

**YUMUŞAK ÇELİK VE BAKIR YÜZEYİNE TiO_x'in
KATODİK SENTEZİ VE SÜLFÜRİK ASİT ORTAMINDA
KOROZYON PERFORMANSI**

**CATHODIC SYNTHESIS OF TiO_x ON MILD STEEL AND
COPPER SURFACE, AND THEIR CORROSION
PERFORMANCE IN SULPHURIC ACID**

MERVE UŐUR

PROF. DR NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

Aileme,

ÖZET

YUMUŞAK ÇELİK VE BAKIR YÜZEYİNE TiO_x 'İN KATODİK SENTEZİ VE SÜLFÜRİK ASİT ORTAMINDA KOROZYON PERFORMANSI

Merve Uğur

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez

Ocak 2020, 72 sayfa

Yumuşak çelik (YÇ) ve bakır (Cu) elektrot üzerine, 0.005 M $TiOClO_4 \cdot 6H_2O$ ve 0.05 M tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) içeren asetonitril çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında dönüşümlü voltametri ve kronokulometri teknikleri kullanılarak magneli faz Ti_nO_{2n-1} (TiO_x) sentezi gerçekleştirildi. YÇ için farklı potansiyel aralıkları ve döngü sayıları, Cu elektrot için ise çeşitli sabit potansiyel değerleri ile elektroliz süreleri denendi. Sonuç olarak, TiO_x kaplamalar YÇ yüzeyine dönüşümlü voltametri ile (0.0V)-(-2.2V) aralığında 20 döngü ile, Cu yüzeyine ise kronokulometri ile -1.5V da 30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Farklı titanyum çözeltilerinde TiO_x kaplamaları gerçekleştirilerek, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile birlikte değerlendirildi. YÇ ve Cu elektrotlar üzerindeki kaplamanın poroz yapıda titanyum oksit içerdiğinin belirlenmesi SEM-EDX tekniği ve EDX-Ti haritalama sonuçları ile sağlandı. Kaplamaların içindeki titanyum oksit fazları XRD sonuçları ile belirlendi. XPS ve TEM

analizleri gerçekleştirilerek, sırasıyla, kaplama içerisinde titanyumun yükseltgenme basamakları ve parçacıkların boyutları belirlendi. Kaplamaların ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirildi. Y ve Cu elektrotların yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlenen TiO_x filmlerinin korozyon kaplaması olarak kullanılabilirliği uzun süreli açık devre potansiyeli lümü (OCP), EIS ve Tafel analizleri ile gerçekleştirildi. Hem Y hem de Cu elektrot yüzeyinde $TiOClO_4 \cdot 6H_2O$ içeren çözeltide gerçekleştirilen TiO_x kaplamaların, asidik ortamda kaplanmamış Y'ye göre 10 kat, kaplanmamış Cu'ya göre 3 kat daha fazla koruma sağladığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Magneli faz ,titanyum, elektrokimyasal sentez, korozyon.

ABSTRACT

CATHODIC SYNTHESIS OF TiO_x ON MILD STEEL AND COPPER SURFACE, AND THEIR CORROSION PERFORMANCE IN SULPHURIC

Merve UĞUR

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez,

January 2020, 72 pages

The synthesis of the Magneli phase Ti_nO_{2n-1} (TiO_x) was carried out on mild steel (MS) and copper (Cu) electrode by using cyclic voltammetry (CV) and chronocoulometry methods at room temperature in acetonitrile solution containing 0.005 M $TiOClO_4 \cdot 6H_2O$ and 0.05 M tetrabutyl ammonium perchlorate (TBAP). For optimization, different potential intervals, cycle numbers and electrolysis durations were examined. As a result TiO_x coatings were performed using cyclic voltammetry at a potential interval of (0.0V)-(-2.2V) with 20 cycle for MS and using chronopotentiometric method at a potential of -1.5V with 30 minute for Cu electrode. TiO_x coating was also assessed by performing in different titanium solutions, by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The homogenous dispersed TiO_x coating was obtained as porous structure on electrodes from the results of SEM-EDX technique and EDX-Ti mapping.

Titanium oxide phases in the coatings were identified by XRD results. XPS and TEM analysis were performed to determine the oxidation state of titanium and the size of TiO_x particles, respectively. The wettability properties of the coatings with nano-sized TiO_x were determined by contact angle measurements. Electrochemically synthesized coatings on the surface of the MS and Cu electrodes were evaluated by long term OCP, EIS and Tafel analysis. It was determined that TiO_x coatings synthesized in solution containing $\text{TiOClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on both MS and Cu electrode surface, provide 10 times more protection for MS and 3 times more for Cu in 0.5 M H_2SO_4 medium.

Keywords: Magneli phase, titanium , electrochemical synthesis, corrosion.

TEŞEKKÜR

Her konuda ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan değerli danışmanım Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince bilgi ve engin tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez'e teşekkür ederim.

Çalışmamda büyük emeği olan, her konuda sabırla, yardımını esirgemeyen değerli hocam Dr. Erhan KARACA'ya teşekkür ederim.

Desteğiyle her zaman yanımda ve çalışmamda emeği olan, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen değerli hocam Dr. Zeliha Ertekin'e teşekkür ederim.

Çalışmamda yardımını esirgemeyen her zaman en büyük destekçim olan çok kıymetli dostum Gökhan Özgenç'e teşekkür ederim. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalınının Elektrokimya Araştırma Grubu değerli üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince bilgisinden ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Dr. Dinçer Gökçen'e teşekkür ederim. Çalışmamda bilgisini ve desteğini esirgemeyen Dr. Hasan İlhan'a ve Prof. Dr. Uğur Tamer'e teşekkür ederim.

Çalışmamda her zaman destek olan Uygur Tombuloğlu'na teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, yardımını, bilgisini, desteğini esirgemeyen çok değerli arkadaşım Pınar Kapçı'ya teşekkür ederim. Destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli ablam Evren Erik'e ve abim A. Musa Akan'a teşekkür ederim. Desteklerini ve dostluklarını her zaman hissettiğim Şeyma Songül Özdilli'ye ve Esin Gül'e teşekkür ederim. Çalışmamda büyük desteğiyle yanımda olan Eren Kocatürk'e teşekkür ederim.

Bugüne gelmemde büyük emeği olan sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen her zaman yanımda olan annem Şengül Uğur'a ve babam Musa Uğur'a teşekkür ederim. Hayatımda her zaman en büyük desteğim olan kardeşim Av. Sefa Uğur'a teşekkür ederim. Hayatımıza girdiğinden bugüne her zaman yanımda olan, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim Av. Şeyma Cansu Yeşil'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Korozyon.....	3
2.2. Korozyon Mekanizması	4
2.3 Korozyon Çeşitleri	5
2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	7
2.4.1.Koruyucu Kaplamalar	8
2.4.2.Titanyum dioksit	10
2.4.2.1.Titanyum- oksit magneli faz	11
2.4.2.3.Titanyum dioksit ve korozyon.....	13
2.4.2.4.Titanyum Sub-Oksit Korozyon	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
3.1. Titanyum Sub Oksit Filmlerin Hazırlanması	17
3.1.1. Kimyasal Malzemeler	17
3.1.2. Titanyum Sub Oksit Filmlerin Sentezi.....	17
3.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Teknikler	18
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	26
4.1. Yumuşak Çelik yüzeyine TiO_x 'in Elektrokimyasal Sentezi	26
4.1.1. $TiO(ClO_4)_2$ içeren asetonitril çözeltilisinde yumuşak çelik yüzeyine TiO_x 'in sentezi	26
4.1.2. Farklı Titanyum tuzları içeren asetonitril çözeltilerinde TiO_x 'in sentezi.....	33
4.1.3. YÇ yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamanın karakterizasyonu	37
4.2. Bakır yüzeyine TiO_x 'in Elektrokimyasal Sentezi	45
4.2.1. Asetonitrilde TiO^{+2} nin elektrokimyasal davranışı	45
4.2.2. $TiO(ClO_4)_2$ içeren asetonitril çözeltilisinde Cu elektrot yüzeyine TiO_x ' in sentezi	46

4.2.3. Cu yüzeyine sentezlenen TiO _x kaplamının karakterizasyonu	49
4.3. Kaplamaların Korozyon Performansları	57
Açık devre potansiyeli	57
Tafel.....	58
Kaplama performanslarının %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde EIS ölçümleri.....	60
Kaplama performanslarının Karşılaştırılması	61
5. YORUM.....	63
6. KAYNAKLAR	65
EKLER.....	70
EK 1 – Spektrumlar	70
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	71
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1.** Sulu ortam (asidik) içerisinde gerçekleşen korozyon için basit bir gösterim5
- Şekil 2.2.** Farklı ortamlarda ve farklı sebeplerle oluşabilecek bazı korozyon çeşitleri6
- Şekil 3.1.** Kullanılan 5 girişli elektrokimyasal hücre 18
- Şekil 3.2.** Nyquist eğrisi olarak sunulan Faradayik empedans spektrumu ve eşdeğer devresi [39].....21
- Şekil 4.1.** YÇ elektrodun (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) (a) içeren (b) içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde alınan dönüşümlü (20 döngü) voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $C_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$ 27
- Şekil 4.2.** Şekil 4.1 (a) ve (b) de sunulan voltamogramların ilk ve son döngülerinin karşılaştırılması, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$28
- Şekil 4.3.** 20 döngüde, 100 mV s^{-1} tarama hızında 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (a) içeren ve (b) içermeyen ACN /TBAP çözeltilerinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında kaplanan YÇ elektrotların, (c) 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinde (-0.7 V) ile (-2.2 V) arasında kaplanmış YÇ elektrodun, (d) kaplanmamış YÇ elektrodun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $C_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$30
- Şekil 4.4.** (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 100 mV s^{-1} tarama hızında YÇ elektrodun ve farklı döngü sayılarıyla kaplanan YÇ elektrodun 0.5 M H_2SO_4 içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen R_{toplam} değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri.31
- Şekil 4.5.** 100 mV s^{-1} tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaplanan YÇ elektrodun 0.5 M H_2SO_4 içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri33
- Şekil 4.6.** 0.01 M $TiOC_2O_4$, içeren TBAP/ACN çözeltisinde (a) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in sentezi esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $C_{TBAP} = 0.050 \text{ M}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$34

- Şekil 4.7.** 0.01 M $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ + %10'luk H_2O içeren TBAP/ACN çözeltisinde (b) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050$ M, $v = 100$ mV s^{-1} 35
- Şekil 4.8.** 0.010 M $TiOSO_4$ ve 0.050 M H_2O_2 , içeren TBAP/ACN çözeltisinde (c) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050$ M, $v = 100$ mV s^{-1} 35
- Şekil 4.9.** 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ ve 0.001 M TBAOH içeren TBAP/ACN çözeltisinde (d) (0, 0 V) ile (-1,7 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050$ M, $v = 100$ mV s^{-1} 36
- Şekil 4.10.** Farklı çözeltilerde ve sırasıyla Şekil 4.6-9'da dönüşümlü voltamogramları sunulan kaplanmış YÇ elektrotların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode eğrileri 36
- Şekil 4.11.** 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (a) içeren (b) içermeyen TBAP /ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 döngü ile kaplanmış YÇ, ve (c) kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP /ACN) alınan voltamogramları, $v = 100$ mV s^{-1} , $c_{TBAP} = 0.05$ M 38
- Şekil 4.12.** 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP/ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 ve 100 döngüler ile kaplanmış YÇ ve kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri, $v = 100$ mV s^{-1} , $c_{TBAP} = 0.05$ M 39
- Şekil 4.13.** $TiO(ClO_4)_2$ (a) içeren ve (b) içermeyen TBAP/ACN çözeltisinde YÇ elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamaların, ve (c) kaplanmamış YÇ yüzeyinin Raman spektrumları 40
- Şekil 4.14.** a) $TiO(ClO_4)_2$ içeren TBAP/ACN çözeltisinde YÇ elektrot yüzeyine sentezlenen TiO_x içeren kaplamanın ve b) 500° C'de ısı işlem gördükten sonra aynı kaplamanın XRD spektrumları 42
- Şekil 4.15.** TiO_x kaplanmış YÇ elektrodun genel, Fe ve Ti kısmi tarama XPS spektrumları 43
- Şekil 4.16.** Nötral $TiO(ClO_4)_2$ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında (0,0 V) – (-2,2 V) potansiyel aralığında 50 döngüde YÇ yüzeyine sentezlenen kaplamanın 50.000 x (a), 20.000x (b) SEM-SE görüntüleri, (c) EDX-Ti haritalaması ve (d) EDX-alan spektrumu. Kaplanmamış YÇ yüzeyinin SEM-SE görüntüleri şekil içinde sunulmuştur 44

Şekil 4.17. (a) Yumuşak çeliğin ve (b) yumuşak çelik üzerine biriktirilen TiO_x içeren kaplamanın temas açısı ölçümü.....	45
Şekil 4.18. Cu elektrot yüzeyinden, 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) (a) içeren ve (b) içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde (-0.65 V) ile (-2.0 V) arasında alınan dönüşümlü voltamogramları , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$	46
Şekil 4.19. 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde (-1.5, -1.7 ve -1.9 V) kaplanan Cu elektrotların ve saf Cu elektrodun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $c_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$	48
Şekil 4.20. 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinde – 1.5 V’de farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dk) kaplanan Cu elektrotların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $c_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$...48	
Şekil 4.21. (a) 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral) içeren TBAP /ACN çözeltisinde kronokulometri yöntemi ile -1.5 V’da 30 dakika kaplanmış Cu, ve (b) kaplanmamış Cu elektrotların boş çözeltide (TBAP /ACN) alınan voltamogramları, $c_{TBAP} = 0.05 \text{ M}$	50
Şekil 4.22. Cu elektrot, 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde - 1.5 V potansiyel uygulanarak 30 dakika ve 120 dakika kaplanmış Cu elektrot için boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri	51
Şekil 4.23. (a) TiO_x kaplanmış ve (b) kaplanmamış Cu yüzeylerinin Raman spektrumları	52
Şekil 4.24. Cu yüzeyine biriktirilen TiO_x kaplamanın XRD spektrumu	53
Şekil 4.25. TiO_x kaplanmış Cu elektrodun genel, $Ti2p$ ve $Cu2p$ kısmi tarama XPS spektrumları.....	54
Şekil 4.26. 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde 2 saat süreyle -1.5 V’da potansiyel uygulanarak kaplanmış Cu yüzeyin (a) 100.000 x SEM-SE görüntüsü, (b) 20.000x EDX-Ti haritalaması ve (c) EDX-alan spektrumu. Kaplanmamış Cu yüzeyin SEM-SE görüntüsü şekil içinde sunuldu.	55
Şekil 4. 27. Cu elektrot yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamanın TEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.28. (a) Kaplanmamış (b) TiO_x kaplanmış Cu elektrodun temas açıları.....	56

- Şekil 4.29.** (a) Kaplanmamış YÇ ve (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrodunun 0.5 M H₂SO₄ içerisinde 6 saatlik bir zaman diliminde zamana karşı alınan açık devre potansiyeli değerleri grafiği..... 57
- Şekil 4.30.** (a) Kaplanmamış Cu elektrotu ve (b) Cu/TiO_x elektrodunun ve 0.5 M H₂SO₄ içerisinde 8 saatlik bir zaman diliminde zamana karşı alınan açık devre potansiyeli değerleri grafiği..... 58
- Şekil 4.31.** (a) YÇ (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ ve (c) Cu (d) Cu/ TiO_x elektrotlarının 0.5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen Tafel eğrileri 59
- Şekil 4.32.** (a) YÇ ve (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrotların % 3.5 NaCl içerisinde içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 61
- Şekil 4.33.** (a) Cu elektrodun ve (b) Cu/TiO_x elektrodun ve % 3.5 NaCl içerisinde içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri..... 61

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 4.1.** Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen $\text{YÇ}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{YÇ}/\text{TiO}_x$, $\text{YÇ}/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ elektrotlarının ve kaplanmamış YÇ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.3) $R_s(C_1(R_p(R_{ct}Q_1)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.30
- Çizelge 4.2.** Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen YÇ elektrotlarının ve YÇ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) $R_s(C_1(R_p(R_{ct}Q_1)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.....32
- Çizelge 4.3.** Dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı titanyum çözeltileri içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen $\text{YÇ}/\text{TiO}_x+\text{Fe}_2\text{O}_3$ elektrotlarının ve YÇ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.6-9) $R_s(C_1(R_p(R_{ct}Q_1)))$ devresi ile çakışan parametreler sonucu elde edilen R_{toplam} değerleri.....37
- Çizelge 4. 4.** 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 ve 100 döngüler ile kaplanmış YÇ ve kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS eğrilerinin (Şekil 4.12) $R_s(C_1(R_1(Q_1R_2)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.39
- Çizelge 4.5.** Kronokulometri yöntemi ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde farklı sürelerde ve farklı potansiyel değerlerinde elde edilen TiO_x kaplamaların toplam yük miktarları ve Çizelge 4.6’da sunulan R_{toplam} değerleri....47
- Çizelge 4.6.** Kronokulometri yöntemi ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen Cu/TiO_x elektrotlarının ve Cu elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20) $R_s(C_1(R_1(R_2Q_1)))(C_2R_3)$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.49
- Çizelge 4.7.** Cu elektrot yüzeyine kronokulometri tekniği ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde - 1.5 V potansiyel uygulanarak 30 ve 120 dk’da kaplamanın, TBAP /ACN (boş çözelti) içerisinde alınan EIS eğrilerinin

(Şekil 4.22) $R_s(C_1(R_1(R_2Q_1)))(C_2R_3)$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.	51
Çizelge 4.8. (a) YÇ (b) YÇ/TiO _x +Fe ₂ O ₃ ve (c) Cu (d) Cu/ TiO _x elektrotlarının 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde elde edilen tafel eğrilerinden (Şekil 4.31) elde edilen parametreler	59
Çizelge 4.9. % 3. 5 NaCl çözeltisi içerisinde alınan EIS ölçümlerinden (Şekil 4.33) (a) YÇ ile YÇ/TiO _x +Fe ₂ O ₃ elektrotlar için elde edilen eğrilerin $R_s(C_1(R_1(R_2Q_1)))$ devresi ile çakışan, (b) Cu ile Cu/ TiO _x elektrotlarının $R_s(C_1(R_1(R_2Q_1)))(C_2R_3)$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.	60
Çizelge 4.10. YÇ ve Cu üzerine TiO _x kaplamanın korozyon performanslarının literatürle karşılaştırılması.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Z	Empedans
$ Z $	Mutlak empedans
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans
Θ	Faz açısı
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi

Kısaltmalar

TiO_x	Magneli Faz Ti_nO_{2n-1}
TBAP	Tetra Bütıl Amonyum Perklorat
$TiO(ClO_4)_2$	Titanil Perklorat
ACN	Asetonitril
YÇ	Yumuşak Çelik
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı Spektroskopisi
XPS	X- Işını Fotoelektron Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
I_{kor}	Korozyon Akımı
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin işlenmeye başladığı ilk günden bugüne, gelişen ve değişen dünyamızda her zaman önemli bir konu olmuştur [1]. Metaller demir çağı, bakır çağı, tunç çağı gibi ilk çağların en önemli keşifleri olmuş ve hayatın her alanına dahil edilmişlerdir. Ancak metallerin doğada buldukları forma dönmek istemeleri, onları uzun süre korozyondan koruma gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Farklı metal alaşımları oluşturmak, çeşitli koruma sistemleri dizayn etmek ve bunlar için harcanan enerji gibi konuların temel alındığı Uluslararası NACE (*Ing. National Association of Corrosion Engineers*) kuruluşunun 2016'da yayınladığı rapora göre 2013'te dünyanın korozyon giderinin ortalama küresel gayri safi milli hasılanın yaklaşık %3.4'ünün, metallerin uzun süre kullanılabilmesi (veya doğadaki hallerine dönmeleri) için harcadığı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte dolaylı olarak ortaya çıkan ekonomik zararların saptanması hala kolay değildir. Ayrıca NACE raporunda, korozyona karşı önlem alındığında otomobil endüstrisinin 1999'da 1975'e göre yıllık olarak % 9.6 milyar ABD doları ya da diğer bir deyişle % 52 tasarruf sağladığını belirtmiştir. Sonuç olarak otomobil endüstrisinin bu başarısıyla üreticiler daha düşük korozyon maliyetleriyle, tüketiciler ise daha uzun ömürlü otomobillerle kazanç sağlamışlardır. Diğer birçok endüstride de bu kadar yüksek miktarda olmasa da benzeri tasarruflar sağlanmıştır. Bu ve bunlar gibi birçok örneğine günlük hayatımızın her alanında sıklıkla karşılaşıyor olmamız, gelişen dünyada metallerin kullanım alanlarının sürekli artması, metallerin korozyondan korunmasının her geçen gün önemi artan bir konu olarak yerini koruduğunu ortaya koymaktadır.

Korozyon kayıplarının önüne geçilmesi için farklı alaşımlar oluşturulmaktadır. Ana metalin içerisine farklı elementler eklenerek oluşturulan alaşımlar ile birlikte ana metalin mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri değiştirilebilmektedir. Bunlardan biri olan çelik, demir içerisine çeşitli elementlerin eklenmesi ile oluşturulan alaşımlardır. Demir içerisine düşük oranda karbon, magnezyum, krom, vanadyum, mangan, nikel, kobalt gibi elementler farklı yüzde bileşimlerde eklenerek oksitlenmenin geciktirilmesi

amaçlanmaktadır. Bu alaşımların maliyeti ve alaşım element oksitlerinin poroz bir yapı oluşturması kullanımda kısıtlamalara sebep olmaktadır.

Paslanmaz çelikler bu alaşımların içerisinde yüksek korozyon direnci ile en çok tercih edilen malzeme olsa da, korozyonu tamamen önleyemediğinden korozyona uğraması halinde diğer çelik türlerine göre, elde edilmesi yüksek maliyet gerektirdiğinden, daha yüksek maliyetli malzeme kaybına yol açmaktadır. Çeliklerin bu kısıtlamaları sebebiyle korozyona karşı korumak için çeşitli yöntemler (anodik koruma, katodik koruma, inhibitör kullanımı, boya ve kaplamalar, paslanmaz çelikler, seramik ve yarı iletken kaplamalar) geliştirilmiştir. Karbon oranı daha düşük olan yumuşak çelik malzemelerin üretiminin daha düşük maliyetli olması ve işlenebilirlik özelliğinden dolayı önem kazanmaktadır. Bu nedenle yüksek korozif dirence sahip olması için yumuşak çelik yüzeylerinin seramik ve yarı iletken metal oksitlerle kaplanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda en çok tercih edilen malzeme, farklı birçok yöntem ile elde edilebilen TiO_2 olmuştur. Yapılan çalışmalarda TiO_2 kaplamaların yarı iletken özellikleri ve fotokatalitik özellikleri ile malzemeleri koruduğu tespit edilmiştir. Bu kaplamaların uzun süreli etkinlikleri araştırılmış ve kaplama yüzeyinde bir hasar oluşmadığı sürece korozyon korumasını uzun süre devam ettirdiği tespit edilmiştir. Literatürde sol-jel yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda elde edilen TiO_x filmlerinin elektrokimyasal yöntem ile oda sıcaklığında elde edilmesi üzerine daha az çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte oda sıcaklığında TiO_x oluşturulması üzerine çalışma bulunmamaktadır.

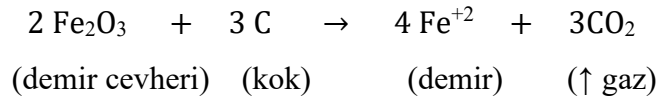
Bu tez çalışmasında, $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ içeren asetonitril çözeltisinde yumuşak çelik ve bakır elektrot yüzeyine ACN ortamında magneli faz Ti_nO_{2n-1} (TiO_x) yapıları elektrokimyasal yöntemlerle tek basamakta katodik olarak sentezlendi. Yumuşak çeliğin üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ve bakır üzerine ise kronokulometri yöntemi kullanılarak TiO_x kaplaması gerçekleştirildi. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonları CV, EIS, RAMAN, XRD, XPS, SEM-EDX, TEM ve temas açısı yöntemleri ile gerçekleştirildi. Elde edilen filmlerin korozyon performansları ise 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde açık devre potansiyeli, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve Tafel ekstrapolasyon teknikleri kullanılarak incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Korozyon

Korozyon, doğada bileşikleri halinde bulunan (mineral) metallerin ve bu metallere elde edilen alaşımların buldukları çevre ile etkileşimlerinin yıkıcı bir sonucudur. Metaller bu etkileşim sonucu doğada buldukları mineral formlarına geri dönmek isterler. Korozyon olarak adlandırılan bu durumu tersine çevirmek için enerji gereklidir. Korozyon, metalleri, madenden çıkarıldıkları hallerine (mineral) ya da onlara çok yakın bir hale dönüştüren bir süreçtir. Üstün mekanik (yüksek mukavemet vb.) ve termal (yüksek sıcaklıklara dayanım vb.) özelliklerinin yanı sıra metallerin farklı alanlarda kullanılmasının bir başka sebebi ise iyileştirilmiş özellikleri ile metallerin korozyona karşı gösterdikleri dirençlerdir. Bu direnç metallerin doğasından kaynaklabildiği gibi farklı sentetik koruma sistemleri ile de elde edilebilmektedir. Korozyona daha fazla uğrayan metaller potansiyel değerlerinin negatife kaymasıyla anlaşılabilir. Elektrot potansiyelleri negatife doğru ilerledikçe metallerin korozyona uğrama ihtimali artar. Bu değerler ortamın pH değeri ile değişmektedir [2].

Doğada cevher halinde bulunan mineraller işlendiğinde elde edilen metal veya metalin farklı elementler ile oluşturulan alaşımları termodinamik olarak daha yüksek enerji seviyesine yükselerek kararsız hale gelmektedirler. Örneğin çelik, yüksek sıcaklıktaki fırınlarda demir cevherinden imal edilir. Demir madeninden çıkarılan Hematit (Fe_2O_3) gibi cevherler, aynı zamanda kok içerir. Bu cevherin yüksek sıcaklık altındaki reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Çok yüksek sıcaklıklarda elde edilen kararsız demir, farklı elementler ile muamele edilerek demir alaşımı olan çelik meydana getirilir.

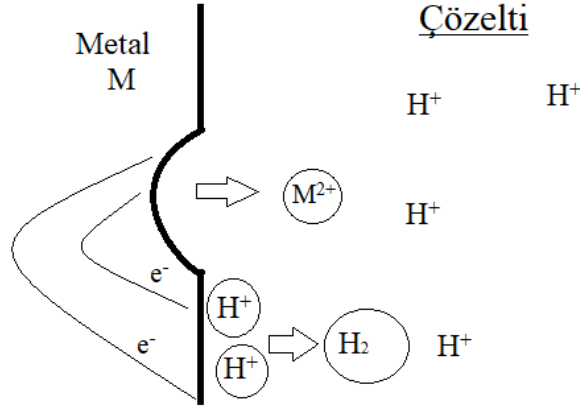
Demir ve demir alaşımları birçok endüstride kolay işlenebilmesi, mekanik dayanımları, korozyona karşı dirençlerinden dolayı yoğun olarak kullanılır. Çelik sınıfı içerisinde ise sıklıkla tercih edilen yumuşak çelik ortalama %2 karbon miktarı ile birçok farklı işleme

teknikğine olanak tanımaktadır. Bununla birlikte, yumuşak çelik hemen hemen her metal uygulamasında yer alabilmesi, kolay kaynak yapılabilmesi, kayda değer oranda daha az kırılma eğilimi ve esneklik gibi özelliklere sahiptir [3].

2.2. Korozyon Mekanizması

Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal süreçlerle ilerlemesine karşın sıklıkla elektrokimyasal olarak açıklanabilecek bir süreçtir. Bu süreçte hem termodinamik hem de elektrokimyasal kinetikler devreye girer. İşlenmiş metallerin korozyonu kararsız olan termodinamik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu elektrokimyasal olayda korozyon hücresi diye adlandırılan bölge bir pil gibi çalışır. Korozyon hücresi, metalin korozyon ortamı ile temas ettiği ve korozyonun başladığı bölge olarak tanımlanabilir. Bir metal çözeltiye daldırıldığında ya da atmosferle etkileşime geçtiğinde bulunduğu ortamın yük dağılımı bozulur.

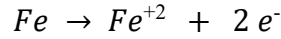
Metal korozyonu elektronların bir metalden başka bir metale veya bir metal parçasının yüzeyinin bir kısmından aynı parçanın başka bir kısmına akışından kaynaklanır. Atmosferde, su veya yer altında, elektron akışı gerçekleştiğinde korozyon meydana gelir. Bu korozyon ortamında galvanik pil gibi davranan bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu pilde korozyona uğrayan daha negatif potansiyele sahip bir metal anot gibi davranırken, hidrojen iyonunun indirgenmesinin gerçekleştiği bölge katot gibi davranır ve korozyon ortamı ise pilin elektroliti görevini üstlenir. Korozyon hücresinin oluştuğu bölgeler safsızlıkların veya kristal örgü hatalarının bulunduğu ve daha çok çözünmeye müsait bölgelerdir. Bu bölgede metal çözünerek elektron açığa çıkarır (anodik tepkime). Hidrojen çıkışının görüldüğü bölgeler ise örgü yapısının düzgün olduğu bölgelerdir. Metal yüzeyinde artan elektron yoğunluğu ile birlikte çözeltide bulunan pozitif iyonlar (H^+), negatif olan bölgede toplanır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi katodik tepkimeye göre açığa çıkan elektronlar çözeltideki H^+ iyonları ile etkileşerek H_2 gazı açığa çıkarır. Aynı zamanda sulu çözeltilerde bu katodik tepkimelere oksijenin indirgenmesi de dahil olur.



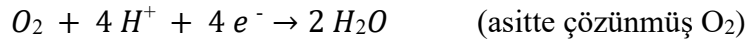
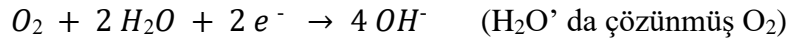
Şekil 2.1.Sulu ortam (asidik) içerisinde gerçekleşen korozyon için basit bir gösterim

Farklı metallerin aynı korozyon ortamında bulunması durumunda ise daha anodik potansiyele sahip olan metal korozyona uğrarken daha katodik olan metal üzerinde katot reaksiyonları gerçekleşir. Korozyonu bir reaksiyon dizisi ile açıklayacak olursak,

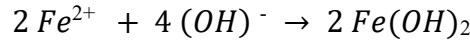
Anodik Reaksiyon : Demirin yükseltgenmesidir.



Katodik Reaksiyon : Nötral, bazik ve asidik ortamlarda suyun ve çözülmüş oksijenin indirgenmesidir.



Korozyon ürününün toplam reaksiyonu aşağıdaki reaksiyondaki gibidir



$Fe(OH)_2$ daha fazla oksitlendikçe, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 'e dönüşür [4].

2.3 Korozyon Çeşitleri

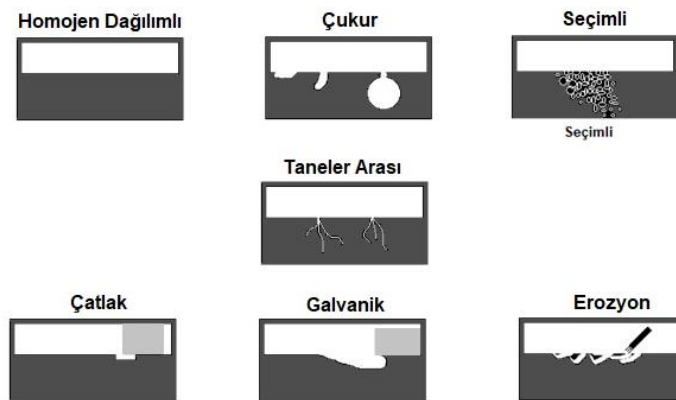
Korozyon farklı şekillerde (homojen dağılımlı, çukur, erozyonlu vb.) ve farklı ortamlarda (atmosfer, deniz, endüstri) meydana gelebilir. Korozyon, farklı potansiyellere sahip metallerin bir arada olmasından, aynı malzemenin farklı potansiyel değerlerine sahip bölgelerinin bulunmasından ve fiziksel veya mekanik olarak ortaya çıkan hasarlardan meydana gelmektedir.

Farklı şekillerde oluşan korozyon tipleri aşağıda sıralanmıştır (Şekil 2.2):

Homojen Dağılımlı Korozyon: Kimyasal kompozisyonu malzeme içerisine homojen dağılmış ve korozyon ortamına eş miktarda maruz kalan malzeme yüzeylerinde gözlenen korozyon türüdür. Malzeme yüzeyindeki kayıp her noktada homojen olduğundan korozyon hızının tayini diğer korozyon türlerine göre daha kolay yapılabilmektedir.

Çukur Korozyonu: Yüzeyde bir noktada başlayarak metal tabakasının içerisine kadar ilerleyen korozyon çeşididir. Çukur korozyonu yüzeyde küçük bir alan olarak görülebilir ancak metal tabakası bütünüyle incelendiğinde korozyonun tabak içerisinde büyük alanlarda etkili olduğu görülebilmektedir. Bu durum göz önüne alındığında çukur korozyonunun yanıltıcı olabildiği görülmektedir ve metal tabakası bütünüyle incelenmelidir.

Galvanik Korozyon: Metal yüzeyinde oluşan farklı potansiyellere sahip bölgeler arasında veya farklı potansiyellere sahip metal bağlantılarında gözlenen korozyon çeşididir. Galvanik korozyon daha anodik olan metalin veya alaşımların korozyona uğraması ile sonuçlanır. Bu korozyon çeşidi metal ve alaşımların bağlantı malzemesi (kaynak, farklı metallerin birbirlerine temas etmesi vb.) olarak kullanıldığı tasarımlarda sıklıkla gözlenir.



Şekil 2.2. Farklı ortamlarda ve farklı sebeplerle oluşabilecek bazı korozyon çeşitleri

Seçimli Korozyon: Farklı potansiyellere sahip metallerden oluşturulan alaşımlarda, alaşım yapılan metallerden birinin seçimli olarak korozyona uğraması

olayıdır. Bu durum galvanik korozyon olarak gerçekleşse de tek bir türün korozyona uğramasından dolayı seçimli korozyon şeklinde adlandırılır.

Taneler Arası Korozyon: Metallerin kristal örgü yapılarındaki tanelerin sınır bölgelerinde meydana gelen bölgesel bir korozyon çeşididir. Tane sınırları anot olarak davranırken tanelerin geri kalan kısımları katot olarak davranır. Yanlış ısıl işlem ve döküm sırasındaki hatalar sebebiyle oluşabilir.

Çatlak Korozyonu: Metal veya alaşımların üzerinde bulunan cep, aralık veya çatlaklara oksijenin iletiminin zorlaşması ile birlikte o bölgenin anot gibi davranması ve geri kalan yüzeyin katot gibi davranması sonucu oluşur. Metal olmayan bir malzeme ile metal veya bir metal alaşımı arasında da gerçekleşebilecek olan bu korozyon çeşidi devamında çukur korozyonu ve bölgesel korozyona sebep olabilmektedir.

Erozyon Korozyonu: Metal veya alaşım yüzeyinde oluşan korozyon ürünleri, fiziksel veya mekanik bir akış varlığında, yüzeyden sürüklenerek uzaklaşır. Bu akışın devamlılığı metal yüzeyindeki pasif tabakanın da sürekli yeniden oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda korozyon hızı ve kütle kaybı artmaktadır [4, 5].

2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyondan korunma yöntemlerinin başında, bilinçli malzeme seçimi ve kullanıma uygun bir tasarım gelmektedir. Korozyon kayıpları en başta yapılan bu doğru seçimlerle azaltılabilmektedir. Metallerin ve alaşımların korozyon davranışlarına uygun korunma sistemleri en başından belirlenmelidir. Bu önlemlerden sonra metal sistemleri belirli aralıklarla kaplamanın kontrolü, inhibitör uygulaması gibi metotlarla takip edilmelidir. Literatür bilgileri incelendiğinde metalleri ve alaşımları korozyondan korumak için koruyucu kaplamalar, inhibitör, katodik koruma, anodik koruma gibi yöntemlerle görülmektedir.

2.4.1.Koruyucu Kaplamalar

Koruyucu kaplamalar metalin yüzeyini kapatarak korozyon ortamı ile metalin veya alaşımın etkileşimini önleyerek bu malzemeleri korozyondan korur. Bu kaplamalar üç ana başlık altında toplanabilir: i) bariyer etkisi, ii) katodik koruma yöntemi, iii) anodik koruma yöntemi. Bu metotlar içerisinde koruyucu kaplamaların göze çarpan önemli özellikleri (bariyer etkisi, katodik koruma, kurban anot) dikkat çekmektedir [6].

Bariyer etkisi ile koruma yöntemi, metalin bulunduğu ortam ile temasını keserek korumanın etkin olduğu süre boyunca, metali korozyon ortamından ve dolayısıyla korozyondan koruması esasına dayanır. Korozyondan korumak amacıyla kullanılan başka bir koruma yöntemi de katodik korumadır. Bu yöntemde metale uygulanan katodik potansiyel ile malzemenin kendi potansiyelinin değiştirilmesi sağlanmaktadır. Katodik koruma yöntemlerinden olan kurban anot yönteminde ise metal kendisinden daha anodik potansiyele sahip olan bir metalle kaplanır, korozyon ortamında öncelikle bu kaplamanın korozyona uğraması sayesinde metal korunmaktadır. Anodik koruma olarak adlandırılan diğer bir yöntemde anodik bir potansiyel uygulanak malzemenin kendi oksitini oluşturması sağlanmaktadır [7].

Metal yüzeyini kaplama yardımıyla koruma yöntemleri incelendiğinde kullanılan malzemelerin türlerine göre 3 ana başlıkta incelenebilir.

- Organik Kaplamalar
- Polimer Kaplamaları
- Metalik ve İnorganik Kaplamalar

2.4.1.1.Organik Kaplamalar

Organik kaplamalar, organik bazlı malzemelerin metal yüzeyine kimyasal olarak kaplanması ile elde edilir. Bu sayede ortam ve metal arasında bir bariyer koruması sağlanmış olur. Bu amaçla genellikle vernik, vernik benzeri kaplamalar ve boyalar kullanılmaktadır. Organik kaplamalar (örneğin epoksi) bir kusura maruz kaldığında (örneğin bir çatlak) metal, görünürde küçük ancak kaplamanın altından ilerleyen büyük kayıplara sebep olabilir. Burada ortama maruz kalan metalde sürekli bir çözünme söz

konusu olur. Organik kaplama sistemleri bu sebeple özelleştirilmiştir. Kaplamanın ilk katmanında katodik koruma sağlayan bir kaplama üzerine esas kaplama olan organik kaplama yapılır. Ardından bir üst kaplama ile koruma kaplaması tamamlanır [3, 7].

2.4.1.2. Polimer Kaplamaları

Polimer kaplamalar, polimerik türlerin kimyasal yöntemlerle metal yüzeyine kaplanması ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Bu kaplamaların en önemli görevi metalin yüzeyini tamamen kapatarak, fiziksel bir bariyer oluşturmasıyla korozif iyonlara (O_2 , H^+) maruz kalmasını önlemektir. Polimer kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen bir çizik ya da kırılma, bölgesel korozyonun başlamasına sebep olur. Bundan dolayı kaplamaların metallere olan geçirgenliğini azaltmak için demir oksit pigmentleri ve alüminyum pulları gibi tabakalı ve katmanlı birçok farklı pigment ikinci bir koruma katmanı olarak uygulanmaktadır [3, 7].

İletken Polimerler

Geleneksel polimer kaplamalardan farklı olarak iletken özelliğe sahip olan iletken polimerler, yüksek çevresel kararlılık, kolay uygulama, diğer uygulamalara kıyasla daha ucuz olması ve umut vadeden korozyon direnci ile birlikte korozyon alanında büyük ilgi uyandırmıştır. İletken polimerler, yük transferiyle kimyasal, elektrokimyasal, foto-katkılama, metal- yarı iletken polimer ara yüzeyinden yük transferi ile katkılama gibi yöntemler kullanılarak yalıtkan seviyeden iletken seviyeye çıkarılması sayesinde elde edilirler. Morfolojilerini, iletkenliklerini ve farklı fiziksel özelliklerini değiştirmek için, organik veya inorganik parçacıklar istenilen korozyon koruması uygulamasına bağlı olarak, iletken polimerlerle karıştırılabilir. İletken polimerler, metali bariyer etkisi ve iletkenliği sayesinde yüzeyi pasifleştirerek korumaktadır. İletken polimerler, metalin yerine konjuge yapısı sayesinde kendisinin yükseltgenmesi ile yüzeyi pasifleştirirler. Bu sayede hem bariyer etkisi ile hem de yüzeyin pasifleştirilmesi ile metal korumuş olur [8-10].

2.4.1.3.Metalik ve İnorganik Kaplamalar:

Metalik ve inorganik kaplamalar, ince film kaplamalar ile metallerin üzerinde korozyona karşı önemli bir bariyer etkisi sağlamaktadırlar. Metalik kaplamalar elektrokaplama, alev sprej, sıcak daldırma ve buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilebilmektedir. İnorganik kaplamalar ise püskürtme, difüzyon veya kimyasal dönüşüm kaplamaları şeklinde uygulanır. Genellikle inorganik kaplamalar, kırılğan metal kaplamalara göre daha kolay şekillendirilebilme özelliğine sahiptirler. Bu iki kaplamada da tamamen bariyer etkisi oluşturabilmek önemlidir. Gözeneklilik ya da diğer kusurlar korunacak metalin yüzeyindeki korozyon ataklarını hızlandırır. Metal kaplamalar soy metal kaplama ve kurban anot kaplamalar olmak üzere ikiye ayrılır. Soy kaplamalar (çelik üzerine nikel kaplaması) metalin yüzeyinin daha soy bir metalle kaplanması yöntemine dayanır. Korunacak metalden önce daha soy bir metal, korozyon ortamına maruz kalır ve asıl korunacak olan metali korur. Kurban kaplamalar (çelik üzerine çinko kaplaması) metal yüzeyinde katodik koruma sağlarlar. Bu sayede korunacak olan metalden önce korozyon ortamına maruz kalan kaplama kendini kurban ederek pasifleşir ve metali korur. İnorganik kaplamalardan olan seramik kaplamalar metali bariyer etkisi ve katodik koruma ile korozyona karşı dirençli hale getirmektedir [4, 7, 10]. Seramik kaplama malzemesi olarak kullanılan malzemelerden bazıları yarı iletken kaplamalar olarak literatüre geçmiştir [10, 11]. Yarı iletken kaplamalar (V_2O_5 , RuO_2 , ZnO ve TiO_2) güneş enerjisini absorblayarak farklı fotoelektrokimyasal özelliklerinin yanında iletkenlikleri ile katodik koruma ve bariyer etkisi ile metalleri ve alaşımları korumaktadırlar [12].

2.4.2.Titanyum dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2), benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bir malzemedir. Bu özellikler; kendi kendini temizleme, ultraviyole (UV) koruma, fotokatalitik aktivite, yüksek aşınma direnci ve korozyon direncidir. Bu özellikleri ile birlikte güneş hücrelerinde, fotokatalizör olarak, hidrojen eldesinde ve koruyucu olarak korozyon kaplama teknolojilerinde kullanılmaktadır [13].

Metal yüzeyini metal oksitlerle kaplamak için birçok farklı yöntem literatürde mevcuttur. Radyo frekans manyetik püskürtmesi, plazma sprej, kimyasal buhar biriktirmesi, iyon demeti destekli biriktirme, atomik katman biriktirme, kimyasal yöntemlerle sol-jel kaplaması gibi tekniklerle TiO_2 kaplanabilir. Bu yöntemler içerisinde elektrokimyasal

biriktirme yöntemi diğer yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir TiO₂ filmleri, elektrokimyasal yöntemlerle hem anodik hem de katodik olarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntemler genellikle ince film oluşturmak için tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle biriktirilen filmlerin fiziksel özellikleri; kullanılan elektrolitler, pH, uygulanan potansiyel veya akım, biriktirme süresi ve elektrot malzemesi gibi parametreler ile değiştirilebilir. Farklı titanyum bileşikleri içeren sulu çözeltilerde elde edilen titanyum hidroksit hidrat üzerinden elektrokimyasal hazırlama işlemi uygulanarak elde edilen yapılar, yüksek sıcaklıkta termal prosesler uygulandıktan sonra kristal TiO₂ formlarına (anataz, rutil, brokit) dönüştürülür [14].

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi kompleks yapılar üzerinde nispeten düzenli yapılar oluşturabilmesi, birçok elektrokimyasal parametreler ile ince film halinde elde edilebilmesi, morfoloji kontrolü sağlaması, yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve kullanılan cihazların ucuz olması nedeni ile literatürde dikkat çekici bir konu olmuştur. Natarajan ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada [15], katodik bölgede uyguladıkları -1.2 V potansiyel ile TiO(OH)₂ çözeltisi içerisinde, ITO elektrot yüzeyine TiO₂ biriktirmişlerdir. Farklı titanyum bileşiklerinden TiO(OH)₂ elde edilebilir. TiO(OH)₂ bileşiğinden termal proses uygulanmadan anataz formunda elde edilen TiO₂ olarak literatürde yerini almıştır.

2.4.2.1. Titanyum oksit- magneli faz

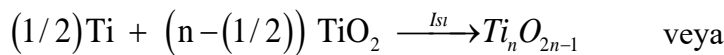
Titanyumun oksijenle oluşturduğu TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅ ve genel adıyla Ti_nO_{2n-1} (4<n<10), Magneli faz ya da TiO_x şeklinde adlandırılan bileşikler yarı iletken malzemeler ya da yarı iletken seramikler olarak adlandırılmaktadır. Titanyumun oksijenle oluşturduğu bu kristal yapıların iletkenlik değerlerinin her bileşikte değişmesi nedeni ile birçok farklı uygulama alanında üzerine araştırmalar yapılmaktadır [16].

Yarı iletken özelliğe sahip TiO_x yapılarının sentezi ve uygulamaları üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Yüksek elektron hareketliği göstermesi ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olması ile birlikte yüksek sıcaklık dayanımları ve korozyon alanında kullanılabilmeleri bu ilginin sebepleri arasındadır. Ayrıca kimyasal ve termal olarak kararlı olması, toksik olmaması, ucuz ve eldesinin kolay olması yapılan çalışmaların artmasının bir diğer nedenidir [17]. TiO_x bileşiklerinin uygulama alanlarının

arasında bataryalar, atık suların arıtılması, katodik koruma, fotokatalitik uygulamalar, güneş pillerinde yarı iletken kaplama malzemesi ve yakıt hücrelerinde katalitik malzemeler olarak kullanılması mevcuttur. Ayrıca Au, Ag, Cu ve Ti gibi metallerin üzerine TiO_x kaplanması ile elektronik ve optoelektronikte yeni uygulamaları söz konusudur. Korozyon koruması alanında bilinen katodik koruma mekanizması ile koruma sağlanması sebebiyle çok sayıda araştırma yapılmaktadır [18, 19].

Elektriksel iletkenlik değerleri aynı zamanda yapı formülünde de yer alan “n” değerine bağlıdır. Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) bileşiklerinin, $n=3, 4$ ve 5 değerlerinde olduğunda elektriksel iletkenlik değerlerinin en yüksek değerde olduğu literatürden bilinmektedir [20]. Literatürde yapılan çalışmalarda Ti_4O_7 'nin elektriksel iletkenliğinin içlerinde en yüksek değere sahip olduğu ve bu değer grafitin elektriksel iletkenliğine yakın olduğu tespit edilmiştir [16].

Titanyum metalinin bir soy gaz eşliğinde ısıtılmasıyla veya TiO_2 'nin yüksek sıcaklıkta H_2 gibi bir gaz varlığında indirgenmesiyle TiO_x yapıları elde edilebilir. Bu tepkimelerde ucuz ve kolay bulunan TiO_2 genellikle başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin sentezi için, genellikle yüksek sıcaklıklara (>1273 K), H_2 gazı gibi indirgen maddelere veya yüksek teknoloji gerektiren pahalı sentez yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemlere ek olarak farklı titanyum kaynaklarından da TiO_x bileşiklerinin elde edilmesi mümkündür. Magneli faz titanyum bileşikleri,



λ - Ti_3O_5 bileşiğinin fotonik özelliklerinden dolayı önemli bir malzeme olduğunu gösteren bir çalışmada farklı dalga boylarında oluşan yapının iletkenlik değerleri araştırılmıştır [18]. Oda sıcaklığında fototersinir faz geçişine sahip olan bu malzeme, sol-jel yöntemiyle sentezlendikten sonra 1473 K (1200 °C) de ısı işlem uygulanarak elde edilmiştir. 410 nm' de ışığa maruz kaldığında siyah renkli bir görünümde ve metal seviyesinde iletkenliğe sahipken, 532 nm' de lazer ışığı uygulandığında ise kahverengi yarı-iletken duruma geçmektedir.

2.4.2.3. Titanyum dioksit ve korozyon

Seramik bir kaplama olarak da nitelendirilen TiO_2 yüksek sıcaklıklarda iyi ısıl ve elektriksel kararlılığa sahip olması, yükseltgenmeye, korozyona ve erozyona karşı daha dirençli olmasına ek olarak ve metal yüzeyini iyi kaplaması sebebi ile güncelliğini koruyan bir araştırma konusudur. Shan ve çalışma arkadaşları, atomik katman kaplaması ile birlikte paslanmaz çelik üzerine TiO_2 biriktirerek korozyon performansını araştırmışlardır. %3'lük NaCl çözeltisi içerisinde kaplanmış elektrodun korozyon potansiyelinin -0.96 eV'dan -0.63 eV'a yükseldiği ve korozyon akımının ise 7.0×10^{-7} A/cm² değerinden 6.3×10^{-8} A/cm²'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Alınan elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonucunda ise paslanmaz çelik elektrodun direncinin 1.1×10^5 ohm değerinden 11.5×10^5 ohm değerine yükseldiği görülmüştür [22].

Literatürde yer alan başka bir çalışmada, sol-jel yöntemi ile 316 L çeliği üzerine kaplanan TiO_2 'nin korozyon direnci araştırılmıştır. 0.5 M NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans deneyleri sonucunda TiO_2 kaplamanın 100 kat daha dirençli olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada UV ışınların korozyon koruması üzerine etkisi araştırılmıştır. UV ışını altında ve karanlık ortamda alınan sonuçların karşılaştırılmıştır. Karanlık ortamda elde edilen sonuçlar, sentezlenen nano yapıdaki TiO_2 'nin daha etkili korozyon koruması gerçekleştirdiğini göstermiştir [23].

Pan ve çalışma grubu, paslanmaz çelik üzerine TiO_2 kaplamanın korozyona etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla paslanmaz çelik üzerine iyon demeti biriktirme tekniği kullanarak paslanmaz çelik kaplanmıştır. Korozyon performansları karşılaştırıldığında TiO_2 kaplanmış paslanmaz çeliğin kaplanmamış olana göre daha iyi koruma sağladığı tespit edilmiştir [23].

Deyab'ın çalışmasında [24], karbon çeliği üzerine $TiCl_4$ kullanılarak oluşturulan poliester reçine çözelti ile TiO_2 kaplaması gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda nano boyutlu TiO_2 eklenmesi sonucu elde edilen kaplamaların 1.0 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde Tafel ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda eklenen TiO_2 'nin boyutları küçüldükçe korozyon akımının da azaldığı tespit edilmiştir. 150 nm'den 10 nm'ye inildiğinde

korozyon akımının yaklaşık on kat azaldığı, TiO₂'nin inhibitör olarak kullanılmasının sonucunda ise yaklaşık bu değerin 1000 kata kadar azaldığı tespit edilmiştir.

Wang [25], süperkritik su korozyonu çalışmalarını gerçekleştirmek için paslanmaz çelik olan 316 L üzerine TiO₂ kaplamıştır. Bu çözelti içerisindeki oksijen miktarlarını değiştirerek kaplamanın üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Oksijen miktarının artması ile kaplama etkinliğini korurken, 1000 mg/L'ye ulaşması ile kaplamadan metale uzanan kanallar gözlemlenmiştir. Sonuç olarak oksijen miktarının artmasının TiO₂ kaplamalarda çukurcuk korozyonunu meydana getirebileceğini ortaya koymuştur. Bu yapıları ve gözlemlerini, SEM-EDX, XRD ve kütle kaybı analizleri ile açıklamıştır.

Bamoulid ve çalışma arkadaşları, kimyasal olarak pasifleştirdikleri ferritik paslanmaz çelik yüzeyine, sol-jel yöntemiyle kaplanan TiO₂ kaplamanın korozyon performansını araştırmışlardır. Oluşturulan korozyon ortamında işlem görmemiş çeliğin ve pasif tabaka oluşturulmuş çeliğin yüzeyinde bozulmalar tespit edilmiş ancak pasif tabaka üzerine kaplanan TiO₂ 'nin hem kısa sürede hem de uzun sürede sulu ortam korozyonuna karşı dirençli olduğunu gözlemlenmiştir [26].

Li ve grubu, paslanmaz çelik üzerine kaplanan TiO₂'nin krom katkılanması ile korozyon direncinin araştırmışlardır. Sol-jel yöntemiyle, 316 L çeliği üzerinde farklı oranlarda krom katkılanmış TiO₂ kaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada UV koruması da yapan TiO₂ kaplamanın krom katkılanması ile birlikte UV ışık altında ve karanlık ortamda değişen potansiyelleri de değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda %1 krom katkılı TiO₂ kaplamanın 21 gün % 3.5'luk NaCl çözeltisi içerisinde ve karanlık ortamda en iyi korumayı sağladığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda UV altında krom katkılanmanın TiO₂'nin korozyon performansını arttırabileceğini de rapor etmişlerdir [27].

Yu Liu ve çalışma arkadaşları, kimyasal sıvı faz biriktirme yöntemi ile elde edilen 304 paslanmaz çeliği, demir katkılanmış TiO₂'nin 0.5 M NaCl çözeltisi içerisinde korozyondan koruma özelliklerini araştırmışlardır. En iyi kaplamanın beyaz ışık altında 304 paslanmaz çelik yüzeyine 0.06 M demir katkılı TiO₂'nin olduğu tespit etmişlerdir [28].

Huang [29], UV ışık altında ve karanlık ortamda sol-jel yöntemiyle karbon çeliği üzerine kaplanan katkılı TiO₂ kaplamanın korozyon davranışlarını incelemiştir. Yapılan deneyler sonucunda ışık altında α-Fe₂O₃'ün korozyon ortamında TiO₂ ile birlikte oluşturduğu yapı sonucunda diğer demir oksitlerden daha kalıcı ve UV altında korozyona karşı daha dirençli olduğu tespit edilmiştir.

2.4.2.4. Titanyum Sub-Oksit ve Korozyon

TiO_x bileşikleri titanyumun üstün özellikleri yanında yarı iletkenlik bandında yapılarının değiştirilerek iletkenliklerinin değiştirilebilmesi gibi özellikleri ile korozyon korumasına imkan tanımaktadır.

Titanyum oksit bileşikleri bazı materyallerin kaplanmasında mekanik direnci arttırmaktadır. Al-Mg alaşımının aşınma önleyici özeliğini arttırmak için plazma termal püskürtme yöntemiyle TiO_x kaplanmıştır. Kuru sürtünme uygulamalarında püskürtme yöntemiyle kaplanmış TiO₂ ve TiO_x kaplamaları karşılaştırıldığında, TiO_x kaplamalarının aşınmayı azalttığı gözlenmiştir [30].

Literatürde bulunan bir çalışmada, AA2024 alüminyum alaşımı üzerine sol-jel yöntemiyle poroz TiO_x kaplanmıştır. Kaplanan bu malzemenin organik inhibitör varlığında korozyon davranışlarının incelenmiştir. Nano yapılı TiO_x ön işlemi ile hibrid filmle kaplanmış alüminyum alaşımının, etkili uzun süreli aktif korozyon koruması sağladığı ve kendi kendini iyileştirme kabiliyeti gösterdiği tespit edilmiştir [31].

Başka bir çalışmada ise çinko elektrot üzerine sol-jel yöntemiyle kaplanan TiO_x'in 5.7 M KOH içerisinde korozyon performansı değerlendirilmiştir. Bu kaplama, çinko elektroduna ait korozyon potansiyelini yaklaşık 15 kat arttırırken korozyon akımında azalttığı tespit edilmiştir. Çinko elektrodunun yüksek korozyon direnci, TiO_x yapısının korozyona karşı gösterdiği yüksek direnç ve hidrojen gelişiminin yüksek aşırı potansiyeline sahip olmasına atfedilmiştir [32].

Korozyona dayanıklı polimer elektrolit membran yakıt hücresi katalizörü olarak TiO_x malzemesinin kullanılabilirliğinin araştırıldığı Krishnan ve arkadaşlarının çalışmasında [33], platin katkılı çözeltinin içerisinde kimyasal yolla TiO_2 'den Pt/TiO_x elde edilmiştir. Bu malzemenin elektrokimyasal kararlılığı dönüşümlü voltametri tekniği ile tespit edilmiştir. -0.25 V ile 2.75 V aralığında yüksek elektrokimyasal kararlılık sergileyen Pt/TiO_x yapısının korozyon kararlılığını da sağlayabileceği öne sürülmüştür. En yüksek elektriksel iletkenliğe sahip TiO_x olan Ti_4O_7 'nin korozyona dayanım açısından en iyisi olduğu literatürde yapılan çalışmalarda görülmektedir. Monolitik Ti_4O_7 yapısının incelendiği bu çalışmada sülfürik asit çözeltisinde TiO_x bileşikleri arasında optimum iletkenliğe sahip olduğu gösterilmiştir ve korozyona karşı en dirençli TiO_x yapısı olduğu gösterilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Titanyum Sub Oksit Filmlerin Hazırlanması

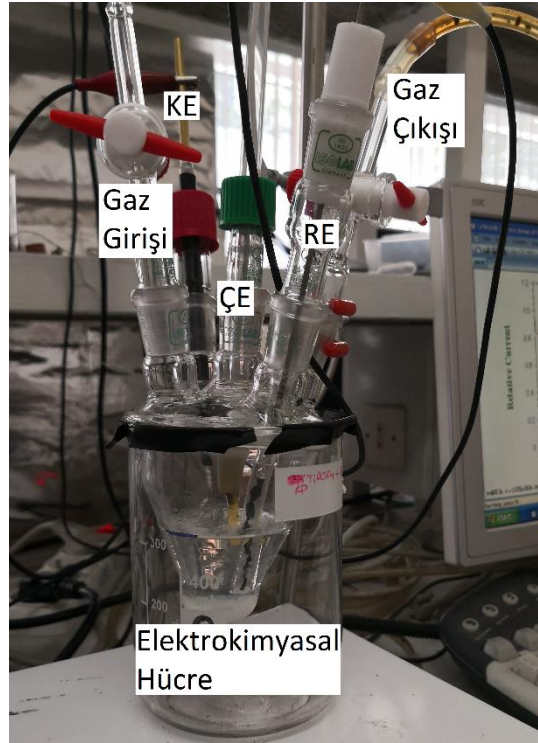
3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, TiO_x ince filmlerinin elektrokimyasal biriktirilmesi susuz olarak belirlenen %99.9 HPLC saflıkta asetonitril (ACN, CH_3CN Sigma Aldrich) çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. TiO_x filmlerini elde etmek için 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (titanil perklorat) ve (0.430 g = 0.05 M) TBAP (tetrabutil amonyum perklorat) içeren ACN çözeltisi kullanılmıştır. $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ekmeden hazırlanan çözelti ile titanyum bileşiğinin davranışı karşılaştırılmıştır. Farklı titanyum bileşiklerinin etkisinin araştırılması amacıyla $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ile tetra butil amonyum hidroksit (TBAOH) (Aldrich), $TiOC_2O_4$, $K_2TiO(C_2O_4)$ (Sigma Aldrich, %90 saflıkta), $TiOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ (Fisher Scientific) tuzlarından hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Korozyon çalışmaları için sulu 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Disk elektrot olarak hazırlanan yumuşak çelik elektrodu (0.07 cm^2) ve bakır elektrodu (0.007 cm^2) her çalışmanın öncesinde zımparalanıp (sırayla 240- 4000) sonrasında alümina ($0.3 \mu\text{m}$) ile temizlenmiştir. Yapılan tüm elektrokimyasal kaplama çalışmaları öncesinde, çalışma elektrotları ACN çözücüsüyle yıkanarak deneylere başlanmıştır.

3.1.2. Titanyum Sub Oksit Filmlerin Sentezi

Elektrokimyasal kaplama ve korozyon çalışmaları için ikisi gaz girişi ve gaz çıkışı olmak üzere 5 girişli elektrokimyasal hücre kullanılmıştır (Şekil 3.1). Çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik AISI 4140 (0.07 cm^2) ve saf bakır elektrot (0.007 cm^2), karşıt elektrot olarak Pt spiral elektodu, referans elektrot olarak susuz ortamda polipirol kaplı titanyum elektrot ($Ag/AgCl$) ve sulu ortamda çifte bağlantılı doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. TiO_x filmlerinin biriktirilmesi ve elektrokimyasal korozyon davranışlarının incelenmesi için GAMRY Reference 3000 cihazı ile dönüşümlü voltametri, açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel tekniklerinden yararlanılmıştır. Elektrokimyasal kaplama deneylerinde optimum parametreler, farklı potansiyel aralıklarında ve farklı döngü sayıları kullanılarak dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

EIS ölçümleri 0.01 Hz – 10 kHz frekans aralığında açık devre potansiyelinde gerçekleştirildi. ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner Associates Inc. UK) kullanılarak çeşitli eşdeğer devreler ile deneysel olarak bulunan veriler karşılaştırıldı ve elektrot yüzeyindeki kaplamanın elektriksel özelliklerine uygun olan eşdeğer devre ve parametreleri belirlendi. Tafel ölçümleri ise 0.167 mV s^{-1} tarama hızında açık devre potansiyeli $\pm 30 \text{ mV}$ aralığında gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Kullanılan 5 girişli elektrokimyasal hücre

3.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Teknikler

RAMAN ölçümleri DeltaNu Examiner Raman Mikroskop sistemi (DeltaNu Inc.) ile 785 nm lazer kaynağı, motorize mikroskop örnek tablası ve yüklenme iliştilmiş araç (CCD) dedektörü kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler de 20x objektif büyütme ve lazer spot çapı $3.0 \mu\text{m}$ kullanıldı. Gümüş nanoparçacıkları damlatılarak örnek analize hazırlandı. Örneklerden 140 mW lazer gücü ile 10 s süre ile ölçüm alındı. Kaplamalar, ince Film X-ışını kırınım analizi (PANalytical/Empyrean) 45 keV ve 40 mA altında $\text{Cu K}\alpha$ ışınması ile incelendi. Kaplamaların mikro-yapı ve morfolojisi, Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FESEM, NOVANOSEM 650, FEI, USA), Enerji Ayırmımlı X-ışınları

analizi (EDX, AMETEK-EDAX, USA) ve elementel haritalama kullanılarak karakterize edildi. Kruss 100 model temas açısı cihazı ile yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri tayin edildi. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile kaplamada bulunan titanyum bileşiklerinin yükseltgenme basamaklarını tespit etmek için Thermo Scientific K-Alpha cihazı ile genel ve kısmi tarama analizleri gerçekleştirildi.

Kullanılan yöntemlerin prensipleri aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

3.2.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrot - çözelti arayüzünde meydana gelebilecek kimyasal dönüşümleri analiz etmek için kullanılan hızlı sonuç veren pratik bir yöntemdir. Bu yöntemde elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında, redoks süreçlerinin incelenmesi, reaksiyon ara ürünlerinin anlaşılması ve ürünlerinin araştırılması için yaygın olarak kullanılır. Dönüşümlü voltametrimin gücü, redoks işlemlerinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ile birleşik kimyasal reaksiyonlar veya adsorpsiyon süreçleri hakkında hızlı bir şekilde önemli bilgiler sağlama yeteneğinden kaynaklanır. Dönüşümlü voltametri genellikle elektroanalitik bir çalışmada yapılan ilk deneydir. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin hızlı bir şekilde belirlenmesini ve çözeltinin redoks tepkimeleri üzerindeki etkisinin uygun bir şekilde değerlendirilmesini sağlar [34].

Bu yöntemde, sabit bir çalışma elektrodunun potansiyelinin (karıştırılmayan bir çözelti içinde) üçgen bir potansiyel dalga formu kullanarak doğrusal olarak taranmasından oluşur. Başlangıçta sadece oksitlenmiş türün bulunduğu varsayılırsa negatif potansiyel taraması seçilerek uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik E° değerine yaklaştıkça, bir zirveye ulaşılan kadar katodik bir akımın artmaya başladığı gözlenir (indirgenme piki). İndirgeme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgeyi geçtikten sonra, potansiyel taramasının yönü tersine çevrilir. Ters tarama sırasında, indirgenmiş olan tür (ileri yarım döngüde üretilir ve yüzeye yakın bir yerde biriktirilir) tekrar oksitlenir, bu da anodik bir pike (yükseltgenme piki) neden olur. İstenen bilgiye bağlı olarak, tekli veya çoklu döngüler kullanılabilir [35]. Potansiyel taraması sırasında potansiyostat, üçgen ya da dalga şeklinde potansiyel uygular ve potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Ortaya çıkan akım-potansiyel grafiğine dönüşümlü voltamogram denir. Dönüşümlü

voltamogram, çok sayıda karmaşık fiziksel ve kimyasal parametrenin, zamana bağlı bir fonksiyonudur. Bu sistemlerin incelenmesi sonucu sistemin elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı tespit edilir ve elektrokimyasal olarak tersinir ise hangi potansiyelerde yükseltgenip indirgendiği belirlenir. Ayrıca çözeltilerden kütle transferi gerçekleşiyorsa bunların tespiti de sağlanır.

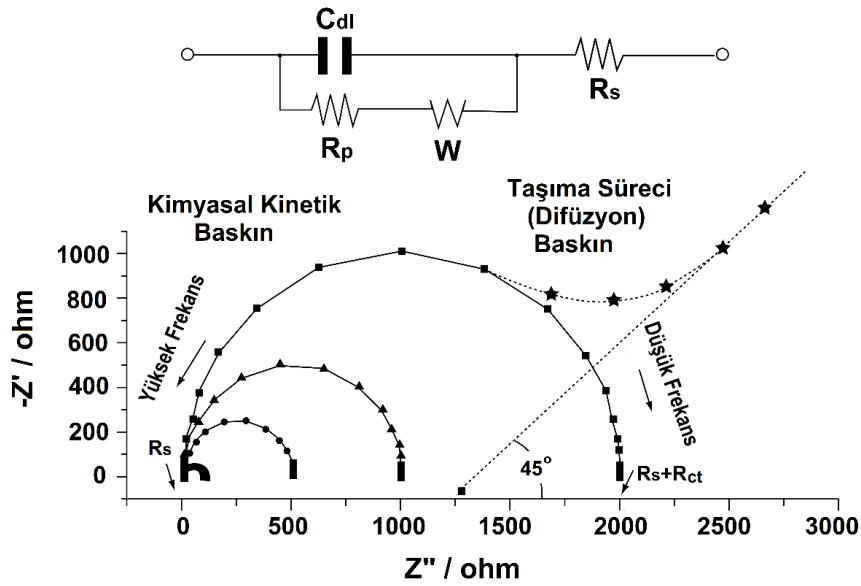
3.2.2.Kronokulometri

Potansiyostatik kulometri olarak da bilinen kronokulometri tekniğinde, çalışan elektrodun potansiyeli, bir referans elektroda göre sabit tutulur. Çalışma elektrodunun potansiyeli, genellikle bir elektrolitik işlemin tamamlanmasını kontrol ettiğinden, kontrollü elektroliz teknikleri genellikle yığın elektroliz teknikleri içinde en çok tercih edilenidir. Bu teknik genellikle akımın maksimum verimle hücreden geçmesi sebebiyle de tercih edilir. Farklı teknikler kullanılarak belirlenmiş olan spesifik potansiyel değerleri kullanılarak, çalışma elektrodu üzerinde istenmeyen tepkimelerin oluşması engellenerek sadece belirlenmiş olan indirgenmenin ya da yükseltgenmenin gerçekleşmesi sağlanabilir. Bu teknikte çalışma elektrodunun potansiyeli elektroliz süresince sabittir ve potansiyostat belirlenen süre içerisinde karşıt elektrodun potansiyelini değiştirir. Tek basamaklı bir tepkimenin gerçekleştiği bu teknikte akım üstel olarak zamanla azalır [35].

3.2.3.Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların özelliklerini araştırmak ve elektrokimyasal reaksiyon hızlarını ve davranışlarını anlamak için etkili bir tekniktir. Elektrot-çözelti arayüzünde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeleri, elektronik bileşenler kullanılarak empedansa karşılık gelen devre modelleri elde edilerek açıklanmasına imkan sağlamaktadır. Bu yöntem, incelenecek olan numuneye 10^{-2} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda düşük genlikli (5 ile 10 mV) bozucu sinüzoidal gerilim (AC sinyali) uygulanarak elektrokimyasal hücre içerisinde akımların ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücreye küçük frekanslı bir sinüzoidal gerilim sinyalinin (ω frekansta) uygulanmasını ve akım yanıtının ölçülmesini içerir [36]. Empedans, bir devreden akım geçtiğinde direnç, kapasitör veya indüktör kombinasyonlarından oluşan tamamen karmaşık bir dirençtir. $E = -jXcI$ denklemine göre Xc değişen AC frekansına bağlı olarak

direnci (R) belirleyen bir fonksiyondur. Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansa alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi $E = ER + EC$, $E = I(R - jX_c)$, $E = IZ$ denklemlerinden bulunur. Bu şekilde empedans olarak da adlandırılan, akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ denklemi ile ifade edilir. Ohm yasasının ($E = IR$) uygulanmasıyla elde edilen empedans (Z), Z' (gerçek) ve Z'' (sanal) bileşenlerinden oluşur ($Z(\omega) = Z' - jZ''$, ω :AC frekansı). |Z| veya Z genel empedans bu bileşenlere bağlı olarak verilir $|Z|^2 = R^2 = (Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2$ [35, 37].



Şekil 3.2. Nyquist eğrisi olarak sunulan Faradayik empedans spektrumu ve eşdeğer devresi [39]

Bir Nyquist grafiği olarak bilinen sonuçtaki faradaik empedans spektrumu, sanal empedans değerlerinin gerçek değerlere bağımlılığını göstermektedir (Şekil 3.2) ve arayüz reaksiyonları ve elektron transfer reaksiyonu hakkında geniş bilgi vermektedir [38]. Nyquist grafikleri genellikle eksen üzerinde yarım daire bölgesini takiben düz bir çizgiden oluşmaktadır. Yarım daire kısmı (daha yüksek frekanslarda gözlenir) elektron transferiyle ilgili süreçlere karşılık gelirken, düz çizgi (düşük frekans aralığının karakteristiği) difüzyon ile ilgili süreçlere karşılık gelmektedir. Bu grafikler elektron transfer kinetiklerini ve difüzyon karakteristiklerini elde etmek için kullanılabilir. Çok hızlı elektron transfer işlemleri durumunda empedans spektrumu sadece doğrusal kısmı içerirken, çok yavaş elektron transfer işlemleri büyük yarım daire biçimli bir bölge ile karakterize edilmektedir [39].

3.2.4.Açık Devre Potansiyeli

Açık Devre Potansiyeli (OCP) pasif bir deneydir. Pasif olarak, potansiyostatın karşıt elektrot (akımı hücreden geçirmek için gereklidir) devresi atlanarak , sadece referans ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel ölçülür. Bazı sistemler dengede olabildikleri gibi bazı sistemler de dengeden uzak olabilirler ve homojen reaksiyonların bir fonksiyonu olarak pasif potansiyel değişiklikleri gözlenebilir. OCP'yi benzersiz kılan, termodinamik olarak tamamen elektrolitik bir ölçüm olmasıdır. Elektrokimyasal sistemlerinin kararlı olup olmadığı OCP ölçümleri ile tespit edilebilmektedir. Bozulmaya dayalı bir deney için termodinamik olarak kararlı veya en azından yeterince kararlı olabileceğini uzun süreler (dakikalar) boyunca alınan sabit (genellikle ± 5 mV veya daha az) bir OCP gösterebilmektedir. Birçok alanda kullanılan bu teknik korozyon reaksiyonlarının takibinde de sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Korozyon potansiyelinin uzun süreli değişimi (açık devre potansiyeli) bir korozyon sistemindeki değişikliği yansıtır, çünkü korozyon potansiyelindeki değişiklik anodik ve katodik reaksiyonların birinde veya her ikisindeki değişikliğe bağlıdır. Örneğin, korozyon potansiyelindeki bir artış, pasif bir filmin büyümesi ile anodik reaksiyondaki bir azalmaya veya çözülmüş oksijenin artmasıyla katodik reaksiyondaki artışa bağlanabilir. Korozyon potansiyelindeki bir azalma, anodik reaksiyondaki bir artışa veya katodik reaksiyondaki bir azalmaya bağlanabilir [40].

3.2.5.Tafel Ekstapolasyonu

Korozyon tepkimeleri sadece metalin veya alaşımın çözünmesi ile birlikte açıklanamaz. Çünkü bir korozyon hücresinde meydana gelen tepkimeler bundan daha fazladır. Bu tepkimeler alaşımların içeriğinde bulunan farklı elementlerden dolayı daha karmaşıktır. Bu sebeple sistemi açıklamak için karma potansiyel kuramından yararlanılır. Bir elektrokimyasal olayda anodik akım ile katodik akımın eşit olduğu potansiyel denge potansiyelidir. Ancak aynı anda birden fazla redoks tepkimesinin gerçekleştiği durumlarda bu denge potansiyeli belirlenemez. Ortamda indirgenme akımlarının toplamının yükseltgenme akımları toplamına eşit olması E_{kor} olarak adlandırılır. Korozyon potansiyeline karşılık gelen ancak doğrudan belirlenemeyen akım değeri ise I_{kor} olarak isimlendirilir. Korozyon akımı olarak adlandırılan I_{kor} üzerinden korozyon hızı

hesaplanmaktadır. Malzemelerin akım-potansiyel eğrileri kullanılarak katodik ve anodik adım bu grafikler üzerinde ekstrapole edilir. Bu ekstrapolasyon sonrasında kesişim noktalarından I_{kor} ve E_{kor} değerleri elde edilir [41].

3.2.6.Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir bileşiğin kristalinitesi, oryantasyonu, bileşimi, ve katkı malzemeleri ile etkileşimleri gibi özelliklerin incelenmesine izin verir. Araştırmada çok faydalı sonuçlar elde etmek için örnek hazırlama kolaylığı ve kısa zaman ölçeği ile temassız, tahribatsız bir tekniktir. Raman saçılma deneyleri genellikle bir numunenin, ışık kaynağı olarak Lazer (UV-GB) ile uyarılır. Bu ışın, elastik olarak saçılır; yani, foton enerjisinde bir değişiklik olmadan saçılır (Rayleigh etkisi). Bununla birlikte, fotonlar örnekle enerji alışverişi yapar ve dalga boyunda bir değişiklikle enerji kaybını veya kazancını yansıtan elastik olmayan bir şekilde saçılır. Buna Raman saçılması denir ve saçılan fotonlarda gözlenen enerjideki karakteristik değişikliklerden örnek hakkında birçok nitel bilgi sağlar [42].

3.2.7.Taramalı Yüzey Mikroskobu, SEM-EDX ve Haritalama

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) heterojen organik ve inorganik malzemelerin nanometre (nm) ile mikrometre (μm) ölçeğinde gözlemlenmesine ve karakterizasyonuna izin verir. SEM ile çok çeşitli malzemelerin yüzeylerinde üç boyutlu görüntüler elde edilebilmektedir. SEM tekniği sayesinde 10-10.000 \times büyütme aralığında topografik görüntüler elde edilebilmektedir. İncelenecek alana veya analiz edilecek mikro hacime, odaklanmış ince bir elektron demeti gönderilerek numunenin yüzeyi raster düzeninde taranarak yada bir bölgede sabitlenerek görüntü oluştururlar. 2-40 keV 'luk enerji aralığında elektron demetinin numune ile etkileşmesinden üretilen sinyal türleri ikincil elektronlar, geri saçılmış elektronlar, karakteristik X-ışınları ve farklı enerjili fotonlardır. Elde edilen bu sinyaller, numunenin birçok özelliğini (yüzey topografyası, kristalografi, kompozisyon, vb.) incelemek için kullanılabilir. Yüzey topografisindeki farklılıkların bir sonucu olarak değişen görüntüleme sinyallerini oluşturan ikincil ve geri saçılmış elektronlar sıklıkla kullanılmaktadır. Elektron bombardımanından sonra yüzeyden yayılan X ışınları ile yüzeyin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilir [43]. Numunelerden elde edilen bu X ışınları, enerji ayırmalı X-ışını (EDX) dedektörü ile

incelenmesi sonucu yüzeydeki ve numunedeki incelenen bölgelerin veya bütün numune yüzeyinin (haritalama) kimyasal bileşimi hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

3.2.8. X-Işını Kırınımı Spektrometrisi

X ışını kırınımı (XRD) deneyleri, bir elektrodun yüzeyine monokromatik bir X ışını demetinin gönderilmesi sonucu bu ışının elektrot yüzeyinden saçılmasının ölçülmesini veya kırınım deseninin belirlenmesini içerir. Kırınım ölçümlerinde, bir katot tüpünden üretilen X-ışınları demeti ile numune yüzeyi arasında küçük bir açı kullanılır. X-ışını kristalografisinde olduğu gibi, kırınım deseni, Bragg yasasına ($n=2d\sin\Theta$) uygun olarak yüzey atomlarından saçılan ışınların girişiminden kaynaklanır. Bu desenler, yüzey yapısının amorf ya da kristalin olması, farklı yönlendirmelerde bulunan kristalin yapılar ve kristalin bir elektrodun yüzey yapısını değiştiren işlemler hakkında bilgi sağlar. Bu yapıların tayin edilmesi kırınım açılarındaki (2Θ) farklılıklar sayesinde gerçekleştirilir. Kırınım açılarından yararlanarak Bragg yasası yardımıyla karakteristik örgü boşlukları arası ve atomlar arası uzaklıklar (d) tayin edilerek yapılar hakkında bilgi edinilmektedir [44].

3.2.9. X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi tekniğinde, X-ışını kullanılarak atomlar örnek yüzeyinden uyarılır ve bu uyarılma sonrası bağlanma enerjileri hesaplanır ve örneğin elementel bileşimi hakkında bilgi edinilir. Bu analiz tekniğinde X-ışınları çekirdeğe yakın elektron tabakalarından (K,L,M tabakaları) elektron koparır ve bu elektronlar fotoelektron olarak isimlendirilir [45]. Kullanılan fotonunun enerjisi $E = hv$ olan X-ışınları çekirdeğe yakın olan fotoelektronu fırlatır ve bu elektronların kinetik enerjisi değişir ve $E_k = hv - E_b$ denklemi kullanılarak fotoelektronun çekirdeğe bağlanma enerjisi E_b hesaplanır. İncelenen atomların buldukları kimyasal çevreye göre bağlanma enerjileri değişmektedir. Bu değişim incelendiğinde atomların yükseltgenme basamakları, bağlı oldukları diğer atomların bilgilerine erişilmesi mümkündür [46].

3.2.10. Temas Açısı

Temas açısı, bir sıvı-buhar ara yüzünün katı bir yüzeye buluştuğu, geleneksel olarak katı üzerine sıvı damlatılması ile ölçülen, açıdır. Young denklemi ile katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatılabilirliğini ölçmektedir. bir katı, sıvı ve buhar sistemi kendine has bir sıcaklık ve basınçta yine kendine has bir denge temas açısına sahiptir. Bir sıvı bir katı yüzey ile temas ettiğinde, katı-sıvı-buhar arayüzey değme açısı Θ ile karakterize edilir. Bu değme açısı katı buhar arayüzeyinin katı yüzey serbest enerjisi (γ_{kb}), sıvı damlasının sıvı-buhar (γ_{sb}) ve katı-sıvı arayüzey gerilimi (γ_{ks}) olarak eşitlik kullanılarak temas açısı hesaplanabilir.

$$\gamma_{kb} = \gamma_{sb} + \gamma_{ks} \cdot \cos\Theta$$

En çok kullanılan teknik su damlatma tekniğidir. Suyun malzeme ile yaptığı açı yüzeyin ıslanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Hidrofilik yüzey, damlatılan su ile arasında düşük temas açısına sahip olan ve su damlacığının yüzeye yayıldığı başka bir deyişle yüzeyi ıslattığı durumdur. Hidrofobik yüzeyler ise yüksek temas açısına sahip, su damlacığının yüzey üzerinde “durduğu” yüzeylerdir. Genellikle, su temas açısı 90° 'den küçükse, katı yüzey hidrofilik olarak kabul edilir ve su temas açısı 90° 'den büyükse katı yüzey hidrofobik kabul edilir [47].

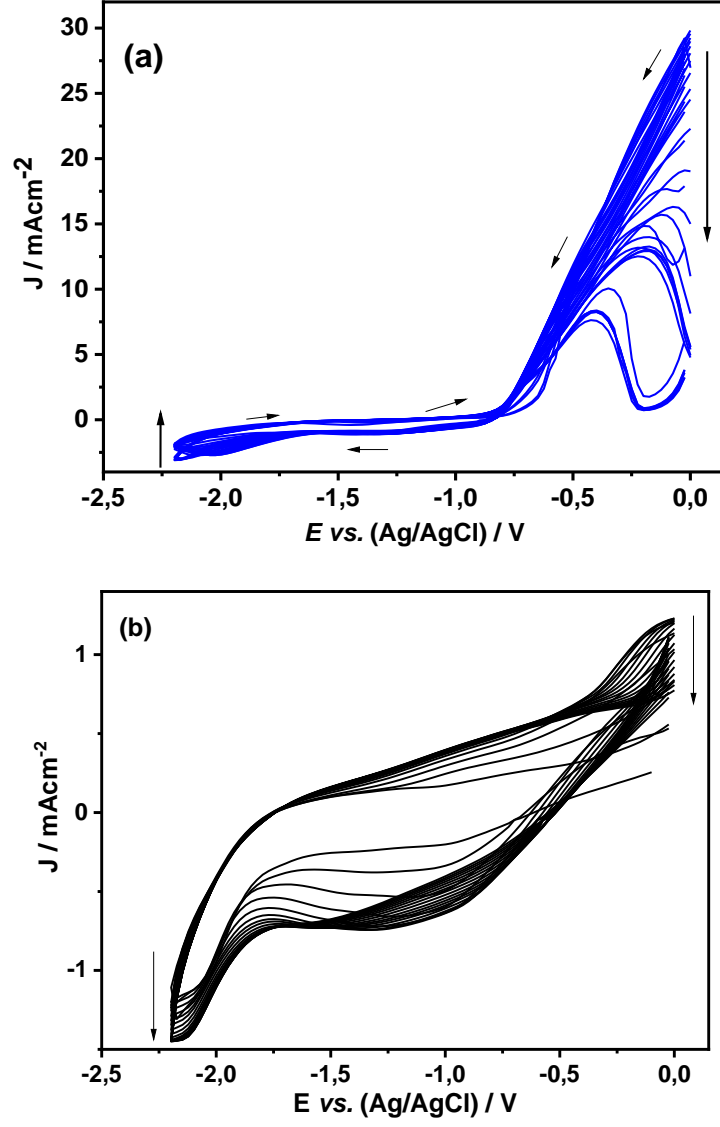
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Yumuşak Çelik yüzeyine TiO_x 'in Elektrokimyasal Sentezi

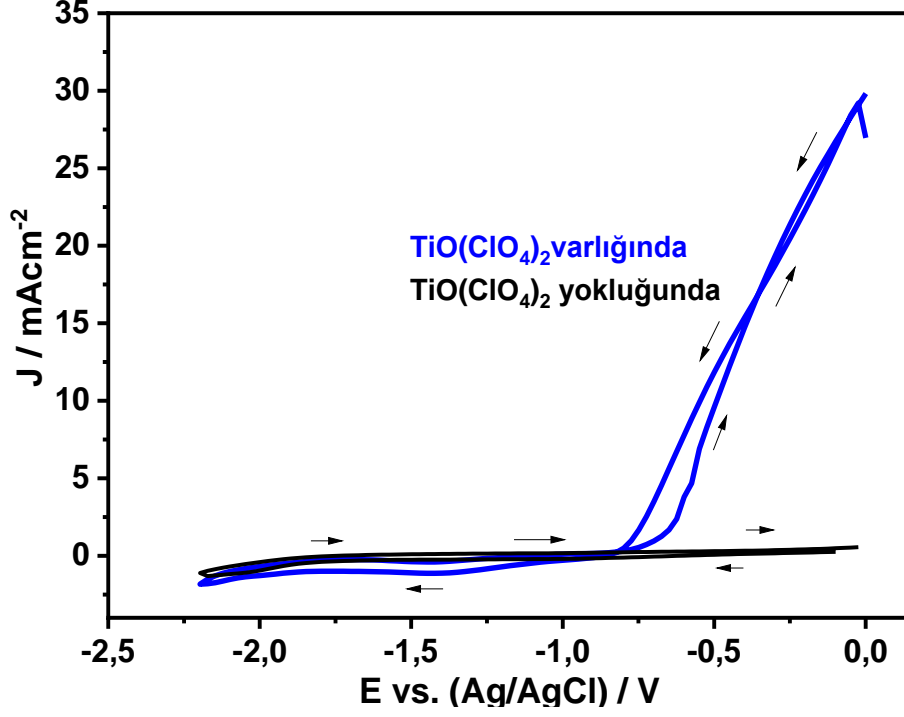
4.1.1. $TiO(ClO_4)_2$ içeren asetonitril çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine TiO_x 'in sentezi

Yumuşak çelik yüzeyine TiO_x 'in elektrokimyasal sentezi 0.005 M $TiO(ClO_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren ACN/TBAP çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $TiO(ClO_4)_2$ çözeltisi, $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 'nun sentezi esnasında gelen yaklaşık olarak %5 oranında su içermektedir. Şekil 4.1 (a)'da YÇ elektrodun 0.0 V ile -2.2 V arasında 100 mV s^{-1} 'de 20 döngüde kaplama esnasında alınan dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0.0 V'dan başlayıp negatif potansiyele doğru gidildiğinde, potansiyel arttıkça azalan ve demirin çözünmesine karşılık gelen yükseltgenme -0.8 V'da en düşük akım değerine ulaşmaktadır. Daha sonraki döngülerde bu potansiyel aralığındaki akım giderek azalırken geri döngüde -1.7 V ile -2.2 V arasında şiddeti giderek azalan geniş bir indirgenme piki gözlenmektedir. Pik şiddetlerindeki bu değişimler, elektrot yüzeyinin her döngü sonrasında değiştiğine işaret etmektedir. 20 döngü sonunda yumuşak çelik elektrot yüzeyinde koyu gri renkli bir kaplama gözlemlendi.

YÇ elektrodun TiO_x ile kaplanması için gerçekleştirilen deney karşılaştırma yapmak için $TiO(ClO_4)_2$ içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde (boş çözelti) tekrarlandı ve kaydedilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.1 (b)'de verildi. Şekil 4.2'de ise Şekil 4.1 (a) ve (b)'de sunulan dönüşümlü voltamogramların ilk döngüleri karşılaştırıldı. $TiO(ClO_4)_2$ varlığında 0.0 V ile -0.8 V arasında ortaya çıkan ve demirin yükseltgenmesine karşılık gelen akım, $TiO(ClO_4)_2$ içermeyen çözeltide 0.0 V ile -0.4 V arasında (Şekil 4.1 (b)) ve yaklaşık olarak on kat daha düşük şiddetli olduğu görüldü (Şekil 4.2). $TiO(ClO_4)_2$ varlığında yükseltgenme akımının on kat daha fazla olması bu ortamda demirin daha fazla çözüldüğüne işaret etmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.1. YÇ elektrodun (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) (a) içeren (b) içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde alınan dönüşümlü (20 döngü) voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c_{\text{TBAP}} = 0.05 \text{ M}$

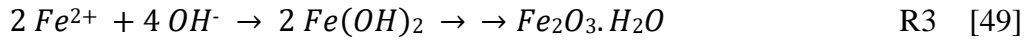


Şekil 4.2. Şekil 4.1 (a) ve (b) de sunulan voltamogramların ilk ve son döngülerinin karşılaştırılması, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

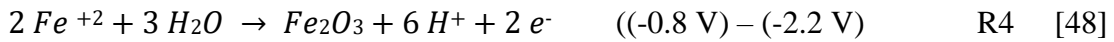
Bu sonuçlara göre $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde (Şekil 4.1 (b)) önerilen tepkimeler:



Ayrıca H_2O 'nun indirgenmesi ile oluşan OH^- (R2), çözülmüş demir iyonuyla (R1) tepkimeye girerek Fe_2O_3 oluşur (R3) :

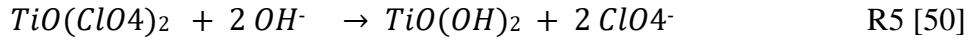


Sonuç olarak net tepkime:

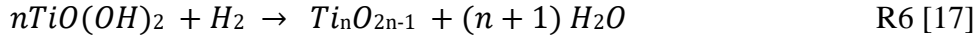


Böylece elektrot yüzeyine Fe_2O_3 çöker (R3,R4) ve yüzeyi ilk döngüden itibaren pasifleştirir:

$\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde (Şekil 4.1 (a)) ise R1-R4 tepkimeleri gerçekleşirken ek olarak $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ 'da suyun indirgenme ürünü ile tepkimeye girer:

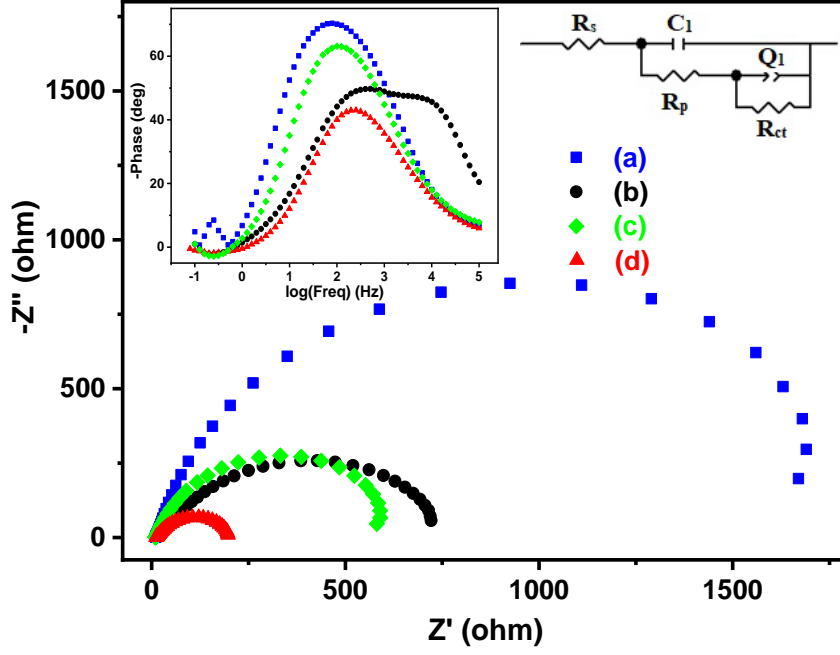


Aynı zamanda -1.2 V'dan daha negatif potansiyelerde elektrot yüzeyinde biriken $TiO(OH)_2$ filminin yapısındaki Ti(IV)'ün Ti(III)'e, H_2 gazı oluşumu esnasında elektrot yüzeyinde oluşan ara ürün adsorbe H ile kısmi olarak indirgenmesi söz konusudur:



Sonuçta $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde (Şekil 4.1 (a)) -1.8 V ile -2.2 V arasında Ti(IV) indirgenerek su varlığında Ti_nO_{2n-1} 'e dönüşmekte ve yumuşak çeliğin yüzeyinde Fe_2O_3 ile birlikte biriktirebilmektedir. Burada diğer çözeltilerde olduğu gibi ilk döngüden itibaren yüzeyin pasifleştirilemediği ve bu nedenle demirin çözünmesine ait yükseltgenme pik akımının daha şiddetli olarak gözlemlendiği, yorumu yapılabilir.

YÇ yüzeyinde oluşturulan koyu gri kaplamanın asidik ortamda korozyona karşı direncini belirleyebilmek için 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile ölçümleri gerçekleştirildi ve Nyquist ile Bode eğrileri olarak Şekil 4.3'de sunuldu. Karşılaştırma yapmak için kaplanmamış YÇ'ye ait, $TiO(ClO_4)_2$ içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde pasifleştirilmiş yüzeye ait ve $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde YÇ'nin pasifleşme potansiyellerinden daha negatif potansiyelde alt sınırı -0.7 V olan -0.7 V ile -2.2 V aralığında gerçekleştirilen kaplamaya ait kaydedilen EIS ölçümleri de aynı şekil içinde verildi (Şekil 4.3). $TiO(ClO_4)_2$ içermeyen çözeltilerde elde edilen kaplama sadece Fe_2O_3 'e (Şekil 4.3 (b)), ve $TiO(ClO_4)_2$ içeren çözeltilerde -0.7 V ile -2.2 V aralığında gerçekleştirilen kaplama da sadece TiO_x 'e (Şekil 4.3 (c)) karşılık gelmektedir. Bode eğrileri değerlendirildiğinde bu iki türün faz açılarının farklı olduğu ve en büyük dirence sahip olan kaplamanın faz açısının (Şekil 4.3 (a)) sadece TiO_x 'in bulunduğu kaplamanın (Şekil 4.3 (c)) faz açısına benzediği dikkat çekmektedir. ZSimpWin 3.50 programı (Scribner Associates Inc. UK) kullanılarak deneysel veriler ile sisteme uygun olası devreler karşılaştırılarak hata değeri en düşük olan devreye, $R_s(Q(R_{pore}(CR_{ct})))$, ait veriler Çizelge 4.1'de sunuldu. Burada R_s çözelti direnci, R_{pore} , gözenek direnci, R_{ct} , yük transfer direncidir. C kapasitans ve Q da homojen olmayan sistemlerde kapasitansı temsil etmektedir. R_{toplam} ise sistemde ki bütün dirençlerin toplamına karşılık gelmektedir.



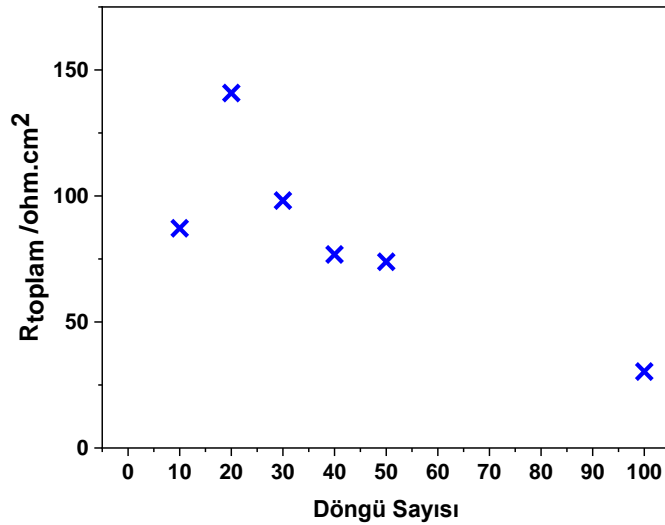
Şekil 4.3. 20 döngüde, 100 mV s⁻¹ tarama hızında 0.005 M TiO(ClO₄)₂ (a) içeren ve (b) içermeyen ACN /TBAP çözeltilerinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında kaplanan YÇ elektrotların, (c) 0.005 M TiO(ClO₄)₂ içeren ACN /TBAP çözeltisinde (-0.7 V) ile (-2.2 V) arasında kaplanmış YÇ elektrodun, (d) kaplanmamış YÇ elektrodun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $c_{TBAP} = 0.05$ M.

Çizelge 4.1. Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.005 M TiO(ClO₄)₂ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen YÇ/Fe₂O₃, YÇ/TiO_x, YÇ/Fe₂O₃+TiO_x elektrotlarının ve kaplanmamış YÇ elektrodunun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.3) $R_s(C_1(R_p(R_{ct}Q_1)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

Elektrot	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_1 $F \text{ cm}^{-2}$	R_p $\Omega \text{ cm}^2$	Q_1 $F \text{ cm}^{-2}$	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	R_{toplam} $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
YÇ	0,83	$2,9 \times 10^{-5}$	0,46	$1,1 \times 10^{-3}$	13,57	14,04	$5,08 \times 10^{-4}$
YÇ/ Fe ₂ O ₃ +TiO _x	0,70	$2,9 \times 10^{-4}$	4,49	$3,4 \times 10^{-5}$	135,7	140,9	$1,30 \times 10^{-3}$
YÇ/ Fe ₂ O ₃	0,51	$3,8 \times 10^{-4}$	20,3	$2,9 \times 10^{-5}$	35,22	56,01	$1,42 \times 10^{-3}$
YÇ/TiO _x	0,64	$3,5 \times 10^{-5}$	0,41	$5,6 \times 10^{-4}$	47,56	48,62	$1,74 \times 10^{-3}$

Çizelge 4.1'e göre sadece TiO_x (48,62 ohm cm²) veya sadece Fe₂O₃ (56,01 ohm cm²) kaplamaların dirençleri yaklaşık olarak birbirine yakın olup (Şekil 4.3) kaplanmamış YÇ'nin direncinin (14,03 ohm cm²) yaklaşık 3 katıdır. Halbuki Fe₂O₃ ile birlikte TiO_x biriktirilerek kaplanmış YÇ'nin direnci 140,85 ohm cm² olup YÇ elektrodun direncini 10 kat arttırdığı görülmektedir. Sonuçta H₂SO₄' in derişimi yüksek olduğu halde (yüksek korozif ortam) iletken TiO_x'in YÇ'nin korozyona karşı direncine katkı sağlamaktadır.

Döngü sayısının etkisini araştırmak için 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN/TBAP özeltisinde 0.0 V ile -2.2 V arasında 100 mV s^{-1} tarama hızı ile Y elektrot yüzeyinde farklı döngü sayılarında kaplamalar gerçekleştirildi ve bu kaplamaların EIS ölçümleri alındı. Bu eğrilerinin çakıştırılması ile elde edilen devre elemanlarının sonuçları izelge 4.2’de sunuldu. Kaplamaların toplam dirençleri (R_{toplaml}) döngü sayısına göre grafiğe geçirildiğinde (şekil 4.4) 20 döngü sayısı ile gerçekleştirilen koyu gri renkli kaplamann en dirençli kaplama olduğu görölmektedir. Y elektrot, 20 döngüden daha düşük döngü sayısı ile kaplandığında çok az bir renk değişimi olması (yüzeyde koyu gri kaplama gözlenememesi) veya kaplama direncinin optimum kaplama direncine (140.85 ohm cm^2) göre düşük olması (izelge 4.2) elektrot yüzeyine yeterli miktarda TiO_x biriktirilemediğine işaret eder. Döngü sayısı arttıça (40, 50, 100) R_{toplaml} direncin yeniden düşmesi ve yüzeyde gözlenen koyu gri renk yerine sarı-kahve renkli kaplama oluşması belli bir döngü sayısından sonra TiO_x in biriktirilemediğini, onun yerine demir türleri miktarının arttığını göstermektedir. Bunun nedeni elektrot yüzeyinde ara ürün olan adsorplanmış H’nin Fe_2O_3 kaplamann varlığı yüzünden oluşamaması olabilir. Böylece Y’nin yüzeyinde daha fazla TiO_x ’in biriktirilememesi ile sonuçlanır.

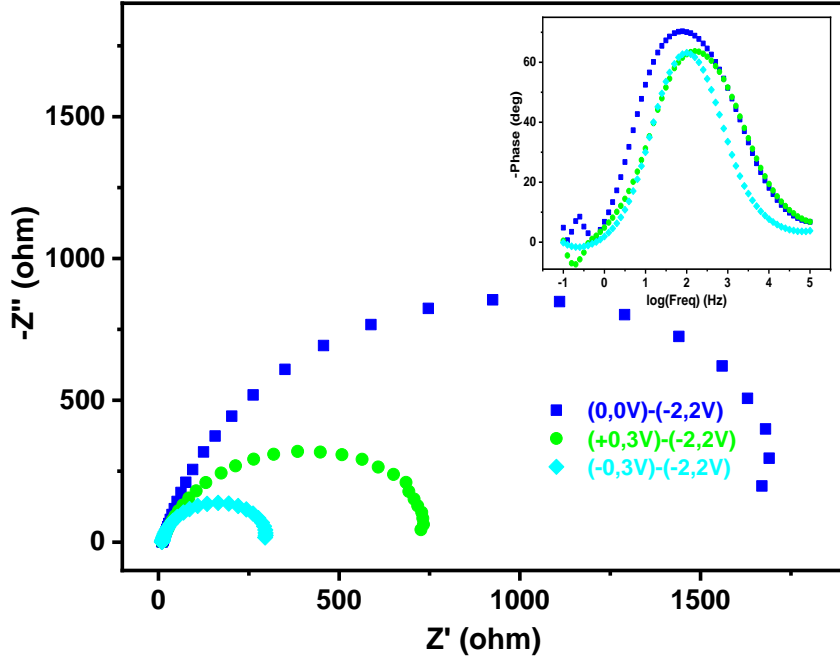


şekil 4.4. (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 100 mV s^{-1} tarama hızında Y elektrodun ve farklı döngü sayılarıyla kaplanan Y elektrodun 0.5 M H_2SO_4 içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen R_{toplaml} değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri.

Çizelge 4.2. Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen YÇ elektrotlarının ve YÇ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) $R_s(C_1(R_p(R_{ct}Q_1)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

YÇ/ Fe_2O_3 + TiO_x $R(C(R(QR)))$	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_1 F cm^{-2}	R_p $\Omega \text{ cm}^{-2}$	Q_1 F cm^{-2}	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	R_{toplam} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	χ^2
Döngü Sayısı							
10	0,646	$2,1 \times 10^{-4}$	3,567	$1,5 \times 10^{-4}$	82,95	87,162	$7,90 \times 10^{-4}$
20	0,698	$2,9 \times 10^{-4}$	4,489	$3,4 \times 10^{-5}$	135,7	140,85	$1,30 \times 10^{-3}$
30	0,651	$3,0 \times 10^{-4}$	12,47	$1,6 \times 10^{-5}$	85,05	98,169	$7,05 \times 10^{-4}$
40	0,304	$2,4 \times 10^{-4}$	7,007	$7,5 \times 10^{-5}$	69,47	76,779	$1,99 \times 10^{-4}$
50	0,698	$3,1 \times 10^{-4}$	0,784	$1,2 \times 10^{-4}$	68,56	73,912	$7,05 \times 10^{-4}$
100	0,620	$3,1 \times 10^{-4}$	6,540	$2,0 \times 10^{-5}$	23,18	30,344	$8,18 \times 10^{-4}$
Potansiyel Aralığı							
(-0,3 V)-(-2,2 V)	0,642	$6,6 \times 10^{-4}$	0,874	$1,0 \times 10^{-4}$	21,42	22,935	$4,74 \times 10^{-4}$
(0,0 V)-(-2,2 V)	0,698	$2,9 \times 10^{-4}$	4,489	$3,4 \times 10^{-5}$	135,7	140,85	$1,30 \times 10^{-3}$
(+0,3V)-(-2,2V)	0,660	$4,2 \times 10^{-4}$	3,594	$2,5 \times 10^{-5}$	53,60	57,853	$6,86 \times 10^{-4}$

Çizelge 4.1'den sadece TiO_x veya sadece Fe_2O_3 kaplamaların dirençleri yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu YÇ'nin yüzeyinde her iki türün bulunması durumunda YÇ'nin korozyona karşı direncinin arttığı sonucuna varılmıştı. Sentezlenen filmin yapısındaki Fe_2O_3 ve TiO_x oranının optimum değerinin belirlenebilmesi için kaplama, diğer koşullar aynı kalmak üzere (100 mV s^{-1} tarama hızında 20 döngüde) farklı potansiyel aralıklarında elde edildi. Kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde EIS ölçümleri alındı ve Nyquist ile Bode eğrileri olarak Şekil 4.5'da sunuldu. Bu eğrilerle çakıştırılan devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.2'de verildi. Buna göre potansiyel alt sınırı -0.3 V dan +0.3 V'a gidildikçe kaplamada bulunan Fe_2O_3 miktarı artmakta bir başka deyişle -0.3 V alt sınırında daha az ve +0.3 V alt sınırında daha fazla Fe_2O_3 biriktirilebilmektedir. Bu kaplamaların her ikisinin de toplam direncinin düşük olduğu 0.0 V alt sınırında biriktirilen filmdeki Fe_2O_3 miktarının bulunduğu kaplamada maksimum direnç sağlandığı belirlendi (Çizelge 4.2). Bu sonuç TiO_x ile birlikte optimum oranda Fe_2O_3 bulunması halinde korozyona karşı en yüksek direnç elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.5). Bu kaplama 0.0 V ile -2.2 V potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında 20 döngüde gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamaya ait Bode eğrisinin en yüksek faz açısına sahip olması ve koruma arttıkça maksimum faz açısının bulunduğu log freq değerinin daha negatif değerlere kayması da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.5. 100 mV s^{-1} tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında kaplanan YÇ elektrodun $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

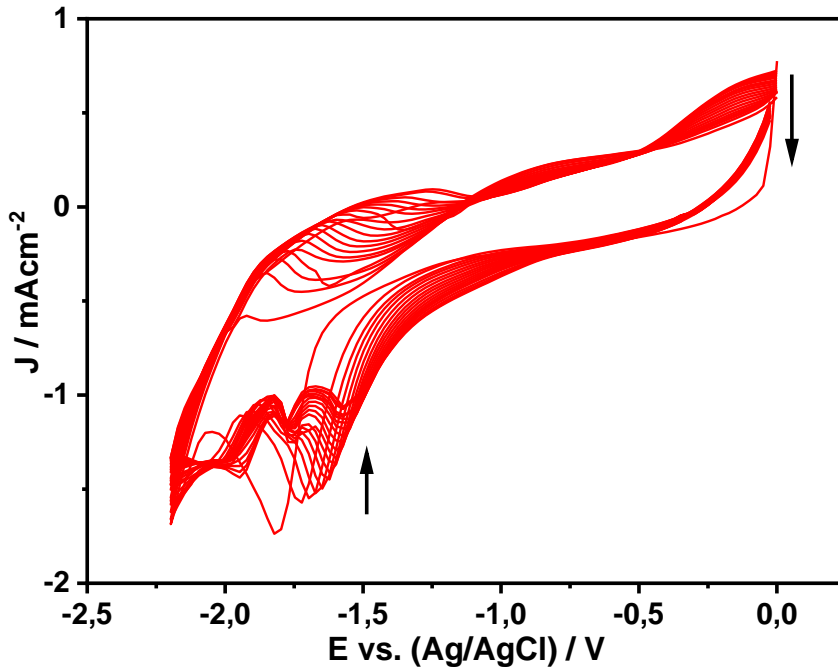
4.1.2. Farklı Titanyum tuzları içeren asetonitril çözeltilerinde TiO_x 'in sentezi

Farklı ortamlarda YÇ elektrot yüzeyine TiO_x 'in sentezlenmesi amacıyla farklı titanil tuzlarını içeren ACN çözeltileri hazırlanmış ve bir önceki bölümde belirlenen optimum parametrelerde TiO_x 'in sentezi denenmiştir. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonunun bulunduğu ortamlarda YÇ yüzeyinde uygun bir ara yüzey oluşturduğu (koruyucu pasif tabaka) bilinmektedir [51]. Bu nedenle $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonu içeren iki farklı çözelti kullanılmıştır. Bu ACN çözeltilerinin içerikleri aşağıda belirtildiği gibidir:

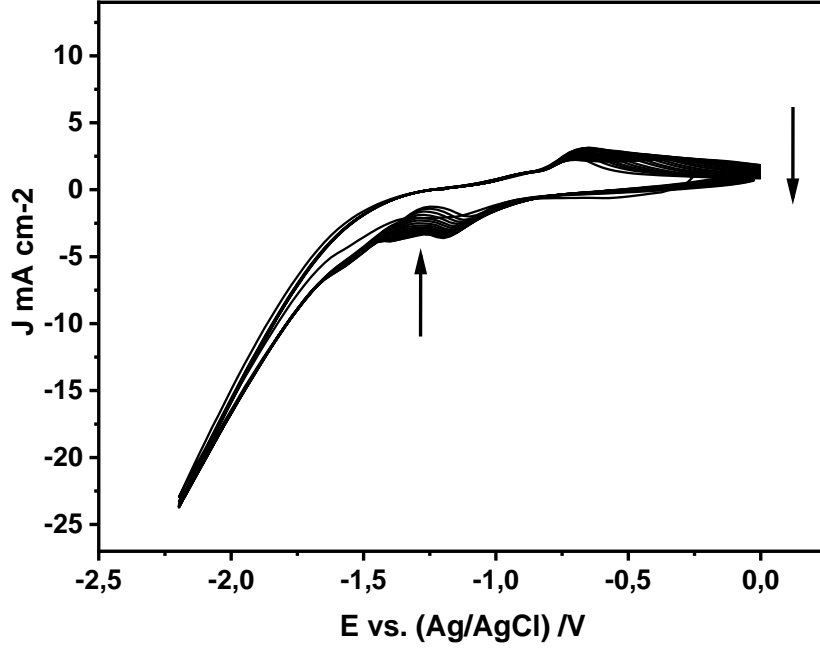
- (a) Titanil okzalit çözeltisi (I): $0.01 \text{ M TiOC}_2\text{O}_4 + 0.05 \text{ M TBAP}$
- (b) Titanil okzalit çözeltisi (II): $0.01 \text{ M K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \%10$ 'luk $\text{H}_2\text{O} + 0.050 \text{ M TBAP}$
- (c) Titanil sülfat çözeltisi: $0.01 \text{ M TiOSO}_4 + 0.050 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 0.050 \text{ M TBAP}$
- (d) Bazik titanil perklorat çözeltisi: $0.005 \text{ M TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.001 \text{ M TBAOH} + 0.050 \text{ M TBAP}$

YÇ elektrodun yüzeyinde farklı titanil tuzlarını içeren asetonitril çözeltilerinde elde edilen kaplamaların korozyona karşı dirençlerinin belirlenebilmesi amacıyla kaplamaların korozyona karşı etkinlikleri H_2SO_4 içerisinde alınan EIS ölçümleri ile

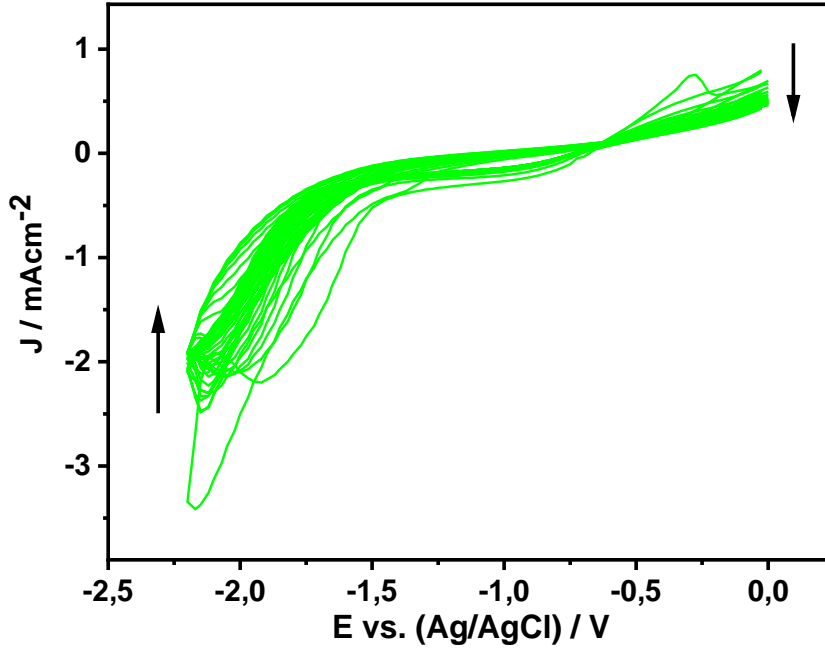
değerlendirilmiştir. Bu ortamlarda YÇ elektrot yüzeyine TiO_x 'in elektrokimyasal sentezi esnasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.6-9'da verildi. Bu voltamogramlara göre en belirgin indirgenme pikleri titanil okzalat (I) çözeltisinde (a) gözlenmektedir. Bunun nedeni bu çözeltide daha az miktarda (0.01 M, sadece asetonitrilden gelen) su içermesinden olabilir. Kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist ile Bode eğrileri Şekil 4.10'de ve hesaplanan R_{toplam} değerleride Çizelge 4.3'de sunuldu. Buna göre en dirençli kaplama $C_4K_2O_9Ti.2H_2O$ içeren çözeltide elde edilmiştir. Ancak yine de bu kaplamanın R_{toplam} değeri ($92,33 \text{ ohm cm}^2$) nötral $TiO(ClO_4)_2$ çözeltisinde elde edilen kaplamanın direncinden ($140,85 \text{ ohm cm}^2$) daha düşüktür. Bu nedenle sadece $TiO(ClO_4)_2$ içeren ACN/TBAP ortamında gerçekleştirilen kaplamanın elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır.



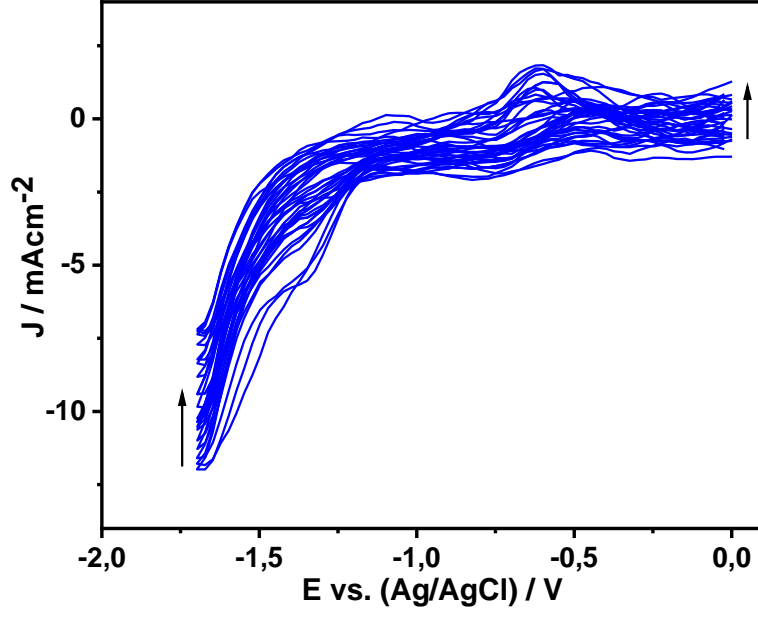
Şekil 4.6. 0.01 M $TiOC_2O_4$, içeren TBAP/ACN çözeltisinde (a) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in sentezi esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050 \text{ M}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



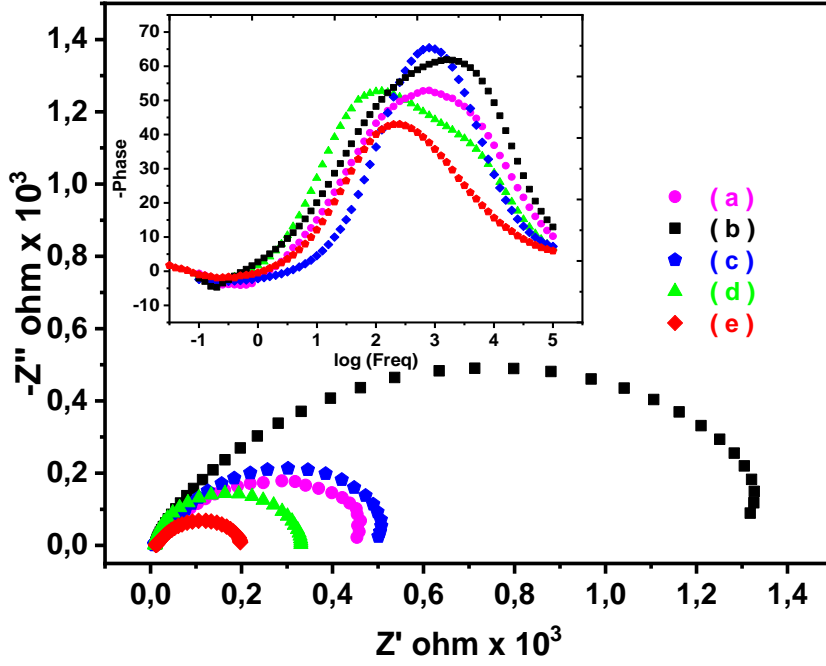
Şekil 4.7. 0.01 M $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ + %10'luk H_2O içeren TBAP/ACN çözeltisinde (b) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050$ M, $v = 100$ $mV s^{-1}$.



Şekil 4.8. 0.010 M $TiOSO_4$ ve 0.050 M H_2O_2 , içeren TBAP/ACN çözeltisinde (c) (0, 0 V) ile (-2,2 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{TBAP} = 0.050$ M, $v = 100$ $mV s^{-1}$.



Şekil 4. 9. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ ve 0.001 M TBAOH içeren TBAP/ACN çözeltisinde (d) (0, 0 V) ile (-1,7 V) arasında 20 döngüde YÇ yüzeyine TiO_x 'in esnasında alınan dönüşümlü voltamogram, $c_{\text{TBAP}} = 0.050$ M, $v = 100$ mV s⁻¹.



Şekil 4. 10. Farklı çözeltilerde ve sırasıyla Şekil 4.6-9'da dönüşümlü voltamogramları sunulan kaplanmış YÇ elektrotların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan Nyquist ve Bode eğrileri.

Çizelge 4.3. Dönüşümlü voltametri tekniği ile farklı titanyum çözeltileri içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrotlarının ve YÇ elektrodunun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.6-9) R_s(C₁(R_p(R_{ct}Q₁))) devresi ile çakışan parametreler sonucu elde edilen R_{toplam} değerleri.

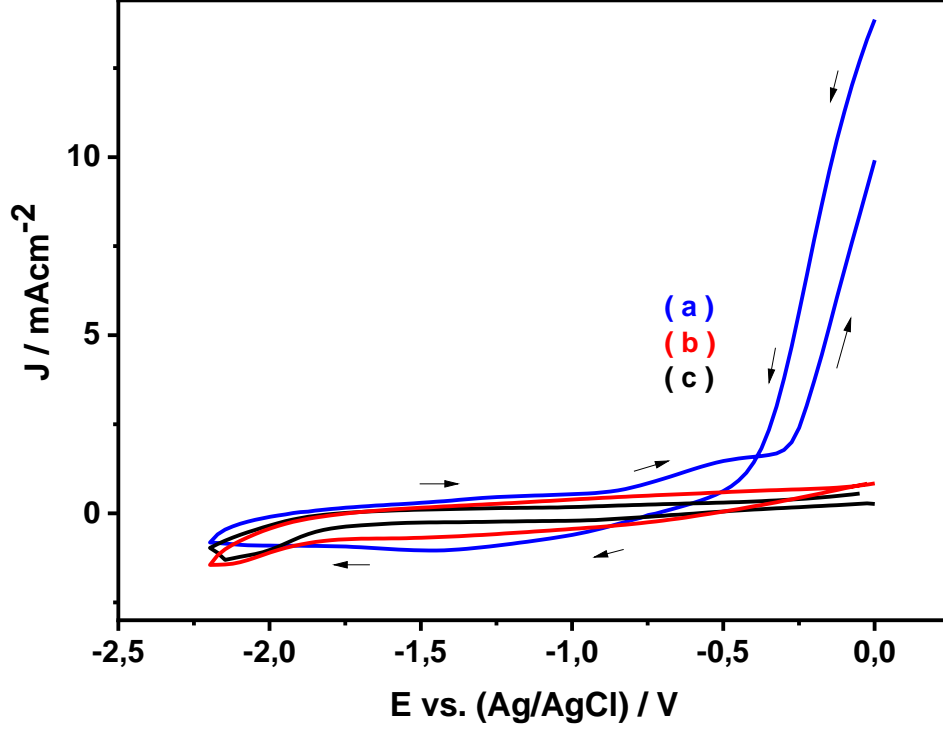
Kaplama Çözeltisi:		R_{toplam} /
ACN+ TBAP+		Ω cm²
TiOC ₂ O ₄	(a)	32,060
K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ .2H ₂ O	(b)	92,330
TiOSO ₄ +H ₂ O ₂	(c)	35,490
TiO(ClO ₄) ₂ +TBAOH	(d)	23,100
---(çıplak elektrot)	(e)	14,040

4.1.3. YÇ yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamanın karakterizasyonu

Nötral titanil perklorat (TiO(ClO₄)₂) çözeltisinde 100 mV s⁻¹ (büyük elektrot: 100 mV s⁻¹ tarama hızında (0,0 V) – (-2,2 V) potansiyel aralığında 20 (büyük elektrot:50) döngüde yumuşak çelik üzerine sentezlenen kaplamanın elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Dönüşümlü Voltametri

Şekil 4.11’de nötral TiO(ClO₄)₂ çözeltisinde YÇ yüzeyinde oluşturulan kaplamanın (TiO_x ve Fe₂O₃) boş çözeltide (TBAP/ACN) dönüşümlü voltamogramı alındı ve TiO(ClO₄)₂ içermeyen çözeltide kaplanmış (Fe₂O₃) (Şekil 4.1 (a)) ve kaplanmamış YÇ elektrotların voltamogramları ile karşılaştırıldı Buna göre Şekil 4.11 (a)’da verilen voltamogramda -0.8 V ile -2.0 V arasındaki geniş indirgenme pikinin diğer voltamogramlardakinden (Şekil 4.11 (b) ve (c)) daha şiddetli olması TiO_x kaplamanın varlığına işaret eder. Buna ek olarak Şekil 4.1 (a)’da 0.0 V ile -0.5 V arasında demirin çözünmesiyle ilişkili olan akım Şekil 4.1 (a)’dakinden (kaplama esnasında alınan voltamogram) yaklaşık olarak 3 kat daha düşüğe olsa hala görünmektedir. Bu da YÇ yüzeyinin tümüyle Fe₂O₃ ile kaplanmadığının başka bir göstergesidir. Halbuki sadece Fe₂O₃ ile kaplanmış olsaydı akım şiddeti Şekil 4.11 (b)’deki kadar düşük olacaktı.



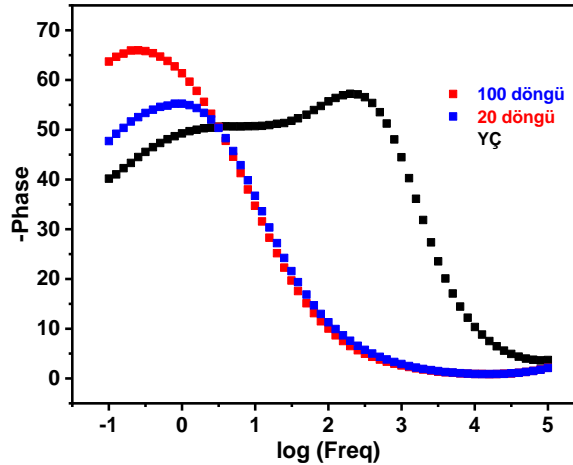
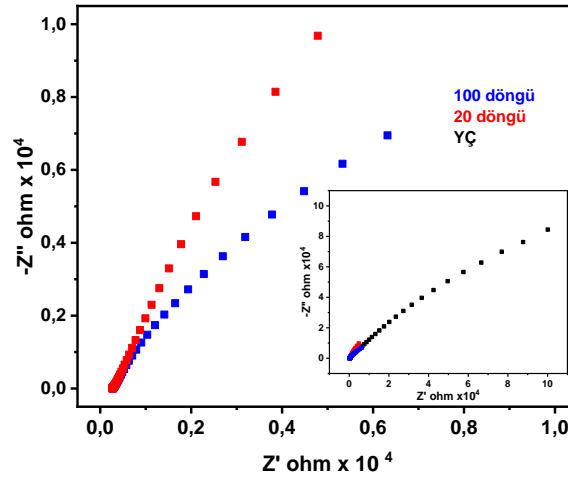
Şekil 4.11. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (a) içeren (b) içermeyen TBAP /ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 döngü ile kaplanmış YÇ, ve (c) kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP /ACN) alınan voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c_{\text{TBAP}} = 0.05 \text{ M}$.

EIS

Kaplamanın karakterizasyonu için nötral titanil perklorat çözeltisinde YÇ yüzeyinde oluşturulan kaplamanın (TiO_x ve Fe_2O_3) **boş çözeltide** (TBAP/ACN) EIS ölçümleri alındı ve kaplanmamış YÇ elektrodun Nyquist ve Bode eğrileri ile karşılaştırıldı (Şekil 4.12). Çakışan devre elemanlarının değerleride Çizelge 4.4’de sunuldu. Buna göre 20 döngü ile TiO_x kaplanmış elektrodun R_{toplam} direnci (1.0×10^3) kaplanmamış elektrodun direncine göre 2 kat daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da yüzeyde bulunan kaplamaya işaret etmektedir. TiO_x kaplanan elektrotların faz açısının farklı olması da yüzeyde farklı bir türün bulunduğu desteklemektedir. Kaplamanın sentezi için döngü sayısı 100’e çıkarılsa dahi hala kaplanmamış elektrodun direncine ulaşamamaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada YÇ yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamanın asetonitril ortamında direnç sağlayamadığı söylenebilir. Halbuki H_2SO_4 ortamında 10 kat daha fazla direnç sağlamıştı (Çizelge 4.1).

Çizelge 4. 4. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 ve 100 döngüler ile kaplanmış YÇ ve kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS eğrilerinin (Şekil 4.12) $R_s(C_1(R_1(Q_1R_2)))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

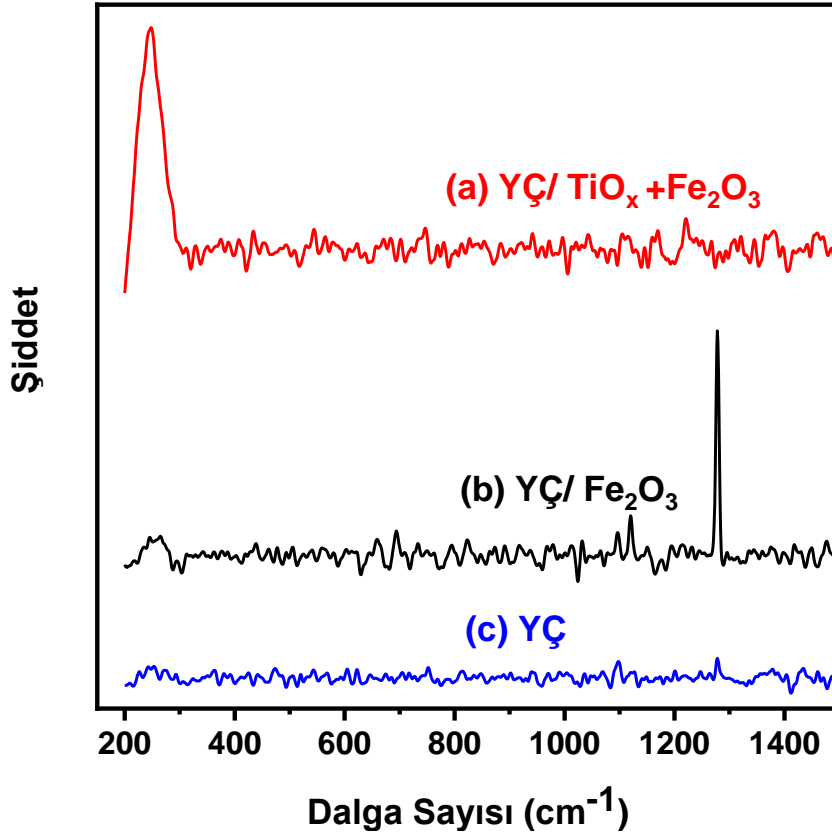
YÇ/ $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_x$ $R(C(R(QR)))$	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	C_1 F cm^{-2}	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Q_1 F cm^{-2}	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$	R_{toplam} $\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Döngü Sayısı							
20	1.329	2.7×10^{-3}	0.326	0.026	1.1×10^3	1.1×10^3	3.2×10^{-4}
100	1.345	1.4×10^{-3}	0.175	0.024	1.3×10^2	1.3×10^2	2.5×10^{-4}
YÇ	1.395	8.0×10^{-5}	7.770	1.7×10^{-3}	2.2×10^3	2.2×10^3	2.0×10^{-3}



Şekil 4.12. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP/ACN çözeltisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 20 ve 100 döngüler ile kaplanmış YÇ ve kaplanmamış YÇ elektrotların boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $C_{\text{TBAP}} = 0.05 \text{ M}$

RAMAN

YÇ elektrot üzerindeki kaplamanın özellikleri Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ bulunmayan TBAP/ACN çözeltisinde gerçekleştirilen kaplamanınki ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.13). TiO_x 'in bulunduğu kaplamanın spektrumunda (Şekil 4.13 (a)) Ag nanoparçacıkları varlığında ortaya çıkan 247 cm^{-1} 'de gözlenen pik rutil fazındaki TiO_2 'ye ait olduğu belirlenmiştir [52-55]. Diğer kaplamanın spektrumunda (Şekil 4.13 (b)) 1278 cm^{-1} 'deki pik ise Fe_2O_3 'e atfedilebilir [56-59]. Şekil 4.13 (a)'da Fe_2O_3 pikinin gözlenmemesi kaplamada TiO_x içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Bunun yanında karşılaştırmak için ticari olarak sağlanan ve kimyasal yollarla elde edilmiş TiO_2 'nin anataz, rutil ve bunların karışımından oluşan tozun RAMAN spektrumları alınmış ve EK1:Şekil1'de sunulmuştur.

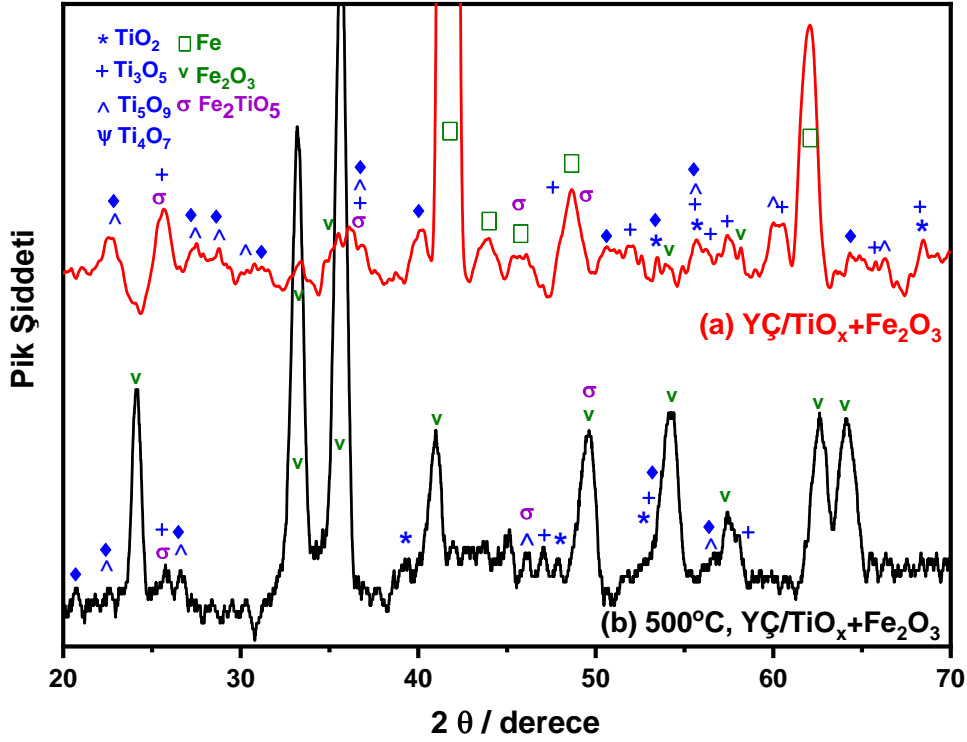


Şekil 4.13. $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (a) içeren ve (b) içermeyen TBAP/ACN çözeltisinde YÇ elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamaların, ve (c) kaplanmamış YÇ yüzeyinin Raman spektrumları.

XRD

TiO(ClO₄)₂ içeren TBAP/ACN çözeltisinde YÇ elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamada bulunan türlere ait fazların belirlenebilmesi için XRD analizi gerçekleştirildi (Şekil 4.14 (a)). Kaplı yüzeyin XRD deseninde (2 θ) 48.7°, 43.9°, 45.9°, 41.9° ve 62.1° deki şiddetli pikler yüzey malzemesi olarak kullanılan yumuşak çelikteki demire (JCPDS PDF No: 50-1275); 33.2°, 35.7°, 54.2°, ve 57.4° pikler de Fe₂O₃'e (JCPDS PDF No: 33-0664) ve 25.5°, 36.5°, 48.8° ve 45.9°'deki pikler ise Fe₂TiO₅'e [60] (JCPDS PDF No: 41-1432) ait olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık (900°C) kimyasal olarak elde edilen [61] intermetalik faz olan Fe₂TiO₅, bu çalışmada normal koşullarda elektrokimyasal olarak sentezlenebilmiştir. Diğer pikler titanyum oksit türlerine ait olup 25.7°, 47.9°, 55.8°, 53.4°, 36.9° ve 68.4° 'dekiler TiO₂'ye (JCPDS PDF No: 21-1272); 25.7°, 60.4°, 65.9°, 55.8, 56.3°, 52.1°, 36.9°, 68.4°, 47.9° ve 57.5°'dekiler Ti₃O₅'ye (JCPDS PDF No: 09-0309); 27.5°, 30.5°, 28.8°, 22.6°, 36.9°, 55.8° ve 66.2°'dekiler Ti₅O₉'a (JCPDS PDF No: 51-0641) ve 27.4°, 31.5°, 28.8°, 22.6°, 55.8°, 40.2° ve 64.2° 'dekiler Ti₄O₇'ye (JCPDS PDF No: 50-0787) aittir. EIS sonuçları göz önünde bulundurulduğunda YÇ elektrot yüzeyinde oluşturulan kaplamanın içindeki türlerin, TiO_x (TiO₂, Ti₃O₅, Ti₅O₉, Ti₄O₇) ve Fe₂O₃, H₂SO₄ ortamında korozyona karşı direnç sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca XRD spektrumundaki TiO_x'e ait piklerin düşük şiddette olduğu göze çarpmaktadır. Bunun nedeni YÇ yüzeyindeki oksit türlerinin amorf fazda oluşumu olabilir [22, 58, 62, 63].

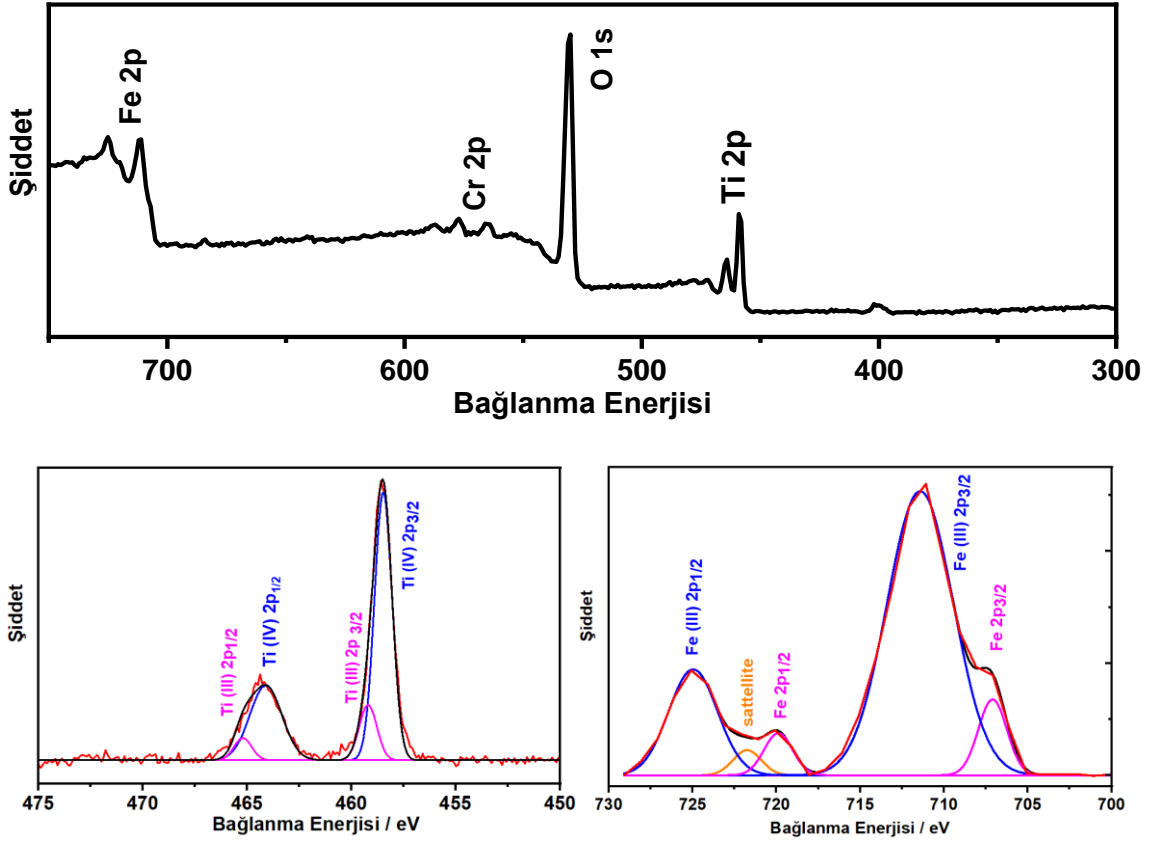
Isıtma işleminin yüzey kristalinitesini arttırdığı bilinmektedir [20]. Bu nedenle pikleri daha iyi gözlemleyebilmek için kaplama ısıtılarak XRD spektrumu alındı ve karşılaştırmak için aynı şekil içinde (Şekil 4.14 (b)) sunuldu. Buna göre demire ait olan pikler kaybolurken Fe₂O₃ türlerine ait olan pikler şiddetli olarak görülmektedir. Fe₂O₃'e ait olan (2 θ) 33.4°, 35.5°, 54.2° ve 58.1°'deki piklerin şiddetleri artarken 24.1°, 40.9°, 49.5°, ve 64.2°'deki pikler de şiddetli olarak ortaya çıkmıştır. Buna karşılık titanyum oksit türlerine ait pik şiddetleri azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni ısıtmanın yüzeyde yüksek kristalinite demir oksitlerin oluşumu olmalıdır [64]. Isıtma işlemi uygulandıktan sonra Fe₂TiO₅'e ait 25.5° , 48.8° 'deki piklerin şiddetleri artarken, 45.9°'daki pikin azaldığı ve 36.5°'daki pikin ise kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. a) TiO(ClO₄)₂ içeren TBAP/ACN çözeltisinde YÇ elektrot yüzeyine sentezlenen TiO_x içeren kaplamanın ve b) 500° C’de ısıl işlem gördükten sonra aynı kaplamanın XRD spektrumları

XPS

TiO_x varlığını kanıtlamak için TiO_x kaplanmış YÇ yüzeyinin XPS spektrumu alındı ve Şekil 4.15’de sunuldu. XPS spektrumunda Fe ve Cr pikinin yanında, Ti ve O ait piklerde açıkça gözlemlendi. Ti2p’ye ait piklerin kısmi taramasında 458.5 eV, 464.1 eV ve 459.2 eV ve 465.2 eV’da gözlenen piklerin sırasıyla Ti(IV)2p_{3/2}, 2p_{1/2} ve Ti(III)2p_{3/2}, 2p_{1/2} ait olduğu belirlendi. Sonuç olarak kaplamada titanyumun (III) ve (IV) yükseltgenme basamağında bulunması yapıdaki TiO₂ ve Ti₃O₅ (dolayısıyla Ti₅O₉ ve Ti₄O₇) fazlarının oluşumunu desteklemektedir. 707.1 eV, 719.8 eV ve 711.4 eV ve 725.0 eV’da gözlenen piklerin sırasıyla Fe2p_{3/2}, 2p_{1/2} ve Fe(III)2p_{3/2}, 2p_{1/2} ait olduğu belirlendi. 721.7 de gözlenen pik ise Fe(III) satellite (uydu) pikidir. Bu sonuçların XRD sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir.

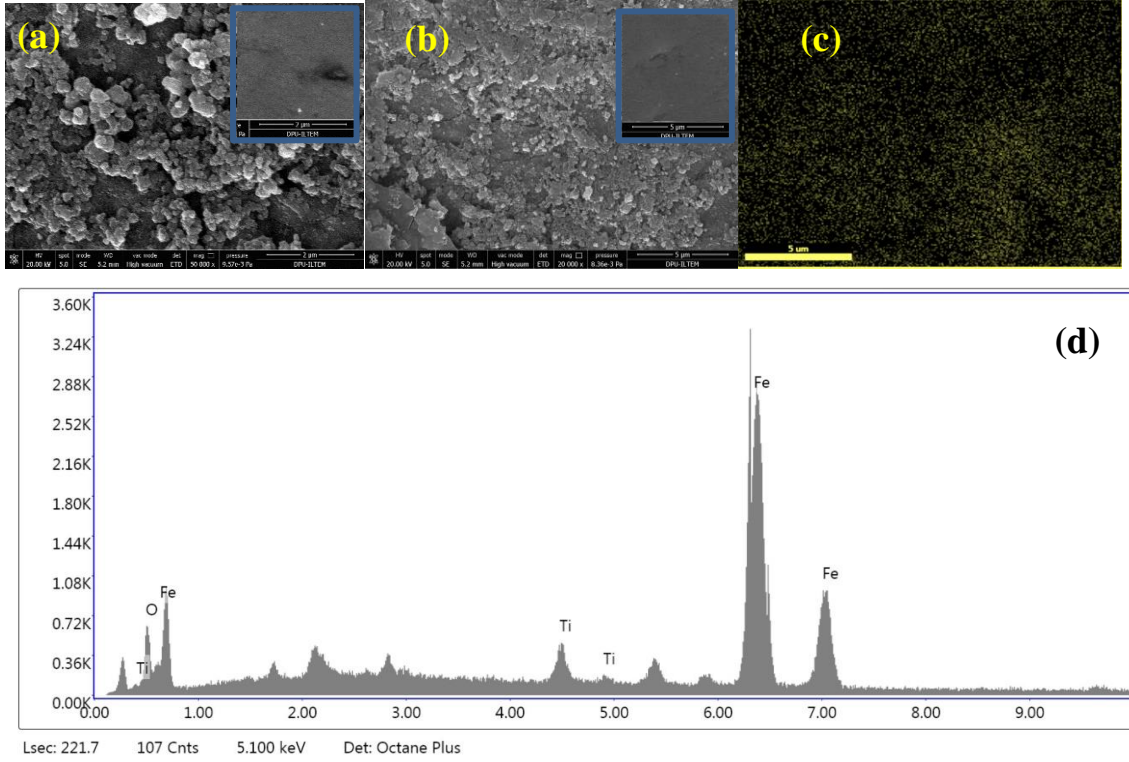


Şekil 4.15. TiO_x kaplanmış YÇ elektrodun genel, Fe ve Ti kısmi tarama XPS spektrumları

SEM

YÇ elektrot yüzeyinde elde edilen kaplamanın yüzey morfolojisini incelemek için SEM-SE görüntüsü alındı (Şekil 4.16) ve aynı ölçekte alınan kaplanmamış YÇ elektrodun görüntüsü ile karşılaştırıldı. Yüzeyde tipik titanyum oksit [65, 66] ve demir oksit [23] yapısına benzer şekilde birçok parçacığın bir araya gelerek kümelenmesinden oluşan farklı boyutlarda parçacıklardan (Şekil 4.16 (a), (b)) oluşmaktadır. Yüzeyin Ti-EDX haritalaması (Şekil 4.16 (c)) alındığında ise oluşan TiO_x 'in yüzeyde homojen olarak dağıldığı açıkça gözlemlendi. Benzer şekilde Fe-EDX haritalaması alındığında (EK1:Şekil 2) Fe_2O_3 'de yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Buna göre TiO_x ve Fe_2O_3 yüzeyde eş zamanlı olarak sentezlendiği için SEM-SE görüntülemeye gözlenen kümelenmeler, elde edilen bu oksitlerin hibriti olmalıdır. Literatürde kimyasal ve sol-jel yöntemleriyle elde edilen demir oksit-titanyum oksit karışımı olan bu kaplamalarının korozyon koruması sağladığı bildirilmektedir [29, 67, 68]. EDX-alan analizi gerçekleştirildiğinde ise (Şekil 4.16 (d)) yüzeyde kaplamaya ait Ti ve Fe piklerinin yanında çeliğe ait elementlerin pikleri de gözlemlendi. Fe pikinin çok şiddetli çıkmasının nedeni kaplamanın

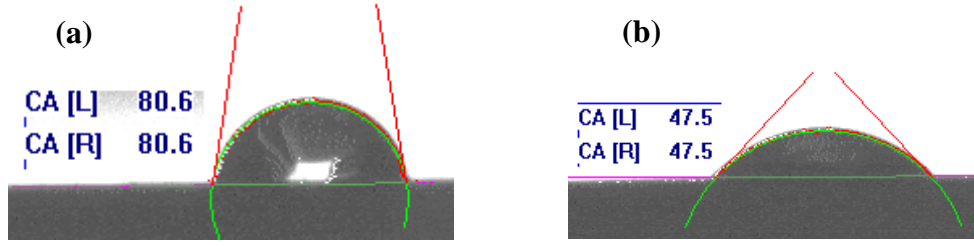
ince olmasından ve dolayısıyla altındaki substratın içeriğindeki Fe'in de katkı sağlaması olabilir.



Şekil 4.16. Nötral $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında (0,0 V) – (-2,2 V) potansiyel aralığında 50 döngüde YÇ yüzeyine sentezlenen kaplamanın 50.000 x (a), 20.000x (b) SEM-SE görüntüleri, (c) EDX-Ti haritalaması ve (d) EDX-alan spektrumu. Kaplanmamış YÇ yüzeyinin SEM-SE görüntüleri şekil içinde sunulmuştur.

Temas Açısı

Şekil 4.17'da YÇ elektrodu üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilen TiO_x kaplamanın temas açısı ölçümü yer almaktadır. Kaplanmamış ve kaplanmış yüzeyler karşılaştırıldığında kaplama gerçekleştirildiğinde temas açısı neredeyse yarı yarıya düşerek yüzeyin daha hidrofilik hale gelmesine neden olmaktadır. TiO_x kaplamanın YÇ yüzeyinin hidrofobikliğini önemli derecede azaltmasına rağmen korozyon korumasını on kata kadar arttırdığı belirlenmişti (Çizelge 4.1).



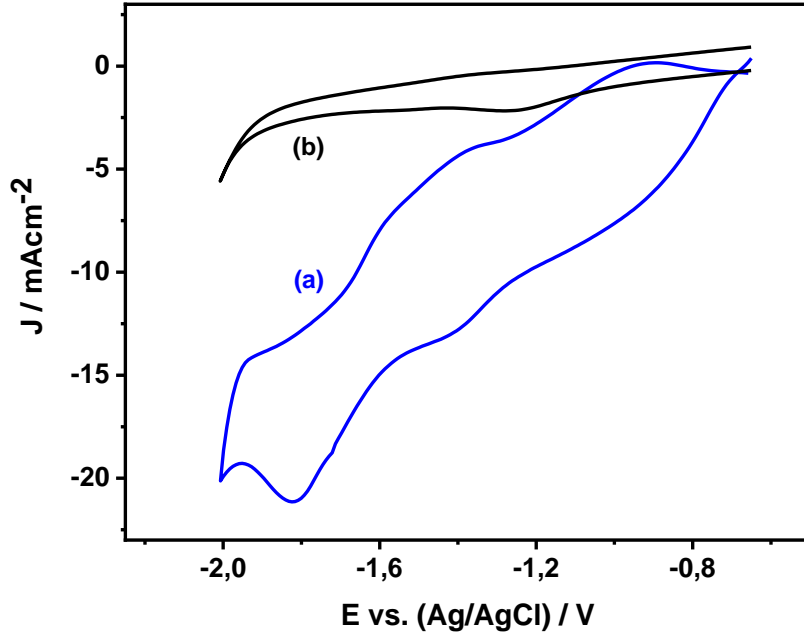
Şekil 4.17. (a) Yumuşak çeliğin ve (b) yumuşak çelik üzerine biriktirilen TiO_x içeren kaplamanın temas açısı ölçümü

4.2. Bakır yüzeyine TiO_x 'in Elektrokimyasal Sentezi

YÇ yüzeyine TiO_x kaplamak için ACN içinde titanil okzalat çözeltisi (I) (0.01 M $TiOC_2O_4 + 0.05$ M TBAP), Potasyum titanil okzalat çözeltisi (II) (0.01 M $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + \%10$ 'luk $H_2O + 0.050$ M TBAP), Titanil sülfat çözeltisi (0.01 M $TiOSO_4 + 0.050$ M $H_2O_2 + 0.050$ M TBAP) ve Bazik titanil perklorat çözeltisi (0.005 M $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O + 0.001$ M TBAOH + 0.050 M TBAP) denenmiş ancak kaplamanın dirençleri nötral $TiO(ClO_4)_2$ içeren çözeltide (140.85 ohm cm^2) elde edilen kaplamanın direncinden daha düşük çıkmıştı (Çizelge 4.3). Bu nedenle Cu yüzeyine TiO_x kaplamak için sadece nötral $TiO(ClO_4)_2$ çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.1. Asetonitrilde TiO^{+2} nin elektrokimyasal davranışı

Nötral $TiO(ClO_4)_2$ çözeltisinde Cu disk elektrodunun elektrokimyasal davranışını incelemek için 0.005 M $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ içeren ve içermeyen ACN /TBAP çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.18). Buna göre Cu elektrot yüzeyinde -1.8 V'de titanil iyonunun indirgenme piki net bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 4.18. Cu elektrot yüzeyinden, 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) (a) içeren ve (b) içermeyen ACN/TBAP çözeltisinde (-0.65 V) ile (-2.0 V) arasında alınan dönüşümlü voltamogramları , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c_{\text{TBAP}} = 0.05 \text{ M}$

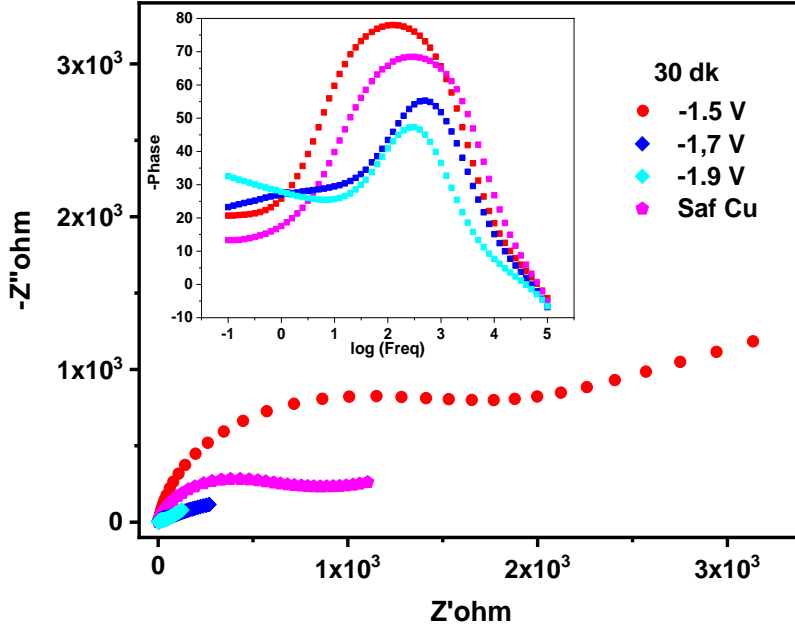
4.2.2. $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren asetonitril çözeltisinde Cu elektrot yüzeyine TiO_x ' in sentezi

Asetonitril ortamında Cu elektrot yüzeyine TiO_x 'in elektrokimyasal sentezi 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren ACN/TBAP çözeltisinde sabit potansiyel kulometri (potansiyostatik kulometri) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. 30 dk süreyle 1.5 V'da elektroliz yapıldığında elektrot yüzeyinde siyah renkli bir kaplama görüldü. Buna göre $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi, $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun sentezi esnasında gelen yaklaşık olarak %5 oranında su içerdiğinden bir önceki bölümde (Bölüm 4.1) TiO_x 'in oluşumunda önerilen mekanizmalar (R3, R5, R6) burada da geçerli olup yüzeyde TiO_x oluşmaktadır. Potansiyel değeri ve süresinin optimizasyonu için çeşitli potansiyellerde (-1.5 V, -1.7 V ve -1.9 V) ve sürelerde (30, 60 ve 120 dk) Cu elektrot yüzeyine TiO_x filmleri biriktirildi ve toplam yükler Çizelge 4.5'de verildi.

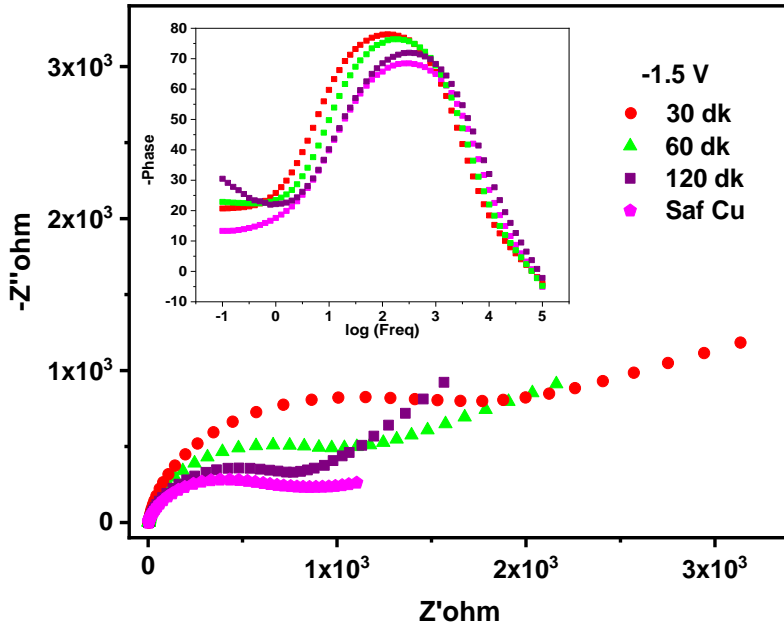
Çizelge 4.5. Kronokulometri yöntemi ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde farklı sürelerde ve farklı potansiyel değerlerinde elde edilen TiO_x kaplamaların toplam yük miktarları ve Çizelge 4.6’da sunulan R_{toplam} değerleri

Potansiyel / V	Süre/ dk	Toplam Yük miktarı / C	R_{toplam} / $\Omega \text{ cm}^2$
-1,5	30	-0,034	351,8
	60	-0,567	321,3
	120	-1,461	186,9
-1,7	30	-0,670	30,90
-1,9	30	-0,629	30,39

Kaplamaların H_2SO_4 içinde korozyon performanslarını değerlendirmek için EIS ölçümleri alındı. Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’da, EIS parametreleri de Çizelge 4.6’da sunuldu. Buna göre elektroliz süresi arttıkça ve uygulanan potansiyel arttıkça (1.5 V’den 1.7 V’ye) sentez esnasında elde edilen toplam yük miktarı artmakta buna karşılık R_{toplam} dirençleri azalmaktadır. R_{toplam} direncinin azalmasına elektroliz süresinden çok uygulanan potansiyelin daha fazla etki ettiği görülmektedir (Çizelge 4.5). Buna göre H_2SO_4 içinde kaplamaların dirençleri göz önünde bulundurulduğunda optimum potansiyel -1.5 V ve optimum süre 30 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda kaplanmış elektrot saf Cu elektrot ile karşılaştırıldığında bakır elektrotun kaplanmasıyla direnci yaklaşık olarak 3.5 kat artmakta (Çizelge 4.6) ve faz açısı da 69° den 79° ye çıkarak 10° artmaktadır (Şekil 4.19-20). Bu sonuçlar kapasitif davranışı iyi olan ve H_2SO_4 içinde dirençli bir kaplamanın gerçekleştirilebildiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.19. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN/TBAP çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde (-1.5, -1.7 ve -1.9 V) kaplanan Cu elektrotların ve saf Cu elektrodun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $c_{\text{TBAP}} = 0.05$ M.



Şekil 4.20. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinde - 1.5 V'de farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dk) kaplanan Cu elektrotların 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri. $c_{\text{TBAP}} = 0.05$ M.

Çizelge 4.6. Kronokulometri yöntemi ile 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisinden elde edilen Cu/TiO_x elektrotlarının ve Cu elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20) $R_s(C_1(R_1(R_2Q_1)))(C_2R_3)$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

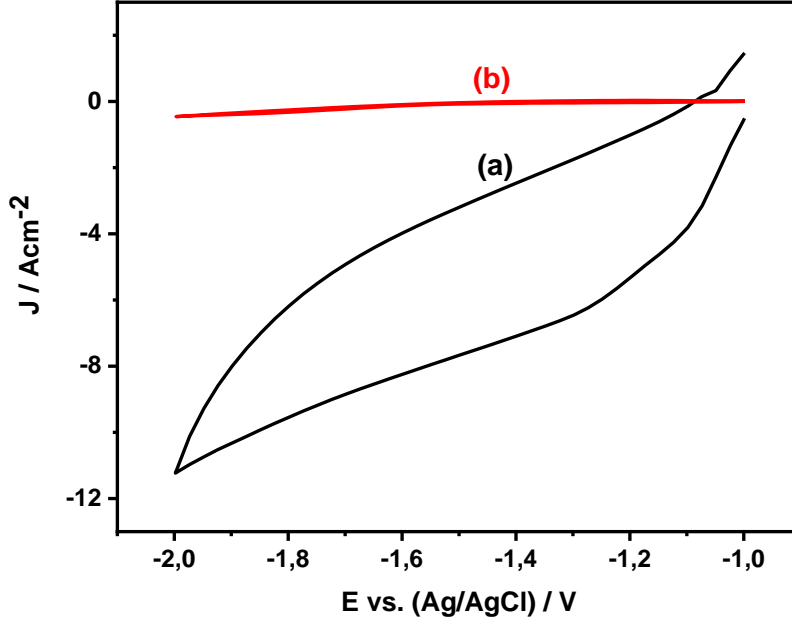
Elektrot	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$C_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$C_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_3 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{\text{toplam}} / \Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Cu /TiO_x									
Süre/ dk									
(-1.5 V)									
30	0,278	$2,7 \times 10^{-4}$	0,145	$4,3 \times 10^{-3}$	281,0	$4,3 \times 10^{-4}$	70,42	351,8	$1,1 \times 10^{-3}$
60	0,246	$2,5 \times 10^{-4}$	0,031	$6,7 \times 10^{-3}$	276,1	$4,1 \times 10^{-4}$	44,88	321,3	$1,1 \times 10^{-3}$
120	0,245	$8,9 \times 10^{-5}$	0,540	$8,0 \times 10^{-4}$	70,21	$1,5 \times 10^{-2}$	115,9	186,9	$1,8 \times 10^{-3}$
Potansiyel/									
V (30 dk)									
-1.5	0,278	$2,7 \times 10^{-4}$	0,145	$4,3 \times 10^{-3}$	281,0	$4,3 \times 10^{-4}$	70,42	351,8	$1,1 \times 10^{-3}$
-1.7	0,219	$2,9 \times 10^{-4}$	0,856	$2,9 \times 10^{-2}$	19,66	0,146	10,16	30,90	$2,3 \times 10^{-3}$
-1.9	0,228	$6,4 \times 10^{-4}$	0,509	$9,4 \times 10^{-2}$	17,06	0,364	12,59	30,39	$1,9 \times 10^{-3}$
Cu	0,233	$1,5 \times 10^{-4}$	0,155	$6,8 \times 10^{-4}$	77,42	$6,0 \times 10^{-4}$	19,92	97,73	$1,3 \times 10^{-3}$

4.2.3. Cu yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamının karakterizasyonu

Nötral $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde 2 saat süreyle -1.5 V'da elektrolizi ile Cu elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamının elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Dönüşümlü Voltametri

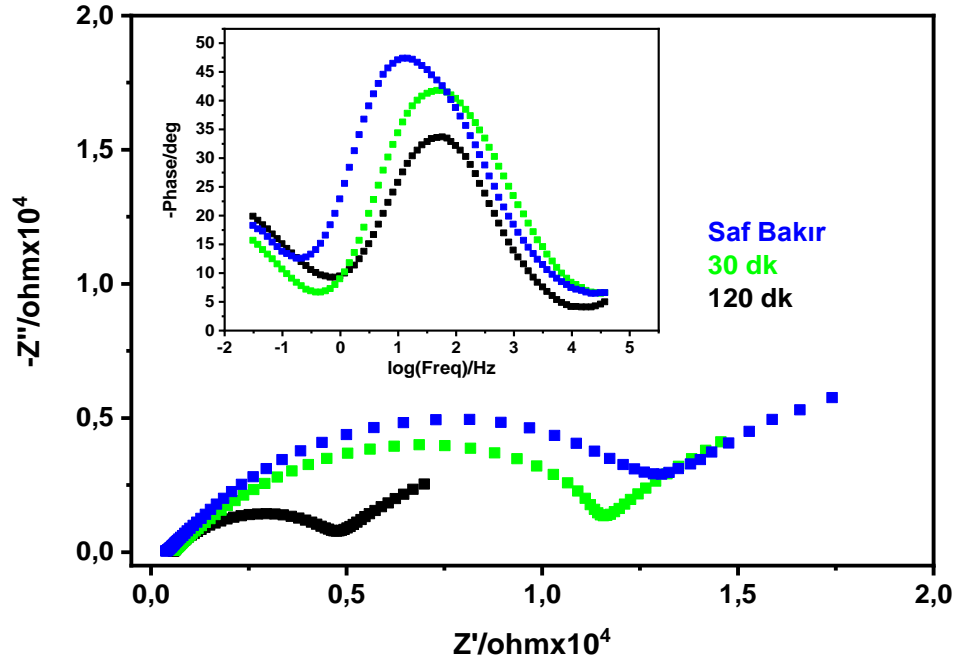
Şekil 4.21'de nötral $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinde Cu yüzeyinde oluşturulan kaplamının (TiO_x) boş çözeltide (TBAP/ACN) dönüşümlü voltamogramı alındı ve kaplanmamış Cu elektrot voltamogramı ile karşılaştırıldı. Buna göre Şekil 4.21(a)'da verilen voltamogramda -1.0 V ile -2.0 V arasında TiO_x kaplamının varlığına işaret eden geniş bir yükseltgenme piki geri döngüde geniş bir indirgenme piki gözlenmiştir.



Şekil 4.21. (a) 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral) içeren TBAP /ACN çözeltisinde kronokulometri yöntemi ile -1.5 V’da 30 dakika kaplanmış Cu, ve (b) kaplanmamış Cu elektrotların boş çözeltide (TBAP /ACN) alınan voltamogramları, $c_{\text{TBAP}} = 0.05 \text{ M}$

EIS

Kaplamanın karakterizasyonu için nötral titanil perklorat çözeltisinde Cu yüzeyinde oluşturulan TiO_x kaplamanın **boş çözeltide** (TBAP/ACN) EIS ölçümleri alındı ve kaplanmamış Cu elektrodun Nyquist ve Bode eğrileri ile karşılaştırıldı (Şekil 4.22) ve hesaplanan devre elemanlarının değerleri de Çizelge 4.7’de sunuldu. Buna göre 30 dk süre ile TiO_x kaplanmış elektrodun R_{toplam} direnci (2.29×10^2) kaplanmamış elektrodun direnci ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bu da yüzeydeki kaplamayı işaret etmektedir. Cu elektrot yüzeyine sentezlenen TiO_x miktarı arttıkça (120 dk) toplam direnç değerinin düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte 30 dk’da ve 120 dk’da oluşturulan TiO_x elektrotlarının faz açılarının benzer olmaası yüzeyde benzer türlerin bulunduğunu göstermektedir. Sonuç olarak YÇ yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamada olduğu gibi (Çizelge 4.1), TiO_x Cu yüzeyine sentezlendiğinde de asetonitril ortamında direnç sağlayamadığı söylenebilir.



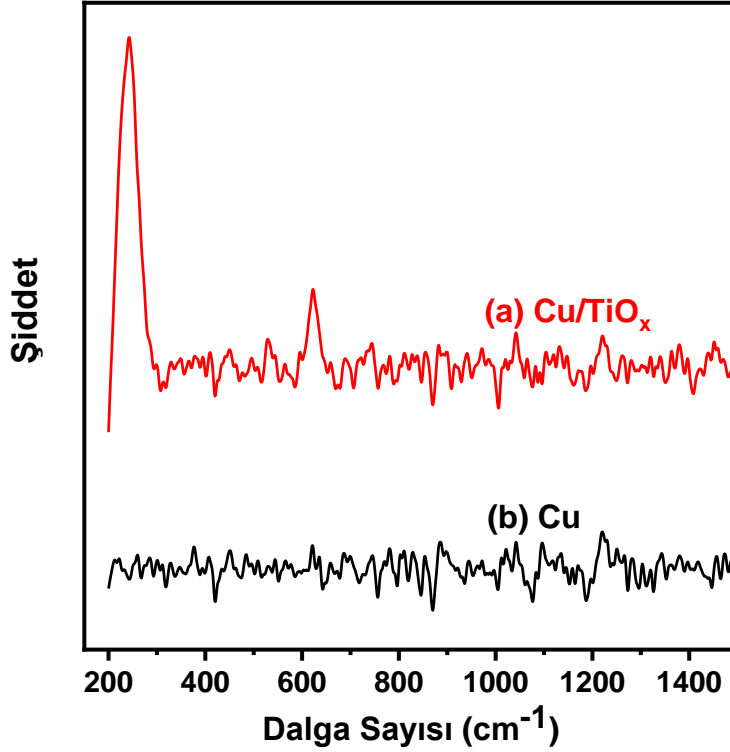
Şekil 4.22. Cu elektrot, 0.005 M TiO(ClO₄)₂ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde - 1.5 V potansiyel uygulanarak 30 dakika ve 120 dakika kaplanmış Cu elektrot için boş çözeltide (TBAP/ACN) alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Çizelge 4.7. Cu elektrot yüzeyine kronokulometri tekniği ile 0.005 M TiO(ClO₄)₂ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde - 1.5 V potansiyel uygulanarak 30 ve 120 dk'da kaplamanın, TBAP /ACN (boş çözelti) içerisinde alınan EIS eğrilerinin (Şekil 4.22) R_s(C₁(R₁(R₂Q₁)))(C₂R₃) devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

Elektrot	R _s / Ω cm ²	C ₁ / F cm ⁻²	R ₁ Ω cm ²	Q ₁ F cm ⁻²	R ₂ Ω cm ²	C ₂ F cm ⁻²	R ₃ Ω cm ²	R _{toplam} Ω cm ²	χ ²
Cu /TiO_x									
Süre/ dk (-1.5 V)									
30	4,48	2,0×10 ⁻³	52,3	6,3×10 ⁻²	1,4×10 ²	7,6×10 ⁻⁴	32,7	2,29×10 ²	1,0×10 ⁻³
120	3,03	1,0×10 ⁻³	64,2	8,7×10 ⁻²	1,1×10 ²	5,2×10 ⁻⁷	1,59	1,74×10 ²	3,3×10 ⁻⁴
Cu	2,87	5,1×10 ⁻³	65,2	7,7×10 ⁻²	1,2×10 ²	1,3×10 ⁻³	46,6	2,32×10 ²	9,5×10 ⁻⁴

RAMAN

Cu elektrot yüzeyindeki kaplamanın özellikleri Raman spektroskopisi ile incelenmiş ve kaplanmamış Cu'nun spektrumu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.23). TiO_x 'in bulunduğu kaplamanın spektrumunda (Şekil 23 (a)) Ag nanoparçacıkları varlığında ortaya çıkan 247 cm^{-1} ve 622 cm^{-1} de gözlenen pikler rutil fazındaki TiO_2 'ye ait olduğu belirlenmiştir [52-55].

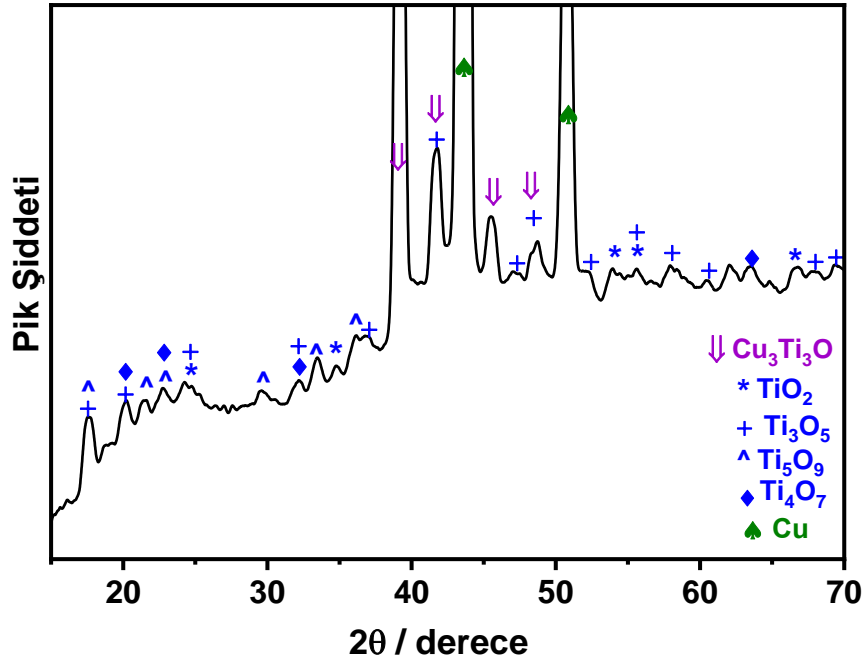


Şekil 4.23. (a) TiO_x kaplanmış ve (b) kaplanmamış Cu yüzeylerinin Raman spektrumları

XRD

$TiO(ClO_4)_2$ içeren TBAP/ACN çözeltisinde Cu elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamada bulunan türlere ait fazlar XRD analizi ile belirlendi (Şekil 4.24). Kaplı yüzeyin XRD deseninde 43.5° ve 50.9° da gözlenen şiddetli pikler Cu substrata aittir. 24.6° , 45.6° , 54.7° , 54.0° , 34.8° , 39.1° ve 66.8° pikleri TiO_2 (anataz)'ye (JCPDS PDF No: 21-1272); 24.6° , 60.5° , 48.5° , 36.9° , 68.0° , 47.3° , 58.0° , 41.7° , 17.6° , 20.1° , 52.3° , 31.9° , ve 69.7° pikleri Ti_3O_5 'e (JCPDS PDF No: 09-0309); 24.6° , 29.7° , 31.9° , 22.8° , 21.5° , 33.5° , 36.0° ve 17.6° pikleri Ti_5O_9 'a (JCPDS PDF No: 51-0641), 31.9° , 22.8° , 20.1° , 40.4° ve 63.5° pikler Ti_4O_7 ye (JCPDS PDF No: 50-0787) aittir. 41.65° , 45.54° , 39.17° ve 48.47° deki pikler ise

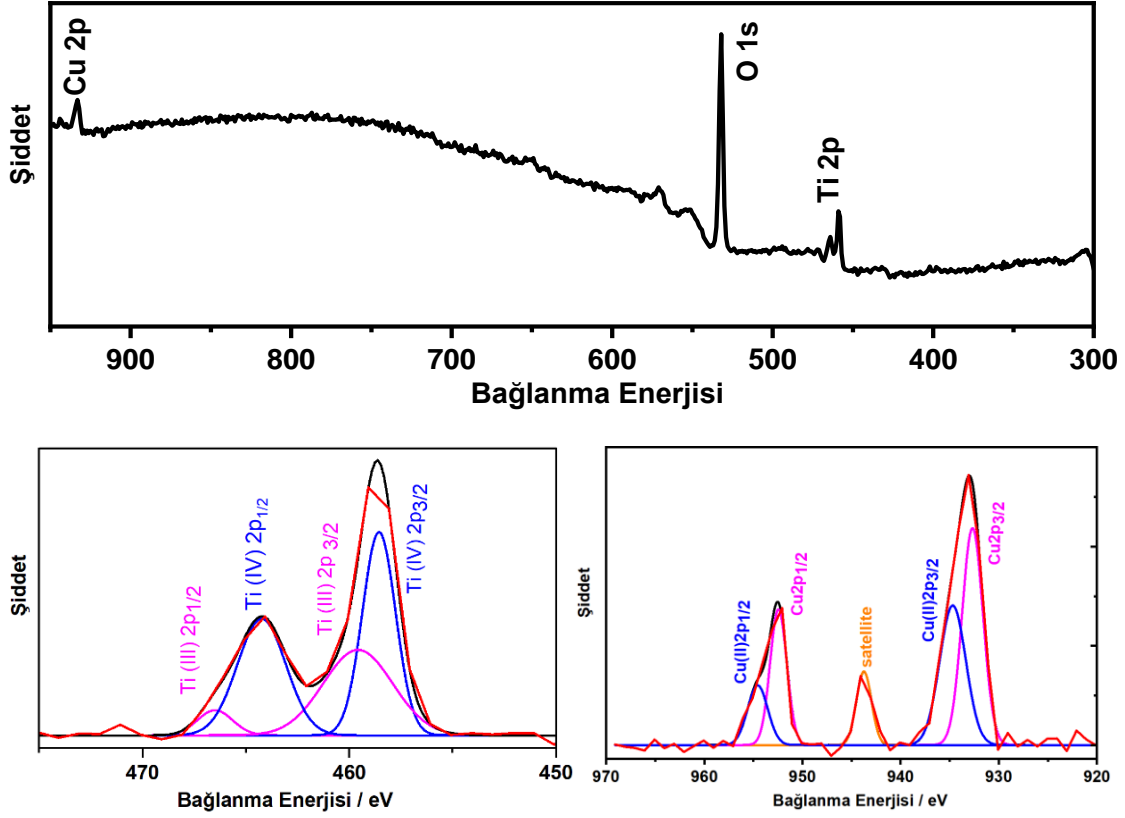
$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ [69] yapısına aittir (JCPDS PDF No: 49-0665). Yüksek sıcaklık (1000-1180 °C) ve yüksek basınçta (10-15 Mpa) kimyasal olarak elde edilen [68] intermetalik faz olan $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ bu çalışmada normal koşullarda elektrokimyasal olarak sentezlenebilmiştir. Bakır yüzeyinde oluşan kaplamada gözlenen pikler YÇ’de elde edilen spektruma (Şekil 4.14) göre nispeten daha şiddetlidir. Bunun nedeni Cu yüzeyinde biriken TiO_x tabakasının daha homojen, kristalin ve belli yönelimlerde bulunması olabilir [70].



Şekil 4.24. Cu yüzeyine biriktirilen TiO_x kaplamanın XRD spektrumu

XPS

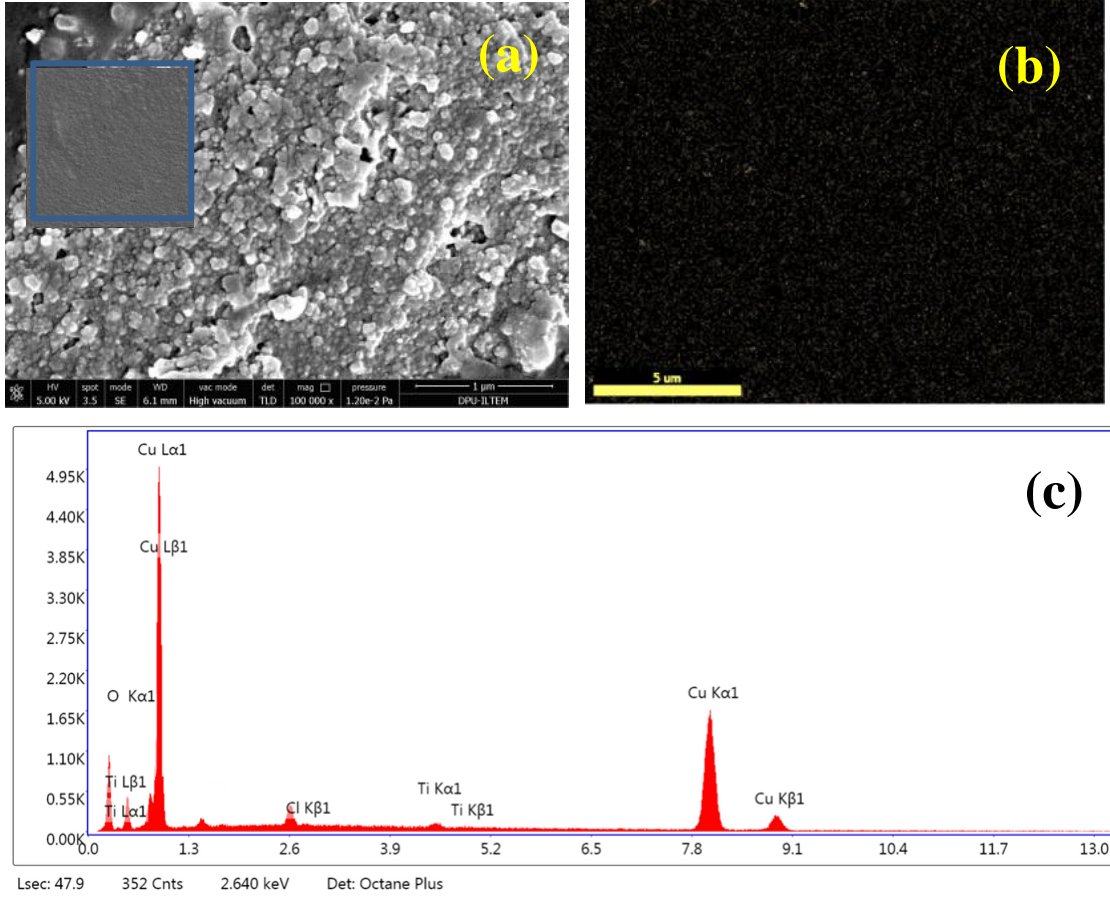
TiO_x 'in yüzeydeki varlığını desteklemek için TiO_x kaplanmış Cu yüzeyinin XPS spektrumu alındı ve Şekil 4.25’de sunuldu. XPS spektrumunda Cu pikinin yanında, Ti ve O ait piklerde açıkça gözlendi. Ti2p’ye ait piklerin kısmi taramasında 458.5 eV, 464.2 eV ve 459.6 eV ve 466.6 eV’da gözlenen piklerin sırasıyla Ti(IV)2p_{3/2}, 2p_{1/2} ve Ti(III)2p_{3/2}, 2p_{1/2} ait olduğu belirlendi. Sonuç olarak kaplamada titanyumun (III) ve (IV) yükseltgenme basamağında bulunması yapıdaki TiO_2 ve Ti_3O_5 (dolayısıyla Ti_5O_9 ve Ti_4O_7) fazlarının oluşumunu desteklemektedir. 932.6 eV ve 952.4 eV ve 934.7 eV, 954.6 eV’da gözlenen piklerin sırasıyla Cu2p_{3/2}, 2p_{1/2} ve Cu(II) 2p_{3/2}, 2p_{1/2} ait olduğu belirlendi. 943.7 de gözlenen pik ise Cu(II) satellite (uydu) pikidir. Bu sonuçların XRD sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.25. TiO_x kaplanmış Cu elektrodun genel, Ti2p ve Cu2p kısmi tarama XPS spektrumları.

SEM

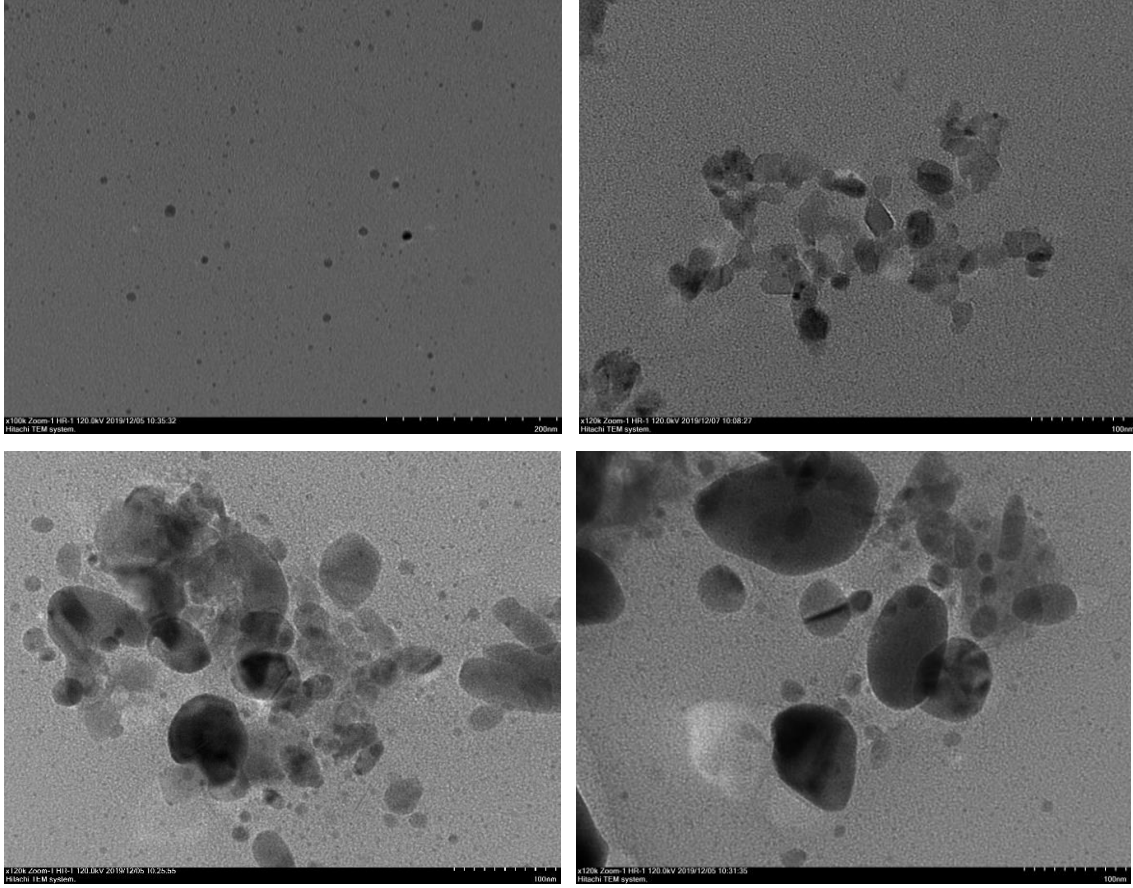
Elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine sentezlenen TiO_x filminin morfolojisini incelemek için kaplanmış ve kaplanmamış Cu yüzeylerin SEM-SE görüntüleri alındı (Şekil 4.26 (a)). Buna göre kaplanan oksit tabakasının çeşitli boyutlarda kümelenmiş parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Kaplanmış yüzeyin Ti-EDX haritalaması (Şekil 4.26 (b)) alındığında ise TiO_x 'in, Cu yüzeyinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir. EDX-alan analizi gerçekleştirildiğinde (Şekil 4.26 (c)) substrattan kaynaklı şiddetli Cu pikinin yanında kaplamaya ait oksit tabakasının titanyum pikleri gözlemlendi. Literatürde Daubert ve ark Cu yüzeyinde çekirdekleşme ile oluşan düzensiz adacıklar halinde büyüyen TiO_x kaplamasının yüksek poroziteye sahip olduğu ve bakırı uzun süre korozyona karşı koruyamadığını belirttiler [71]. Fakat daha kalın TiO_x kaplamaların korozyona karşı koruduğunu gösterdiler [71].



Şekil 4.26. 0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ (nötral titanil perklorat) içeren TBAP /ACN çözeltisinde 2 saat süreyle -1.5 V'da potansiyel uygulanarak kaplanmış Cu yüzeyin (a) 100.000 x SEM-SE görüntüsü, (b) 20.000x EDX-Ti haritalaması ve (c) EDX-alan spektrumu. Kaplanmamış Cu yüzeyin SEM-SE görüntüsü şekil içinde sunuldu.

TEM

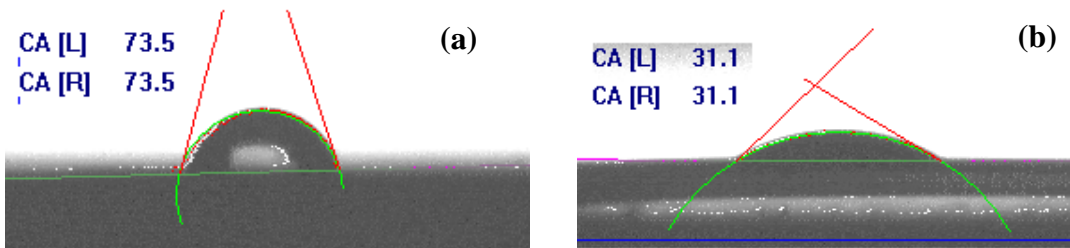
Cu yüzeyindeki kaplama ısıtılarak yüzeyden kaldırıldı, alkolde dispers edildi ve ardından TEM ile görüntüleme yapılarak Şekil 4.27'da sunuldu. TiO_x kristalleri küresel ve hegzagonal yapıda oluşurken ısıtma nedeniyle çok az miktarda oluşan bakır oksit ise çubuk şeklinde gözlemlendi. TiO_x kristallerinin çapları 5-120 nm aralığında değişmektedir [72, 73]. Buna göre oluşan TiO_x nanoboyutta olup bu kaplamanın korozyon korumasını 3 kat arttırmaktadır (Çizelge 4.6).



Şekil 4. 27. Cu elektrot yüzeyine sentezlenen TiO_x kaplamanın TEM görüntüleri

Temas Açısı

Şekil 4.28' de Cu elektrodu üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilen TiO_x bileşiğinin temas açısı ölçümü yer almaktadır. Kaplanmamış ve kaplanmış yüzeyler karşılaştırıldığında yüzeyin hidrofobik yapısı önemli ölçüde değişmektedir. TiO_x kaplamanın Cu yüzeyinin hidrofobikliğini önemli derecede azaltmasına rağmen korozyon korumasını üç kata kadar arttırdığı belirlenmişti (Çizelge 4.3).

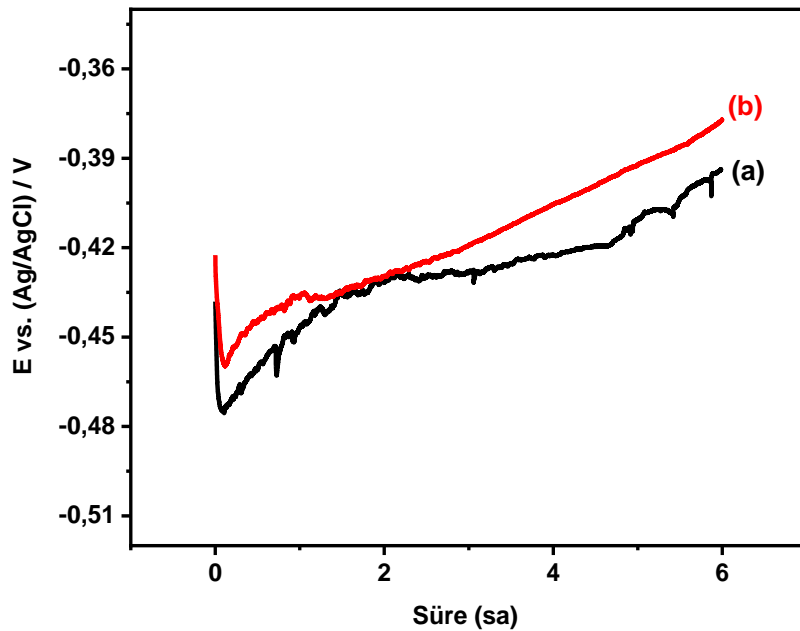


Şekil 4.28. (a) Kaplanmamış (b) TiO_x kaplanmış Cu elektrodun temas açıları.

4.3. Kaplamaların Korozyon Performansları

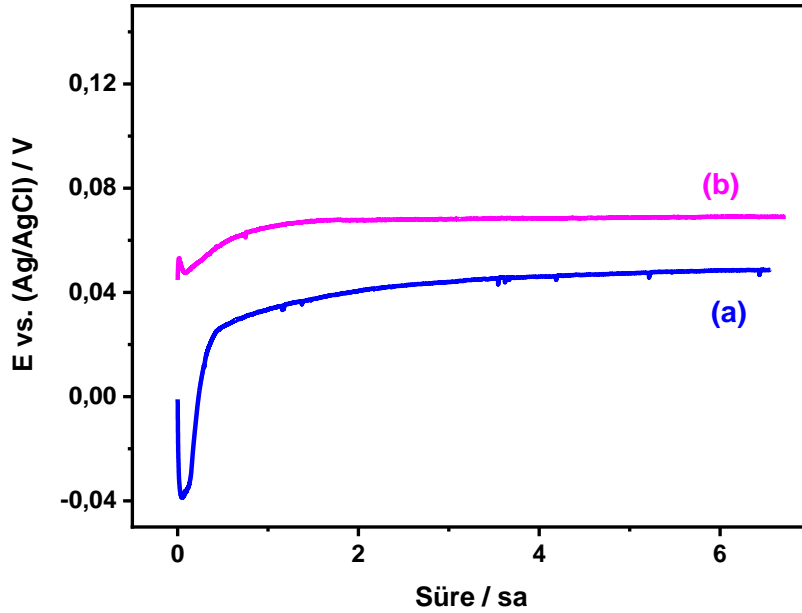
Açık devre potansiyeli

0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisi içerisinde (0.0 V) ile (-2.2 V) arasında 100 mV s^{-1} 'de 20 döngü ile elde edilen $\text{YÇ}/\text{TiO}_x+\text{Fe}_2\text{O}_3$ elektrodu ve kaplanmamış YÇ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 içinde uzun süreli açık devre potansiyel değerleri alınmış ve Şekil 4.29'de gösterilmiştir. Korozyon ortamına maruz kalan TiO_x kaplamanın açık devre potansiyeli başlangıçta -422 mV'dan 15 dakika içinde minimum değere ulaştıktan sonra OCP değeri zaman ilerledikçe pozitif bölgeye kaydı ve 6 saat sonra -377 mV değerine ulaştı. Kapanmamış YÇ'nin açık devre potansiyel grafiği kaplanmış olan elektrot ile benzer özellik göstermekle birlikte bütün değerler daha negatif bölgede çıkmaktadır. Başlangıç potansiyeli -438 mV (literatürle uyum içerisinde [31, 74]) iken 6 saat sonraki potansiyeli -393 mV değerine ulaşmaktadır. $\text{YÇ}/\text{TiO}_x+\text{Fe}_2\text{O}_3$ elektrodunun kaplanmamış elektroda göre OCP değerlerinin daha pozitif değerlerde olması elde edilen kaplamanın YÇ'yi koruduğuna işaret etmektedir. Buna ilaveten TiO_x kaplamanın OCP değerlerindeki salınımı önemli derecede azalttığı görülmektedir.



Şekil 4.29. (a) Kapanmamış YÇ ve (b) $\text{YÇ}/\text{TiO}_x+\text{Fe}_2\text{O}_3$ elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 içerisinde 6 saatlik bir zaman diliminde zamana karşı alınan açık devre potansiyeli değerleri grafiği.

0.005 M $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ içeren ACN /TBAP çözeltisi içerisinde -1.5 V elektroliz ile 30 dakikada elde edilen Cu/TiO_x elektrodu ve kaplanmamış Cu elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 içinde uzun süreli açık devre potansiyel değerleri alınmış ve Şekil 4.30'de gösterilmiştir. Korozyon ortamına maruz kalan TiO_x kaplamanın açık devre potansiyeli başlangıçta 45 mV'dan 3 dakika içinde maksimum değere ulaştıktan sonra OCP değeri zaman ilerledikçe pozitif bölgeye kaymış ve daha sonra yeniden pozitif bölgeye kaymıştır. Kapanmamış Cu elektrodun açık devre potansiyel grafiği kaplanmış olan elektrot ile benzer özellik göstermektedir. Cu/TiO_x elektrodunun kaplanmamış elektroda göre OCP değerlerinin pozitif değerlerde olması edilen kaplamanın Cu'yu koruduğuna işaret etmektedir.

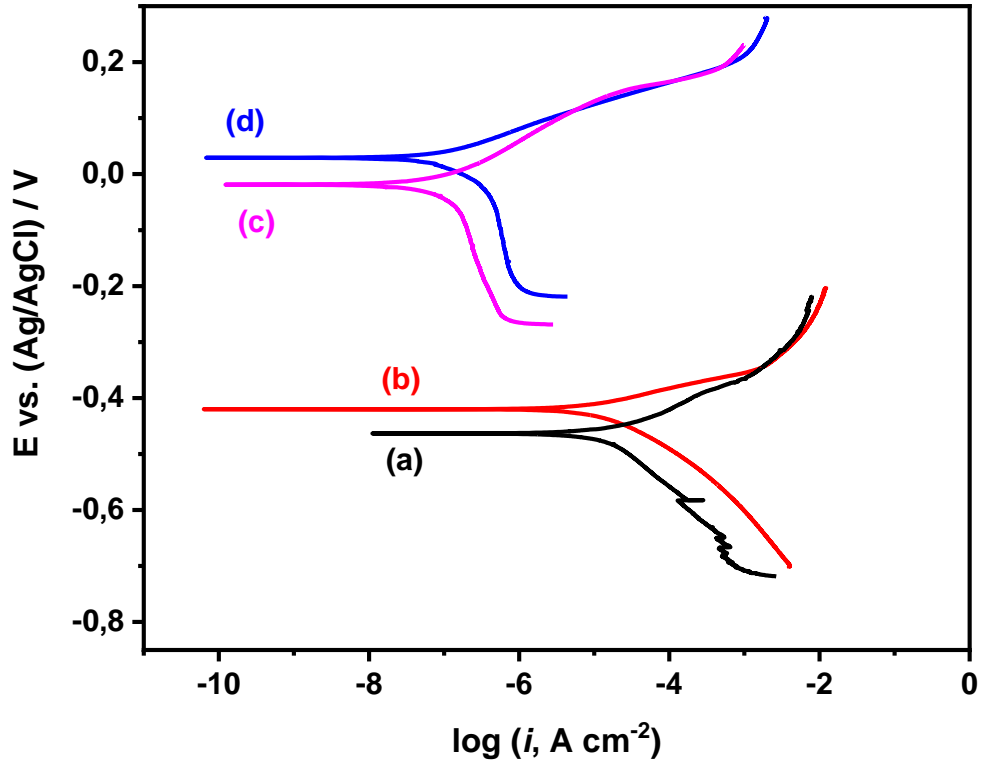


Şekil 4.30. (a) Kapanmamış Cu elektrotu ve (b) Cu/TiO_x elektrodunun ve 0.5 M H_2SO_4 içerisinde 8 saatlik bir zaman diliminde zamana karşı alınan açık devre potansiyeli değerleri grafiği

Tafel

Korozyon performansının belirlenebilmesi için kaplanmamış YÇ elektrotu ile $\text{YÇ}/\text{TiO}_x+\text{Fe}_2\text{O}_3$ elektrotunun ve kaplanmamış Cu elektrot ile Cu/TiO_x elektrodunun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde Tafel ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.31). GAMRY Reference 3000 cihazının Echem Analyst programı kullanılarak Tafel ölçümleri değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8' de sunulmuştur. TiO_x kaplama,

YÇ'nin korozyon potansiyelini 40,0 mV daha pozitif potansiyele kaydırırken (*İng. Noble*) Cu elektrotta 19 mV daha negatif potansiyele kaydırmıştır. TiO_x kaplanmış elektrotlar kaplanmamış elektrotlar ile karşılaştırıldığında korozyon akımları ve korozyon hızları 5 kat daha düşüktür. Bu sonuç katodik olarak sentezlenen TiO_x kaplamaların YÇ'nin ve Cu'nun korozyon hızını azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.31. (a) YÇ (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ ve (c) Cu (d) Cu/ TiO_x elektrotlarının 0.5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen Tafel eğrileri

Çizelge 4.8. (a) YÇ (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ ve (c) Cu (d) Cu/ TiO_x elektrotlarının 0.5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen tafel eğrilerinden (Şekil 4.31) elde edilen parametreler

Elektrot	$\beta_A /$ mV/decade	$\beta_C /$ mV/decade	$I_{kor} /$ μA	$E_{kor} /$ mV	Korozyon hızı/ mpy
YÇ	36.4	84.1	11.1	-463	5.067
YÇ/TiO _x +Fe ₂ O ₃	14.9	19.6	2.43	-420	1.110
Cu	65.30	1.00	0.476	19.1	21.8 x10⁻⁴
Cu/TiO _x	65.60	142.9	0.092	-18.9	4.21 x10⁻⁴

Kaplamaların %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde EIS ölçümleri

Korozif NaCl ortamında kaplamaların korozyon performansını değerlendirebilmek için YÇ ile YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ ve Cu ile Cu/TiO_x elektrotların %3.5 'lık NaCl çözeltisi içerisinde EIS ölçümleri alınmış ve elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de gösterilmiştir. NaCl ortamında YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrodunun toplam direnci (59.28 ohm cm²) YÇ elektrodun toplam direncinden (101.3 ohm cm²) [74] daha düşüktür.(Çizelge 4.9). Benzer şekilde Cu/TiO_x elektrodunun toplam direnci (8,5×10² ohm cm²) Cu elektrodun toplam direnciden (2,01×10³ohm cm²) [71] daha düşüktür (Çizelge 4.10). Sonuç olarak katodik olarak sentezi gerçekleştirilen TiO_x kaplamalar 0.5 M H₂SO₄ ortamında 5 kat koruma sağlarken (Çizelge 4.9) %3.5'luk NaCl ortamında koruma sağlamadığı görülmüştür.

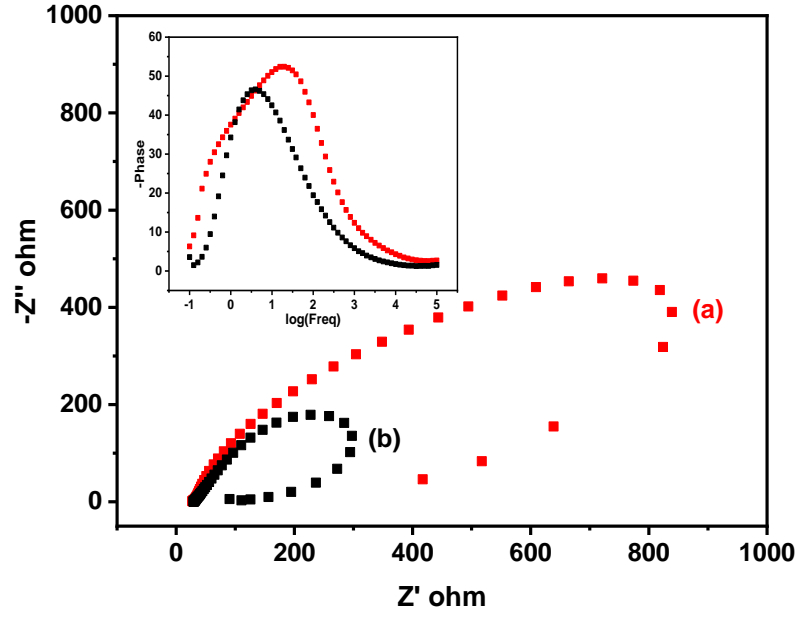
Çizelge 4.9. % 3. 5 NaCl çözeltisi içerisinde alınan EIS ölçümlerinden (Şekil 4.33) (a) YÇ ile YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrotlar için elde edilen eğrilerin R_s(C₁(R₁(R₂Q₁))) devresi ile çakışan, (b) Cu ile Cu/ TiO_x elektrotlarının R_s(C₁(R₁(R₂Q₁)))(C₂R₃) devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.

(a)

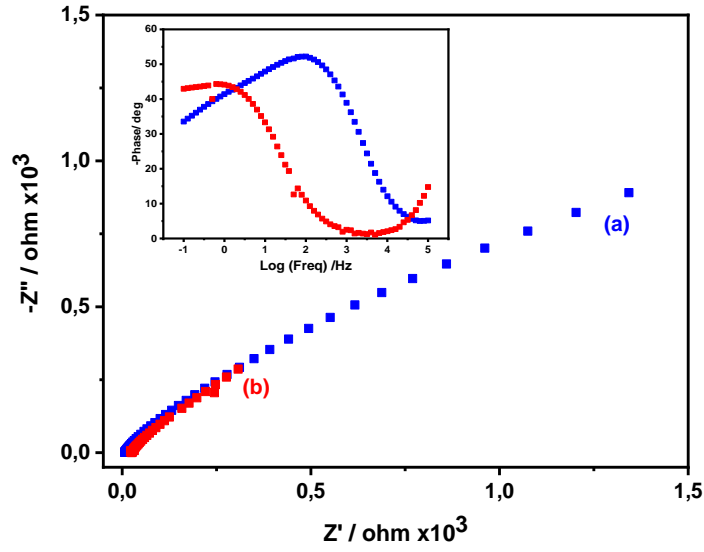
Elektrot	R _s / Ω cm ²	C ₁ / F cm ⁻²	R ₁ / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R ₂ / Ω cm ²	R _{toplam} / Ω cm ²	χ ²
YÇ	1.99	1.2×10 ⁻⁴	0.210	3.66×10 ⁻³	99.05	101.3	3.22×10 ⁻³
YÇ/ Fe ₂ O ₃ +TiO _x	2.10	7.7×10 ⁻⁴	0.154	1.69×10 ⁻⁴	57.03	59.28	3.51×10 ⁻⁴

(b)

Elektrot	R _s / Ω cm ²	C ₁ / F cm ⁻²	R ₁ / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R ₂ / Ω cm ²	C ₂ / F cm ⁻²	R ₃ / Ω cm ²	R _{toplam} Ω cm ²	χ ²
Cu	3,46	6,2×10 ⁻⁵	3,08	1,7×10 ⁻³	1,6×10 ²	1,5×10 ⁻³	1,8×10 ³	2,01×10 ³	2,8×10 ⁻⁴ 4
Cu/TiO _x	3,2x10 ⁻³	3,6×10 ⁻⁴	0,92	4,7×10 ⁻³	8,4×10 ³	4,1×10 ⁻⁷	12,6	8,5×10 ²	7,5×10 ⁻³ 3



Şekil 4.32. (a) YÇ ve (b) YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ elektrotların % 3.5 NaCl içerisinde içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.33. (a) Cu elektrodun ve (b) Cu/TiO_x elektrodun ve % 3.5 NaCl içerisinde içerisinde alınan EIS ölçümleri sonrası elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Kaplama performanslarının Karşılaştırılması

YÇ ve Cu elektrotların yüzeyine katodik olarak sentezlenmiş TiO_x kaplamaların korozyon performansları literatürde benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 10). Bu tez çalışmasında elde edilen TiO_x kaplama nispeten ucuz bir yöntem olması ve normal koşullarda tek adımda elektrokimyasal olarak sentezlenebilmesi nedeniyle tercih edilebilir.

Çizelge 4.10. YÇ ve Cu üzerine TiO_x kaplamanın korozyon performanslarının literatürle karşılaştırılması

Kaplama/Elektrot	Korozyon Ortamı		EIS(R _{toplam})	I _{kor}	E _{kor}	Korozyon hızı	Referans
Zn/ TiO _x	5.7 M KOH		-	3.38×10 ⁻³ A/cm ²	-1.258	-	[34]
Paslanmaz Çelik/TiO ₂	%3 NaCl	Boş	1.1x10 ⁵ Ω cm ²	7.0×10 ⁻⁷ A/cm ²	-0.96 V	-	[22]
		Kaplı	11.5x10 ⁵ Ω cm ²	6.3×10 ⁻⁸ A/cm ²	-0.63 V		
316 L paslanmaz çelik/TiO ₂	0.5 M NaCl	Boş	7.31x10 ⁷ Ω cm ²	1.05×10 ⁻¹⁰ A/cm ²	0.027	1.20 × 10 ⁻¹² mpy	[23]
		Kaplı					
316 L paslanmaz çelik/TiO ₂ (500 °C)	%3.5 NaCl	Boş	-	477 x10 ⁻⁶ A/cm ²	-171mV	-	[75]
		Kaplı		7.18 x10 ⁻⁶ A/cm ²	-72mV		
316L/TiO ₂ +SiO ₂ (800°C)	% 15 H ₂ SO ₄	Boş	1.80 x10 ³ Ω cm ²	-	286mV	11.5 mpy	[76]
		Kaplı	10.72x10 ³ Ω cm ²		291mV	2.2 mpy	
Yumuşak Çelik/ TiO ₂	%3 NaCl	Kaplı	11.8 Ω cm ²	0.5x10 ⁻⁶ A/cm ²	230mV	-	[77]
Yumuşak Çelik/ TiO ₂ (UV)	%3 NaCl		2804 Ω cm ²	-	-730 mV	-	[78]
			(UV) 1.82x10 ⁶ Ω cm ²				
Paslanmaz Çelik/nano TiO ₂	Ringer Çözeltisi *	Boş	1.32x10 ⁵ Ω cm ²	-	-0.21 V	-	[79]
		Kaplı	1.68x10 ⁶ Ω cm ²		-0.04 V		
Bakır/nano TiO ₂ (S,N,C katkılı) (300 °C)	%3.5 NaCl	Boş	72.2 Ω cm ²	137.7x10 ⁻⁶ A/cm ²	-132.9mV	-	[80]
		Kaplı	16.49 Ω cm ²	1.10 x10 ⁻⁶ A/cm ²	237.2 mV		
YÇ/TiO _x	0.5M H ₂ SO ₄	Boş	14.04 Ω cm ²	11.1x10 ⁻⁶ A/cm ²	-463 mV	5.067 mpy	Bu çalışmada
		Kaplı	140.85 Ω cm ²	2.43x10 ⁻⁶ A/cm ²	-420 mV	1.110 mpy	
Cu/TiO _x	0.5M H ₂ SO ₄	Boş	97.73 Ω cm ²	0.467x10 ⁻⁶ A/cm ²	19.1 mV	21.8x10 ⁻⁴ mpy	Bu çalışmada
		Kaplı	351.8 Ω cm ²	0.092x10 ⁻⁶ A/cm ²	-18.9 mV	4.21x10 ⁻⁴ mpy	

*Ringer Çözeltisi (NaCl 8.6 g/dm³,KCl 0.3 g/dm³, ve CaCl₂ 0.48 g/dm³)

5. YORUM

Bu tez çalışmasında yumuşak çelik (YÇ) ve bakır (Cu) elektrot üzerine elektrokimyasal olarak katodik potansiyelerde TiO_x sentezi gerçekleştirildi. TiO_x , YÇ elektrodun yüzeyine dönüşümlü voltametri ile, Cu elektrodun yüzeyine ise kronokulometri yöntemi ile sentezlendi. Sentez çözeltisi olarak 0.005 M $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ile 0.5 M TBAP içeren asetonitril (ACN) çözeltisi kullanılmıştır.

YÇ elektrot üzerine farklı potansiyel aralıklarında (+0.3 V ile -2.2 V, 0.0 V ile -2.2 V, -0.3 V ile -2.2 V, -0.7 V ile -2.2 V) ve farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 50 ve 100) 100 mV s^{-1} tarama hızında TiO_x kaplamalar oluşturularak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplamalar, 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde EIS sonuçları alınarak değerlendirilmiştir. Sonuçta 0.0 V ile -2.2 V aralığında 100 mVs^{-1} tarama hızında 20 döngü ile elde edilen kaplamanın YÇ'nin korozyon direncini 10 kat arttırdığı belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullar kullanılarak $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ile birlikte TBAOH, $TiOC_2O_4$, $K_2TiO(C_2O_4)$, $TiOSO_4$ içeren ACN/TBAP çözeltileri içerisinde YÇ elektrot üzerine TiO_x sentezlenmiştir. Farklı çözeltiler kullanılarak elde edilen direnç değerlerinin, $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ varlığında elde edilen kaplamanın direncinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Cu elektrot üzerine farklı potansiyel değerlerinde (-1.5, -1.7 ve -1.9 V) ve farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dk) TiO_x kaplamalar gerçekleştirilerek optimizasyon çalışmaları yapıldı. 0.5 M H_2SO_4 içerisinde gerçekleştirilen EIS sonuçları değerlendirildiğinde -1.5 V'da 30 dakikada kronokulometri ile elde edilen kaplamanın en yüksek dirence sahip olduğu tespit edilmiştir.

YÇ ve Cu elektrotları üzerine sentezlenen TiO_x kaplamaların karakterizasyonu RAMAN, SEM-EDX, XRD, XPS, TEM, Temas açısı teknikleri kullanılarak yapılmıştır ve kaplanmamış elektrodun sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. YÇ elektrot üzerindeki filmi oluşturan yapının TiO_x 'in yanında Fe_2O_3 olduğu tespit edilmiştir. SEM ölçümlerinde hem YÇ hem de Cu yüzeyindeki poroz kaplamanın EDX-Ti haritalamasında homojen olarak dağıldığı görülmüştür.

XRD analizi ile YÇ üzerindeki kaplamada Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 yapıları ile Fe_2O_3 ile Fe_2TiO_5 yapılarının bulunduğu tespit edilmiştir. Cu yüzeyindeki kaplamada ise Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 yapılarının yanında Cu_3Ti_3O yapısı gözlenmiştir. Yapılan XPS analizleri sonucunda ise YÇ/ $TiO_x+Fe_2O_3$ ve Cu/ TiO_x elektrotlarının yüzeyinde Ti(III) ve Ti(IV) yükseltgenme basamağında bulunduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak YÇ/ $TiO_x+Fe_2O_3$ elektrodunda Fe(III) yükseltgenme basamağında görülürken Cu/ TiO_x elektrodunda Cu(II) yükseltgenme basamağında gözlenmiştir. Raman analizleri sonucunda TiO_x kaplanmış elektrotlarda belirgin bir şekilde rutil fazda bulunan TiO_x gözlenmiştir. Gerçekleştirilen TEM analizi sonrasında Cu elektrot yüzeyinde bulunan TiO_x yapılarının nanokristallerinin küresel, hekzagonal yapıda oldukları ve boyutlarının 5-120 nm çaplarında olduğu tespit edilmiştir.

YÇ ve Cu elektrotlar üzerindeki yapıların ıslanabilirliğinin tespit edilebilmesi için alınan temas açısı ölçümlerinde TiO_x kaplanmış elektrotların kaplanmamış elektrotlara göre daha hidrofilik olduğu tespit edilmiştir. Yüzey karakterizasyon sonuçlarına göre yumuşak çelik ve bakır yüzeyine nano-boyutlu titanyum oksit kaplamalar tek adımda katodik biriktirme ile susuz ortamda uygun potansiyel değerlerinde nispeten düzgün ve homojen olarak elde edilebilmektedir.

YÇ/ $TiO_x+Fe_2O_3$ ile Cu/ TiO_x kaplamalarının korozyon performansları 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirildiğinde EIS sonuçlarına göre TiO_x kaplamanın YÇ elektrodun direncini 10 kat Cu elektrodun direncini de 3 kat arttırmıştır. Uzun süreli açık devre potansiyelleri ile değerlendirildiğinde ise kaplanmış elektrotların potansiyellerinin kaplanmamış olan elektrotlara göre daha pozitif değerlerde olduğu bulunmuş ve yine aynı çözelti içerisinde gerçekleştirilen Tafel ölçümleri sayesinde kaplanmamış elektrotlara göre kaplanmış elektrotların korozyon kaybını 5 kata kadar önlediği tespit edilmiştir.

Kaplamaların korozyon performansları 0.5 M NaCl içinde de denenmiş ancak H_2SO_4 de görülen dayanım burada gözlenememiş, tersine kaplanmış elektrotların direncinin yaklaşık olarak yarı yarıya düştüğü belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] G.A. Jacobson, NACE International's IMPACT Study Breaks New Ground in Corrosion Management Research and Practice, *The Bridge*, 46 (2016).
- [2] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer Science & Business Media 2010.
- [3] D.A. Bayliss, D.H. Deacon, *Steelwork corrosion control*, CRC Press 1991.
- [4] R.W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons 2011.
- [5] P.A. Schweitzer, *Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties*, CRC press 2003.
- [6] M. Erbil, *Korozyon: İlkeler ve Önlemler*, The Corrosion Association Publication, Ankara, Turkey, (2012).
- [7] R.W. Revie, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, John Wiley & Sons 2008.
- [8] S.A. Umoren, M.M. Solomon, *Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites*, *Progress in Materials Science*, (2019).
- [9] A. Yağan, N.Ö. Pekmez, A. Yıldız, *Corrosion inhibition by poly (N-ethylaniline) coatings of mild steel in aqueous acidic solutions*, *Prog. Org. Coat.*, 57 (2006) 314-318.
- [10] A. Tiwari, L. Hihara, J. Rawlins, *Intelligent coatings for corrosion control*, Butterworth-Heinemann 2014.
- [11] V. Carter, *Metallic Coatings for Corrosion Control: Corrosion Control Series*, Newnes 2013.
- [12] P. Sriharsha, S. Kumar, B.R.H. Reddy, R.S. Reddy, *A Review on Corrosion Resistance of Ceramic Coated Materials*, (2017).
- [13] C. Lokhande, M. Sun-Ki, K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Cathodic electrodeposition of amorphous titanium oxide films from an alkaline solution bath*, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 6607-6610.
- [14] D.H. Abdeen, M. El Hachach, M. Koc, M.A. Atieh, *A Review on the Corrosion Behaviour of Nanocoatings on Metallic Substrates*, *Materials*, 12 (2019) 210.
- [15] C. Natarajan, G. Nogami, *Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films*, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1547-1550.
- [16] A. Gusev, E. Avvakumov, A. Medvedev, A. Masliy, *Ceramic electrodes based on magneli phases of titanium oxides*, *Science of Sintering*, 39 (2007) 51-57.
- [17] A.R. bin Mohd Yusoff, H.P. Kim, J. Jang, *Inverted organic solar cells with TiO₂ cathode and graphene oxide anode buffer layers*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 109 (2013) 63-69.
- [18] S.-i. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition*, *Nature Chem.*, 2 (2010) 539.
- [19] H. Li, T. Zhou, S. Hu, Z. Su, Y. Yan, *Ti₆O₁₁ nanofiber: A new material with robust switching characteristic for memories*, *Chem. Eng. J.*, 312 (2017) 328-335.

- [20] Z. Ertekin, U. Tamer, K. Pekmez, Cathodic electrochemical deposition of Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} thin films at different temperatures in acetonitrile solution, *Electrochim. Acta*, 163 (2015) 77-81.
- [21] J. Smith, F. Walsh, R. Clarke, Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex® materials, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1021-1033.
- [22] C. Shan, X. Hou, K.-L. Choy, Corrosion resistance of TiO_2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 2399-2402.
- [23] G. Shen, Y. Chen, C. Lin, Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 130-136.
- [24] J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, A. Ektessabi, Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO_2 films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 35 (1997) 309-318.
- [25] Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, F. Gao, J. Yang, C. Fang, D. Xu, S. Wang, Influences of oxygen on corrosion characteristics of $TiO_2/316L$ stainless steel in supercritical water, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 5099-5107.
- [26] L. Bamoulid, M.-T. Maurette, D. De Caro, A. Guenbour, A.B. Bachir, L. Aries, S. El Hajjaji, F. Benoît-Marquié, F. Ansart, An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 5020-5026.
- [27] S. Li, J. Fu, Improvement in corrosion protection properties of TiO_2 coatings by chromium doping, *Corros. Sci.*, 68 (2013) 101-110.
- [28] Y. Liu, C. Xu, Z. Feng, Characteristics and anticorrosion performance of Fe-doped TiO_2 films by liquid phase deposition method, *Appl. Surf. Sci.*, 314 (2014) 392-399.
- [29] J. Huang, T. Shinohara, S. Tsujikawa, Effects of interfacial iron oxides on corrosion protection of carbon steel by TiO_2 coating under illumination, *Zairyo-to-kankyo*, 46 (1997) 651-661.
- [30] O. Storz, H. Gasthuber, M. Woydt, Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}), *Surf. Coat. Technol.*, 140 (2001) 76-81.
- [31] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, P. Cecílio, M.G. Ferreira, TiO_x self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 421-428.
- [32] Z. Luo, S. Sang, Q. Wu, S. Liu, A Conductive Additive for Zn Electrodes in Secondary Ni/Zn Batteries: The Magneli Phase Titanium Sub-Oxides Conductive Ceramic Ti_nO_{2n-1} , *ECS Electrochemistry Letters*, 2 (2013) A21-A24.
- [33] P. Krishnan, S.G. Advani, A.K. Prasad, Magneli phase Ti_nO_{2n-1} as corrosion-resistant PEM fuel cell catalyst support, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 2515-2521.
- [34] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding voltammetry*, World Scientific 2011.
- [35] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J. Leddy, C.G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, wiley New York 1980.

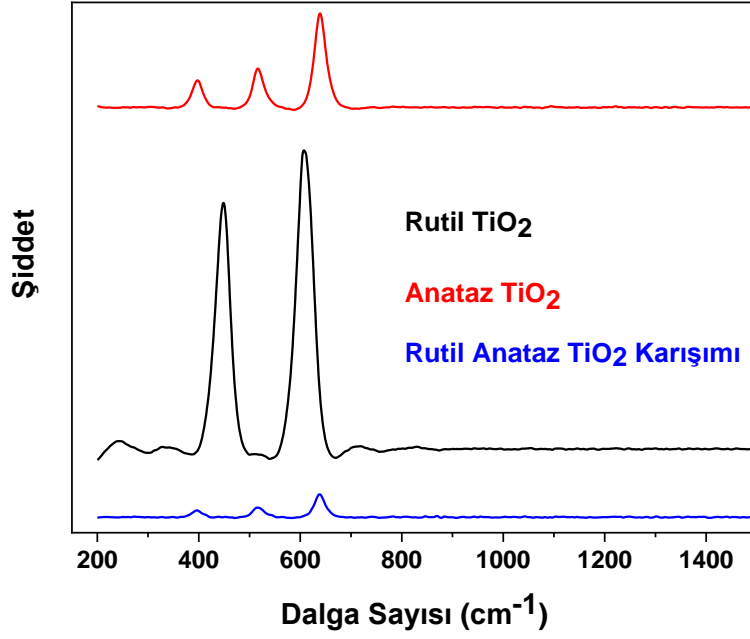
- [36] E. Cano, D. Lafuente, D.M. Bastidas, Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 381-391.
- [37] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley 2004.
- [38] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Modern aspects of electrochemistry*, Springer 2002, pp. 143-248.
- [39] J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, *Ann. Biomed. Eng.*, 20 (1992) 289-305.
- [40] T. Ohtsuka, A. Nishikata, M. Sakairi, K. Fushimi, *Electrochemistry for corrosion fundamentals*, Springer 2018.
- [41] R.G. Kelly, J.R. Scully, D. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, CRC Press 2002.
- [42] J.R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*, Elsevier 2003.
- [43] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer 2017.
- [44] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer Science & Business Media 2011.
- [45] M.P. Seah, D. Briggs, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons 1990.
- [46] P. Van der Heide, *X-Ray photoelectron spectroscopy, An Introduction to Principles and Practices*, (2011).
- [47] K.-Y. Law, H. Zhao, *Surface wetting: characterization, contact angle, and fundamentals*, Springer Switzerland 2016.
- [48] Y. Waseda, S. Suzuki, Y. Waseda, *Characterization of corrosion products on steel surfaces*, Springer 2006.
- [49] J.G. Speight, *Oil and gas corrosion prevention: from surface facilities to refineries*, Gulf Professional Publishing 2014.
- [50] C. Acha, M. Monteverde, M. Nunez-Regueiro, A. Kuhn, M.A. Franco, Electrical resistivity of the $\text{Ti}_{4}\text{O}_{7}$ Magneli phase under high pressure, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 34 (2003) 421-428.
- [51] N.Ö. Pekmez, K. Cinkilli, B. Zeybek, The electrochemical copolymerization of pyrrole and bithiophene on stainless steel in the presence of SDS in aqueous medium and its anticorrosive performance, *Prog. Org. Coat.*, 77 (2014) 1277-1287.
- [52] S. Husain, L.A. Alkhtaby, E. Giorgetti, A. Zoppi, M.M. Miranda, Investigation of the role of iron doping on the structural, optical and photoluminescence properties of sol-gel derived TiO_2 nanoparticles, *J. Lumin.*, 172 (2016) 258-263.
- [53] F. Hardcastle, Raman spectroscopy of titania (TiO_2) nanotubular water-splitting catalysts, *Journal of the Arkansas academy of science*, 65 (2011) 43-48.
- [54] F. Forato, S. Talebzadeh, N. Rousseau, J.Y. Mevellec, B. Bujoli, D.A. Knight, C. Queffelec, B. Humbert, Functionalized core-shell $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ nanoparticles for enhanced Raman spectroscopy: a sensitive detection method for Cu(II) ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 3066-3072.

- [55] M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: Identification of two-magnon scattering, *Phys Rev B Condens Matter*, 41 (1990) 7822-7827.
- [56] L. Qian, Z.-L. Du, S.-Y. Yang, Z.-S. Jin, Raman study of titania nanotube by soft chemical process, *J. Mol. Struct.*, 749 (2005) 103-107.
- [57] M. Massey, U. Baier, R. Merlin, W. Weber, Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: identification of two-magnon scattering, *Physical Review B*, 41 (1990) 7822.
- [58] H. Kim, N. Hara, K. Sugimoto, Photoelectrochemical and Corrosion Properties of Fe₂O₃-TiO₂ Artificial Passivation films, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 955-960.
- [59] C.P. León, L. Kador, M. Zhang, A.H.E. Müller, In situ laser-induced formation of α -Fe₂O₃ from Fe³⁺ ions in a cylindrical core-shell polymer brush, *J. Raman Spectrosc.*, 35 (2004) 165-169.
- [60] Y. Ku, Y.-C. Liu, P.-C. Chiu, Y.-L. Kuo, Y.-H. Tseng, Mechanism of Fe₂TiO₅ as oxygen carrier for chemical looping process and evaluation for hydrogen generation, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 4599-4605.
- [61] E. Courtin, G. Baldinozzi, M.T. Sougrati, L. Stievano, C. Sanchez, C. Laberty-Robert, New Fe₂TiO₅-based nanoheterostructured mesoporous photoanodes with improved visible light photoresponses, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 6567-6577.
- [62] N. Muangtrairat, V. Rachpech, L. Sikong, Photocatalytic and Antibacterial Properties of TiO₂ Composite Thin Films Coated on 304 Stainless Steel Substrate Synthesized at Low Temperature, *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2011, pp. 444-449.
- [63] P. Wu, M. Li, J. Shen, M. Xiao, D. Liu, PHOTO-ELECTROCHEMICAL ANTICORROSION EFFECT OF ANODIC TiO₂ FILMS, *Journal of Chinese Society for Corrosion and protection*, 25 (2009) 53-56.
- [64] E. Vigil, D. Dixon, J. Hamilton, J. Byrne, Deposition of TiO₂ thin films on steel using a microwave activated chemical bath, *Surf. Coat. Technol.*, 23 (2009) 3614-3617.
- [65] R.A.M. Esfahani, I.I. Ebraldze, S. Specchia, E.B. Easton, A fuel cell catalyst support based on doped titanium suboxides with enhanced conductivity, durability and fuel cell performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 14805-14815.
- [66] X. Liu, L. Jiang, J. Qi, Y. Sui, Y. He, Q. Meng, F. Wei, X. Zhang, Y. Jin, Preparation of TiO₂/Fe₂O₃/Al₂O₃ nanocomposite on rapidly solidified Ti-10Fe-6Al alloy ribbons and their application in supercapacitors, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29 (2018) 9275-9282.
- [67] S. Boukerche, A. Himour, M. Bououdina, F. Bensouici, S. Ouchenane, Multilayered ZnO/TiO₂ nanostructures as efficient corrosion protection for stainless steel 304, *Materials Research Express*, 6 (2019).
- [68] S.S.U. Rahman, M.T. Qureshi, K. Sultana, W. Rehman, M.Y. Khan, M.H. Asif, M. Farooq, N. Sultana, Single step growth of iron oxide nanoparticles and their use as glucose biosensor, *Results in Physics*, 7 (2017) 4451-4456.
- [69] W. Huang, Y. Li, J. Wang, Microstructural characterization and phase constituents near the interfaces of TiC-Al₂O₃/Q235 diffusion bonds, *KOVOVE MATERIALY-METALLIC MATERIALS*, 48 (2010) 173-177.

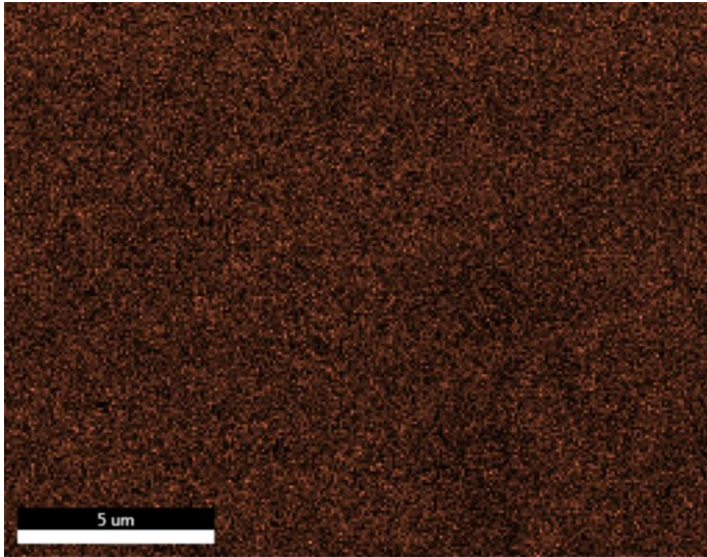
- [70] A. Ashok, H. Maharana, A. Basu, Effect of electro-co-deposition parameters on surface mechanical properties of Cu–TiO₂ composite coating, *Bull. Mater. Sci.*, 38 (2015) 335-342.
- [71] J.S. Daubert, G.T. Hill, H.N. Gotsch, A.P. Gremaud, J.S. Ovental, P.S. Williams, C.J. Oldham, G.N. Parsons, Corrosion protection of copper using Al₂O₃, TiO₂, ZnO, HfO₂, and ZrO₂ atomic layer deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 4192-4201.
- [72] Y. Gao, S. Elder, TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape, *Mater. Lett.*, 44 (2000) 228-232.
- [73] D.M. EL-Mekkawi, A.A. Labib, H.A. Mousa, H.R. Galal, W.A. Mohamed, Preparation and characterization of nano titanium dioxide photocatalysts via sol gel method over narrow ranges of varying parameters, *Orient. J. Chem.*, 33 (2017) 41-51.
- [74] Y. Li, P. Zhao, Q. Liang, B. Hou, Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1245-1253.
- [75] M.K. Sahnesarayi, H. Sarpoolaky, S. Rastegari, Effect of heat treatment temperature on the performance of nano-TiO₂ coating in protecting 316L stainless steel against corrosion under UV illumination and dark conditions, *Surf. Coat. Technol.*, 258 (2014) 861-870.
- [76] M. Atik, P. de Lima Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, Sol-gel thin films for corrosion protection, *Ceram. Int.*, 21 (1995) 403-406.
- [77] A. Shanaghi, A. Sabour, T. Shahrabi, M. Aliofkhazraee, Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method, *Protection of metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45 (2009) 305-311.
- [78] M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3401-3406.
- [79] G. Shen, Y. Chen, L. Lin, C. Lin, D. Scantlebury, Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5083-5089.
- [80] F.-s. Razavi, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, Sol-gel synthesis, characterization and electrochemical corrosion behavior of SNC-doped TiO₂ nano coating on copper, *J. Mol. Liq.*, 266 (2018) 99-105.

EKLER

EK 1 – Spektrumlar



Şekil 1. Ticari olarak temin edilen rutil ve anataz TiO₂ tozlarından elde edilen Raman spektrumları



Şekil 2. YÇ/TiO_x+Fe₂O₃ kaplamanın EDX-Fe haritalaması