

Bazık Çözeltilerde Molibdenin Anodik Oksidasyonu

Anodic oxidation of molybdenum in basic media

Zarife MISIRLIOĞLU

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100 Ankara-TÜRKİYE

ÖZET

Bu çalışmada molibdenin bazık çözeltiler içinde değişik potansiyel aralıklarında geri dönüşümlü akım-potansiyel eğrileri (cyclic voltammogram) elde edilmiştir. Çalışma ortamı olarak sodyum hidroksitin farklı derişimlerdeki çözeltileri seçilmiştir. Molibden elektrotun sürekli hareket halinde olan (karıştırılan) sodyum hidroksit çözeltileri içindeki anodik davranışı incelenmiştir. Bu çözeltiler içinde molibdenin pasifliğinin bozulup transpasif çözünmenin başladığı potansiyel değerinin derişime göre değiştiği saptanmış ve asidik ortamlarda gözlenemeyen transpasif çözünme pikinden önce bir çözünme piki daha bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Molibden, pasifleşme, korozyon, akım-potansiyel eğrisi, bazık ortam

ABSTRACT

The current potential curves of molybdenum were obtained in basic solutions at different potential ranges using the cyclic voltammetric method. The sodium hydroxide solutions of different concentrations were used as the working media. The anodic behaviours of molybdenum in stirred basic solutions were investigated. It was found that the stability of the passive film on molybdenum in basic solutions decreases due to formation of soluble species and the potentials of the transpassive dissolution depend on the concentration of solutions. In basic solutions a dissolution peak was observed before the transpassive dissolution's peak, which was not found in acidic solutions.

Key Words: Molybdenum, passivation, corrosion, current-potential curve, basic medium

1. GİRİŞ

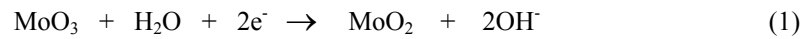
Molibden, geçiş elementlerinden iletkenliği yüksek olan metallere biridir. Geçiş elementlerinin iyi iletken olmalarının nedeni, elektronların atomlar üzerinde diğer elementlere oranla kolayca hareket edebilmesidir. Bütün geçiş elementleri gibi molibden de bileşiklerinde çeşitli değerliklerde bulunabilmektedir. Bunlar sulu ortamlarda disproporsiyona (aynı anda yükseltgenme ve indirgenme) uğrarlar. Molibden

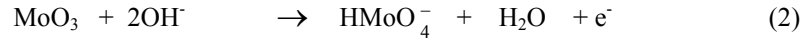
çok önemli bir alaşım elementidir. Bileşimine girdiği alaşımların (paslanmaz çelikler) korozyona karşı direncini önemli ölçüde artırır. Bu yüzden, molibdenin kimyası üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yüzey analiz yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak, molibdenin korozyona karşı direncini oluşturan oksit tabakasının (pasif tabaka) ayrıntılı bir şekilde incelenip belirlenmesi çalışmalarının günümüzde de hızla devam ettiği görülmektedir (Johnson, vd.1970, Goetz, vd.1982, 1984, Mischler, vd. 1991, Olefjord, vd. 1990).

Molibden elektrot haline getirildikten sonra çeşitli sulu çözeltilere daldırılarak anodik ve katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmekte ve elektrokimyasal davranışı incelenmektedir.

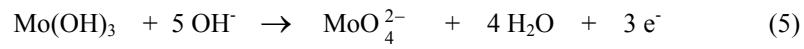
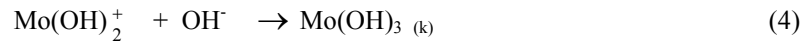
Molibdenin bazik çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışları üzerine sınırlı sayıda araştırma yapılmıştır ve bu tür elektrotların yüzey filmi oluşumu ile pasifleştikleri koşullar hakkında ayrıntılı bilgiler bulunmamaktadır. Araştırmaların çoğu asidik ortamlarda molibdenin kararlı hal davranışı üzerinedir ve bu ortamda elektrot yüzeyinde her zaman bir MoO₂ tabakasının bulunduğu gözlemlenmiştir. Molibdenin anodik çözünmesi bu oksit filminin oluşumu ile gerçekleşir (Wikström, vd. 1969, Lu, vd. 1989, Mısırlıoğlu, vd. 2002).

Bazik çözeltilerde, pasif filmin kararlılığı çözünür türler olan HMoO₄⁻ ve MoO₄²⁻ nin oluşmasından dolayı azalmaktadır. Pasif filmin çözünme parametreleri polarizasyon eğrilerinde açıkça gözlenmiştir (Lu, vd. 1992, Mısırlıoğlu, 1994). Bazik çözeltilerde oluşan oksit filminin çözünmesi ve aktivasyon enerjisinin nötral ve asidik çözeltilere göre daha küçük olması, pasif filmin bazik çözeltiler içinde daha kararsız olmasının göstergesidir. Bu da pasif filmin nötral ve asidik çözeltilerde oluşan filme göre daha kolay çözüneceği anlamına gelir. (Badawy, vd. 1998). Ayrıca Mo-elektrotla nötral ve bazik ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin karşılaştırılmasından 0,1 M NaOH çözeltisi içindeki çözünürlüğün 0,1 M NaCl çözeltisine göre daha fazla olduğu belirtilmiştir (Kang, vd. 1998). Elektrokimyasal verilere dayanılarak Mo yüzeyinde MoO₃ in sadece transpasif bölgede olduğu ileri sürülmüştür. Metal yüzeyinin karışık oksitlerle kaplı olduğu XPS (X-ışınları foto elektron spektroskopisi) ile gösterilmiştir. Bazik çözeltilerde MoO₃ önce indirgenir, sonra çözünür (Pozdeeva, vd. 1966, Lu, vd. 1989, El-Kharafi, vd. 1997).





Bazık ortamlarda elektrot yüzeyinde 3 farklı film oluştuğu gözlenmiş ve molibdenin anodik çözünme mekanizmasının düşük potansiyelerde Mo-III, daha yüksek potansiyelerde Mo-V oluşumu ile ilerlediği kabul edilmiştir (Hull, 1971, 1972, Povey, vd. 1977).

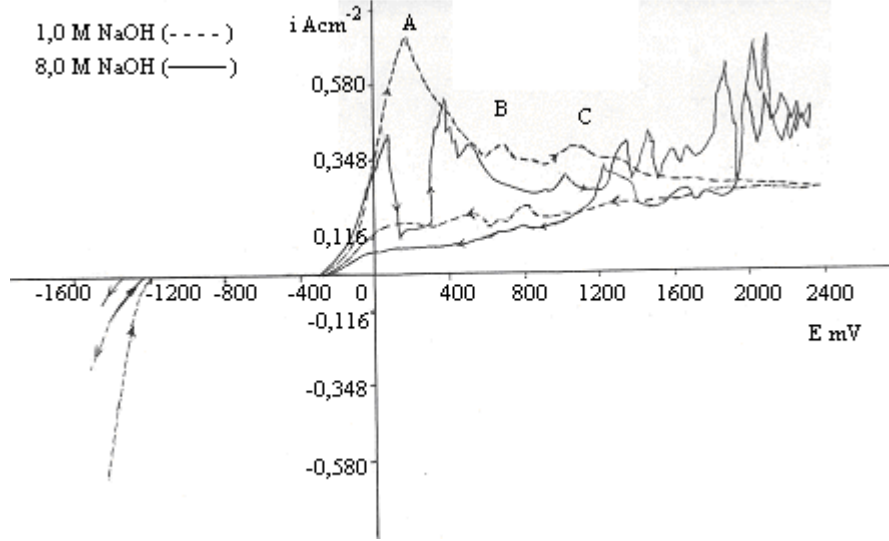


Bu çalışmanın amacı, molibdenin derişimi 0,1 M ile 8,0 M arasında değişen sodyum hidroksit çözeltileri içinde sürekli karıştırılarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin değerlendirilmesiyle elektrokimyasal davranışını belirlemektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma elektrotu olarak Aldrich-Chem-Co'dan sağlanan %99,95 saflıkta molibden tel kullanılmıştır. Molibden tel bir teflon içine gömülerek epoksi reçinesi ile etrafı doldurulmuş ve açıkta kalan yüzeyi 1mm çapında döner disk elektrot haline getirilmiştir. Kaydedilen tüm potansiyeller Hg/Hg₂Cl₂/KCl referans elektroduna karşı ölçülmüştür. Deneye başlamadan önce çözelti içindeki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika süre ile azot gazı önce BASF katalizörü üzerinden sonra deney çözeltisi içinden geçirilmiş, deney süresince de azot gazının geçirilmesi sürdürülmüştür. Her deneye başlamadan önce çalışma elektrodu mekanik olarak 1200 gritlik zımpara kağıdı ile parlak ve düzgün bir yüzey elde edilinceye kadar zımparalanmıştır. Daha sonra elektrot iki kez damıtılmış su ile yıkanarak hemen deney çözeltisi içine daldırılmıştır. Akım-potansiyel eğrileri geri dönüşümlü olarak Potansio-Galvano-Scan Model PGS 81R potansiyostat ve Hewlett-Packard 7004 B X-Y kaydedicisi kullanılarak elde edilmiştir. Çalışma elektrodu deney çözeltisine daldırılır daldırılmaz deneye başlanmış ve akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bir başka deney serisinde ise çözeltilere daldırılan elektrot, yüzeyinde oluşmuş olan oksitlerin indirgenmesi için -2500 mV da çözelti içinde 1, 5, 10, 20 dakika ve 1 saat süre ile bekletilerek de akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elektrodu çözeltilere daldırıp hemen deneye başlamakla, belli sürelerde

çözeltide tutuktan sonra akım-potansiyel eğrilerini elde etmenin, eğriler üzerinde bir değişikliğe neden olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 1. Mo- elektrodun NaOH çözeltileri içindeki akım – potansiyel eğrileri (tarama hızı 1 mV/s).

Şekil 1’de iki farklı NaOH derişiminde Mo-tel elektrotla elde edilen $i - E$ eğrileri gösterilmiştir. Tarama hızı 1 mV/s dir. Burada üç farklı potansiyel bölgesi açıkça gözlenmektedir. Her iki ortamda da çözünme akımı -400 mV (A) dan başlayarak hızla yükselmekte ve bir maksimumdan geçtikten sonra $+400$ mV dolayında 1 N NaOH içinde bir yan basamak göstererek tekrar azalmaktadır. 8 M NaOH içinde -400 mV’da çözünmeden sonra pasifleşme ve tekrar $+300$ mV dan itibaren çözünme ve pasifleşme olayları cereyan eder. Elektrot potansiyelinin sürekli artırılmasıyla eğri nispeten daha dar olan $\sim +700$ mV (B) da ikinci bir maksimumdan geçmekte ve $+1000$ mV ile $+1500$ mV (C) da ise üçüncü ve geniş bir maksimumdan geçmektedir. -400 mV’den daha negatif potansiyelerde yüzeyin molibden III oksit/hidroksit ile kaplı olduğu söylenebilir. Öte yandan tarama hızı ve NaOH derişimi artırılırsa, B ve C dalgalarının (piklerin) birbirine çok benzediği ve A ya göre küçük bir azalma gösterdikleri saptanmıştır. 1 M NaOH içinde elde edilen pasifleşme tepesinin, 8 M NaOH içinde elde edilen eğride ikiye yarılması, bu bölgede iki farklı molibden oksidin var olduğunu, biri üzerinde kısmen çözünmeden sonra diğerinin büyüdüğünü gösterir. Çözelti derişimi 8,0

M olunca C dalgası gözlenememektedir. Bu potansiyelden sonra akım değerlerindeki değişimin titreşimli olması, oksit filmlerinin bu potansiyelde 8,0 M NaOH içinde çözündüğünü gösterir. Bu çözünmede yüzey tam açılmaz. Geri tarama yönündeki akımın ileri yöndekinden küçük olması, yüzeyi koruyan alkalide zor çözünen bir filmin hala yüzeyde var olduğunu gösterir. Molibden kimyası bilgilerine dayanarak bu koşullarda oluşacak oksitlerin sırasıyla MoO_2 ve MoO_3 olacağı söylenebilir.

Anodik olarak çözünen Mo elektrotların üzerinde iki farklı yüzey filmi oluşumu ile ilgili görüşler, anodik çözünme sırasında elektrot yüzeyinin gözlenmesi ve çözelti derişimine bağılı olarak elektrodun geri tarama sırasındaki akım-potansiyel değişimine bağılı olması gibi iki ayrı nedenle desteklenmektedir. Genel olarak ileri tarama sırasında yaklaşık + 200 mV'dan daha büyük potansiyelerde elektrot yüzeyi gözle görünür bir şekilde koyulaşır. Bu olayı takiben elektrot potansiyeli +700 mV'dan daha anodik olunca kalın siyah bir film oluşur. Geri taramada MoO_3 ten oluşan yüzey filminin yüzeyden uzaklaştığı potansiyel, hidroksit çözeltisi içinde bu filmin çözünme hızına bağılıdır. Şekil 1'e göre iki derişim için filmin birinin uzaklaşması 8,0 M NaOH içinde +1000 mV da tamamlanmakta; fakat 1,0 M NaOH içinde bu film +500 mV luk bir potansiyele ulaşmıca kadar elektrot yüzeyinde kalmaktadır. Oluşumun tersine bir davranışla MoO_2 filminin uzaklaşması derişik çözelti içinde beklenenden daha geç olmakta, filmin kaybolması çözelti içindeki çözünme hızına daha az bağılı olmaktadır. Bu gözlemler molibden oksitlerinin herbirinin bazik çözeltiler içindeki çözünme davranışlarıyla uyumludur. Molibden trioksitin böyle bir ortamdaki çözünürlüğünün buna karşılık gelen dioksitten çok daha fazla olduğu bilinmektedir. Molibdenin asidik çözeltilerdeki anodik davranışının tersine, bazik ortamlarda elektrodun yüzeyi anodik çözünmeye uğramakta ve sadece yaklaşık +700 mV dan ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) daha büyük potansiyelerde yüzey bir oksit filmi ile kaplanmaktadır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Molibden elektrodun yüzeyi, elektrot parlatılıp havası giderilmiş çözeltilere daldırıldığında bile daima pasif bir tabaka ile kaplıdır. Pasif filmin kararlılığı bazik çözeltiler içinde daha azdır. Yani pH arttıkça, elektrot yüzeyinde oluşan çözünür örnekler olan HMoO_4^- ve MoO_4^{2-} oluşmasından dolayı filmin kararlılığı azalmaktadır. Elektrokimyasal verilere dayanılarak MoO_3 in sadece transpasif bölgede olduğu söylenebilir. pH in 8 ila 13 arasında değiştiği bazik çözeltilerde eğimdeki değişim 0,059 V/pH' dır. Bu değişim pH indikatör elektrotlarındaki değişimle aynıdır. Bu nedenle molibden elektrot sulu çözeltilerde özellikle bazik pH aralığında (0,1 M NaOH; pH = 13,6) pH indikatör elektrodu olarak kullanılabilir. Bazik çözeltiler içinde elektrot yüzeyinde üç farklı film oluşabileceği gözlenmiş ve molibdenin anodik çözünme mekanizmasının düşük potansiyellerde Mo-III, yüksek potansiyellerde Mo-V oluşumu ile ilerlerlediği kabul edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Johnson, J.W., Chi, C.H., Chen, C.K., and James, W.J., 1970, *Corr.-Nace.*, 26 (8), 238.
Goetz, R., and Landolt, D., 1982, *Electrochim. Acta.*, 27 (8), 1061.
Goetz, R., and Landolt, D., 1984, *Electrochim. Acta.*, 29 (5), 667.
Mischler, S., Vogel, A., Mathieu, H.J., and Landolt, D., 1991, *Corr. Sci.*, 32 (9), 925.
Olefjord, I., Wegrelius, L., 1990, *Corr. Sci.*, 31, 89.
Wikstrom, L.L. and Nobe, K., 1969, *J.Electro.Chem. Soc.*, 116, 4, 525.
Lu, Y.C., Clayton, C.R., and Brooks, A.R., 1989, *Corr. Sci.*, 29, 7, 863.
Mısırlıoğlu, Z. and Aksüt, A., 2002, *J. of Sci. and Eng.Corr.* (in press)
Lu, Y. C., Ives, M. B., 1992, *Corr. Sci.*, 33 (2), 317.
Mısırlıoğlu, Z., 1994, *Saf Demir ve Demir Molibden Alaşımlarının Bazı Sulu Ortamlardaki Korozyonu*, Ank.Üniv.Fen Bil.Ens., Ankara.
Badawy, W.A., and Al-Kharafi, F.M., 1998, *Electrochim. Acta.*, 44, 693.
Kang, W., Ying-Sing, Li., He, P., 1998, *Electrochim. Acta.*, 43 (16-17), 2459.
Pozdeeva, A.A., Antonowskaya, E.I., Sukhotin, A.M., 1966, *Corr. Sci.*, 6, 149.
Lu, Y. C., and Clayton, C. R., 1989, *Corr. Sc.*, 29, 8, 927.
El-Kharafi, F.M., Badawy, W.A., 1997, *Electrochim. Acta.*, 42, 579.
Hull, M.N., 1971, *J.Electroanal. Chem.*, 30, 1.
Hull, M.N., 1972, *J. Electroanal. Chem.*, 38, 143.
Povey, A.F., and Metcalf, A.A., 1977, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 73.