızını belirleme tekniklerinin iki farklı türü vardır. Bunlar elektrokimyasal olan ve olmayan yöntemlerdir.

1.8.1 Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

Elektrokimyasal olmayan yöntemler, gazometrik yöntem, ağırlık kaybı yöntemi ve elektrik direnci yöntemi olarak 3 sınıfa ayrılır.

1.8.1.1 Ağırlık kaybı yöntemi (gravimetrik yöntem)

Bu yöntemde, kompozisyonu, yüzey alanı ve ağırlığı bilinen bir metalin korozif ortamda belli bir süre bırakılmasıyla meydana gelen ağırlığık kaybı ölçülür. Daldırmadan önceki ve sonraki metalin ağırlığındaki değişim hesaplanır. İnhibisyon etkinliği yüzdesi, ağırlık kaybı çalışmalarından hesaplanabilir.

1.8.1.2 Elektrik direnci yöntemi

Bir metalin elektrik direnci (R), $R = \rho l/A$ matematiksel formülü ile verilir; burada "A" kesit alanı, "*l*", numunenin uzunluğu ," ρ" özdirenç; ve "*R*" direnç dir. Metalin korozif ortama maruz bırakılmasıyla, korozyon sonrası metaldeki kesit alanındaki değişime bakılarak, dirençteki değişim ve buna bağlı olarak korozyon hızı bulunabilir.

1.8.1.3 Gazometrik yöntem

Bu yöntemde, asit korozyonunda serbest kalan gazın hacmi doğrudan sabit sıcaklık ve atmosferik basınçta ölçülür ve korozyon sonrası metal kaybı hesaplanabilir.

1.8.2 Elektrokimyasal Yöntemler

Aköz ortamda gelişen korozyon olayı genellikle doğal yönden elektrokimyasaldır. Genel etkileşim, anodik ve katodik işlemlerin bir bileşkesidir. Anodik etkileşim, metalin çözünmesi ve katodik etkileşim, hidrojenin veya oksijenin indirgenmesidir. Elektrokimyasal yöntemlerden faydalanarak kısa sürede kesin sonuçlar elde edilir. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerin sonuçlanması, kısa sürede olmaz. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkündür. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir.

Bir elektrokimyasal hücrenin temel komponentleri ve özellikleri şu şekilde ifade edilir (Uzunsoy ve Küçükelyas, 2016) :

Anot: Devreye elektron veren ve korozyona uğrayan komponenttir.

Katot: Devreden elektron alan elemandır. Elektronlar iyonları indirgeyerek katotta ürün oluştururlar.

Fiziksel Temas Elemanı: Devrenin tamamlanması için katot ve anot hücrede temas halinde olmalıdır. Bu teması sağlayan elemanla birlikte elektronların anottan katota doğru hareketi sağlanır.

Elektrolit: Devreyi tamamlayan iletken yapıdaki çözeltidir. Anot ve katotun her ikisiyle temas halindedir ve metal iyonlarının anottan koparak katota doğru hareket etmesini sağlar.

Elektrokimyasal yöntemler, doğru akım ve alternatif akım teknikleri olarak ikiye ayrılır.

1.8.2.1 Doğru akım teknikleri

Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır fakat toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı denir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu ($I_{kor}(\mu A/cm^2)$), metalin korozyon hızını verir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler ve kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli (E_{kor}), buna karşılık gelen akım ise korozyon akım yoğunluğudur (I_{kor}) .

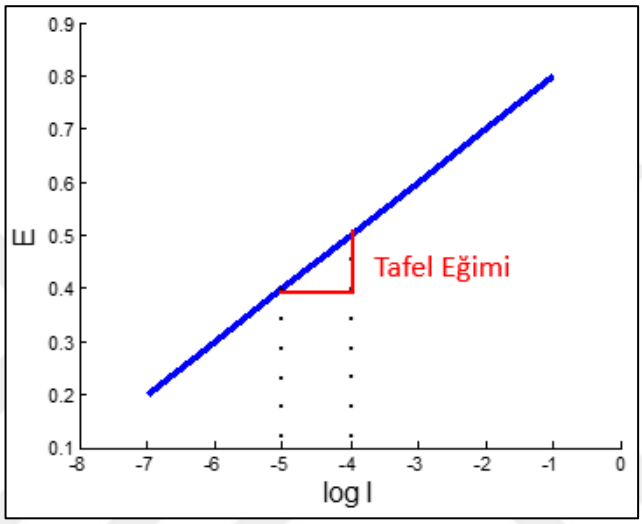
Bu tekniğin temel kusurları üç tanedir. Her eğri için, veri elde edilmesi amacı güdüldüğünden, ölçüm sayısı az olmamalıdır. Çok sayıda katodik reaksiyona sahip sistemlerde; Tafel bölgesi bozulur. İletkenliğin iyi olmadığı ortamlarda, bu yöntem yeterince başarılı olamaz.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, test edilen alaşımın korozyon davranışını göstermek için kullanılır. Ayrıca, korozyon parametrelerini belirlemek için de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri kullanılır:

Öncelikle, korozyon parametrelerinin polarizasyon eğrilerinden nasıl çıkarıldığının anlaşılması gereklidir. Korozyon akımı ölçümlerinin temelini anlamak için Tafel çizimi ve Evans diyagramı açıklanmıştır. Sonrasında, bir polarizasyon eğrisi ile Evans diyagramı arasındaki bağlantı ve korozyon akımının bir polarizasyon eğrisinden nasıl çıkarılacağı açıklanmıştır.

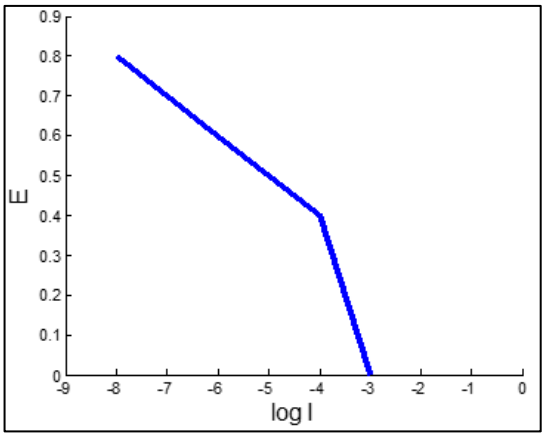
Karşıt elektrod (platin) yüzeyine uygulanan akım ile potansiyel arasında üstel bir ilişki sözkonusudur. Bunun tersi de geçerlidir. Potansiyele karşı akımın logaritmasının çizilmesi (log I), bu ilişkiyi göstermenin en uygun yollardından biridir; çünkü logaritmanın kullanılması doğrusal bir grafik elde edilmesini sağlamaktadır.

Şekil 1.11'daki doğrunun eğimi Tafel eğimi olarak isimlendirilir. Genellikle mV/dec şeklinde ifade edilir.



Şekil 1.11 Tafel eğiminin gösterimi

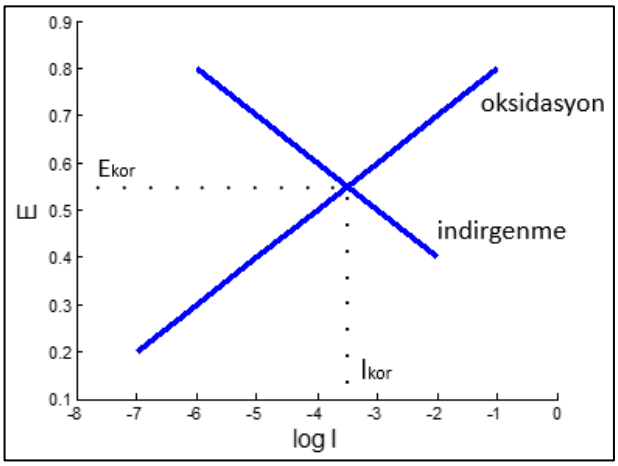
Bu yaklaşım ideal bir durum için geçerlidir. Birçok nedenden dolayı, gerçek etkileşimler genellikle bu ideallikten sapmaktadır. Bu birçok neden arasında en yaygın olanları, pasivasyon ve difüzyon sınırlamasıdır. Difüzyon sınırlamasına potansiyelden bağımsız akım neden olur. Dönüştürülen türlerin miktarı, örneğin oksijen indirgenme reaksiyonunda (ORR), oksijen, elektrota ulaştığı yerde tükenir. Yeni oksijenin elektrota doğru yayılması durumunda reaksiyon ancak devam edebilir ve bu sebepten ötürü bir akım oluşabilir. Akım artık potansiyelden bağımsız olarak, çözeltideki oksijenin taşınımına bağlı olmaktadır. Böylece Tafel çizimi artık doğrusal olmayacaktır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Difüzyon sınırlı bir sistemin Tafel çizimi

Korozyonun oluşması için indirgenme ve yükseltgenme etkileşimlerinin eş zamanlı olması gerekmektedir. Bu aynı zamanda gerçek ortamlardaki durumdur. Her iki etkileşimin (indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonunun) Tafel çizimi bilindiği takdirde, korozyon potansiyelini ve korozyon akımını bulmak için Tafel grafiği kullanılabilir.

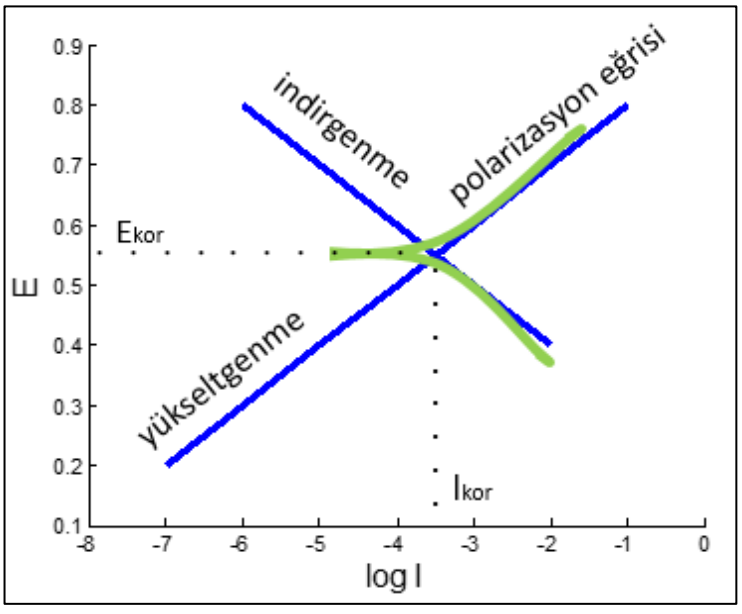
Korozyon potansiyeli ve korozyon akımı, yükseltgenme reaksiyonu ve indirgenme reaksiyonunun Tafel grafiğinde birleştiği nokta ile belirlenir. Yüksetgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu oluşan akım ve potansiyeldeki değişmin bir grafiğe çizilmesi; bir Evans diyagramı oluşmasını sağlar (Şekil 1.13). Bu diyagram, yükseltgenme veya indirgemedeki bir değişikliğin, korozyon potansiyeli ve akımı üzerinde ne gibi bir etkisi olduğunu tahmin etmede faydalı olacaktır. Ayrıca bu yolla galvanik bir çiftin korozyon akımı ve korozyon potansiyeli de tahmin edilebilir.



Şekil 1.13 Evans diyagramı

Evans diyagramı çoğu zaman sadece niteliksel tahminler için kullanılabilir. Etki sayıları ve eksik nicel veri genellikle sistemi bir deneyle değerlendirmeyi gerekli kılar. Genellikle bu, bir polarizasyon eğrisi ile yapılır. Böyle bir eğriyi kaydetmek için numunelere lineer bir potansiyel taraması uygulanır ve akım kayıt altına alınır. Kaydedilen akım, indirgenme ile oksidasyon akımı arasındaki farktır. Bu, korozyon potansiyelinde ölçülen net akımın sıfır olduğu anlamına gelir. Grafik logaritmik bir ölçekte yapıldığı için, sıfır, bir potansiyostatın ölçemediği eksi sonsuza (-∞) karşılık gelir. Bir polarizasyon eğrisinin şeması Şekil 1.14'de gösterilmiştir. Bir polarizasyon eğrisinin kaydedilmesinin amacı genellikle korozyon potansiyelinin yanı sıra korozyon akımının da çıkarılmasıdır, Tafel çizimleri, polarizasyon eğrisinde doğrudan görülmez.

Korozyon potansiyelinden ayrı olarak, polarizasyon eğrisi esas olarak reaksiyonlardan sadece birinden etkilenir. Yüksek anodik potansiyellerde yükseltgenme ve yüksek katodik potansiyellerde indirgenme baskın durumdur. Bu nedenle, polarizasyon eğrilerinin lineer bölgeleri, Tafel eğimlerinin ekstrapolasyonu için kullanılabilir ve böylece korozyon akımı ve ayrıca korozyon potansiyelleri belirlenir.



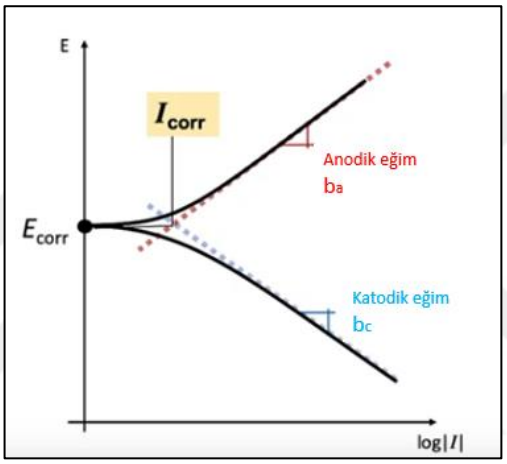
Şekil 1.14 Polarizasyon eğrisi (yeşil) ve Evans diyagramı (mavi)

Tafel yöntemi ile çizilen "yarı logaritmik akım yoğunluğu–potansiyel" grafiğindeki eğrilerinin yardımıyla korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerleri belirlenir

(Eşitlik 1.7). Şekil 1.15'te bu değerlerin grafik üzerinde nasıl bulunduğu gösterilmektedir (Uzunsoy ve Küçükelyas, 2016). Korozyon akımı ve anodik-katodik eğri eğimlerinden, önemli bir korozyon inhibisyon parametresi olan elektrodun polarizasyon direnci de elde edilir (Eşitlik 1.8).

$$I_{net} = I_{corr}\left[10^{\left(\frac{E-E_{corr}}{ba}\right)} - 10^{\left(\frac{E-E_{corr}}{|bc|}\right)}\right] \quad (1.7)$$

$$R_p = (ba * bc) / (2.3\, I_{corr}(ba + bc)) \quad (1.8)$$



Şekil 1.15 Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon akımının bulunması

1.8.2.2 Alternatif akım teknikleri

1.8.2.2.1 Elektrokimyasal frekans modülasyonu tekniği:

Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (EFM), direkt olarak korozyon akımının değerlerini, Tafel sabitlerini önceden bilmeden, hassas bir şekilde verebilen; bir korozyon ölçüm tekniğidir.

Sistem, potansiyel uyarılmaya doğrusal olmayan bir şekilde yanıt verir çünkü akım, potansiyelin doğrusal olmayan bir fonksiyonudur. Mevcut yanıt sadece giriş frekanslarını değil aynı zamanda iki giriş frekansının toplamı, farkı ve katları olan frekans bileşenlerini de içerir.

Tafel parametrelerinden en az biri biliniyorsa, bu teknik korozyon hızı ölçümleri için kullanılabilir. Harmonik frekansların analiz edilmesiyle, korozyon hızı ve Tafel parametreleri, bir ölçümle elde edilebilir (Younis, 2019b).

EFM'den başka bir diğer alternatif akım tekniği de; elektrokimyasal empedans spektroskopisidir (EIS). Bu teknikle, korozyon hızı, korozyon direnci ve pasif tabakanın elektriksel özellikleri hesaplanabilir. Bu teknikle, kapasitans, indüktans ve difüzyonla ilgili işlemler de yapılabilir ve buna bağlı olarak elektrokimyasal hücrenin bir elektrik devresine benzetilebilmesi gibi; birçok avantaja sahiptir (Sharma vd., 2022).

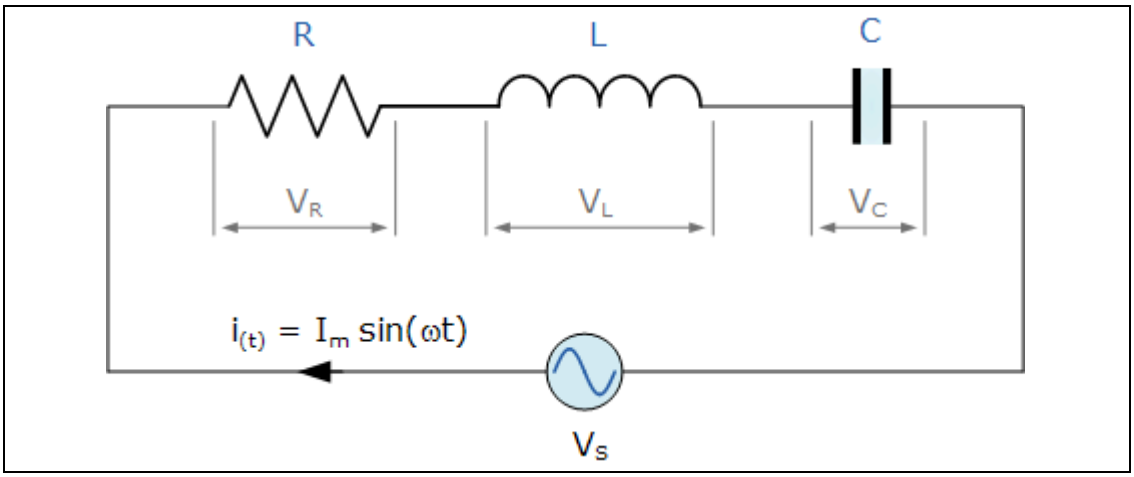
1.8.2.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Çalışma elektroduna uygulanan alternatif akım yardımıyla, metal ile elektrolit arasında meydana gelen etkileşimleri incelemek için geliştirilmiş bir sistemdir. Spektroskopi, elektrotların tepkisinin ölçülmesini içerir. Alternatif akım sayesinde oluşturulan mekanizma, elektrik devresi şeklinde sembolize edilir. Doğrusal akım uygulanan sistemlerde, Ohm yasası, devrede akım (I) ve direncin (R) çarpımının voltajı (V) vermesiyle, matematiksel olarak formülize edilmiştir (Eşitlik – 1.9). Bu sistemde frekans 0 'dır ve faz farkı yoktur (Yılmaz, 2013).

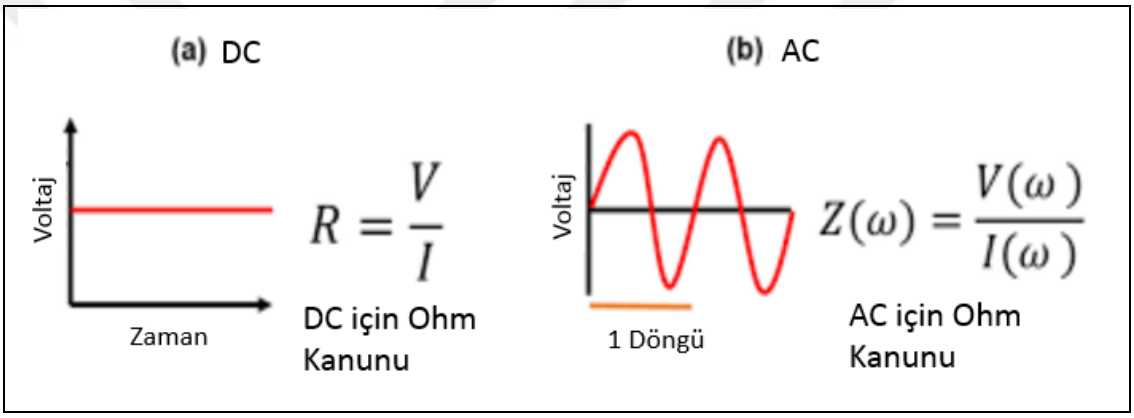
$$V = IR \tag{1.9}$$

Alternatif akımın kullanıldığı sistemde ise, üreteç voltajı sinüsoidal olduğundan, devre elemanlarından geçen akım da sinüsoidaldir (Şekil 1.16, Şekil 1.17). Üreteç voltajıyla beslenen devre elemanları sayesinde, elektrot kapasitansı bulunabilir ve bu kapasitans yardımıyla, elektrot-elektrolit arasında bir yük transferi gerçekleşebilir. Bu sistemlerde, doğrusal akım devrelerinde kullanılan direnç yerine, empedans (Z) terimi kullanılmaktadır, faz kayması vardır ve frekans 0'dan farklıdır. Empedans ölçümlerinde, elektrokimyasal tepkimeler, belirli direnç ve kapasitör bileşenlerine sahip elektrik devrelerine benzetilirler (Şekil 1.16). Empedansın metamatksel gösterimi Eşitlik 1.10'da verilmiştir (Yanardağ, 2019).

$$Z = IR \tag{1.10}$$



Şekil 1.16 Sinüsoidal üreteçle beslenen devre



Şekil – 1.17 Doğru akım (a) ve alternatif akım (b) devreleri arasındaki farkların gösterimi (Choi vd., 2020)

Bir sinüsoidal sinyal 3 parametre ile tanımlanır. Bunlar genlik, faz (θ) ve radyal frekanstır ($\omega = 2\pi f$). Potansiyel, Eşitlik 1.11'deki gibi ifade edilir. Akım da benzer şekilde Eşilik 1.12'deki gibi ifade edilir. Bu 2 değerden de empedans (Z) değeri elde edilir (Eşitlik 1.12).

$$V = V_m \sin(\omega) \tag{1.11}$$

$$I = I_m \sin(\omega t - \theta) \tag{1.12}$$

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_m \sin(\omega)}{I_m \sin(\omega t - \theta)} \tag{1.13}$$

Euler eşitliği (Eşitlik 1.14) kullanılarak ifade kompleks bir hale getirilebilir. Böylece potensiyel ve akım, sırasıyla Eşitlik 1.15 ve eşitlik 1.16'daki gibi ifade edilebilir. Empedans da; kompleks şekilde gösterilir (Eşitlik 1.17, Eşitlik 1.18, Eşitlik 1.19).

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta\,, (j = \sqrt{-1}) \tag{1.14}$$

$$V(\omega) = V_m exp(j\omega t) \tag{1.15}$$

$$I(\omega) = I_m exp[j(\omega t - \theta)] \tag{1.16}$$

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_m \exp(j\omega t)}{I_m exp[j(\omega t - \theta)]} = \left(\frac{V_m}{I_m}\right)\exp(j\theta) \tag{1.17}$$

$$Z(\omega) = \left(\frac{V_m}{I_m}\right)\exp(j\theta) = \left(\frac{V_m}{I_m}\right)[\cos(\theta) + j\sin(\theta)] = Z_0(\cos(\theta) + j\sin(\theta)) \tag{1.18}$$

$$Z(\omega) = Z_0\cos(\theta) + Z_0 j\sin(\theta) \tag{1.19}$$

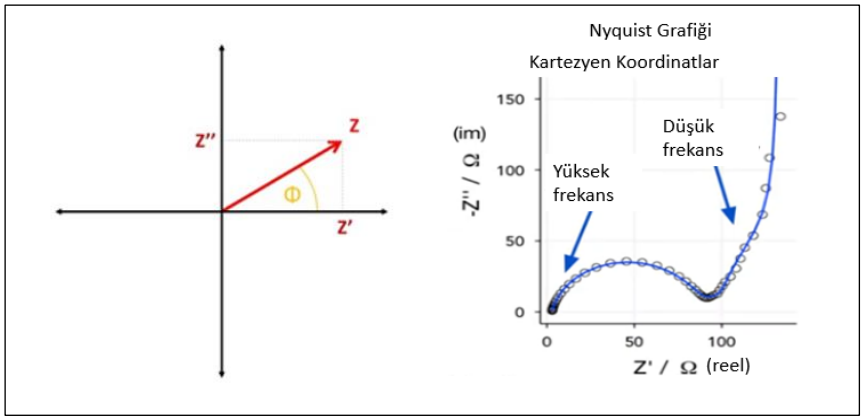
Böylece, empedans değeri, gösterim kolaylığı açısından, hem reel hem de sanal, iki kısma ayrılmış olur. Eşitlik 1.20'de ve Eşitlik 1.21'de reel ve sanal bileşenler gösterilmektedir (Choi vd., 2020).

$$Z'_{reel} = Z_0\cos(\theta) : R(resistans) \tag{1.20}$$

$$Z''_{sanal} = Z_0\sin(\theta) : C(kapasitans) + L(indüktans) \tag{1.21}$$

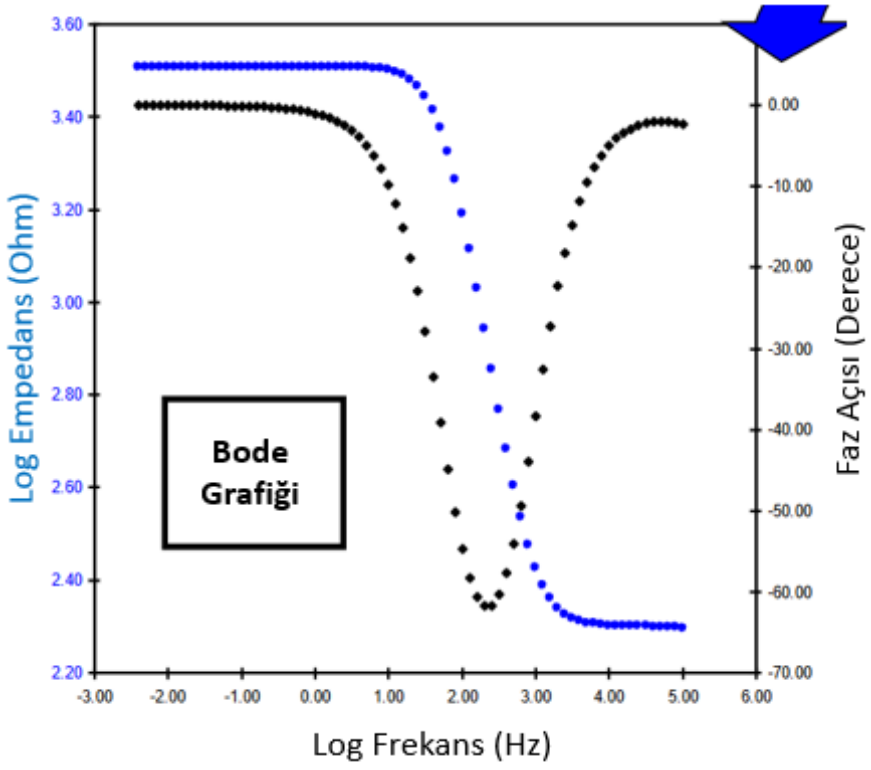
Bu devreler ile elektrokimyasal sistem arasındaki bağlantı kurularak empedans eğrileri elde edilir. Elde edilen bu eğrilere dayanarak, çalışılan elektrolit ortamında elektrod yüzeyinin potansiyel, akım ve kapasitif özelliklerindeki değişiklikler açısından elektrod davranışını gösteren bir devreyi tahmin etmek mümkündür. Elektrokimyasal empedans çalışmalarında, elektrokimyasal tepkimelerin oluştuğu kısım, elektrot/metal arayüzüdür. Empedans ölçülerek elektrod yüzeyinde oluşan tepkime mekanizmaları hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Empedans ölçümleri için kullanılan karakteristik frekans 0,001 Hz ile 100 kHz aralığındadır (Yanardağ, 2019).

Empedansın, reel ve sanal verilerinden Nyquist grafiği elde edilir. Grafiğin *x*-koordinatı reel, *y*-koordinatı sanal kısmı gösterir. (Şekil 1.18).



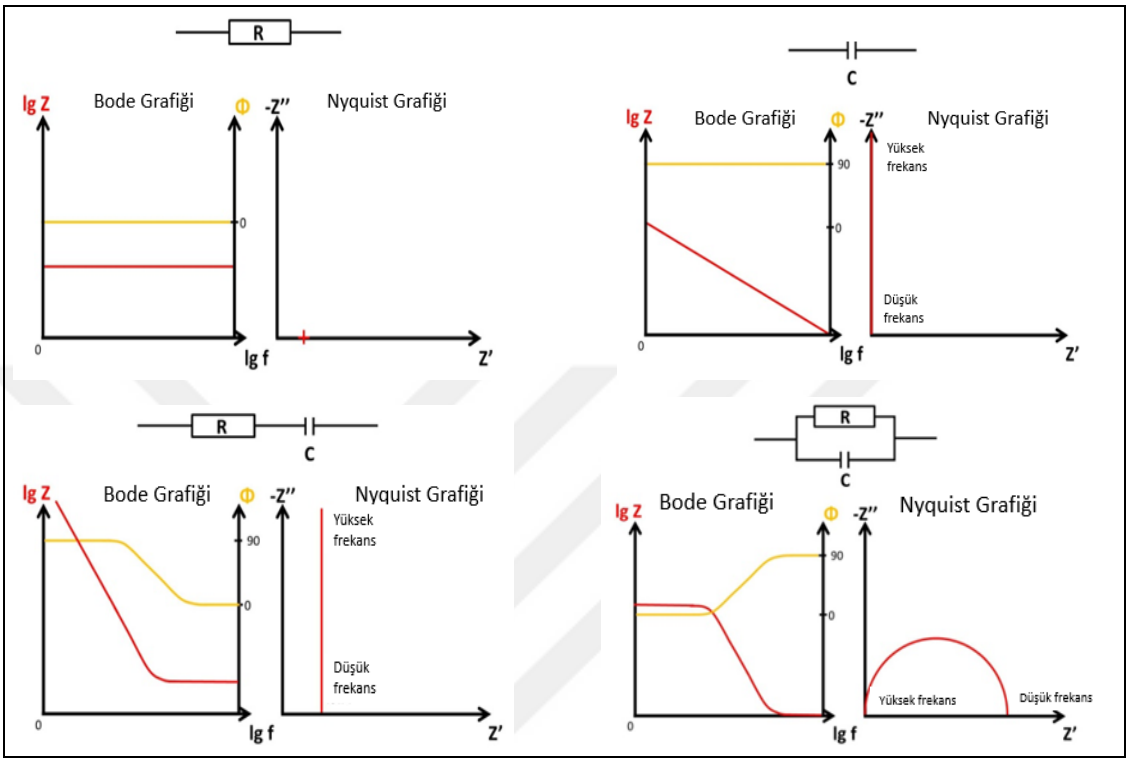
Şekil 1.18 solda (Empedansın bileşke vektör gösterimi, θ = faz farkı), sağda (farklı freakans değerleri için empedansın reel ve sanal koordinat gösterimi, (Nyquist grafiği)) (Loveday vd. 2004; URL-1, 2022; URL-2, 2022)

Empedans, faz açısı ve frekans bilgisi kullanılarak çizilen bir diğer grafik de Bode grafiğidir (Şekil 1.19).

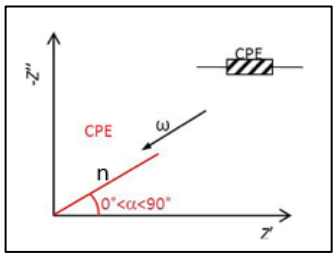


Şekil 1.19 Bode grafiği (URL-1, 2022)

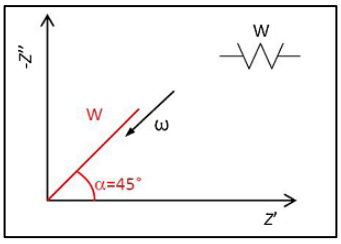
Nyquist grafiğinden elde edilen verilerle, elektrokimyasal hücre sistemi için eşdeğer elektrik devresi çizilir. Şekil 1.20 - Şekil 1.22'de grafiklere karşılık gelen eşdeğer devre elemanları ve modelleri görülmektedir.



Şekil 1.20 Bode ve Nyquist grafiklerine karşılık gelen devre elemanları (URL-1, 2022)



Şekil 1.21 Nyquist grafiğinden, CPE (sabit faz elemanı) devre elemanının çıkarımı (α : faz açısı, $\omega = 2\pi f$,f : frekans (Hz), n : doğrunun eğimi) (Vyroubal ve Kazda, 2018)



Şekil 1.22 Nyquist grafiğinden Warburg devre elemanının çıkarımı (Warburg elemanı, faz açısının 45° olduğu durum için CPE'nin özelleşmiş bir durumudur.) (Vyroubal ve Kazda, 2018)

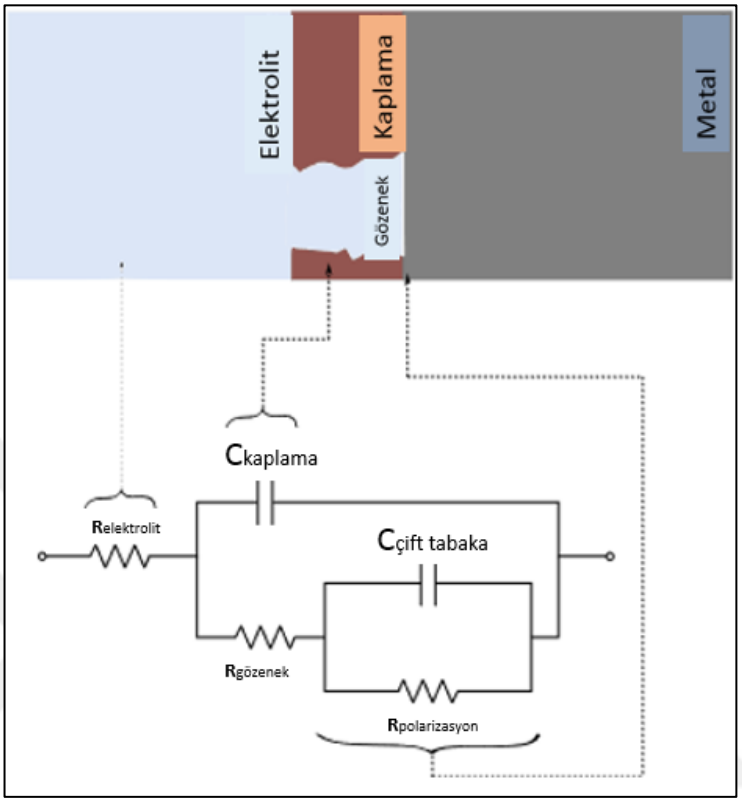
Devre elemanlarının elektrokimyasal hücre sistemindeki karşılıkları Tablo 1.3'de gösterilmiştir (Vadhva vd., 2021).

Tablo 1.3 Devre elemanlarının elektrokimyasal hücre sistemindeki fiziksel ve empedans değeri karşılıkları (Vadhva vd., 2021, Yüksekkaya, 2017)

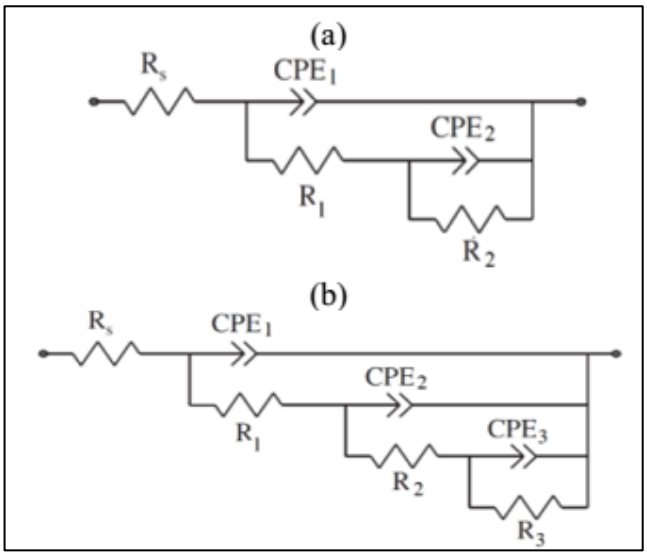
Eleman	Sembol	Fiziksel Karşılığı	Empedans Değeri (Z)
Direnç (R)		Elektrolit direnci, elektrot ve çözelti arasındaki yük transfer direnci (polarizasyon direnci), gözenek direnci vb. temsil eder.	R
Kapasitör (C)		Substrat yüzeyinde herhangi bir kaplama olması durumunda (kaplama kapasitansı) ve Elektrot yüzeyinde yük toplanmasına bağlı olarak çift tabaka kapasitansını temsil eder.	$1/j\omega C$ $\omega=2\pi f$ f : frekans (Hz)
Sabit Faz Elemanı (CPE)		Elektrokimyasal malzemelerin ve arayüzlerin homojen olmaması ve gözenekliliğinden kaynaklanabilecek ideal olmayan kapasitanslar için kullanılır.	$1/((j\omega)^n Q)$ Q : ω=1rad/sn iken admitans (1/|Z|) değeri $0\leq n\leq 1$ n=0 için direnç, n=1 için kapasitör, n=0.5 için Warburg, karakteristiği gösterir. $\omega=2\pi f$ f : frekans (Hz)
Warburg (W)		Düşük frekanslarda daha belirgin olan kütle aktarımı (difüzyon) nedeniyle oluşan dirençler için kullanılır. (elektrolitten elektroda veya elektroddan elektrolide olabilir.)	$\sigma(1-j)/\sqrt{\omega}$ σ:Warburg katsayısı $\omega=2\pi f$ f : frekans (Hz)
İndüktör (L)		Yüksek frekanslar için elektriksel bağlantı kaynaklı ve düşük frekanslar için bozulma süreçleri ile ilişkili empedans katkısını temsil eder.	$j\omega L$ $\omega=2\pi f$ f : frekans (Hz)

Farklı uygulamalar için, farkı bileşenler içeren eşdeğer devreler kurulur. Haeverbeke vd. (2022) yaptığı bir çalışmada, kaplamalar için, genel eşdeğer devre modeli olarak Şekil 1.23'deki devreyi önermişlerdir. Bu devrede kullanılan kapasitörler yerine CPE kullanılabileceği de çalışmada belirtilmiştir. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere, aynı kaplama modelini simüle eden farklı eşdeğer devre modelleri oluşturulabilmektedir. Örneğin, Faghani vd. (2020) yaptığı bir çalışmada, farklı kaplama tipleri için farklı eşdeğer devre modelleri oluşturmuşlardır ve bu eşdeğer devre Şekil 1.24'de

verilmiştir. Aynı çalışmada, eşdeğer devrenin toplam polarizasyon direnci, tüm dirençlerin seri toplamı şeklinde olmuştur.

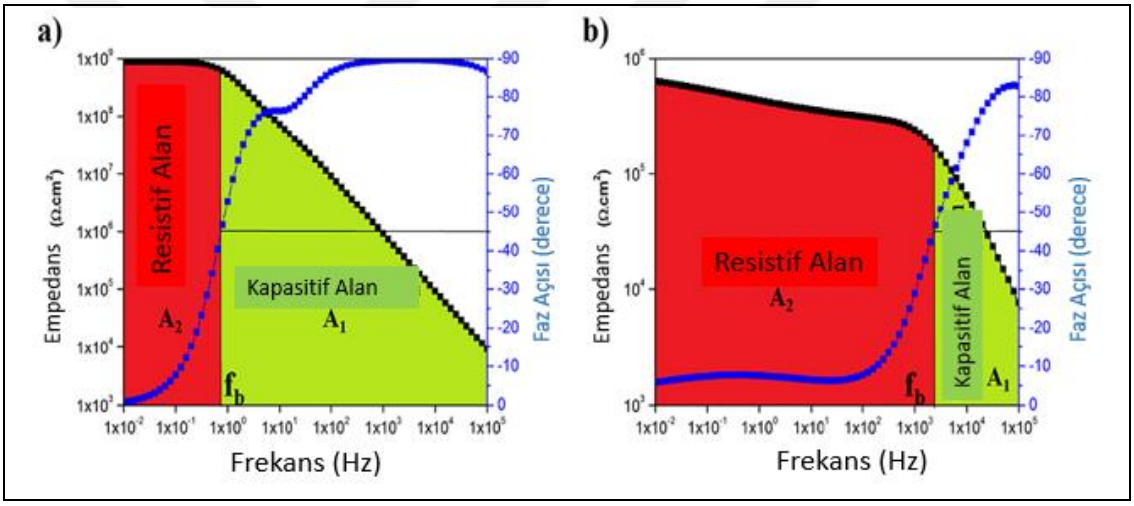


Şekil 1.23 Kaplamalar için genel eşdeğer devre modeli (Haeverbeke vd., 2022)



Şekil 1.24 a) Kaplanmamış paslanmaz çelik ve titanyum nitritle kaplanmış paslanmaz çelik için eşdeğer devre modeli, b) Krom nitritle kaplanmış paslanmaz çelik için eşdeğer devre modeli (Faghani vd., 2020)

Nyquist ve Bode grafiklerinden, eşdeğer devre oluşturma dışında, kırılım noktası frekansı, kaplama hasar indeksi ve kaplama delaminasyon indeksi gibi başka parametreler de elde edilir. Ammar vd. (2017) yaptığı bir çalışmada, Bode grafiğinin altında kalan alanların oranından, kaplama hasar indeksi parametresini ortaya çıkarmışlardır. Şekil 1.25'de, kırılım noktası frekansı yardımıyla, Bode diyagramı iki bölgeye ayrılmaktadır. Kırılım noktası frekansı, numunenin elektrokimyasal olarak aktif alanının belirlenmesine olanak sağlar (Feng ve Frankel, 2016). Bu da, kaplama-substrat arayüzü adhezyonunu değerlendirme imkanı sağlar. Düşük frekans alanındaki resistif bölge, kaplama delaminasyonu hakkında bilgi verirken, yüksek frekans alanındaki kapasitif alandaki küçülme, kaplamadaki bozulmaları işaret eder (Ramezanzadeh vd., 2016).



Şekil 1.25 Bode diyagramında kırılım noktası frekansına göre kapasitif ve resistif bölgelerin ayrılması (Kırılım noktası frekansı, -45° faz açısından, frekans eksenine dik indirerek bulunur. Kırılım noktası frekansı, empedans grafiğini, kapasitif ve resistif olarak ikiye böler.) a) elektrolite 1 günlük daldırma sonucu elde edilen Bode diyagramı, b) elektrolite 30 günlük daldırma sonucu elde edilen Bode diyagramı. Kapasitif alandaki geçen süredeki küçülme, kaplamadaki bozulmalara işaret eder (Ammar vd., 2017)

Kaplama hasar indeksi, resisitif alanın, kapasitif alana oranlanmasıyla bulunur. Bu değer ne kadar küçük olursa, kaplamadaki bozulmalar minimum seviyededir. Bu değerin büyümesi, kaplama hasarının arttığını gösterir. (Eşitlik 1.16)

$$D_2 = \left(\frac{Rezistif\ Alan}{Kapasitif\ Alan}\right) x100 \qquad (1.16)$$

Kaplama performansını gösteren bir diğer parametre de, kaplama delaminasyon indeksidir (Eşitlik 1.17). Bu indeks, daldırma işleminin süre olarak herhangi bir zaman dilimi için, 0,1 Hz frekansda ölçülen empedans değerlerinin oranlanmasıyla bulunmaktadır. Bu değer ne kadar düşük olursa, kaplama performansı o kadar yüksek olur, bu değerin yükselmesi, kaplamanın performansındaki bozulmayı gösterir (Ramezanzadeh vd. 2016).

$$D = \left(\frac{(Z_i - Z_f)}{Z_i}\right)_{0.1Hz} x\ 100 \tag{1.17}$$

Tafel eğrisinden elde edilen korozyon akımı ve doğrusal polarizasyon direnci değerleri kullanılarak bulunan inhibisyon etkinliği yüzdesi, kaplama performansını belirleyen diğer bir parametredir. Eşitlik 1.18 ve Eşitlik 1.19'la, % inhibisyon etkinliği (İE) bulunabilir.

$$\%\dot{I}E = \left[1 - \frac{I_{corr}}{I_{uncorr}}\right] x100 \tag{1.18}$$

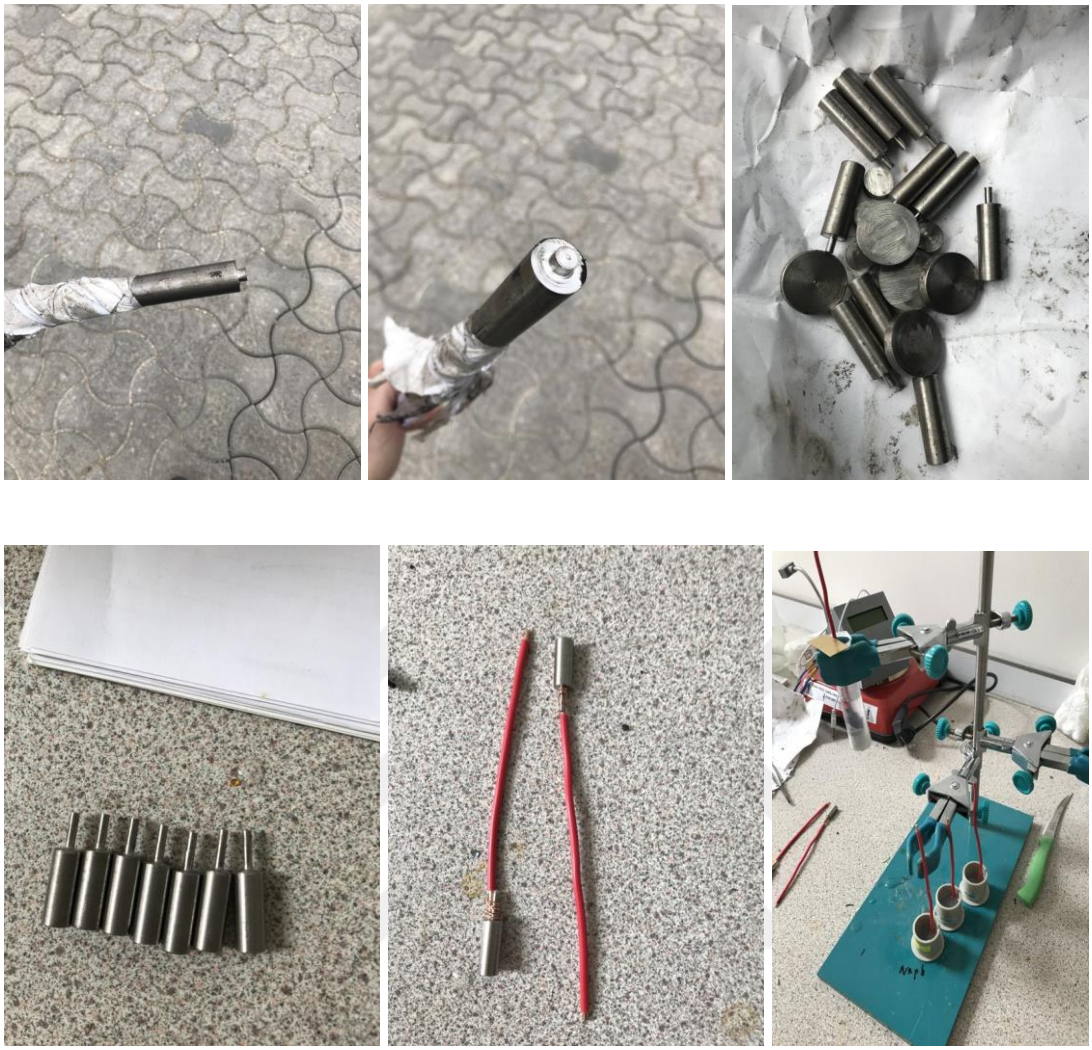
$$\%\dot{I}E = \left[\frac{R_p - R_p^o}{R_p}\right] x100 \tag{1.19}$$

Eşitlik 1.18'de, I_{uncorr}, kaplama yapılmamış elektroddan geçen akım iken, kaplama yapılmış metal numunelerden geçen akım I_{corr}'dur. Eşitlik 1.19'de ise, R_p^o, kördeki polarizasyon direnci iken, R_p, kaplama yapılmış numunedeki polarizasyon direncidir (Alfalah vd., 2020).

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Malzemeler ve Yüzeyin Hazırlanması

Kimyasal bileşimi (ağırlıkça) C: %0,030; Mn: %2,0; P: %0,045; S: %0,03; Si: %1,0; Cr: %16,0-%18,0; Ni: %10-%14,0; Mo: %2,0-%3,0 olan paslanmaz çelik tip 316L çubuktan, boyutları 1 cm çapında ve 3 cm uzunluğunda olan silindirik numuneler hazırlanmıştır (Şekil 2.1). Substratlar arkadan bakır tel ile birleştirilmiştir ve sonra epoksi reçine içerisine konulmuştur. Numuneler 2.400 gride kadar silikon karbür ile parlatılmış ve yüzeydeki kontaminasyon riski minimuma indirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kimyasal bileşikler, Çinko asetat dehidrat $(CH_3COO)_2Zn•2H_2O$), Nikel(II) asetat tetrahidrat ($Ni(OCOCH_3)_2•4H_2O$), Bakır(II), asetat hidrat ($Cu(CO_2CH_3)_2•H_2O$), polikaprolakton (PCL, Mw = 80.000 gr/mol), diklorometan (DCM) ve metanol, Sigma-Aldrich Company, ABD'den satın alınmıştır. Simüle vücut sıvısı (Hanks' Balanced Salt Solution), Euroclone firmasından temin edilmiştir. İçeriğinde 400 mg/l potasyum klorür, 60 mg/l potasyum fosfat monobazik anhidre, 350 mg/l sodyum bikarbonat, 8.000 mg/l sodyum klorür, 47,88 mg/l sodyum fosfat dibazik anhidröz ve 1.000 mg/l D-glikoz mevcuttur.



Şekil 2.1 Elektrot hazırlama aşamaları

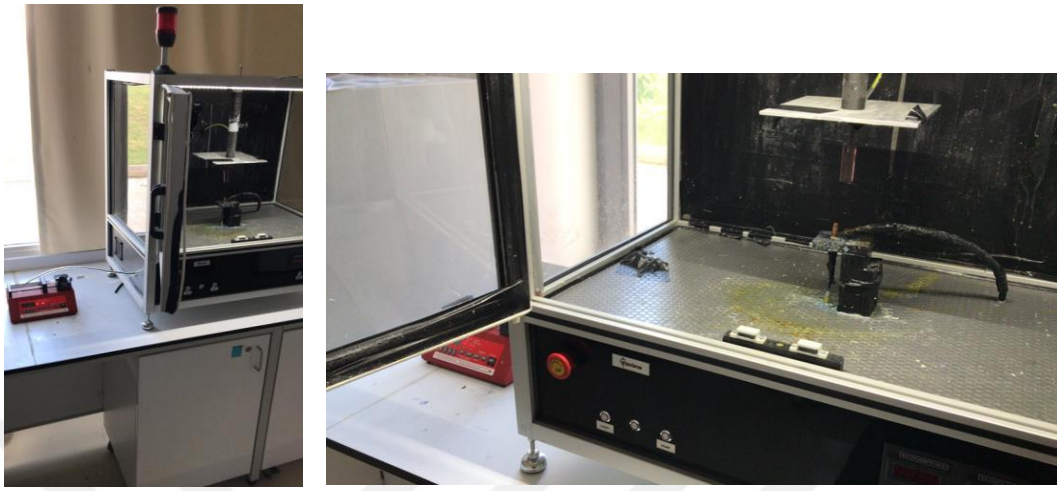
2.1.1 Farklı Tipte Nanolif Kaplamaların Hazırlanması

Farklı tipte nanolif kaplamalarının üretimi için,

PCL nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr NaCl çözeltisi,
PCL/ZnO nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat çözeltisi,
PCL/(ZnO-NiO-CuO) nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr nikel asetat, 0,02 gr bakır asetat çözeltisi,
PCL/ZnO + grafit nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr grafit
PCL/(ZnO-NiO-CuO) + grafit nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr nikel asetat, 0,02 gr bakır asetat çözeltisi, 0,02 gr grafit
PCL + grafit nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr grafit çözeltisi,
PCL/ZnO + 2F TSC nanolifler için→ 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr 2F TSC çözeltisi,
PCL/ZnO + 4F TSC nanolifler için→ 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr 4F TSC çözeltisi,
PCL/(ZnO-NiO-CuO) + 2F TSC nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr nikel asetat, 0,02 gr bakır asetat, 2F TSC çözeltisi,
PCL/(ZnO-NiO-CuO) + 4F TSC nanolifler için → 1 gr PCL, 7 ml DCM, 3 ml metanol, 0,02 gr çinko asetat, 0,02 gr nikel asetat, 0,02 gr bakır asetat, 4F TSC çözeltisi,
hazırlanmıştır.

Homojen bir çözelti elde etmek için oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu çözeltiler, şırıngalara koyuldu ve plastik bir tüp vasıtasıyla bakır bir nozüle (çap = 1 mm) kanalize edilerek elektroeğirme yöntemiyle kaplama yapıldı. Bu sistem, yüksek voltajlı bir jeneratör tarafından kontrol edilir. Çözeltiye 20 kV'luk bir voltaj uygulandı ve 316L SS elektrot yüzeyi üzerinde yoğun bir lif ağı biriktirildi. Elektroeğirme işlemi, oda sıcaklığı ve nem koşullarında, akış hızı 0,01 mL/dk olarak ayarlanarak, nozül elektrot mesafesi 12 cm olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm çözeltiler için bu işlem tekrar edilmiştir. Bu çalışmada, her bir 316L SS elektrot, 5

dakikalık zaman süresince elektroeğirme işlemiyle kaplanmıştır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3).



Şekil 2.2 Elektroeğirme cihazı

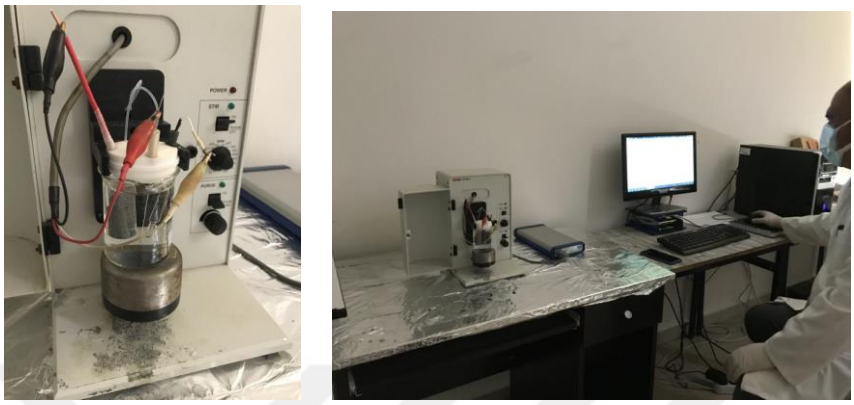


Şekil 2.3 Elektroeğirme ile elektrot kaplama

2.2 Test Teknikleri

Elektrokimyasal deneyler, potansiyostat (CompactStat Electrochemical Interface, Ivium Technologies, Instrument: B08024, Software: 2699(699)) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal hücrede; çalışma elektrodu, referans elektrod ve karşıt elektrod olarak sırasıyla 316L SS, Ag/AgCl ve platin tel kullanılmıştır (Tablo-2.1). Bu araştırma için SBF çözeltisi (Hank's çözeltisi) kullanılmıştır. Bu çalışmada empedans spektroskopisi (EIS), Tafel ve potansiyodinamik polarizasyon test tekniği olarak kullanılmıştır. Numuneler, stabil bir yüzey durumuna ulaşmak için bir saat

boyunca oda sıcaklığında SBF durgun çözeltisine daldırılmıştır. Bu testlerde, yüksek frekansdan (100.000 Hz) başlayarak, düşük frekansa (0,01 Hz) kadar; farklı frekanslarda ölçüm alınmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Elektrokimyasal hücre ve potansiyostat cihazı ve yazılımı

Tablo 2.1 Standard elektrokimyasal hücre elemanları

Elektrotlar	Görevi
Çalışma elektrodu	Test edilen metaldir. Potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrodtur. Elektrokimyasal reaksiyonlar, bu elektrodun yüzeyinde gerçekleşir.
Referans (Karşılaştırma) elektrot	Gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), Civa /civa sülfat (Hg/Hg_2SO_4), Civa / civa oksit (Hg/HgO) elektrodu gibi referans elektrot, çalışma elektrodu potansiyelini ölçmek için kullanılır.
Karşıt (Yardımcı) elektrot	Karşıt elektrot genellikle hücreyi tamamlayan bir iletken görevi gören bir platin veya grafittir. Çalışma elektrodundan hücreye giren akım, karşıt elektrot vasıtasıyla çözeltiyi terk eder.

2.3 Karakterizasyon

Kaplama yapılan nanfibröz yapının yüzey yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (FEG 250 SEM (FEI-Quanta, Hillsboro, OR, ABD) kullanılmıştır. Ölçüm parametreleri şunlardır: (Hızlanma voltajı (HV) =10 KV, yatay alan genişliği (HFW) = 20,7 µm ve 82,9 µm, dedektör = Everhart-Thornley (ETD), mod = taramalı, yüksek

vakum modu). Tüm numuneler SEM'de görüntülenmeden önce FEI markasının Quanta FEG 250 modeli kullanılarak 40 mA akım altında 60 saniye boyunca altın-paladyum kaplama ile altın oranı %40 ve paladyum oranı %60 olarak kaplanmıştır. Yüzey element bileşimleri, enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) ile analiz edilmiştir. Diğer bir karakterizasyon uygulamasında, nanolif numuneleri için, su temas açısı karşılaştırmaları yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE BULGULAR

Korozyon testleri için, elektroeğirme metoduyla on farklı polimer nanofibröz numune hazırlanmıştır.

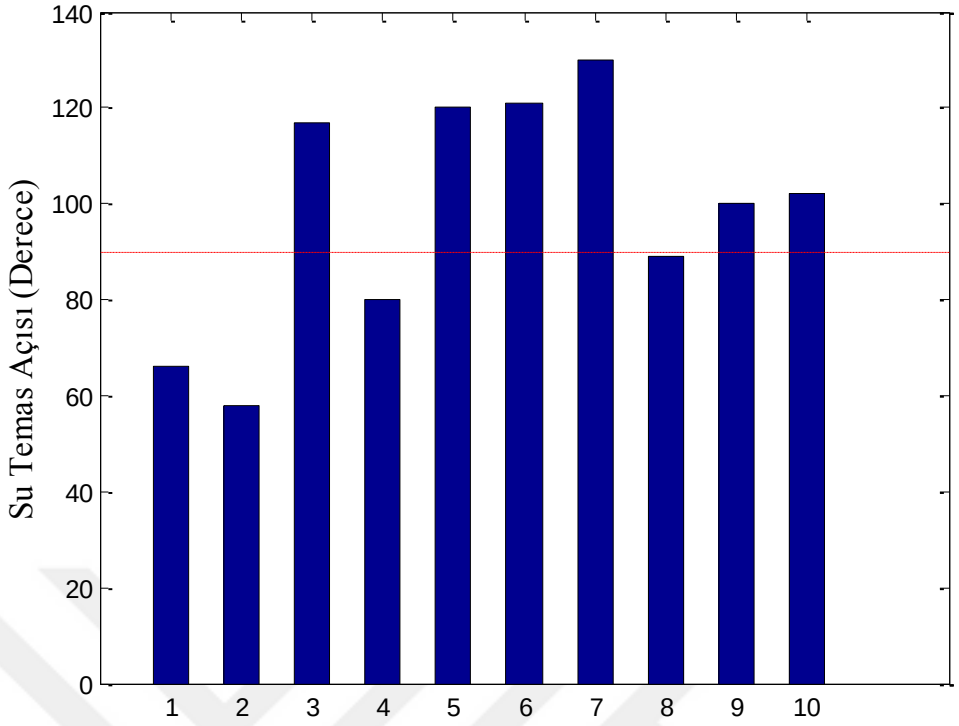
1. CuO + ZnO + NiO + Grafit + PCL
2. ZnO + Grafit + PCL
3. ZnO + CuO + NiO + PCL
4. PCL + ZnO
5. PCL + Grafit
6. 2 floro tiyosemikarbazid + ZnO + PCL
7. 4 floro tiyosemikarbazid + ZnO + NiO + CuO + PCL
8. 2 floro tiyosemikarbazid + ZnO + NiO + CuO + PCL
9. PCL
10. 4 floro tiyosemikarbazid + ZnO + PCL

Elektroeğirme yöntemiyle elde edilen on nanolif numunesi için, korozyon testlerinden önce, su temas açısı ve SEM&EDX analizleri yapılmıştır.

3.1 Kaplama Yapılmadan Önce Yapılan Analizler

3.1.1 Su Temas Açısı Analizi

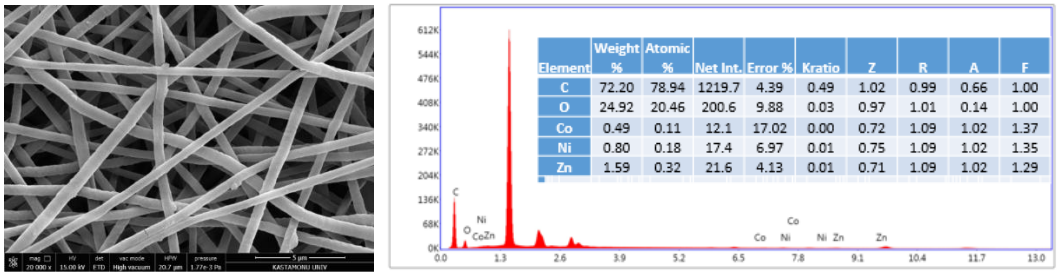
Su temas açısı ölçüm analizi, numunenin hidrofiliklik/hidrofobiklik karakterinin ortaya çıkarılmasını sağlar. Nanofibröz numuneler için açı, 90 dereceden büyükse hidrofobik karakter, küçükse hidrofilik karakter göstermektedir. Eğer açı 150 dereceden büyükse, numunede süperhidrofobik karakter gözlemlenir (Law, 2014). Numunenin hidrofobiklik karakteri ne kadar yüksekse o derece korzoyon inhibisyon özelliği o kadar artış gösterir (Gore vd., 2019). Ancak hidrofobiklik artışı, korozyon inhibisyonunda avantajlı olmasına rağmen, özellikle medikal uygulamalar için, yüzeyde kontaminasyon ve küçük moleküllerin adsorpsiyonunda, substrat için dezavantaj oluşturabilir (Taşdemir vd., 2021). On numune için yapılan ölçümlerde, en yüksek temas açısı, PCL+(4 floro tiyosemikarbazid,NiO,CuO,ZnO) numunesinde (7 numaralı numune) ölçülmüşken (130^o), en düşük temas açısı, PCL+(ZnO,grafit) numunesinde (2 numaralı numune) ölçülmüştür. Diğer numunelerden PCL+(NiO, CuO, ZnO) için 117^o, PCL+(ZnO) 80^o, PCL için de 100^o çıkmıştır (Şekil 3.1).



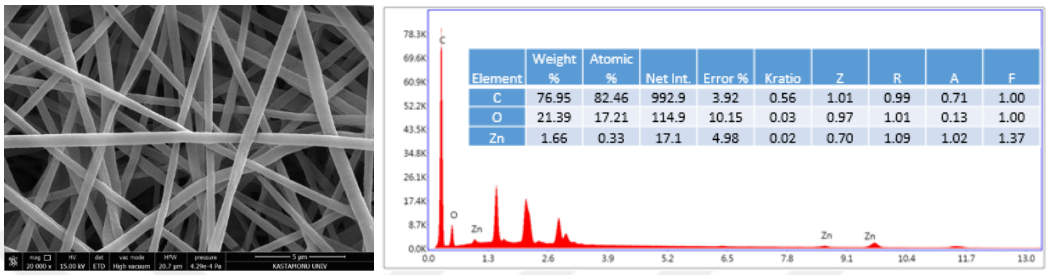
Şekil 3.1 Numunelerin su temas açısı verileri (Numaralandırma, Sonuçlar ve Bulgular bölümünde verilen numune listesine göre yapılmıştır)

3.1.2 SEM&EDX Analizi

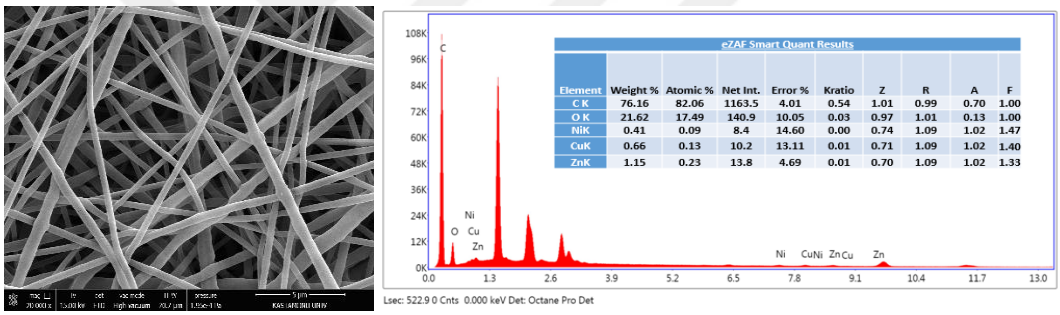
Numunelerin, taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve EDX verileri Şekil 3.2'de verilmiştir. Görüntülerdeki büyütme oranı 20.000'dir. PCL çözeltisi ile oluşturulan nanoliflerin, ağırlık olarak C elementi oranı %78,82, O elementi oranı %21,18'dir. Atomik kompozisyon olarak ise, C elementi oranı %83.21 iken, O elementi oranı %16,79'dur. İçerisine çinko ilave edilmiş PCL çözeltisi ile elde edilen nanoliflerdeki EDX verisinde ise Zn varlığı açıkça görülmektedir. Üç farklı elementin (Zn, Ni, Cu) ilave edildiği PCL çözeltisinin EDX verilerinde yine bu üç element gözlenmektedir. Diğer numuneler için de SEM ve EDX verileri Şekil 3.2'de verilmiştir.



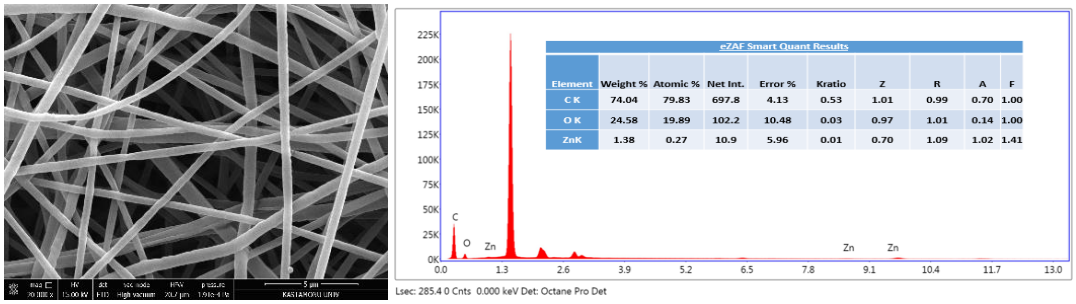
a) 1 no'lu numune



b) 2 no'lu numune

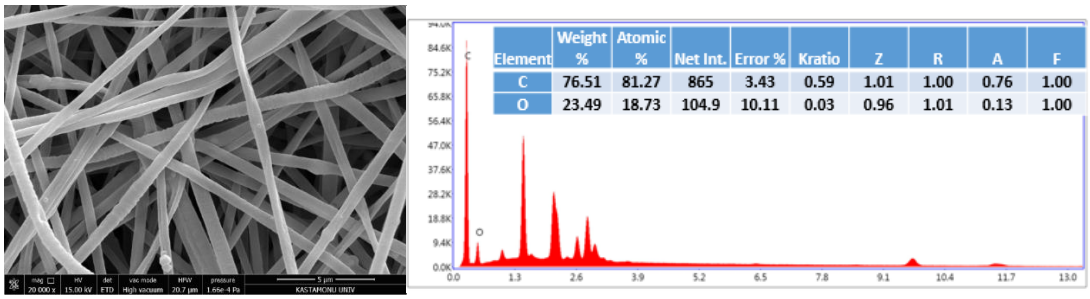


c) 3'no lu numune



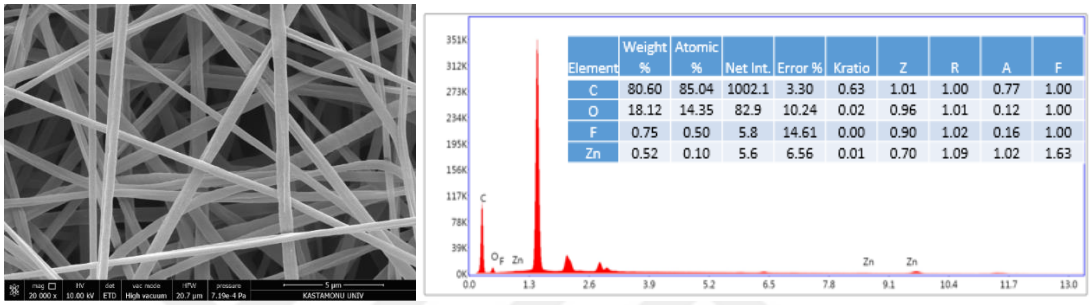
d) 4'no lu numune

Şekil 3.2'nin devamı



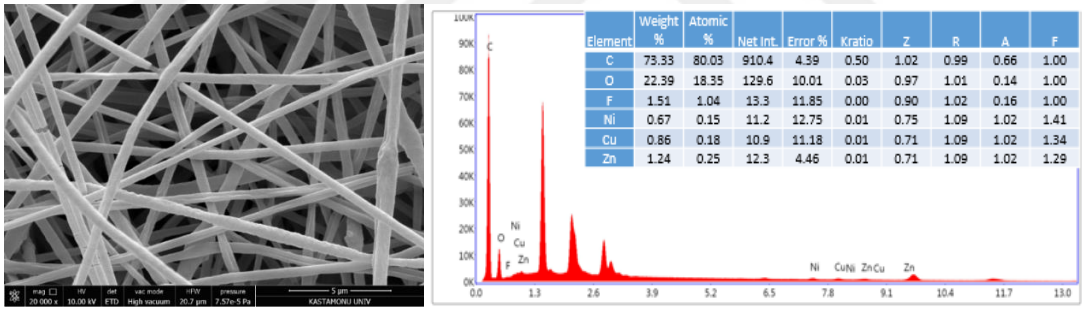
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C	76.51	81.27	865	3.43	0.59	1.01	1.00	0.76	1.00
O	23.49	18.73	104.9	10.11	0.03	0.96	1.01	0.13	1.00

e) 5'no'lu numune



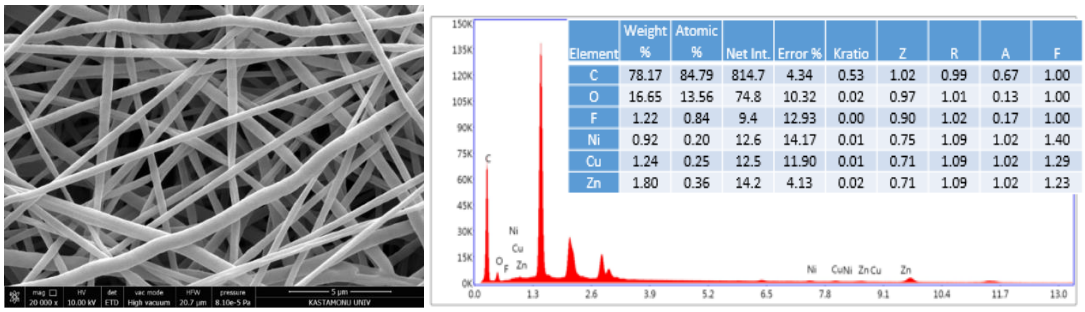
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C	80.60	85.04	1002.1	3.30	0.63	1.01	1.00	0.77	1.00
O	18.12	14.35	82.9	10.24	0.02	0.96	1.01	0.12	1.00
F	0.75	0.50	5.8	14.61	0.00	0.90	1.02	0.16	1.00
Zn	0.52	0.10	5.6	6.56	0.01	0.70	1.09	1.02	1.63

e) 6'no'lu numune



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C	73.33	80.03	910.4	4.39	0.50	1.02	0.99	0.66	1.00
O	22.39	18.35	129.6	10.01	0.03	0.97	1.01	0.14	1.00
F	1.51	1.04	13.3	11.85	0.00	0.90	1.02	0.16	1.00
Ni	0.67	0.15	11.2	12.75	0.01	0.75	1.09	1.02	1.41
Cu	0.86	0.18	10.9	11.18	0.01	0.71	1.09	1.02	1.34
Zn	1.24	0.25	12.3	4.46	0.01	0.71	1.09	1.02	1.29

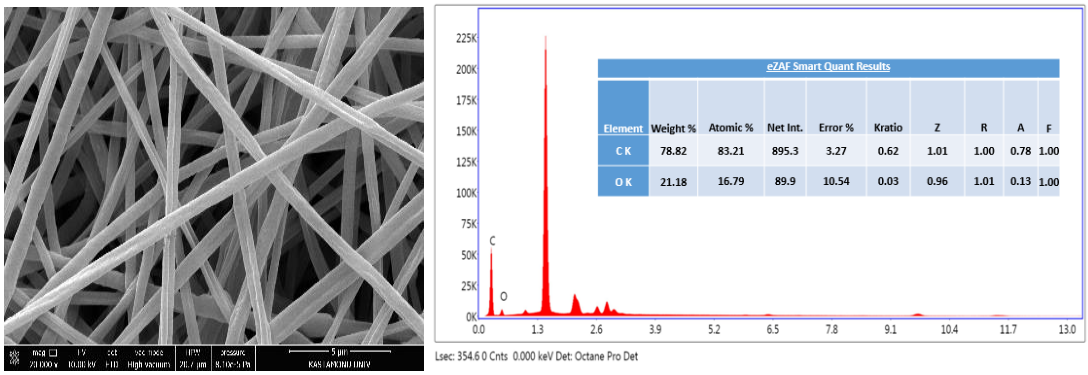
f) 7 no'lu numune



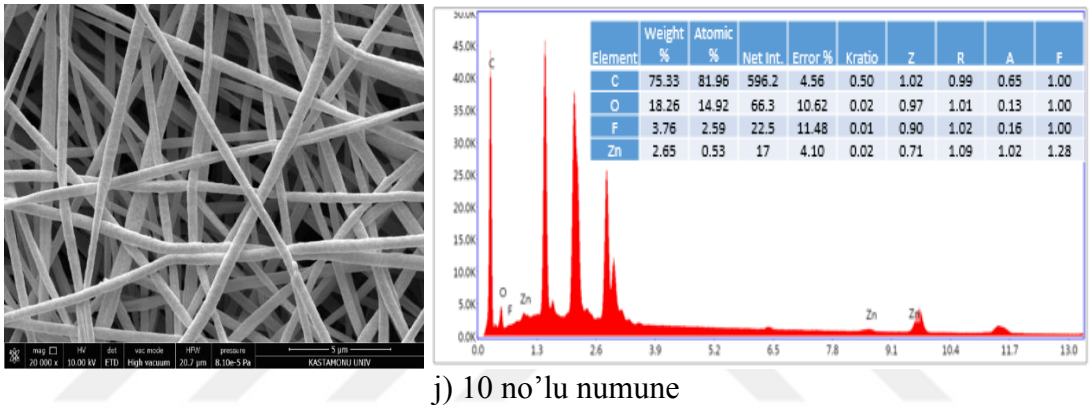
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C	78.17	84.79	814.7	4.34	0.53	1.02	0.99	0.67	1.00
O	16.65	13.56	74.8	10.32	0.02	0.97	1.01	0.13	1.00
F	1.22	0.84	9.4	12.93	0.00	0.90	1.02	0.17	1.00
Ni	0.92	0.20	12.6	14.17	0.01	0.75	1.09	1.02	1.40
Cu	1.24	0.25	12.5	11.90	0.01	0.71	1.09	1.02	1.29
Zn	1.80	0.36	14.2	4.13	0.02	0.71	1.09	1.02	1.23

h) 8 no'lu numune

Şekil 3.2'nin devamı



i) 9 no'lu numune

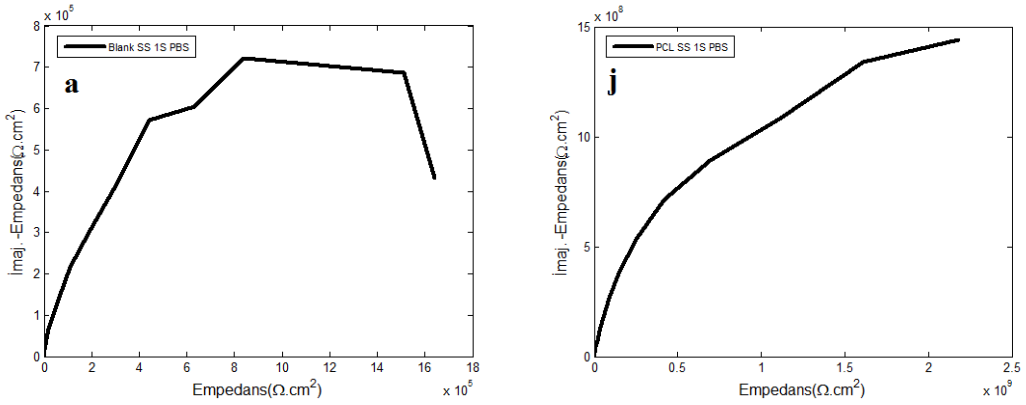


j) 10 no'lu numune

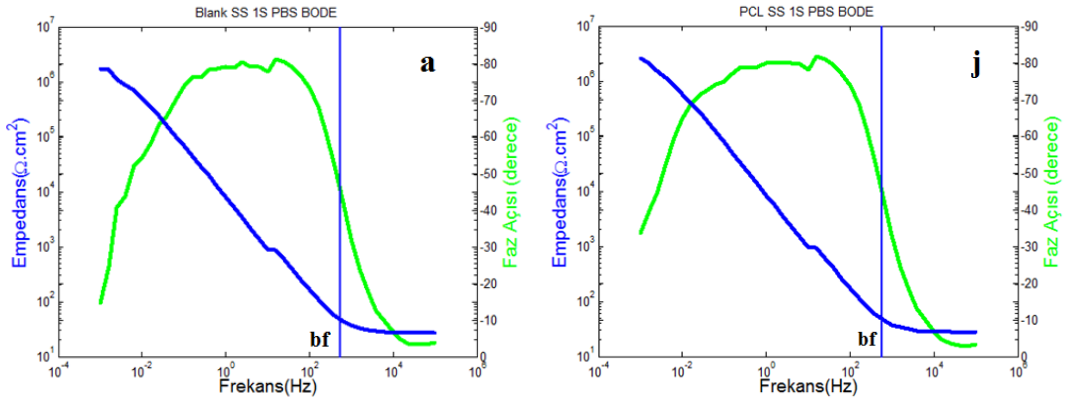
Şekil 3.2 Nanolif numunelerin SEM görüntüsü ve EDX verileri, (Numaralandırma, Sonuçlar ve Bulgular bölümünde verilen numune listesine göre yapılmıştır)

3.2 Kaplama Sonrası Korozyon İnhibisyon Analizi

Numunelerin korozyon inhibisyon performansı dört temel başlık altında (Nyquist, Bode, Tafel, Eşdeğer devre analizi), farklı parametreler ışığında incelenmiştir. PBS içerisinde 1 saatlik süre zarfında yapılan korozyon inhibisyon çalışmalarında, OCP, Nyquist, Bode, Tafel ve Eşdeğer devre analizleri Ek B bölümünde verilmiştir. Örnek olarak içlerinden bir numunenin (yalın PCL) korozyon inhibisyon çalışma sonuçları Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Bu bölümde, seçilen üç numunenin, SBF içerisinde yapılan korozyon inhibisyon analizleri verilmiştir.



i)



ii)

Devre Elemanları

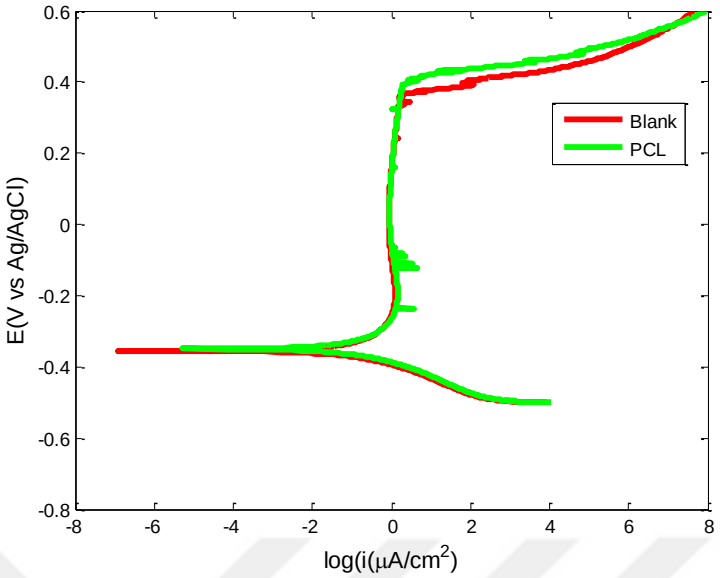
	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{p1} ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 Q_1	CPE_1 n_1	R_{p2} ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 Q_2	CPE_2 n_2	R_{p3} ($\Omega.cm^2$)	CPE_3 Q_3	CPE_3 n_3	R_{Tp} ($\Omega.cm^2$)
Blank	9,07E+00	1,54E+04	1,58E+00	8,30E-01	-	-	-	-	-	-	1,54E+04
Yalın PCL (Numune 9)	2,77E+01	2,57E+02	6,17E-05	8,93E-01	6,21E+05	2,95E-05	9,12E-01	2,22E+06	6,26E-05	0.99E+00	2,84E+06



iii)

Tafel Parametreleri

	E_{CORR} (V)	$I_{CORR(uA/cm^2)}$	β_a	β_c	Prot. Eff%	R_{LPR} (Ω)	$Prot_{LPR.}$ Eff%
BLANK	-0,3548	1,223	2,704	0,105	-------	52060	---------
PCL	-0,2639	0,079	0,426	0,137	93,54	806100	93,54



iv)

Şekil 3.3 PBS içerisinde 1 saatlik süre için Blank 316L SS ve PCL kaplı 316L SS'in çeşitli parametrelere göre korozyon inhibisyon kıyaslaması i) Nyquist, a) Blank, j) PCL kaplama ii) Bode, a) Blank, j) PCL kaplama, iii) soldaki eşdeğer devre modeli Blank için, sağdaki eşdeğer devre modeli PCL kaplama için iv) Tafel analizleri

316L SS ve PCL kaplı 316L SS'nin, Nyquist grafiklerine göre, empedans verilerinin PCL kaplı 316L SS için, 316L SS'den çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bode diyagramında, 316L SS için en yüksek frekansda (100000Hz) net empedans değeri 26,9 $\Omega.cm^2$, en düşük frekansda (0,001 Hz) net empedans değeri 1700000 $\Omega.cm^2$ iken, PCL kaplı 316L SS için aynı frekanslarda net empedams değerleri sırasıyla, 27,7 $\Omega.cm^2$ ve 2614000 $\Omega.cm^2$' dir. Kırılım noktası frekansı, 316L SS'de 574 Hz'ken, PCL kaplı 316L SS'de 560 Hz'dir. PCL kaplamanın ve 316L SS'in eşdeğer devrelerinde, R_s, içerisine konulan çözeltinin (PBS) direncini (blank için 9,07E+00, kaplama için, 2,77E+01 $\Omega.cm^2$), R_p değerleri polarizasyon direncini (bu direnç değeri kaplama ve çözelti içerisinde oluşan tüm resistif oluşumları kapsar) (blank için 1,54E+04 $\Omega.cm^2$, kaplama için 2,84E+06 $\Omega.cm^2$), CPE, sabit faz elemanını (Q ve n değerleri Şekil 3.3'de verilmiştir.), R_{TP} ise toplam polarizasyon direncini göstermektedir. 316L SS'de R_{TP} değeri 1,54E+04 $\Omega.cm^2$ hesaplanmışken, PCL kaplı 316L SS'de 2,84E+06 $\Omega.cm^2$ hesaplanmıştır. Toplam polarizasyon direnci değeri PCL kaplamada, 316L SS'e göre daha yüksek ölçülmüştür. Tafel parametreleri için, E_{corr}, 316L SS'de-0,3548V iken, PCL kaplı 316L SS'de -0,2639V, I_{corr}, 316L SS'de 1,223 uA/cm^2, PCL kaplı 316L

SS'de 0,079 uA/cm^2, β_a, 316L SS'de 2,704, PCL kaplı 316L SS'de 0,426, β_c, 316L SS'de 0,105, PCL kaplı 316L SS'de 0,137, R_{LPR}, 316L SS'de 52060 Ω, PCL kaplı 316L SS'de 806100 Ω'dır. PBS içerisinde 1 saatlik süre zarfında, PCL kaplamanın inhibisyon etkinliği %93,54'dür.

3.2.1 Eşdeğer Devre Analizi ve Toplam Polarizasyon Direnci

Numunelerin eşdeğer devre modelleri, Nyquist grafiklerinden empedans spektrumlarının uyarlanmasıyla elde edilen değerler kullanılarak çizilmiştir. Devre elemanları değerleri ve toplam polarizasyon direnci, Tablo 3.1 - Tablo 3.4'te verilmiştir. Eşdeğer devreler de, Şekil 3.5 - Şekil 3.6'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kör (Blank) SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri ve toplam polarizasyon direnci

Devre Elemanları		**Zaman (saat)**							
		1	**2**	**3**	**24**	**48**	**72**	**96**	**192**
Rs (Ω.cm^2)		7,47E+01	7,51E+01	7,38E+01	1,84E+02	5,96E+01	1,09E+00	9,49E+00	3,94E+01
R_{p1} (Ω.cm^2)		2,24E+03	9,03E+04	1,99E+04	2,72E+02	2,34E+07	1,30E+06	2,48E+04	2,46E+02
CPE_1	**Q_1**	3,10E-04	2,27E-04	1,52E-04	2,18E-10	2,57E-04	1,13E-04	3,95E-04	8,68E-05
	n_1	7,00E-01	7,78E-01	7,00E-01	9,90E-01	8,68E-01	7,81E-01	7,98E-01	7,60E-01
R_{p2} (Ω.cm^2)		3,96E+03	7,17E+03	7,73E+04	4,85E+05	1,17E+05	1,75E+00	3,64E+05	3,36E+05
CPE_2	**Q_2**	6,99E-04	2,97E-04	3,94E-04	9,41E-05	1,47E-04	1,66E-08	1,65E-04	1,78E-04
	n_2	9,53E-01	7,00E-01	9,85E-01	7,77E-01	8,04E-01	8,72E-01	7,60E-01	8,60E-01
R_{p3} (Ω.cm^2)		1,09E+05	-	-	-	3,26E+02	2,45E+05	2,20E+02	4,88E+04
CPE_3	**Q_3**	2,04E-04	-	-	-	1,02E-04	1,85E-04	7,33E-05	2,02E-04
	n_3	7,56E-01	-	-	-	8,08E-01	9,36E-01	7,74E-01	7,90E-01
R_{Tp} (Ω.cm^2)		1,15E+05	9,75E+04	9,73E+04	4,85E+05	2,35E+07	1,54E+06	3,89E+05	3,85E+05

Tablo 3.2 PCL nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri ve toplam polarizasyon direnci

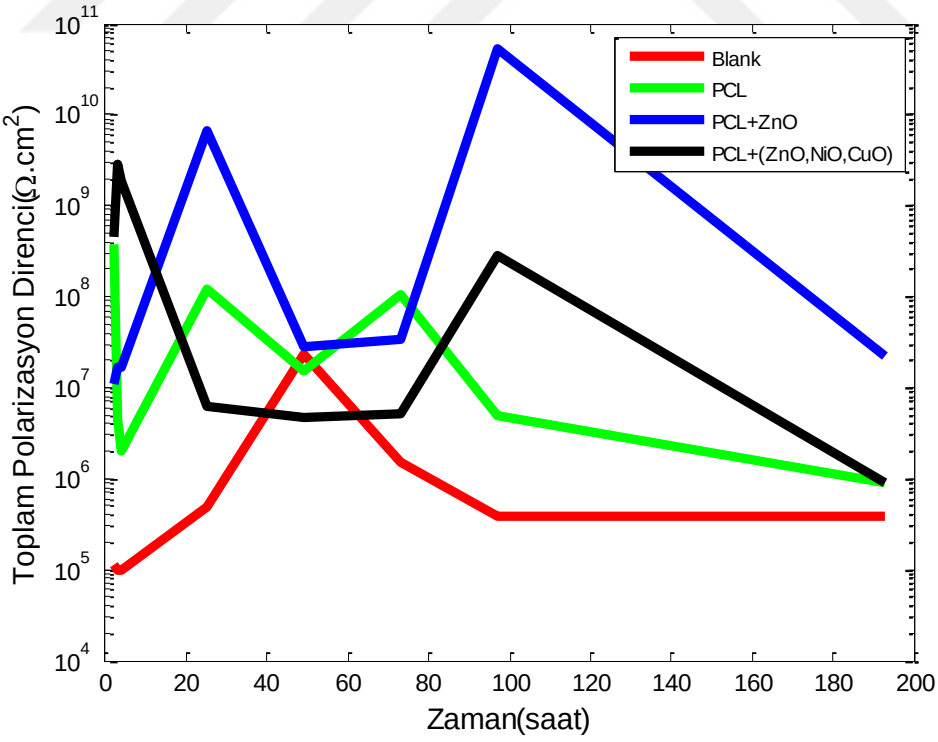
Devre Elemanları		Zaman (saat)							
		1	2	3	24	48	72	96	192
$R_s(\Omega.cm^2)$		8,93E-02	2,53E+02	1,77E-01	7,48E-01	1,54E+01	2,49E+01	1,80E+02	1,22E+02
$R_{p1}(\Omega.cm^2)$		6,88E-03	4,57E+06	1,99E+06	1,00E+08	6,01E+06	3,50E+01	2,51E+04	9,11E+05
CPE_1	Q_1	6,03E-07	1,67E-05	2,19E-05	8,29E-05	2,27E-05	3,83E-07	1,94E-04	2,38E-05
	n_1	8,87E-01	8,93E-01	8,84E-01	9,54E-01	9,75E-01	8,70E-01	9,10E-01	8,65E-01
$R_{p2}(\Omega.cm^2)$		2,58E+05	3,58E+02	3,54E+03	1,49E+07	8,90E+06	7,02E+06	4,44E+02	1,53E+03
CPE_2	Q_2	3,14E-05	1,67E-04	2,20E-04	5,53E-04	3,10E-03	1,36E-05	1,47E-04	1,57E-03
	n_2	9,46E-01	9,90E-01	9,30E-01	9,52E-01	7,03E-01	8,99E-01	7,16E-01	9,94E-01
$R_{p3}(\Omega.cm^2)$		3,79E+08	2,86E+02	2,76E+04	4,93E+06	2,77E+05	9,94E+07	4,83E+06	1,41E+03
CPE_3	Q_3	3,84E-04	9,60E-05	1,78E-03	1,64E-05	3,35E-05	2,22E-04	1,50E-05	2,48E-04
	n_3	9,80E-01	7,64E-01	9,12E-01	8,90E-01	8,04E-01	9,66E-01	9,20E-01	7,00E-01
$R_{p4}(\Omega.cm^2)$		8,90E-01	-	-	-	-	-	-	-
$R_{Tp}(\Omega.cm^2)$		3,79E+08	4,57E+06	2,02E+06	1,20E+08	1,52E+07	1,06E+08	4,86E+06	9,14E+05

Tablo 3.3 PCL+ZnO nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri ve toplam polarizasyon direnci

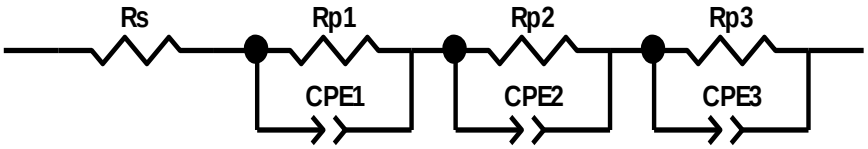
Devre Elemanları		Zaman (saat)							
		1	2	3	24	48	72	96	192
$R_s(\Omega.cm^2)$		1,41E+02	1,91E-01	3,60E-02	2,04E+02	1,00E-04	2,39E+01	3,00E+01	5,14E-01
$R_{p1}(\Omega.cm^2)$		1,09E+07	4,66E+05	2,10E+05	6,52E+09	7,82E-01	1,00E-04	1,31E+07	7,61E+01
CPE_1	Q_1	1,10E-05	5,50E-05	9,17E-05	2,34E-05	1,00E-13	1,81E-05	5,09E-01	6,74E-08
	n_1	9,15E-01	8,13E-01	8,10E-01	7,84E-01	8,76E-01	9,43E-01	8,78E-01	8,84E-01
$R_{p2}(\Omega.cm^2)$		9,43E+03	8,42E+02	1,62E+07	1,41E+01	1,46E+05	8,22E+00	1,37E+05	2,20E+07
CPE_2	Q_2	1,04E-04	8,47E-04	1,22E-05	1,91E-01	9,49E-01	4,27E-07	1,67E-04	9,79E-06
	n_2	9,74E-01	9,96E-01	8,95E-01	9,97E-01	8,61E-01	9,23E-01	9,98E-01	8,45E-01
$R_{p3}(\Omega.cm^2)$		-	1,60E+07	9,83E+02	6,90E+06	2,80E+07	3,42E+07	5,28E+10	4,39E+04
CPE_3	Q_3	-	1,32E-05	2,68E-03	1,87E-05	9,62E-06	9,09E-06	9,77E-06	3,11E-04
	n_3	-	9,07E-01	8,65E-01	9,38E-01	8,74E-01	8,63E-01	8,48E-01	0,997+00
$R_{Tp}(\Omega.cm^2)$		1,09E+07	1,65E+07	1,64E+07	6,53E+09	2,81E+07	3,42E+07	5,28E+10	2,20E+07

Tablo 3.4 PCL+(ZnO, CuO, NiO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki eş değer devre eleman değerleri ve toplam polarizasyon direnci

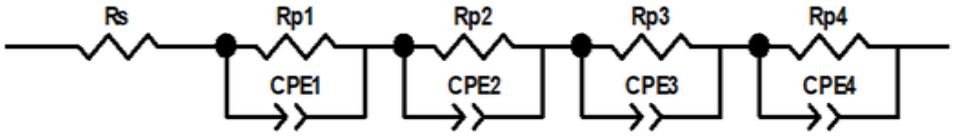
Devre Elemanları		Zaman (saat)							
		1	2	3	24	48	72	96	192
R_s ($\Omega.cm^2$)		4,14E-01	1,18E-02	5,63E+02	5,89E+01	1,12E+03	1,00E-04	4,35E+01	1,22E+02
R_{p1} (Ω)		2,45E+00	4,66E+04	1,84E+09	2,39E+03	4,64E+06	9,12E+01	2,79E+02	9,11E+05
CPE_1	Q_1	1,00E-13	1,09E-01	2,16E-06	1,33E-06	1,54E-05	2,87E-05	1,00E-13	2,38E-05
	n_1	7,89E-01	9,22E-01	9,96E-01	9,81E-01	7,65E-01	9,88E-01	9,90E-01	8,65E-01
R_{p2} ($\Omega.cm^2$)		5,95E+00	5,89E+07	5,72E+07	6,32E+06	3,70E+04	5,18E+06	2,88E+08	1,53E+03
CPE_2	Q_2	1,00E-13	6,10E-09	2,16E-09	1,55E-05	1,23E+01	1,60E-05	3,86E-05	1,57E-03
	n_2	9,83E-01	9,00E-01	7,25E-01	7,62E-01	7,00E-01	7,66E-01	7,53E-01	9,95E-01
R_{p3} ($\Omega.cm^2$)		1,91E+08	8,79E+07	7,52E-02	7,32E+03	6,56E+03	7,76E+03	6,34E+03	1,41E+03
CPE_3	Q_3	1,90E-10	2,42E-10	1,00E-13	1,83E-09	1,03E-08	8,23E-09	1,18E-08	2,48E-04
	n_3	7,99E-01	7,70E-01	8,82E-01	7,96E-01	7,00E-01	7,00E-01	7,00E-01	7,00E-01
R_{p4} ($\Omega.cm^2$)		2,54E+08	2,67E+09	3,66E+06	-	-	-	-	-
CPE_4	Q_4	2,49E-09	2,52E-06	2,70E-10	-	-	-	-	-
	n_4	8,98E-01	9,98E-01	9,70E-01	-	-	-	-	-
R_{Tp} ($\Omega.cm^2$)		4,45E+08	2,82E+09	1,90E+09	6,33E+06	4,68E+06	5,19E+06	2,88E+08	9,14E+05



Şekil 3.4 Numunelerin zamana karşılık toplam polarizasyon direnci grafiği



Şekil 3.5 Kör (Blank) SS ve PCL+ZnO nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisinde elde edilen empedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli (Rs:Elektrolit direnci, Rp:Polarizasyon direnci, CPE:Sabit faz elemanı)



Şekil 3.6 PCL nanolifle kaplanmış SS ve PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisinde elde edilen empedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli (Rs:Elektrolit direnci, Rp:Polarizasyon direnci, CPE:Sabit faz elemanı)

Tablo 3.1-Tablo 3.4'de, 316L SS ve kaplama yapılmış 316L SS'lerin eşdeğer devre elemanı değerleri ve hesaplanan toplam polarizasyon direnci değeri verilmiştir. Şekil 3.4'te 1-192 saatlik verilerde, 316L SS çoğu saat diliminde en düşük polarizasyon direncine sahipken, PCL+ZnO diliminde en yüksek polarizasyon direncine sahiptir. 100 saatten sonra, kaplama olan numunelerde, toplam polarizasyonda genel bir düşüş eğilimi gözlemlenmiştir.

Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da blank 316L SS ve kaplama yapılmış 316L SS'ler için eş değer devre modelleri görülmektedir. Eşdeğer devre modellerinde Rs, elektrolit direncini göstermektedir. Matematiksel olarak, Nyquist grafiğinde, eğrinin *x* eksenini ilk kestiği noktayı ifade eder. R_p değerleri ise polarizasyon direncini göstermektedir. CPE değerleri, kaplama kapasitansı, çift tabaka kapasitansı ve kaplamanın gözeneklilik direncini gösteren ortak bir değerdir. Aynı zamanada CPE, yüzey pürüzlülüğü, kaçak kapasitans ve homojen olmayan yüzey dağılımını karakterize etmek için de kullanılabilir (Choi vd., 2020). Bu devrelerin eşdeğer empedans (Z) gösterimi Eşitlik 3.1'de verilmiştir.

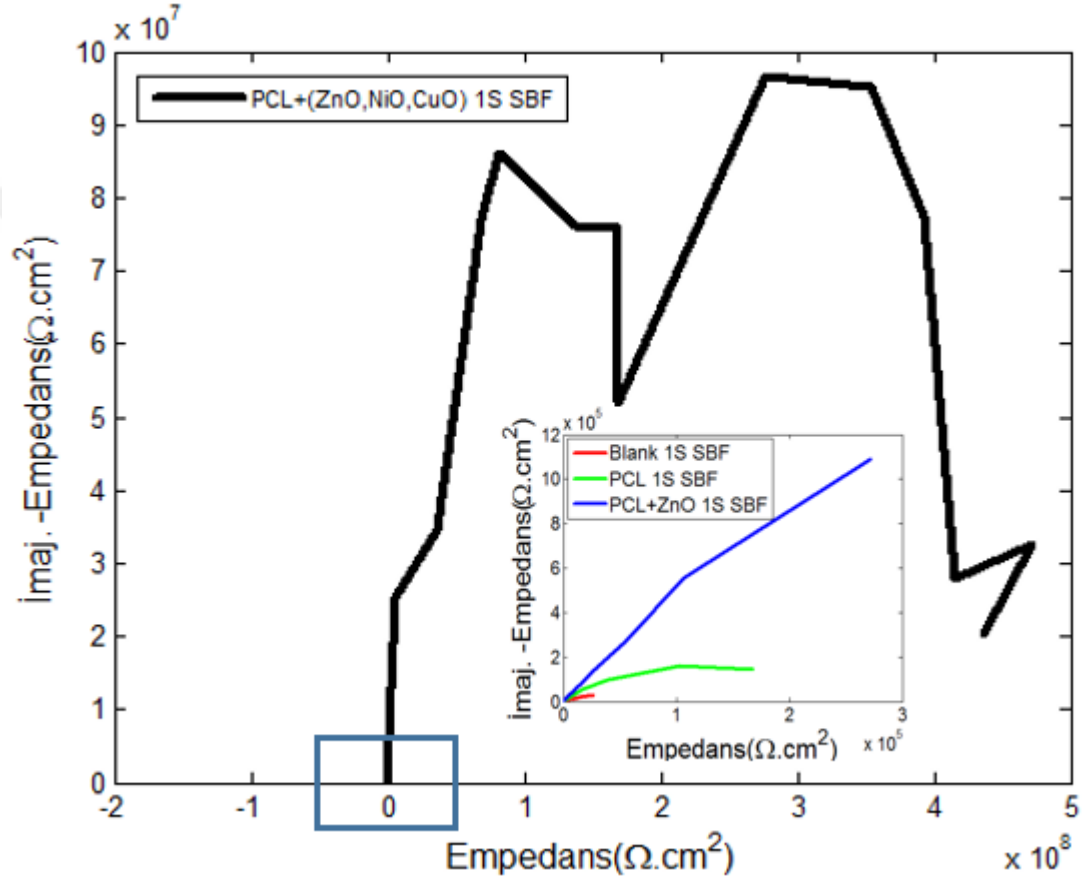
$$Z = R_s + \left(\frac{1}{R_{p1}} + \frac{1}{CPE_1}\right) + \left(\frac{1}{R_{p2}} + \frac{1}{CPE_2}\right) + \left(\frac{1}{R_{p3}} + \frac{1}{CPE_3}\right) + \left(\frac{1}{R_{p4}} + \frac{1}{CPE_4}\right)$$

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{R_{p1}} + \frac{Q_1(j\omega)^{n_1}}{1}\right) + \left(\frac{1}{R_{p2}} + \frac{Q_2(j\omega)^{n_2}}{1}\right) + \left(\frac{1}{R_{p3}} + \frac{Q_3(j\omega)^{n_3}}{1}\right) + \left(\frac{1}{R_{p4}} + \frac{Q_4(j\omega)^{n_4}}{1}\right)$$

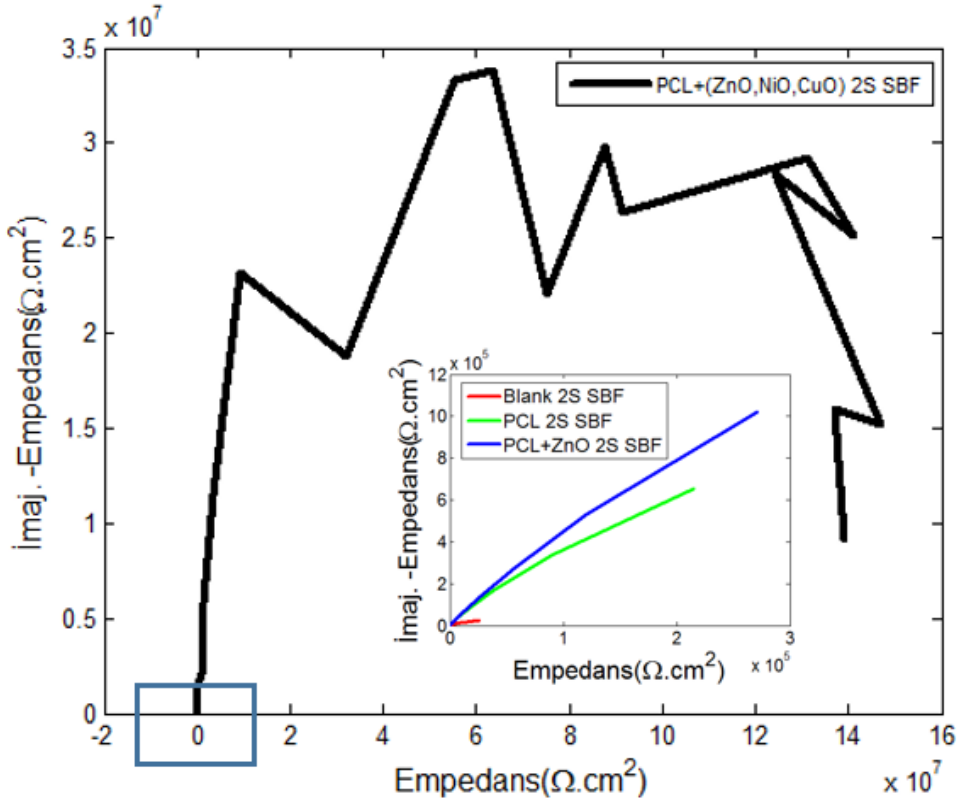
$$Z = R_s + \left[\frac{1 + R_{p1}(Q_1(j\omega)^{n_1})}{R_{p1}}\right] + \left[\frac{1 + R_{p2}(Q_2(j\omega)^{n_2})}{R_{p2}}\right] + \left[\frac{1 + R_{p3}(Q_3(j\omega)^{n_3})}{R_{p3}}\right] + \left[\frac{1 + R_{p4}(Q_4(j\omega)^{n_4})}{R_{p4}}\right] \quad (3.1)$$

3.2.2 Nyquist Analizi

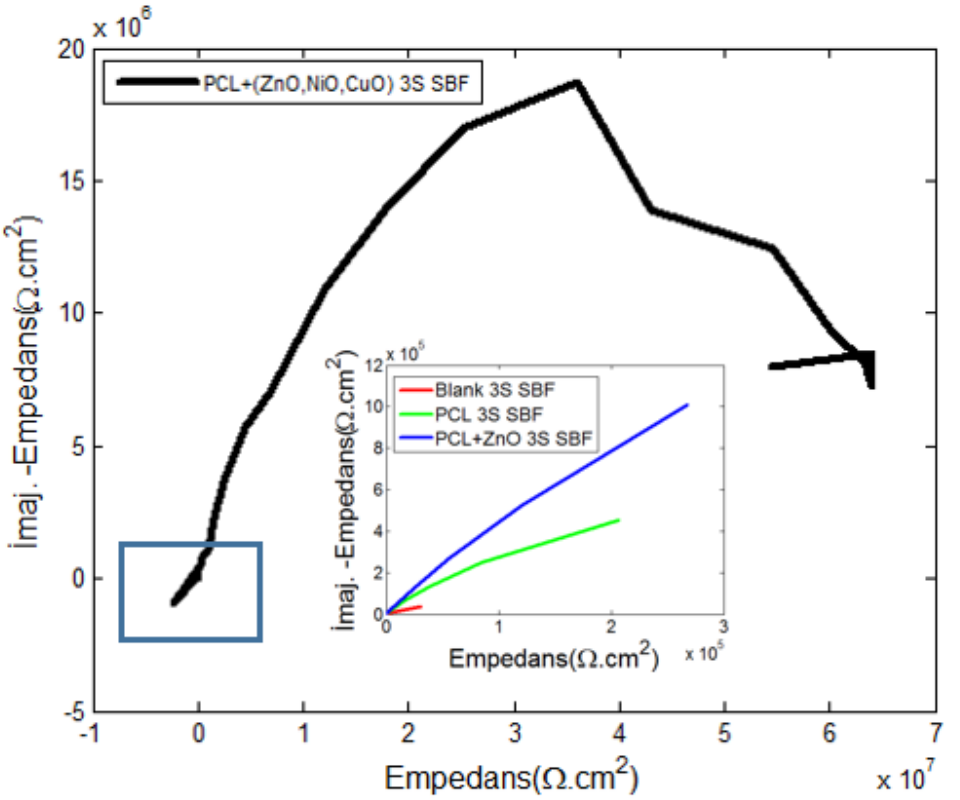
Kör (Blank) ve PCL, PCL+ZnO, PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanofibröz yapıyla kaplı 316L paslanmaz çeliğin 1 saat, 2 saat, 3 saat, 24 saat, 48 saat, 72, saat, 96 saat ve 192 saat'lik Nyquist grafikleri Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'de verilmiştir.



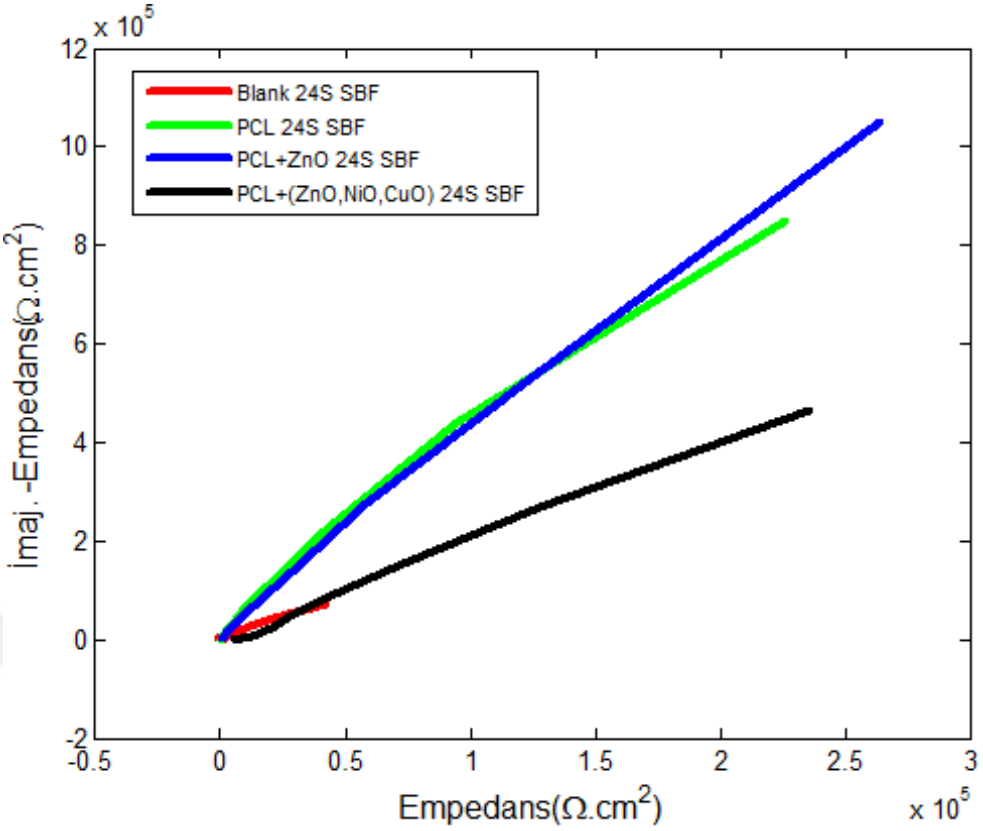
Şekil 3.7 SBF içerisindeki 1 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



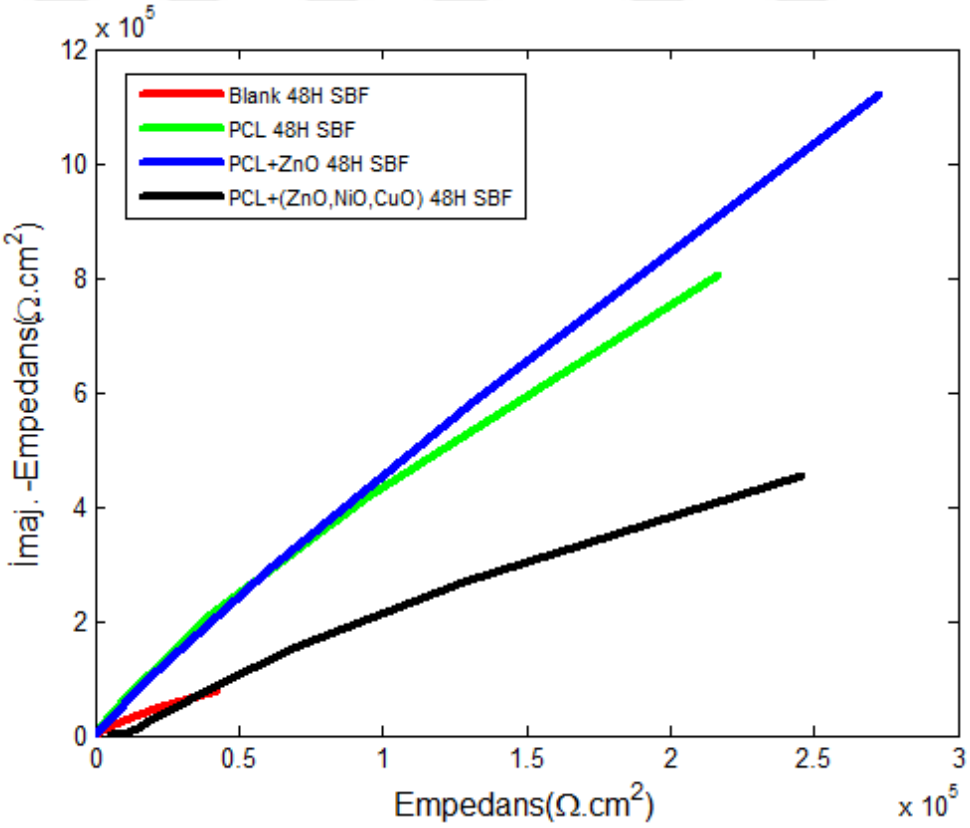
Şekil 3.8 SBF içerisindeki 2 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



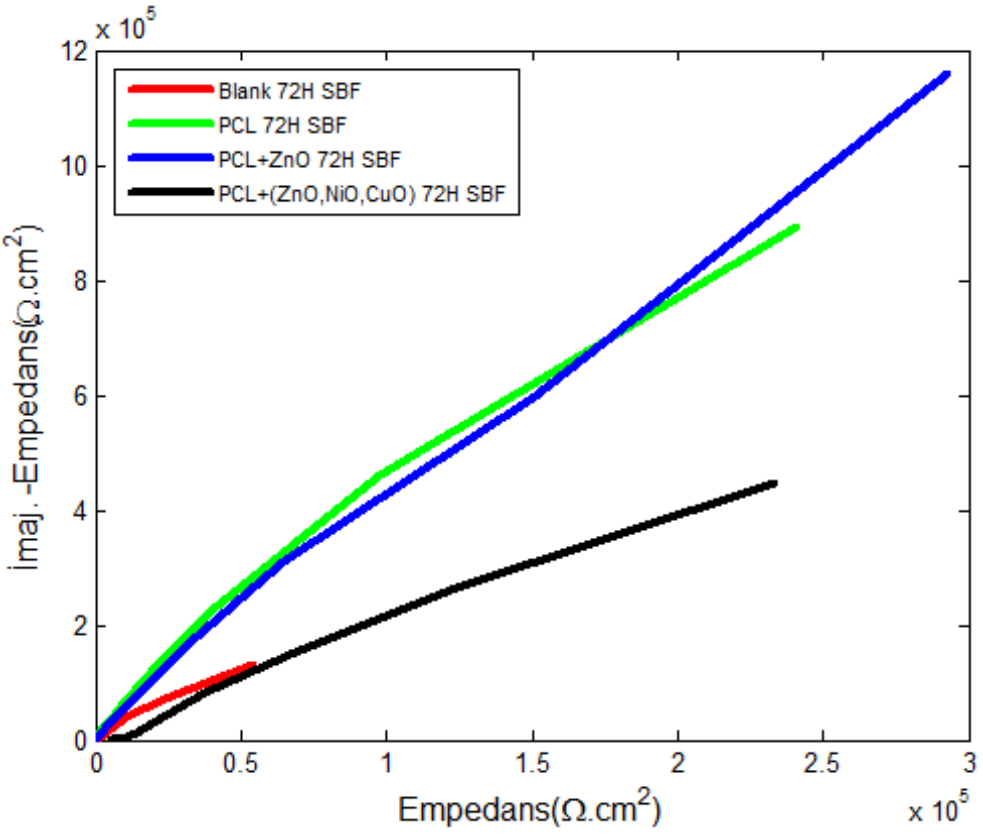
Şekil 3.9 SBF içerisindeki 3 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



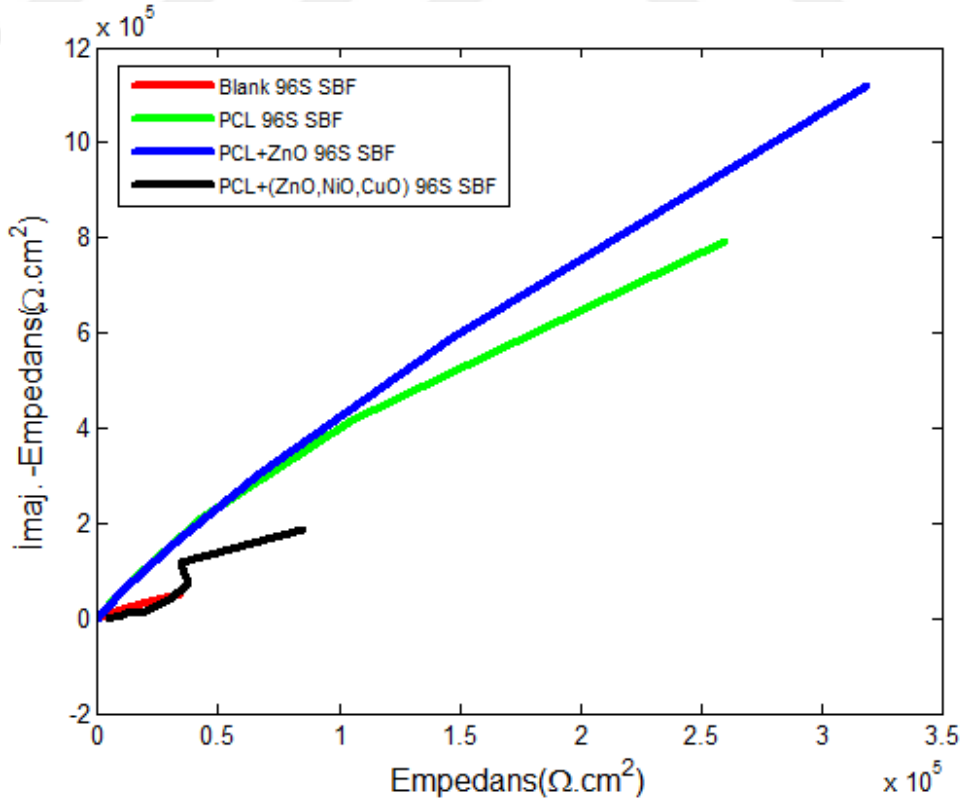
Şekil 3.10 SBF içerisindeki 24 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



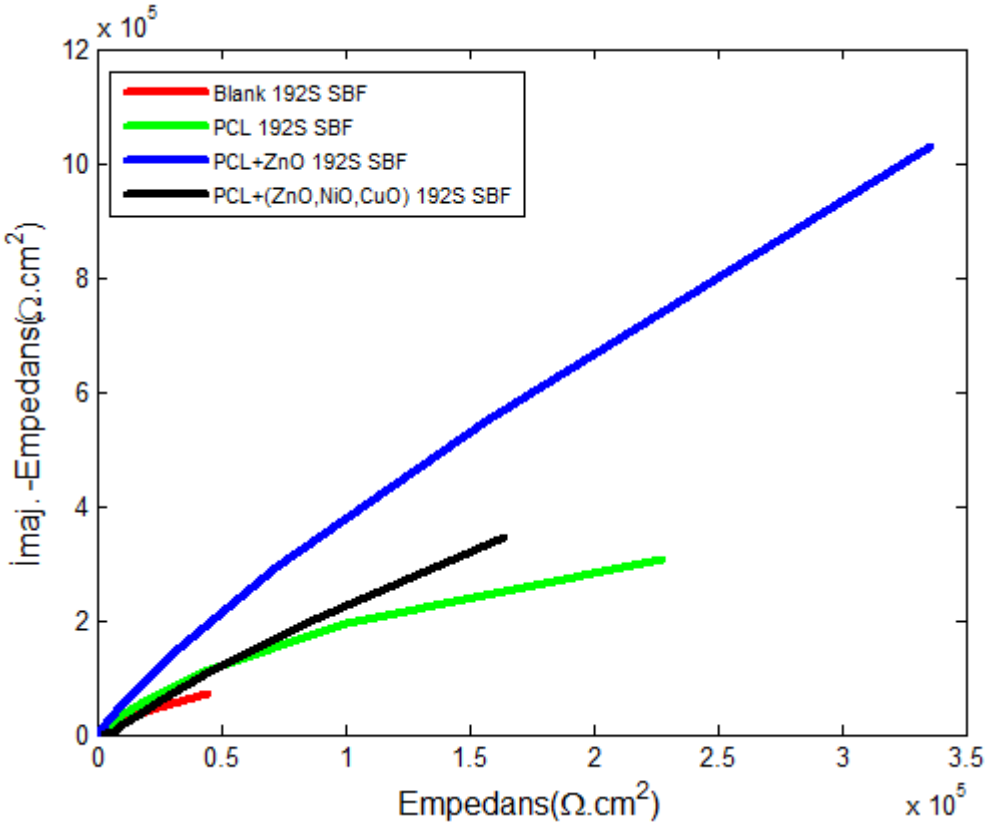
Şekil 3.11 SBF içerisindeki 48 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



Şekil 3.12 SBF içerisindeki 72 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



Şekil 3.13 SBF içerisindeki 96 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği



Şekil 3.14 SBF içerisindeki 192 saatlik ölçüm için elde edilen Nyquist grafiği

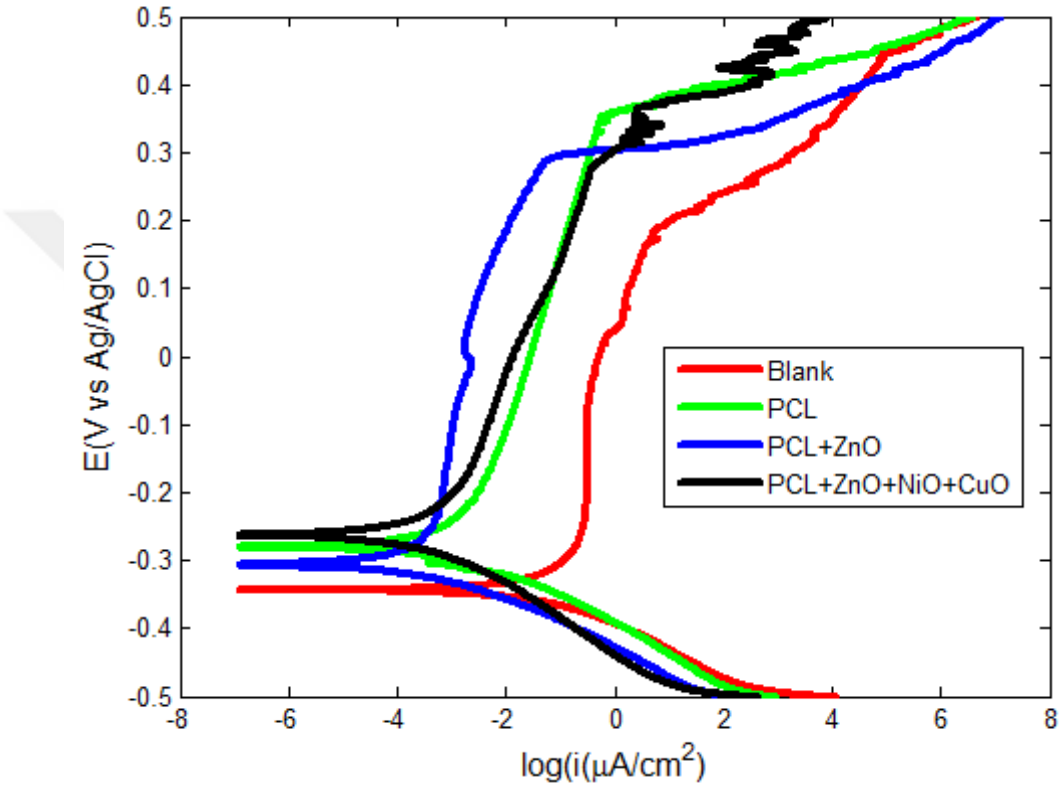
Nyquist grafiklerinde, ilk üç saatte, PCL+(ZnO, CuO, NiO) kaplaması en yüksek empedans değerlerine ulaşmışken, 192 saate kadar olan zaman diliminde, PCL+ZnO kaplaması en yüksek empedans değerini vermektedir. İlk üç saat için PCL+ZnO kaplaması, empedans değeri olarak ikinci sırada gelmektedir. Son sırada ise PCL kaplama yer alır. 1-8 gün arasındaki empedans verilerinde, PCL+ZnO kaplamadan sonra, en yüksek empedans değeri, PCL kaplamaya aittir. En son sırada , PCL+(ZnO, CuO, NiO) kaplaması gelmektedir. Ancak 8. gün sonunda, PCL+(ZnO, CuO, NiO) kaplaması yükseliş eğiliminde, PCL kaplaması ise düşüş eğiliminde olduğu gözlemlenmektedir.

3.2.3 Tafel Analizi

Tafel yöntemi ile 8 günlük ölçüm sonucu elde edilen eğriler Şekil 3.16'da verilmiştir. Tafel analizi ile koruma etkinliği değerleri ve doğrusal polarizasyon direnci değerleri bulunmuş ve diğer parametrelerle birlikte Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5 Tafel analizi parametreleri

Numuneler	E_{corr}	I_{corr}(µA/cm^2)	β_a (Anodik eğim)	β_c (Katodik eğim)	KE%	R_{LPR}	$KE_{LPR.}$ %
Blank	-0,3436	0,281	0,254	0,097	-------	77220	---------
PCL	-0,2791	0,042	0,620	0,102	85,02	515300	85,01
PCL+ZnO	-0,3058	0,029	0,478	0,090	89,7	748800	89,67
PCL+(ZnO,NiO,CuO)	-0,2629	0,025	0,419	0,127	91,1	837100	90,8

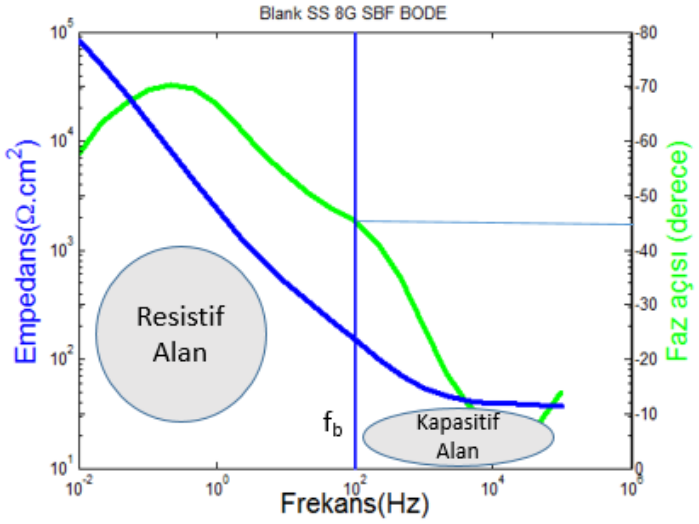


Şekil 3.15 Numunelerden 8 günlük SBF içine daldırılma souncu elde edilen Tafel eğrileri

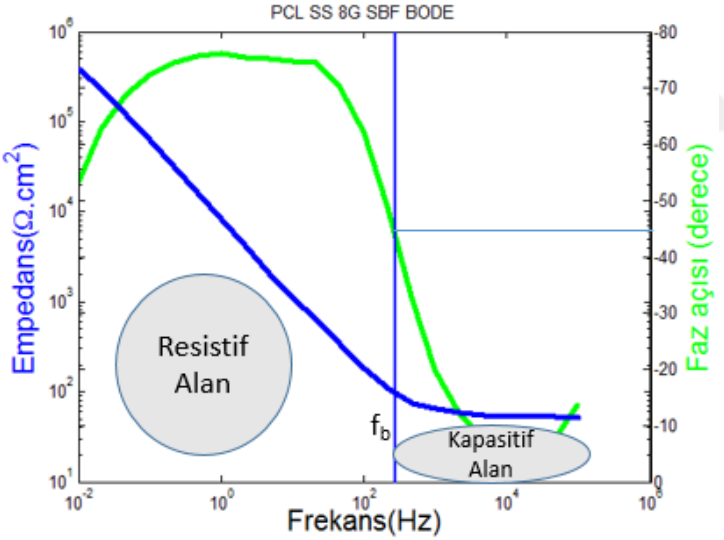
Tafel analizinde, en yüksek %korozyon inihibisyon değeri, PCL+(ZnO,NiO,CuO) kaplamasına aitken (91,1 – 90,8), en düşük %korozyon inihibisyon değeri, PCL kaplamasına (85,02 – 85,01) aittir. PCL+ZnO kaplamasına ait değerler ise, 89,70 ve 89,67'dir. Şekil 3.15'de numunelere ait Tafel eğrileri görülmektedir.

3.2.4 Kaplama Hasar Analizi

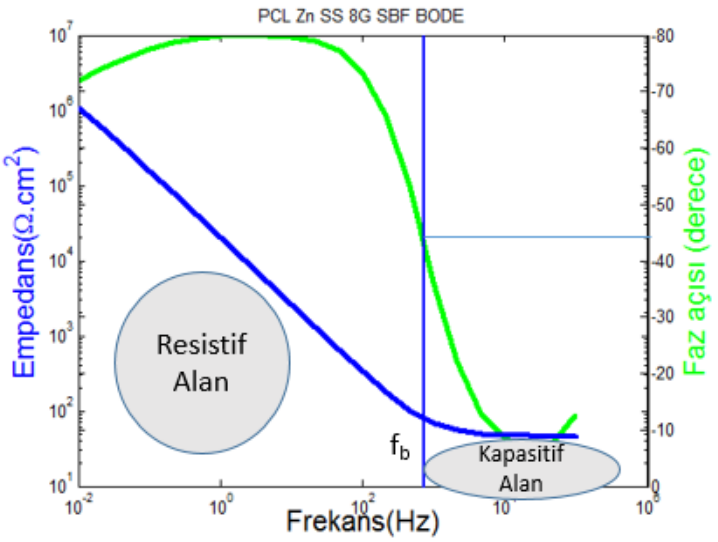
Kaplama hasar analizinde, Bode diyagramı altında kalan bölgelerde, kırılım noktası frekansı sayesinde, resistif alanın, kapasitif alana bölünmesiye elde edilen kaplama hasar indeksleri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.16, Şekil 3.19).



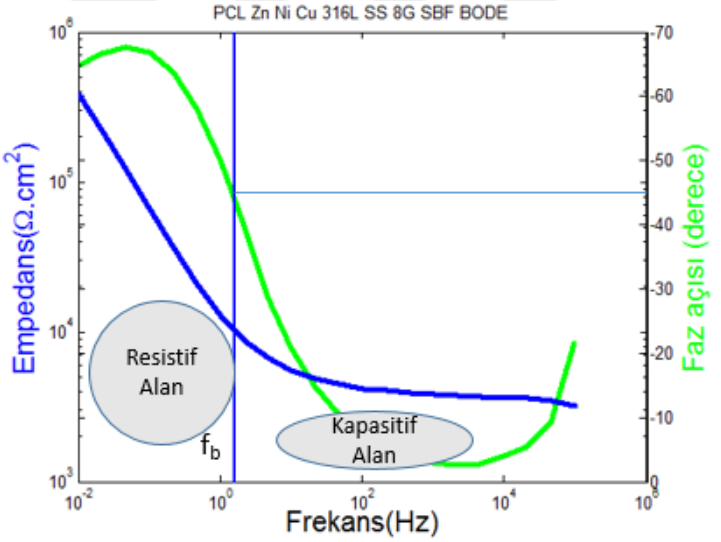
Şekil 3.16 SBF içerisinde 192 saatlik Blank (Kör) ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri (alan değerleri, integral yöntemiyle bulunmuştur)



Şekil 3.17 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri (alan değerleri, integral yöntemiyle bulunmuştur)



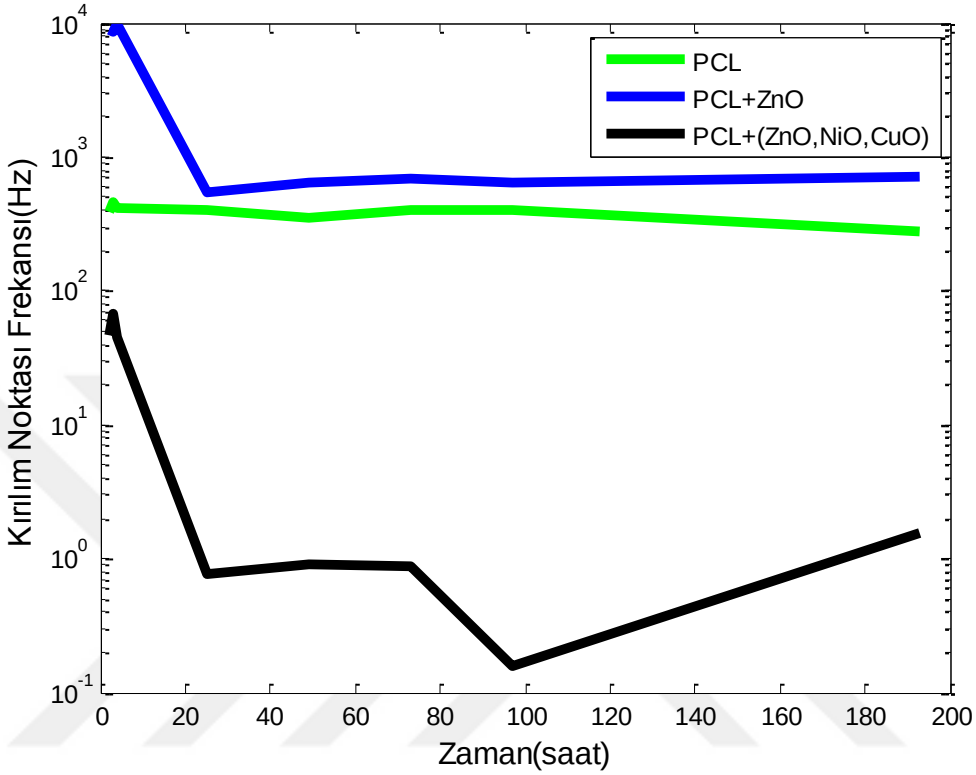
Şekil 3.18 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL+ZnO nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri (alan değerleri, integral yöntemiyle bulunmuştur)



Şekil 3.19 SBF içerisinde 192 saatlik 316L SS üzerine PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanofibröz kaplamasının ölçüm sonucu elde edilen Bode grafiğindeki kırılım noktası frekansı (f_b), kapasitif ve resistif alan gösterimleri (alan değerleri, integral yöntemiyle bulunmuştur)

Bode diyagramından elde edilen (Şekil 3.16 - 3.19), -45^o faz açısına karşılık gelen, kırılım noktası frekansında (Şekil 3.20) 0-192 saat aralığında, en düşük frekans değerlerine PCL+(ZnO+NiO+CuO) kaplaması sahipken, en yüksek frekans değerlerine PCL+ZnO numunesi sahiptir. Yine Bode grafiğinden elde edilen, kaplama hasar indeksi değerleri Tablo 3.6-3.8 arasında verilmiştir. Bu değer ne kadar küçükse, kaplamanın korozyon dayanımı o derecede yükselir. Şekil 3.21'de bu değerin

kıyaslaması yapılmıştır. 0-192 saatin çoğunda, PCL+(ZnO+NiO+CuO) kaplaması en düşük değerleri vermiştir.



Şekil 3.20 Kırılım noktası frekanslarının zamana göre değişimi

Tablo 3.6 PCL nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri

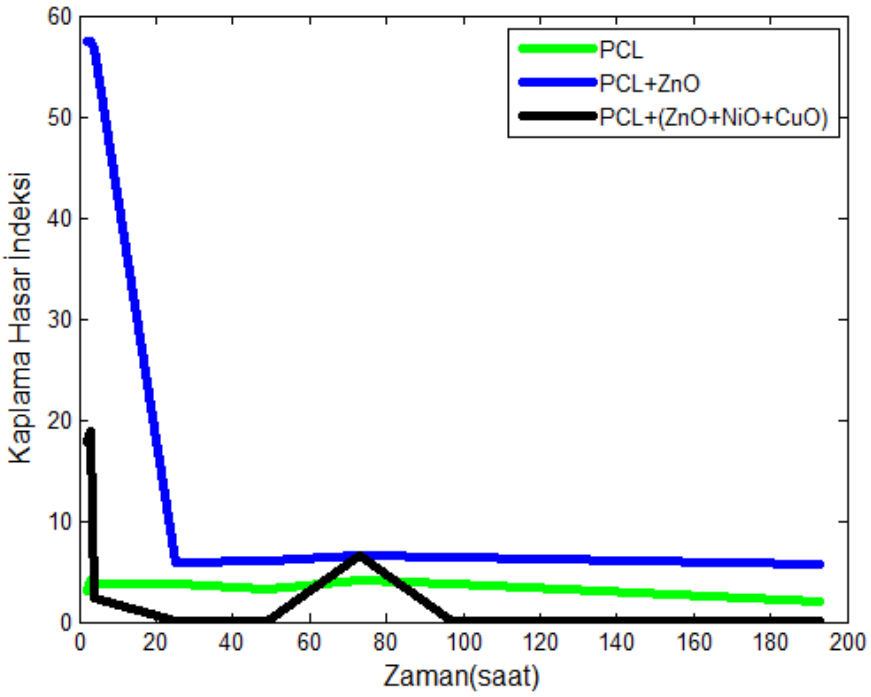
Süre (saat)	Numune	Hasar İndeksi (%)
1	PCL	3,1577
2		4,1480
3		3,7142
24		3,6925
48		3,2967
72		4,1523
96		3,8085
192		2,0139

Tablo 3.7 PCL+(ZnO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri

Süre (saat)	Numune	Hasar İndeksi (%)
1	PCL + ZnO	57,4938
2		57,4944
3		56,7788
24		5,8075
48		6,1167
72		6,5819
96		6,3443
192		5,6347

Tablo 3.8 PCL+(ZnO,NiO,CuO) nanolifle kaplanmış SS için SBF içerisindeki 1 saat - 192 saat için Kaplama Hasar İndeksi verileri

Süre (saat)	Numune	Hasar İndeksi (%)
1	PCL + (ZnO, CuO, NiO)	17,7665
2		18,7953
3		2,4535
24		0,0078
48		0,0079
72		6,5819
96		0,0025
192		0,0070



Şekil 3.21 Kaplama hasar indekslerinin karşılaştırılması

3.2.5 Kaplama Delaminasyon Analizi

Kaplama delaminasyon analizi için 1 günlük ve 8 günlük empedans verileri kullanılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9 Kaplama Delaminasyon İndeksi değerleri

Numune	Süre Aralığı (saat)	Kaplama Delaminasyon İndeksi
PCL	24 – 192	0,44
PCL+(ZnO)	24 – 192	0,09
PCL+(ZnO, NiO, CuO)	24 – 192	0,30

Tablo 3.9'da gösterilen kaplama delaminasyon indeksi verisinde, 1 gün – 8 gün aralığındaki ölçümler dikkate alınarak hesaplanan değerlerde, en düşük değer PCL+ZnO kaplamasına aitken, PCL kaplaması en yüksek değere sahiptir. PCL+(ZnO, NiO, CuO) kaplamasının kaplama delaminasyon indeks değeri ise sıralamada diğer iki kaplamanın arasında yer almaktadır.

4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Tablo 3.1 – Tablo 3.4'te her bir numune için, SBF içerisinde yapılan korozyon testlerinde, eşdeğer devre elemanlarının değerleri ve toplam polarizasyon direnci gösterilmiştir. Bu 192 saatlik veriler ışığında, PCL+ZnO kaplamasının çoğu saat aralığında, en iyi korozyon inhibisyon performansı gösterdiği görülmektedir. PCL+ZnO'dan sonra PCL+(ZnO,NiO,CuO) ve PCL'nin, en son da kör (blank) numunenin geldiği belirlenmiştir (Şekil 3.3). PBS içerisinde yapılan korozyon testlerinde ise, sırasıyla PCL+4F+(ZnO,NiO,CuO) numunesi ve PCL+2F+(ZnO,NiO,CuO) numunesi, toplam polarizasyon direnci için en iyi sonucu vermiştir.

Tafel eğrisinden elde edilen koruma etkinliği verisi hem $E_{corr\ ve}$ I_{corr} verileri kullanarak, hem de doğrusal polarizasyon direnci verisi kullanarak, iki farklı formülle hesaplanmıştır (Eşitlik 1.22 ve 1.23). Koruma etkinliği değerleri, üç farklı kaplama için birbirine yakın olsa da, iki eşitlik için de PCL+(NiO,CuO,ZnO) kaplaması en yüksek koruma etkinliğini verirken, ikinci sırada PCL+ZnO ve hemen arkasından PCL gelmektedir. PBS içerisinde yapılan testler için Tafel eğrilerinden elde edilen koruma etkinliği değerleri kıyaslandığında, en iyi performansı PCL+Grafit+(NiO,CuO,ZnO) numunesi vermiştir. Daha sonra sırasıyla, PCL+2F+(NiO,CuO,ZnO) ve PCL+(NiO,CuO,ZnO) numuneleri gelmektedir.

Elde edilen Nyquist grafikleri, toplam empedans açısından, ilk üç saatlik grafiklere bakıldığında, PCL+(NiO,CuO,ZnO) kaplaması, diğer kaplamalardan açık ara korozyon inhibisyonu açısından daha yüksek performans göstermiştir. 1 gün – 8 gün arası toplam empedansa bakıldığında ise PCL+ZnO kaplaması, en iyi performansı göstermiştir. Bu süre zarfında, PCL+(NiO,CuO,ZnO) kaplamasında, toplam empedans değeri olarak ciddi bir düşüş gözlemlenmektedir. PBS içerisinde yapılan testlerdeki Nyquist grafiklerinde, en yüksek empedans değerleri sırasıyla, PCL+Grafit+(NiO,CuO,ZnO), PCL+Grafit+ZnO ve PCL+ZnO numunelerine aittir.

Toplam empedans verilerinin kullanıldığı bir diğer parametre olan kaplama delaminasyon verisinde, 0,1 Hz'deki 24 saatlik ve 192 saatlik toplam empedans

değerleri oranlanmış ve kaplamaların korozyon inhibisyon performasnı açısından en iyisi, en küçük değere sahip PCL+ZnO kaplaması olmuştur. Sıralamada, daha sonra PCL+(ZnO, NiO, CuO) ve en son da PCL kaplaması gelmektedir (Tablo 3.9).

Bode grafiklerinden elde edilen, kırılım noktası frekans değerleri incelendiğinde, 1 saat – 192 saat arası en küçük değerlere sahip olan (dolayısıyla kapasitif alanı, resistif alandan daha büyük olur) PCL+(ZnO, NiO, CuO) kaplaması, korozyon inhibisyonu açısından, en iyi sonucu vermiş olur. Yine, kırılım noktası frekansı ile bağlantılı olarak, kaplama hasar indeksi verileri için, 192 saat sonunda, değerler çok küçük ve birbirine yakın olmasına rağmen, en düşük değere sahip olan PCL+(ZnO, NiO, CuO) kaplaması, korozyon inhibisyonu açısından en iyi performansı vermiştir.

5. ÖNERİLER

Nanofibröz kaplamaların korozyon inhibisyon özelliğinin arttırılması için, kaplama kalınlığının arttırılması uygun olabilir. Kalınlık arttırımı, elektroeğirme süresinin uzatılması ile sağlanabilir. Diğer bir metod olarak, nanofibröz kaplama yapısına, nanofiberler arası bağlanmayı arttırıcı çeşitli katkı maddeleri veya çapraz bağlayıcı (gluteraldehit vb.) kullanımı önerilebilir. Polimer olarak, farklı polimerler veya kompozit yapılar oluşturulup, kaplama olarak denenebilir.

KAYNAKLAR

Abdal-hay, A. Barakat, N.A.M. Lim, J.K. (2013) Influence of electrospinning and dip-coating techniques on the degradation and cytocompatibility of Mg-based alloy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 420*, 37–45. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.12.009.

Abd El-Lateef H. M., Mohamed I.M.A., Zhu J.H., & Khalaf M. M. (2020). An efficient synthesis of electrospun TiO2-nanofibers/Schiff base phenylalanine composite and its inhibition behavior for C-steel corrosion in acidic chloride environments, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 112 306–321. doi:10.1016/j.jtice.2020.06.002.

Abedalwafa M., Wang F., Wang L., & Li C. (2013). Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications : A review. *Reviews on Advanced Materials Science, 34.* 123-140.

Alamiery A. A. (2021). Anticorrosion effect of thiosemicarbazide derivative on mild steel in 1 M hydrochloric acid and 0.5 M sufuric acid : Gravimetrical and theoretical studies. *Materials Science for Energy Technologies, 4.* 263-273. https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.07.004.

Alfalah G. K. M., Kamberli E., Abbar A. H., Kandemirli F., & Saraçoğlu M. (2020) Corrosion performance of electrospinning nanofiber ZnO-NiO-CuO/ PCL coated on mild steel in acid solution. *Surfaces and Interfaces, 21*, 100760. doi:10.1016/j.surfin.2020.100760.

Ammar S., Ramesh K, Ma I.W.A., Farah Z., Vengadaesvaran B., Ramesh S., & Arof A.K. (2017). Studies on SiO2-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity, *Surface & Coatings Technology 324*, 536–545. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.06.014.

Andrady L. A. (2008). *Science and Technology of Polymer Nanofibers*. New Jersey: Wiley Publications.

Anjum M. J., Ali H., Khan W. Q., Zhao J., & Yasin G. (2020). Metal/metal oxide nanoparticles as corrosion inhibitors. Rajendran S., Nguyen T., Kakooei S., Yeganeh M., & Li Y. (Eds.), *Corrosion Protection at the Nanoscale* (pp. 181-200). doi:10.1016/B978-0-12-819359-4.00011-8.

Bagherzadeh M., Haddadi H., & Iranpour M. (2016a). Electrochemical evaluation and surface study of magnetite/PANI nanocomposite for carbon steel protection in 3.5% NaCl, *Progress in Organic Coatings, 101*, 149–160. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.08.011.

Bagherzadeh M., Ghahfarokhi Z.S., & Yazdi E.G. (2016b) Electrochemical and surface evaluation of the anti-corrosion properties of reduced graphene oxide, *Royal Society of Chemistry Advances.* 6 22007–22015. doi:10.1039/C5RA26948B.

Bakhsheshi-Rad H.R., Akbari M., Ismail A.F., Aziz M., Hadisi Z., Pagan E., Daroonparvar M., & Chen X. (2019) Coating biodegradable magnesium alloys with electrospun poly-L-lactic acid-åkermanite-doxycycline nanofibers for enhanced biocompatibility, antibacterial activity, and corrosion resistance, *Surfaces Coatings Technology. 377,* 124898. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.124898.

Behzadnasab M., Mirabedini S. M., Kabiri K., & Jamali S. (2011). Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO_2 nanoparticles on mild steel in 3.5 % NaCl solution, *Corrosion Sciences, 53,* 89–98. doi:10.1016/j.corsci.2010.09.026.

Bertrand G., Mahdjoub H., & Meunier C. (2000). A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings, *Surface Coatings Technology 126,* 199–209. doi:10.1016/S0257-8972(00)00527-2.

Bhardwaj N., & Kundu S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances, 28,* 325-347. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.

Castro, J. Krishnan, K.G. Jamaludeen, S. Venkataragavan, P. & Gnanavel, S. (**2017)** Degradation and Corrosion Behavior of Electrospun PHBV Coated AZ-31 Magnesium Alloy for Biodegradable Implant Applications. *Journal of Bio Tribo Corrosion, 3,* 52. doi: 10.1007/s40735-017-0113-0.

Choi W., Shin H.C., Kim J. M., Choi J, Y., & Yoon W. S. (2020). Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *Journal of Electrochemistry Science and Technol*ogy, *11(1),* 1-13. doi:10.33961/jecst.2019.00528.

Chong K.Z., &. Shih T.S. (2003). Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution, *Materials Chemistry and Physics, 80,* 191–200. doi:10.1016/S0254-0584(02)00481-9.

Cieslik M., Kot M., Reczynski W., Engvall K., Rakowski W., & Kotarba A. (2012). Parylene coatings on stainless steel 316L surface for medical applications — Mechanical and protective properties, *Materials Science and Engineering C.,* 32, 31–35. doi:10.1016/j.msec.2011.09.007.

Cohen R., Koch U., & Sard F. B. (1983). Electroplating of cyclic multilayered alloy (CMA) coatings, *Journal of the Electrochemical Society, 130(10),* 1987–1995. doi: 10.1149/1.2119507.

Conceicao T.F., Scharnagl N., Blawert C., Dietzel W., & Kainer K.U. (2010). Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide) [PEI], *Corrossion Science, 52,* 2066–2079. doi:10.1016/j.corsci.2010.02.027.

Conceiçao T.F. (2011). Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings. Yüksek Lisans Tezi. *Berlin Teknik Üniversitesi*, Berlin.

Covelo A., Genescá J., Barba, A., Menchaca C., Uruchurtu J., & Hernández M. (2015). Corrosion behavior of hybrid sol-gel films reinforced with electrospun nanofibres. In *Solid Sate Phenomena*; Elsevier Science: Amsterdam, Hollanda.

Cui M., Xu C., Shen Y., Tian H., Feng H., & Li J. (2018). Electrospinning superhydrophobic nanofibrous poly(vinylidene fluoride)/stearic acid coatings with excellent corrosion resistance. *Thin Solid Film*, *657*, 88–94. doi:10.1016/j.tsf.2018.05.008.

Davis J. R. (1994). *Stainless Steels*. Materials Park, Ohio : ASM International

Degner J., Singer F., Cordero L., Boccaccini A.R., & Virtanen S. (2013). Electrochemical investigations of magnesium in DMEM with biodegradable polycaprolactone coating as corrosion barrier, *Applied Surface Science, 282*, 264–270. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.115.

Deshpande P.P., Jadhav N.G., Gelling V.J., & Sazou D. (2014). Conducting polymers for corrosion protection: a review, *Journal of Coatings Technology and* Research, *11 (4)*, 473–494. doi : 10.1007/s11998-014-9586-7.

Dieleman C.D., Denissen P.J., & Garcia S.J. (2018). Long-Term Active Corrosion Protection of Damaged Coated-AA2024-T3 by Embedded Electrospun Inhibiting Nanonetworks. *Advanced Materials Interfaces*, *5*, 1800176. doi:10.1002/admi.201800176.

Dominguez-Crespo M.A., Torres Huerta A.M., Rodriguez E., Gonzalez-Hernandez A., Brachetti-Sibaja S.B., Dorantes-Rosales H.J., & Lopez-Oyama A.B. (2018). Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, *746*, 688–698. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.319.

Dong Y., Li S., & Zhou Q. (2018). Self-healing capability of inhibitor-encapsulating polyvinyl alcohol/polyvinylidene fluoride coaxial nanofibres loaded in epoxy resin coatings. *Progress in Organic Coatings*, *120*, 49–57. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.03.010.

Eliaz N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A review, *Materials*, *12*, 407, 1-91. doi:10.3390/ma12030407.

Es-Saheb M., Sherif E.M., El-Zatahry A., Rayes M.M.E., & Khalil K.A. (2012a). Corrosion passivation in aerated 3.5% NaCl solutions of brass by nanofibre coatings of polyvinyl chloride and polystyrene. *International Journal of Electrochemical Science, 7*, 10442–10455.

Es-saheb M., Elzatahry A.A., Sherif E.-S.M., Alkaraki A.S., & Kenawy E.- R. (2012b). A novel electrospinning application for polyvinyl chloride nanofibre coating deposition as a corrosion inhibitor for aluminum, steel, and brass in chloride solutions. *International Journal of Electrochemical Science, 7*, 5962–5976.

Faghani G., Rabiee S.M., Nourouzi S., & Elmkhah H. (2020). Corrosion behavior of TiN/CrN nanoscale multi-layered coating in Ringer's solution, *IJE Transactions B: Applications*, *33*, No. 2, 329-336. doi: 10.5829/ije.2020.33.02b.18.

Feng Z., & Frankel G. S. (2016). Evaluation of coated Al alloy using the breakpoint frequency method, *Electrochimica Acta 187*, 605–615. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.114.

Firouzi A., del Gaudio C., Lamastra F.R., Montesperelli G., & Bianco, A. (2015). Electrospun polymeric coatings on aluminum alloy as a straightforward approach for corrosion protection. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*, 41250. doi:10.1002/app.41250.

Floroian L., Florescu M., Sima F., Popescu-Pelin G., Ristoscu C., & Mihailescu I.N. (2012). Synthesis of biomaterial thin films by pulsed laser technologies: Electrochemical evaluation of bioactive glass-based nanocomposite coatings for biomedical applications, *Materials Science and Engineering*, *C 32*, 1152–1157. doi:10.1016/j.msec.2012.03.001.

Gaballah S., Shehata N., Shaaban M., Nosier S., Hefnawy, A., & Hamed A. (2017). Samir, E. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution using ceria doped polyvinyl chloride nanofibre. *International Journal of Electrochemical Science*, *12*, 1094–1105. doi: 10.20964/2017.02.05.

Gore M.P., Balakrishnan S., & Kandasubramanian B. (2019). Superhydrophobic corrosion inhibition polymer coatings. Samal S. K., Mohanty S., & Nayak S. K. (Eds.), *Superhydrophobic polymer coatings*, (pp:223-243). Elsevier.

Gümüşderelioğlu M. (2002). Yeni Ufuklara : Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik.*

Haeverbeke M. V., Stock M., & De Baets B. (2022). Equivalent electrical circuits and their use across electrochemical impedance spectroscopy application domains. *IEEE Access*, *10*, 51363-51379.

Hanas T., Kumar T.S.S., Perumal G., & Doble, M. (2016). Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating. *Materials Science and Engineering C*, *65*, 43–50. doi: 10.1016/ j.msec. 2016. 04.017.

Hanas, T., & Kumar, T.S.S. (2017) Tailoring biodegradation of fine grained AZ31 alloy implants by nanofibrous coatings. *Materials Today Proceedings*, *4*, 6697–6703. doi:10.1016/j.matpr.2017.06.444.

Hansen D.C. (2008). Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario. *Electrochemical Society Interface*, 17-31.

Hasnidawani J.N., Azlina H.N., Norita H., Samat N., Bonnia N.N., & Surip S.N. (2017). ZnO nanoparticles for anti-corrosion nanocoating of carbon steel, *Materials Science Forum*, *894*, pp 76-80. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.894.76

Hiromoto S. (2008). Corrosion of metallic biomaterials in cell culture environments. *The Electrochemical Society Interface*, 41-44.

Iribarren A., Rivero P.J., Berlanga C., Larumbe S., Miguel A. Fernandez-Palacio J., & Rodriguez, R. (2019). Multifunctional protective PVC-ZnO nanocomposite coatings deposited on aluminum alloys by electrospinning. *Coatings*, *9*, 216. doi:10.3390/coatings9040216.

Ishizaki T., Hieda J., Saito N., & Takai O. (2010) Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Electrochimical Acta.*, *55*, 7094–7101. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.064.

Jain P., Patidar B., & Bhawsar J. (2020). Potential of nanoparticles as a corrosion inhibitor: A review. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 6:43. doi:10.1007/s40735-020-00335-0.

Jehn H.A. (2000). Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. *Surface Coatings Technology*, *125*, 212–217. doi:10.1016/S0257-8972(99)00551-4.

Jeraldin U. A. M., & Santhi R. J. (2021). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by poly(o-aminothiophenol) and poly(o aminothiophenol)/CuO nanocomposites, *Asian Journal of Chemistry*, *33*, 2626-2632. doi:10.14233/ajchem.2021.23349.

Ji X., Wang W., Li W., Zhao X., Liu A., Wang X., & Liu, S. (2019). pH-responsible self-healing performance of coating with dual-action core-shell electrospun fibres. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *104*, 227–239. doi:10.1016/j.jtice.2019.06.022.

Jokar M., Darvishi S., Torkaman R., Kharaziha M., & Karbasi M. (2016). Corrosion and bioactivity evaluation of nanocomposite PCL-forsterite coating applied on 316L stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, *307*, 324–331. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.08.094.

Jones J. E., Chen M., & Yu Q. (2014). Corrosion resistance improvement for 316L stainless steel coronary artery stents by trimethylsilane plasma nanocoatings. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, *102*, 1363–1374. doi:10.1002/jbm.b.33115.

Karimi K. M., Torkaman R., Mohammadi H., Toutounchi A., Kharaziha M., & Alihosseini F. (2020). Electrochemical and in vitro bioactivity behavior of poly (ε-caprolactone) (PCL)-gelatin-forsterite nano coating on titanium for biomedical application, *Materials Today Communications*, *24*, 101326. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101326.

Kim J., Mousa H.M., Park C.H., & Kim C.S. (2017). Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning. *Applied Surface Science*, *396*, 249–258. doi:10.1016/j.apsusc.2016.10.092.

Kausar A. (2018). Corrosion prevention prospects of polymeric nanocomposites: A review, *Journal of Plastic Film & Sheeting., 0(0)*, 1–22. doi: 10.1177/8756087918806027.

Kocakulak M, İşoğlu A., İşoğlu S. D., & Albayrak A. (2014). Biyomalzemeler. Asyalı M. H., Kara S., & Yılmaz B. (Eds.), *Biyomedikal Mühendisliğinin Temelleri*. 1. Basım. Ankara. Nobel.

Korkmaz S. (2011). Kalça kırığı nedeniyle protez uygulanan yaşlı hastalarda öz bakım gücü ve öz yeterliliğin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.* İstanbul.

Köse N. (2016). Ortopedide biyomalzemeler ve implantlara biyolojik yanıt. F. Korkusuz (Ed.), *Musculoskeletal Research and Basic Science* (ss. 3-14). Springer.

Lanza, R., Langer R., & Vacanti J. (2014). *Principles of Tissue Engineering.*USA:Elsevier.

Law K.Y. (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. The *Journal of Physical Chemistry Letters, 5*, 686−688. doi:10.1021/jz402762h.

Lee L.H. (1991). *Fundementals of Adhesion.* New York : Springer

Li D., & Xia Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?, *Advanced Materials, 16*, 1151–1170. doi:10.1002/adma.200400719.

Li H.L., Narayanan S.T.S.N., Kim Y.K., Kong Y.M., Park I.S., Bae T.S., & Lee M.H. (2014). Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants. *Thin Solid Films, 562*, 561–567. doi:10.1016/j.tsf.2014.04.004.

Li J., Guan P., Li M., Zhang Y., Cheng P., & Jia R. (2017). Anticorrosive superhydrophobic polystyrene-coated mesh for continuous oil spill clean-u. *New Journal of Chemistry, 41*, 4862–4868. doi:10.1039/C7NJ00823F.

Li W., Shi L., Zhang X., Liu K., Ullah I., & Cheng P. (2017). Electrospinning of PCL nanofibers using H_2O as benign additive in PCL/glacial acetic acid solution. *Journal of Applied Polymer Science. 45578*. doi:10.1002/app.45578.

Li W., Zong Y., Liu Q., Sun Y., Li Z., Wang H., & Li Z. (2020) A highly stretchable and biodegradable superamphiphobic fluorinated polycaprolactone nanofibrous membrane for antifouling, *Progress in Organic Coatings*. *147*. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105776.

Li Z., & Wang C. (2013). Effects of working parameters on electrospinning. Z. M. Wang, Salamo G., Waag A., & Kishimato N. (Eds.), *One-Dimensional Nanostructures,* New York : Springer.

Loveday D., Peterson P., & Rodgers B. (2004). Evaluation of organic coatings with

electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Coatings Technology and Research,* 46-52.

Madurantakam P. (2009). Fabrication and characterization of bioactive, composite electrospun bone tissue engineering scaffolds intended for cleft palate repair. Doktora Tezi. *Virginia Commonwealth University*. Virginia.

Manivasagam G., Dhinasekaran D., & Rajaminickam A. (2010). Biomedical implants: corrosion and its preventation – A review. *Recent Patents on Corrosion Science, 2*, 40-54. doi:10.2174/1877610801002010040.

Mansfeld F., & Kendig M.W. (1988). Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy., *Proceedings of the Electrochemical Society, 86–11,* 828–833.

Menchaca C., Castaneda I., Soto-Quintero A., Guardián R., Cruz R., García-Sánchez M.A., & Uruchurtu J. (2012). Characterization of a "Smart" hybrid varnish electrospun nylon benzotriazole copper corrosion protection coating. *International Journal of Corrosion, 2012*, 925958. doi:10.1155/2012/925958.

Moghe A. K., Hufenus R., Hudson S. M., & Gupta B.S. (2009). Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of PCL. *Polymer, 50,* 3311-3318. doi:10.1016/j.polymer.2009.04.063.

Mohammed M.R., Radhi S.H., & Hadi A.N. (2021). A review on the latest developments of conducting polymer and composite coatings for enhancing biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomedical implants, E*uropean Journal of Engineering and Technology Research*, ISSN: 2736-576X. doi:10.24018/ejers.2021.6.5.2548.

Mohan C. C., Prabhath A., Cherian A.M., Vadukumpully S., Nair S.V., Chennazhi K., & Menon D. (2015). Nanotextured stainless steel for improved corrosion resistance and biological response in coronary stenting, *Nanoscale.* 832–841. doi:10.1039/C4NR05015K.

Mohandesnezhad S., Etminanfar M., Mahdavi S., & Safavi M.S. (2022). Enhanced bioactivity of 316L stainless steel with deposition of polypyrrole/ hydroxyapatite layered hybrid coating: Orthopedic applications. *Surfaces and Interfaces, 28,* 101604. doi:10.1016/j.surfin.2021.101604.

Mojarad Shafiee B., Torkaman R., Mahmoudi R., Emadi R., & Karamian E. (2019) An improvement in corrosion resistance of 316L AISI coated using PCL-gelatin composite by dip-coating method, *Progress in Organic Coatings, 130,* 200–205. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.057.

Nafi, A.W. Afifi, A. Abidin, N.I.Z. Aziz, H.A., & Kalantari N.K. (2018). Effect of the poly l-lactic acid coating on the corrosion of magnesium in hank's solution. *Sains Malaysiana, 47,* 169–179. doi:10.17576/jsm-2018-4701-20.

Nejad H.B., Garrison K.L., & Mather P.T. (2016). Comparative analysis of shape memory-based self-healing coatings. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *54*, 1415–1426. doi:10.1002/polb.24061.

Öztürk S. (2013). Potansiyel Korozyon İnhibitör Özelliği Taşıyan Bazı Amid Bileşiklerinin Tasarımı ve Sentezi. Doktora Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Bursa.

Panahi Z., Tamjid E., & Rezaei M. (2020). Surface modification of biodegradable AZ91 magnesium alloy by electrospun polymer nanocomposite: Evaluation of in vitro degradation and cytocompatibility, *Surface Coatings Technology*, *386*, 125461. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125461.

Park M., Lee J.E., Park C.G., Lee S.H., Seok H.K., & Choy Y.B. (2013). Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium, *Journal of Coating Technology Res*earch, *10 (5)*, 695–706, 2013. doi:10.1007/s11998-013-9474-6.

Polat N.H., Kap Ö., & Farzaneh A. (2018). Anticorrosion coating for magnesium alloys: Electrospun superhydrophobic polystyrene/SiO_2 composite fibres. *Turkish Journal of Chemistry*, *42*, 672–683. doi:10.3906/kim-1711-22.

Radwan A.B., Mohamed A.M.A., Abdullah A.M., & Al-Maadeed M.A. (2016). Corrosion protection of electrospun PVDF-ZnO superhydrophobic coating. *Surface of Coating Technology*, *289*, 136–143. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.12.087.

Radwan A.B., Abdullah A.M., Mohamed A.M.A., & Al-Maadeed M.A. (2018). New electrospun polystyrene/Al_2O_3 nanocomposite superhydrophobic coatings; Synthesis, characterization, and application. *Coatings*, *8*, 65. doi:10.3390/coatings8020065.

Raja P.B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., İsmail M.C., Kakooei S., & Rahim A.A. (2016). Reviews on corrosion inhibitors – A short view. *Chemical Engineering Communications*, (1-53). doi:10.1080/00986445.2016.1172485.

Ramezanzadeh B., Niroumandrad S., Ahmadi A., Mahdavian M., & Moghadam M. H. M. (2016). Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. *Corrosion Science* 103 283–304. doi:10.1016/j.corsci.2015.11.033.

Rezk, A.I.; Mousa, H.M.; Lee, J.; Park, C.H., & Kim, C.S. Composite PCL/HA/simvastatin electrospun nanofibre coating on biodegradable Mg alloy for orthopedic implant application. *Journal of Coating Technology Reserach,* **2019**, *16*, 477–489. doi:10.1007/s11998-018-0126-8.

Rivero P.J., Yurrita D., Berlanga C., Palacio J.F., & Rodríguez R. (2018). Functionalized electrospun fibres for the design of novel hydrophobic and anticorrosive surfaces. *Coatings*, *8*, 300. doi:10.3390/coatings8090300.

Rivero, P.J., Iribarren A., Larumbe S., Palacio J.F., & Rodríguez, R. (2019). A comparative study of multifunctional coatings based on electrospun fibres with incorporated ZnO nanoparticles. *Coatings, 9,* 367. doi:10.3390/coatings9060367.

Rivero P.J., Redin D.M., & Rodriguez R.J. (2020). Electrospinning: A powerful tool to improve the corrosion resistance of metallic surfaces using nanofibrous coatings, *Metals, 10,* 350. doi:10.3390/met10030350.

Saraç S. (2016). *Nanofibers of Conjugated Polymers*. Danvers : PanStanford Publishing.

Selveraj K. F., Sivakumar S., & Selveraj S. (2018). Nio-PANI composite as potential inhibitor for mild steel in acidic corrosion environment, *International Journal of Chemical Sciences, 16,* (2):268. doi:10.21767/0972-768X.1000268.

Shafiee B.M., Torkaman R., Mahmoudi M., Emadi R., & Karamian E. (2019). An improvement in corrosion resistance of 316L AISI coated using PCL-gelatin composite by dip-coating method, *Progress in Organic Coatings, 130,* 200–205. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.057.

Shan C.X., Hou X., & Choy K.L. (2008). Corrosion resistance of TiO2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surface Coatings Techn*ology, *202,* 2399–2402. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.066.

Sharma S., Ganjoo R., Thakur A., & Kumar A. (2022). Electrochemical characteriztion and surface morphology techniques for corrosion inhibition-a review. *Chemical Engineering Communications,* 1-36. doi:10.1080/00986445.2022.2039913.

Shchukin D.G., Zheludkevich M., Yasakau K., Lamaka S., Ferreira M.G.S., & Möhwald H. (2006). Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection, *Advanced Materials, 18,* 1672–1678. doi:10.1002/adma.200502053.

Sherif E.-S.M., Es-Saheb M., El-Zatahry A., & Alkaraki A.S. (2012). Coating electrospun polyvinyl alcohol and polyvinyl chloride fibres as corrosion passivation applications. *International Journal of Electrochemistry Science*, *7,* 6154–6167.

Solmaz R., & Kardaş G. (2009). Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis, *Electrochimical Acta, 54,* 3726–3734. doi:10.1016/j.electacta.2009.01.064.

Tang Y.C., Katsuma S., Fujimoto S., & Hiromoto S. (2006). Electrochemical study of 304 and 316L stainless steel in simulated body fluids and cell cultures. *Acta Biomaterialia 2.* 709-715. doi:10.1016/j.actbio.2006.06.003.

Tang Z. G., Black R. A., Curran J. M., Hunt J. A., Rhodes N.P., & Williams D.F. (2004). Surface Properties and biocompatibility of solvent-cast PCL films. *Biomaterials, 25,* 4741-4748. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.12.003.

Taşdemir M., Şenaslan F., & Çelik A. (2021). Investigation of corrosion and thermal behavior of PU–PDMS-coated AISI 316L. *e-Polymers, 21*, 355–365. doi:10.1515/epoly-2021-0035.

Thouless M. D. (1988). The role of fracture mechanism in adhesion. *MRS Symposium Proceedings, 119,* 51-62.

Tüken T., Erbil M., & Yazıcı B. (2009). Conducting polymers and corrosion protection, *Corrosion Protection: Processes, Management And Technologies,* pp.187-231.

Updegraff D. M. (1955). Microbiological corrosion of iron and steel, *Corrosion. 11(10):*44-48. doi:10.5006/0010-9312-11.10.44.

URL-1. PalmSens. Bode and Nyquist Plothttps://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/, Erişim Tarihi: 01/04/2022.

URL-2. http://lacey.se/science/eis/eis-principles/, Erişim Tarihi: 01/04/2022.

URL-3.https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4Phenylthiosemicarbazide #section=Structures, Erişim Tarihi: 04/02/2022.

Uwiringiyimana E., Sylvester O. P., Joseph I. V., & Adams F. V. (2016). The effect of corrosion inhibitors on SS's and Al alloys . A review. *African Journal of Pure and Applied Chemistry, 10(2),* 23-32. doi:10.5897/AJPAC2016.0676.

Uzunsoy D., & Küçükelyas B. (2016). *Elektrokimyasal Korozyon Deney Föyü*. Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/metalurji/Dosyalar/Elektrokimyasal%20Korozyon%20Deney%20F%C3%B6y%C3%BC.pdf, Erişim Tarihi : 09/09/2022.

Vadhva P., Hu J., Johnson M. J., Stocker R., Braglia M., Brett D. J. L., & Rettie A. J. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy for all-solid-state batteries:theory, methods and future outlook. *ChemElectroChem, 8,* 1930-1947. doi:10.1002/celc.202100108.

Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A, & Hussain C.M. (2021). Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Materials Advances, 2,* 3806–3850. doi:10.1039/d0ma00681e.

Vyroubal P., & Kazda T. (2018). Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Energy Storage, 15,* 23–31. doi:10.1016/j.est.2017.10.019.

Wan Z., Zhang T.F., Ding J.C., Kim C.M., Park S.W., Yang Y., Kim K.H., & Kwon S.H. (2017). Enhanced corrosion resistance of PVD-CrN coatings by ALD sealing layers, *Nanoscale Research Letters, 12,* 1–8. doi:10.1186/s11671-017-2020-1.

Wang D., & Bierwagen G.P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progressive Organic Coatings, 64,* 327–338.

doi:10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.

Winters G.L., & Nutt M. J. (2002). *Stainless Steels for Medical and Surgical Applications.*West Conshohocken : ASTM International.

Wong J.Y., Bronzino J. D., & Peterson D. R. (2013). *Biomaterials : Principles and Practices,* Boca Raton, Florida : CRC Press.

Wongpanya P., Pintitarartibodee N., Thumanu K., & Euaruksakul C. (2021). Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of 316L SS for joint replacement application by Ti-doped and Ti-interlayered DLC films. *Surface and Coating Technology, 425,* 127734. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127734.

Woodruff M. A., & Hutmacher D. W. (2010). The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science, 35,* 1217-1256. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.

Wu J.G., Chen J.H., Liu K.T., & Luo S.C. (2019). Engineering antifouling conducting polymers for modern biomedical applications, *ACS Applied Materials Interfaces, 11,* 21294−21307. doi:10.1021/acsami.9b04924.

Yan J., Xu P., Chen S., Wang G., Zhang F., Zhao W., Zhang Z., Deng Z., Xu M., Yun J., & Zhang Y. (2020). Construction of highly ordered ZnO microrod@SnO2 nanowire heterojunction hybrid with a test-tube brush-like structure for high performance lithium-ion batteries: experimental and theoretical study, *Electrochimical Acta, 330,* 135312. doi:10.1016/j.electacta.2019.135312.

Yanardağ T. (2019). *Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi*. Ankara: Gazi Kitabevi

Yang Y., Michalczyk C., Singer F., Virtanen S., & Boccaccini A.R. (2015). In vitro study of polycaprolactone/bioactive glass composite coatings on corrosion and bioactivity of pure Mg, *Applied Surface Science,* 355, 832–841. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.053.

Yaqub K.M, & Min-Hua C. (2019). A review on role of biomaterials in biomedical field, *International Journal of Bio-Pharma research, 8,* Issue 9, pp.2788-2793.doi:10.21746/ijbpr.2019.8.9.2.

Yılmaz E.Ç., Öner İ.V., & Yeşilyurt M.K. (2016). Vücut içerisinde kullanılan implantların korozyonu. *XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, 531-534, Bayburt.

Yılmaz G. (2013). Elektrokimyasal Yöntemle Nikel-TiO_2 Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.

Younis A. K., Ghayad I. M. & Kandemirli F. (2019a). Quantum chemical study on the corrosion inhibition of copper using some thiosemicarbazide and and tetrazoles. *Chemistry and Materials Research, 11,* No:2, doi: 10.7176/CMR/11-2-04.

Younis K. E. A. (2019b). Tiyosemikarbazid ve Tetrazol Türevlerinin Klorürlü Ortamdaki Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Yu Y., Zuo Y., Zhang Z., Wu L., Ning C., & Zuo C. (2019). Al_2O_3 coatings on zinc for anti-corrosion in alkaline solution by electrospinning. *Coatings, 9,* 692. doi:10.3390/coatings9110692.

Yüksekkaya M. (2017). Yerinde Bakım Uygulamaları İçin Elektriksel Empedans Analizi Ve Taşınabilir Lens Gerektirmeyen Geniş Alan Mikroskobik Görüntüleme Kullanan Mikroakışkan Biyosensörler. Doktora Tezi, *Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.

Zhao Y., Zhang Z. Yu L., & Tang Q. (2016a). Electrospinning of polyaniline microfibres for anticorrosion coatings: An avenue of enhancing anticorrosion behaviors. *Synthetic Metals, 212*, 84–90. doi:10.1016/j.synthmet.2015.12.007.

Zhao Y., Zhang, Z., & Yu L. (2016b) Corrosion protection of carbon steel by electrospun film containing polyaniline microfibres. *Reactive and Functional Polymers, 102*, 20–26. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.007.

Zhao X., Yuan S., Jin Z., Zhu Q., Zheng M., Jiang Q., Song H., & Duan J. (2020) Fabrication of composite coatings with core-shell nanofibers and their mechanical properties, anticorrosive performance, and mechanism in seawater, *Progressive Organic Coatings, 149,* 105893. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105893.

Zhao Y., Zhang Z., & Yu L. (2017a). Jiang, T. Hydrophobic polystyrene/electro-spun polyaniline coatings for corrosion protection. *Synthetic Metals*, *234*, 166–174. doi:10.1016/j.synthmet.2017.11.005.

Zhao Y., Xing C., Zhang Z., & Yu L. (2017b). Superhydrophobic polyaniline/polystyrene micro/nanostructures as anticorrosion coatings. *Reactive and Functional Polymers., 119,* 95–104. doi:10.1016/ j.reactfunctpolym.2017.08.005.

Zhen Z, Xi T., & Zheng Y. (2013). A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23*, 2283−2293. doi:10.1016/S1003-6326(13)62730-2.

Zhong Z., Qin J., & Ma J. (2015). Cellulose acetate/hydroxyapatite/chitosan coatings for improved corrosion resistance and bioactivity. *Materials Science and Engineering C, 49*, 251–255. doi:10.1016/j.msec.2015.01.020.

Zhu N., & Chen X., (2013). Biofabrication of Tissue Scaffolds. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. pp. 315-328. InTech.

EKLER

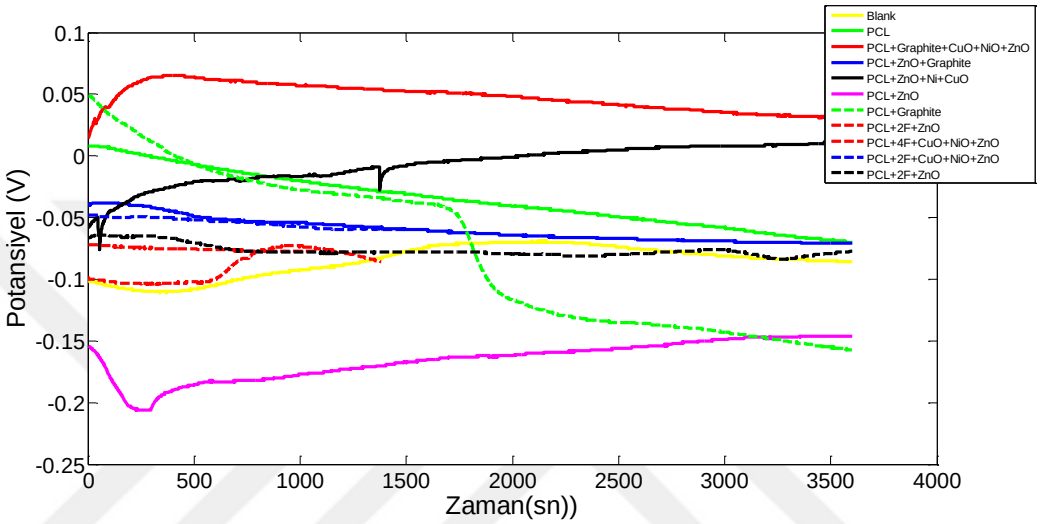
EKLER

EK A. Fosfat Tampon Çözeltinin (PBS) Hazırlanması

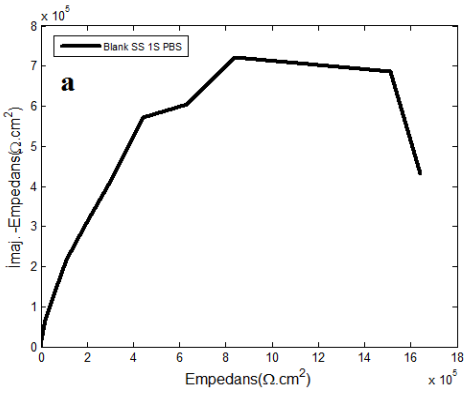
Nanolif numunelerin farklı bir çözeltide test edilmeleri için; fosfat tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti de aynı SBF gibi, canlı organizmadaki koşulları sağladığı için kullanılmaktadır. Monobazik ve dibazik fosfat, saf su ve bir miktar tuz (NaCl) kullanılarak hazırlanmıştır.

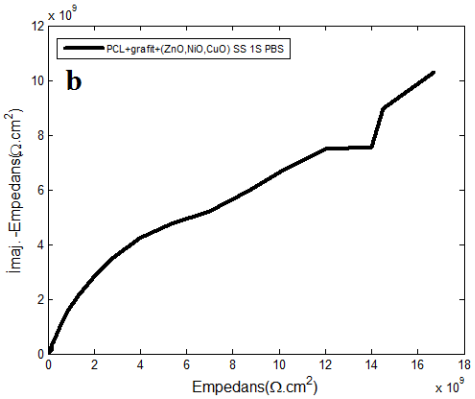
EK B. 316L SS yüzeyine kaplanan polimer numunelerin 1 saat süre için PBS içerisindeki korozyon inhibisyon özellikleri

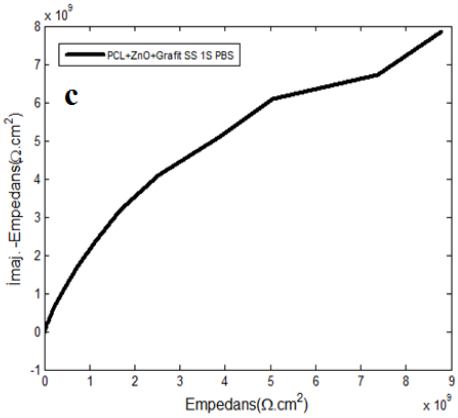
EK B1 Numunelerin OCP Grafikleri

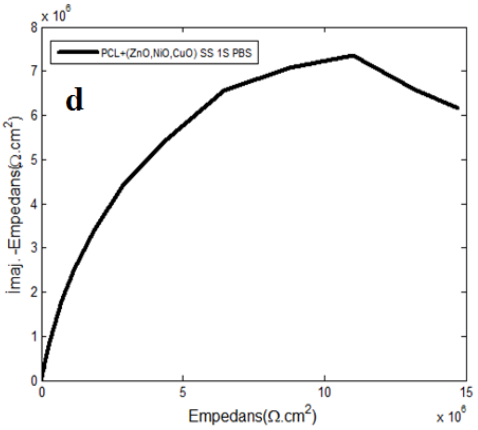


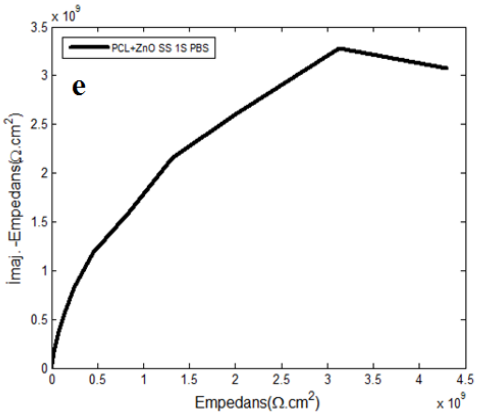
EK B.2 Numunelerin Nyquist Grafikleri

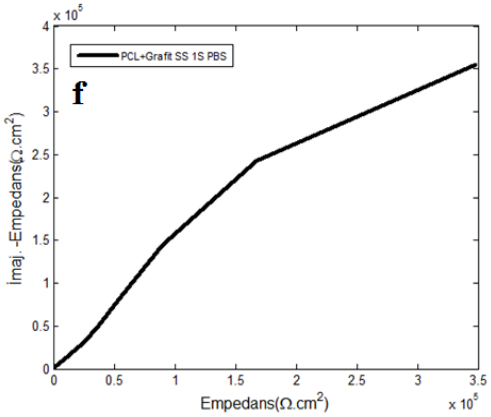




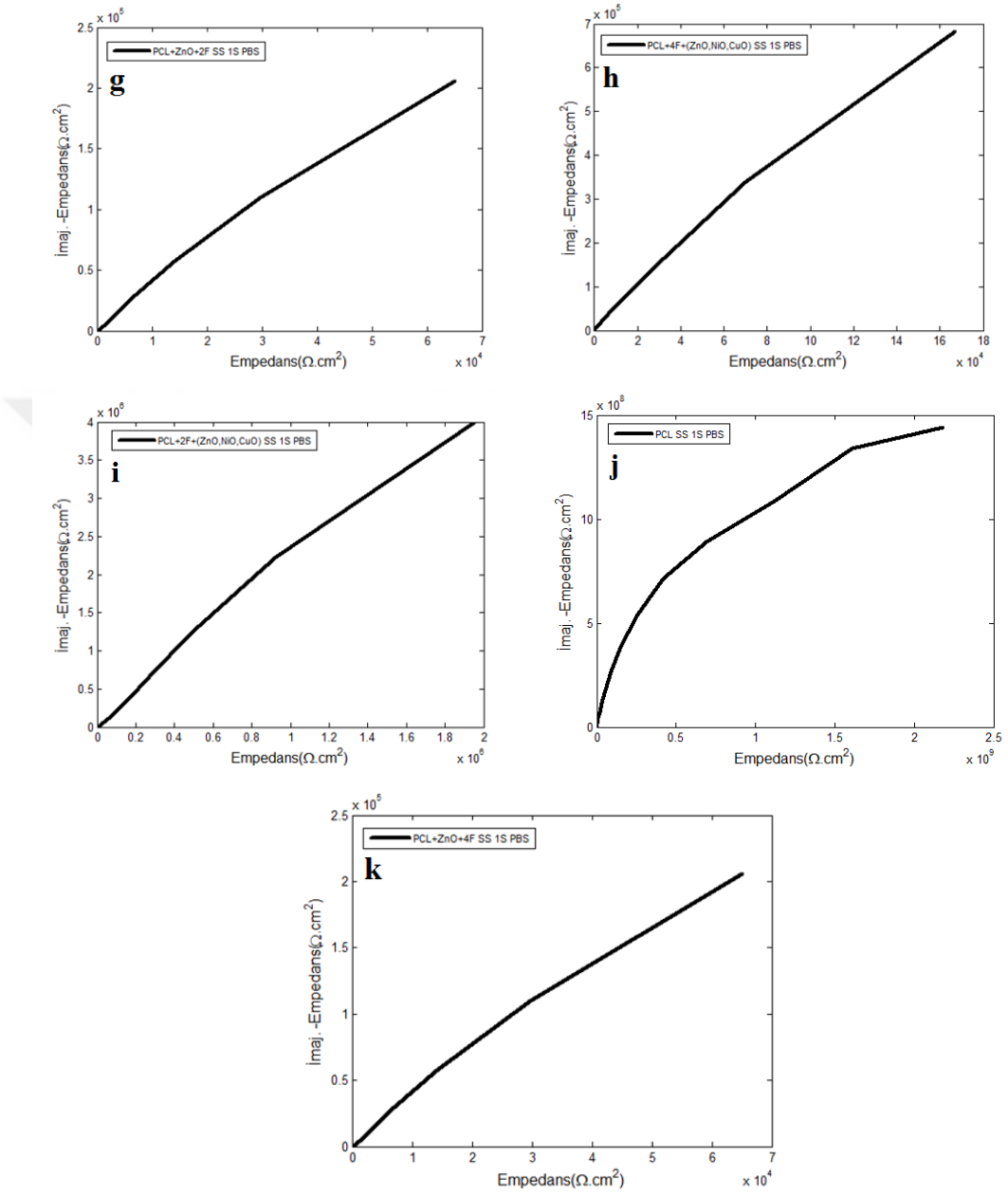






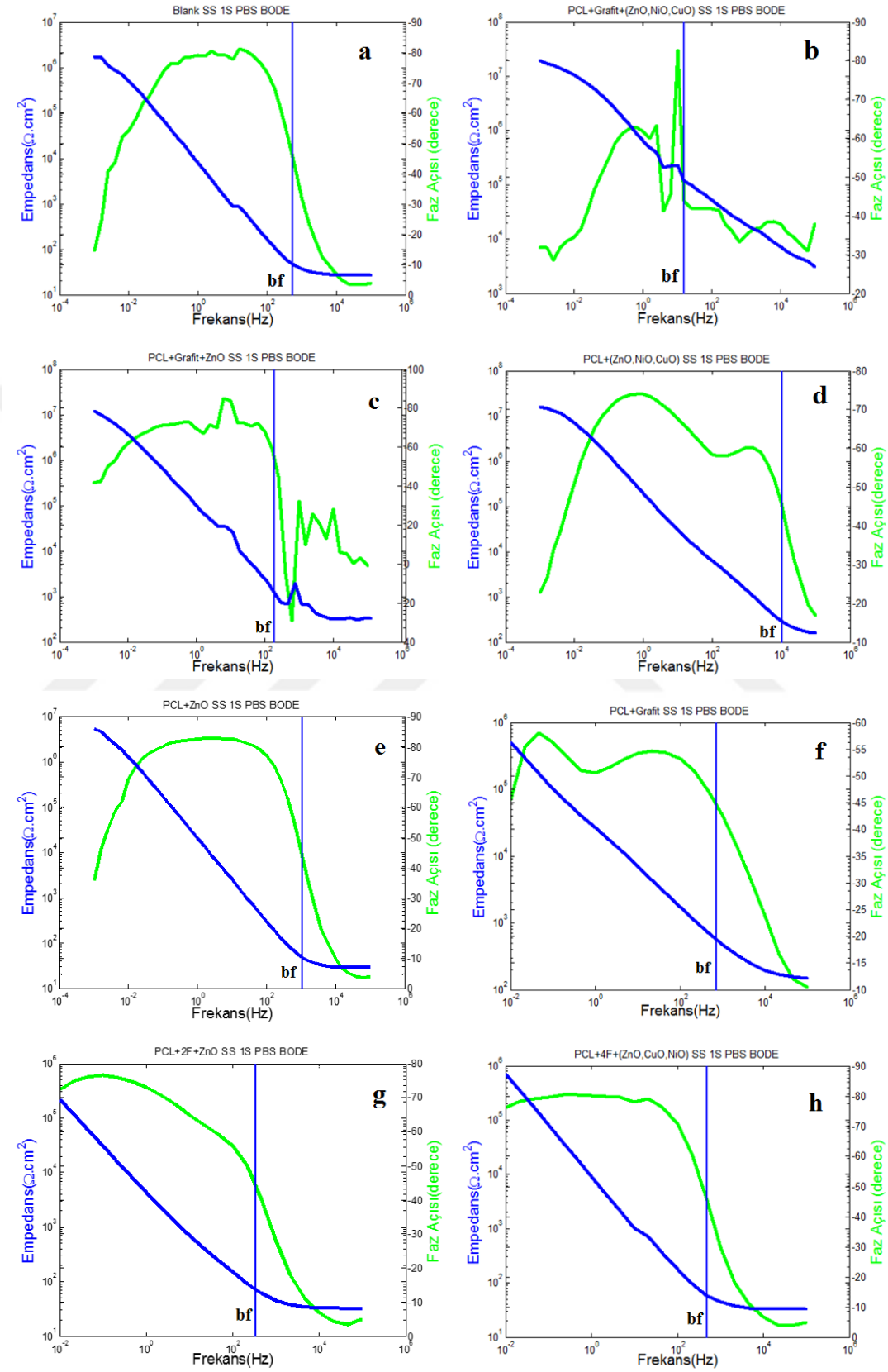


EK B2 devamı

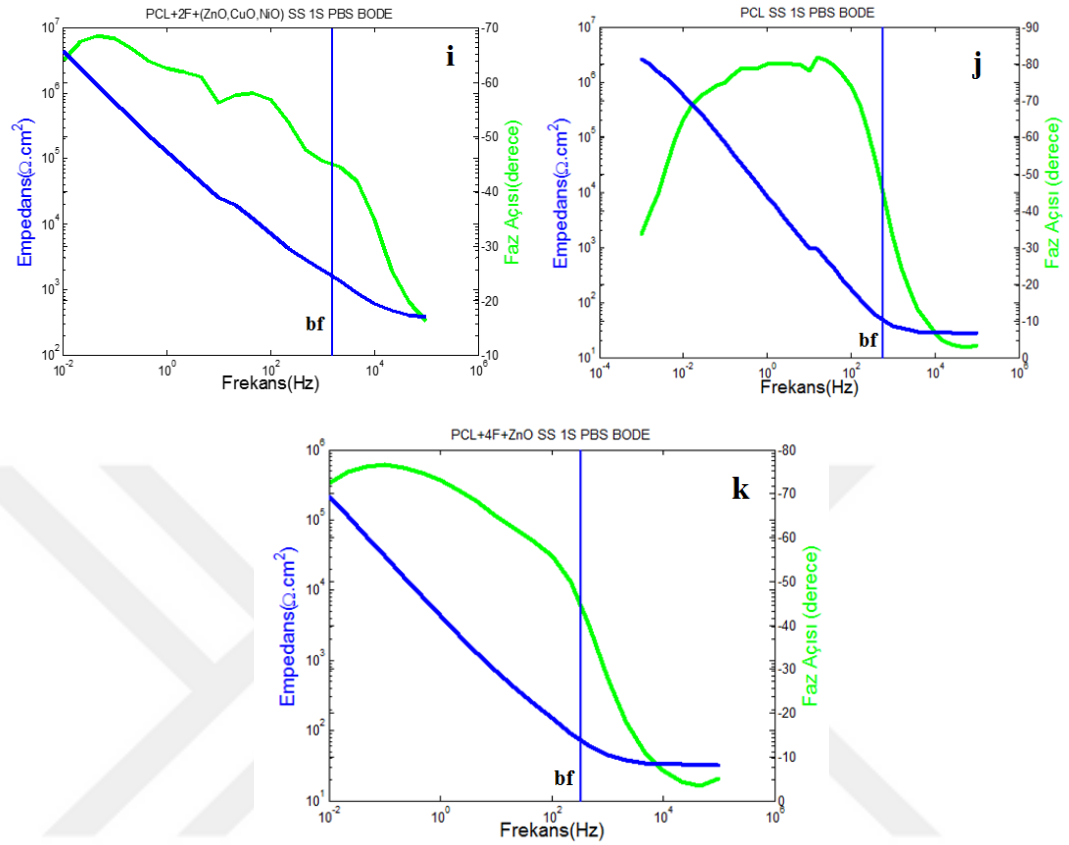


Şekil B.2 316L paslanmaz çelik yüzeyindeki numunelerin PBS içerisindeki 1 saatlik testinin empedans değerleri; a) Blank, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5, g) 6, h) 7, i) 8, j) 9, k) 10 no'lu numuneler

EK B.3 Numunelerin Bode grafikleri



EK B3 devamı

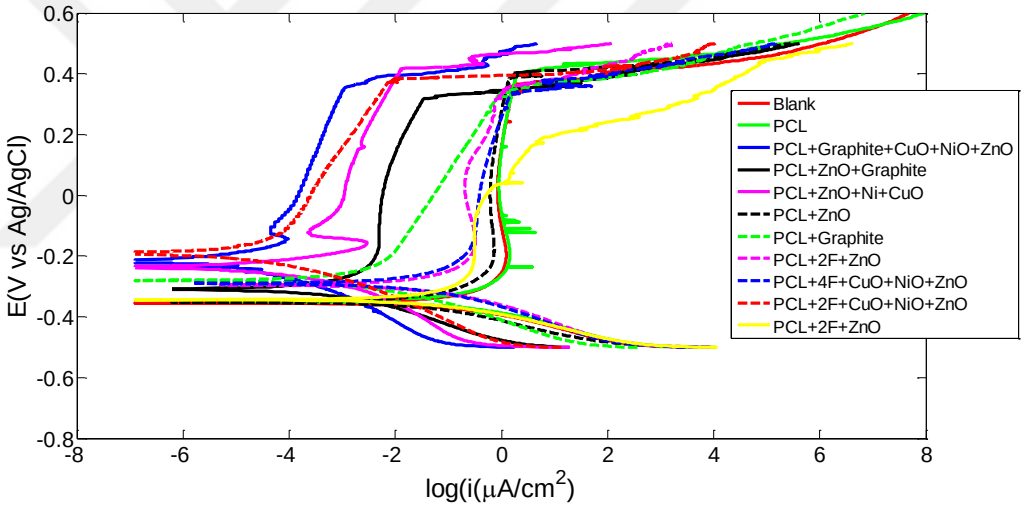


Şekil B.3 316L paslanmaz çelik yüzeyindeki numunelerin PBS içerisindeki 1 saatlik ölçümünün empedans, faz açısı ve frekans değerleri a) Blank, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5, g) 6, h) 7, i) 8, j) 9, k) 10 no'lu numuneler

EK B.4 Numunelerin Tafel verileri

Tablo 4.1 Numunelerin Tafel verileri

No	Numune	E_{CORR} (V)	$I_{CORR(uA/cm^2)}$	β_a	β_c	Prot. Eff%	R_{LPR} (Ω)	$Prot_{LPR}$. Eff%
	BLANK	-0,3548	1,2230	2,704	0,105	-------	52060	---------
1	PCL+Grafit+(ZnO,NiO,CuO)	-0,2170	0,0143	0,970	0,202	98,83	4469000	98,84
2	PCL+Grafit+ZnO	-0,3089	0,1058	1,036	0,136	91,35	601900	91,35
3	PCL+(ZnO,CuO,NiO)	-0,2363	0,0335	0,955	0,213	97,26	1904000	97,27
4	PCL+ZnO	-0,3521	0,5663	2,085	0,094	53,70	112500	53,73
5	PCL+Grafit	-0,2797	0,1672	0,498	0,132	86,33	381000	86,34
6	PCL+2F+ZnO	-0,2953	0,6635	1,065	0,141	45,75	95990	45,77
7	PCL+4F+(ZnO,NiO,CuO)	-0,2903	0,5448	1,380	0,140	55,45	116900	55,46
8	PCL+2F+(ZnO,NiO,CuO)	-0,1913	0,0220	0,565	0,171	98,20	2896000	98,20
9	PCL	-0,2639	0,079	0,426	0,137	93,54	806100	93,54
10	PCL+4F+ZnO	-0,2700	0,725	0,245	0,079	40,72	86020	39,48



Şekil B.4 Numunelerin Tafel Grafikleri

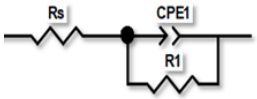
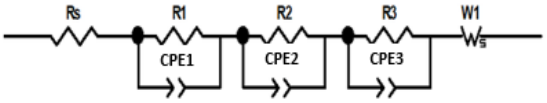
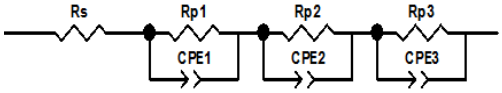
EK B.5 Numunelerin eşdeğer devreleri ve devre bileşenlerinin değerleri

Tablo 3.2 Numunelerin devre bileşenlerinin ve toplam polarizasyonlarının değerleri (0: blank, 1-10: numune sıra no)

	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
0	9,07E+00	1,54E+04	1,58E+00	8,30E-01	1,88E+09	-	-	-	-	-	1,54E+04	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		**W1**	R_{Tp}
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
1	1,57E+01	1,91E+03	5,37E-10	9,99E-01	5,49E+06	8,54E-07	0.960E+00	5,23E-03	2,52E+01	8,58E-01	7,89E-07	5,49E+06
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
2	1,03E+00	1,53E+07	3,96E-06	8,80E-01	8,85E+05	4,82E-06	8,46E-01	3,54E+02	3,45E-09	8,44E-01	1,62E+07	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
3	1,26E+02	1,88E+07	1,13E-06	8,26E-01	4,15E+03	2,75E-06	7,15E+02	9,37E+01	1,04E-05	8,63E-01	1,88E+07	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
4	2,91E+01	5,71E+05	1,13E-01	7,00E-01	7,47E+06	3,63E-05	9,22E-01	3,35E+06	1,23E-05	9,16E-01	1,14E+07	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
5	3,47E+01	1,60E+06	1,29E-05	7,00E-01	6,22E+03	1,22E-05	7,00E-01	1,12E+02	1,51E-07	7,00E-01	1,61E+06	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	**(CPE_3)**		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
6	3,30E+01	1,10E+02	8,07E-05	8,30E-01	2,87E+06	4,86E-05	8,42E-01	1,28E+04	1,16E-02	9,00E-01	2,88E+06	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
7	3,20E+01	2,41E+08	6,84E-05	7,70E-01	3,27E+02	1,11E-02	0.99E+00	2,64E+06	2,72E-05	9,93E-01	2,43E+08	
	Rs	**Rp1**	CPE_3		**Rp2**	CPE_3		**Rp3**	CPE_3		**RTp**	
			Q_3	n_3		Q_3	n_3		Q_3	n_3		
8	1,65E+02	1,81E+08	1,98E-06	7,62E-01	1,03E+04	2,25E-06	7,00E-01	2,53E+02	2,60E-07	7,00E-01	1,81E+08	
	Rs	R_{p1}	CPE_1		R_{p2}	CPE_2		R_{p3}	CPE_3		R_{Tp}	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
9	2,77E+01	2,57E+02	6,17E-05	8,93E-01	6,21E+05	2,95E-05	9,12E-01	2,22E+06	6,26E-05	0.99E+00	2,84E+06	
	Rs	**Rp1**	CPE_1		**Rp2**	CPE_2		**Rp3**	CPE_3		**RTp**	
			Q_1	n_1		Q_2	n_2		Q_3	n_3		
10	3,16E+01	7,45E+06	4,87E-05	8,46E-01	4,54E+01	2,97E-01	7,00E-01	9,85E+01	9,71E-05	9,12E-01	7,45E+06	

EK B5 devamı

Tablo 3.3 Numunelerin eşdeğer devre modelleri

<table>
<tr><td>Blank</td><td>Numune 1</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td colspan="2">Numune 2, Numune 3, Numune 4, Numune 5, Numune 6, Numune 7, Numune 8, Numune 9, Numune 10

</td></tr>
</table>