

# Mo 在水溶液中的耐腐蚀性能

易丹青 曹 昱 刘 沙

中南大学材料科学与工程系 湖南 410083

**摘要** 综述了 Mo 在不同溶液中的电化学行为、电池作用腐蚀行为,并从技术的角度总结了它在各种碱性溶液、酸性溶液、无机盐溶液以及海水中的耐蚀性能。最后对研究工作进行了展望。

**关键词** 钼 电化学 耐蚀性能

**中图分类号** TG174.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0151-03

## CORROSION OF MOLYBDENUM IN AQUEOUS SOLUTIONS

YI Danqing, CAO Yu, LIU Sha

Department of Materials Sciences and Engineering, Central South University, Changsha 410083

**ABSTRACT** Molybdenum is an important engineering metal and has been widely used in electronic, metallurgical, chemical and glass industries. As far as corrosion properties of Mo are concerned, they are so complex that there is no clear theoretical picture yet. The electrochemical behavior of Mo has been extensively studied. The data given in literature and interpretation of results obtained exhibit a large variability. An overview of studies related to electrochemical and galvanic corrosion behavior of molybdenum is presented in this article. Meanwhile, corrosion resistance of molybdenum in various aqueous solutions, such as alkaline solution, acids, inorganic salt solutions and seawater are discussed from technique point of view.

**KEY WORDS** molybdenum, electrochemistry, corrosion resistance

Mo 的熔点高(2610 °C),弹性模量高(20 °C 时为 317 GPa),是一种重要的工程结构和功能金属。高温时,其热导率远优于 Fe-18Cr-8Ni 和 Monel(Cu-Ni)合金。由于其独特的性质,Mo 广泛应用于电子、冶金、化学和玻璃工业中。例如,作为合金元素加入不锈钢中,形成钝态薄膜,提高点蚀抗力。Mo 还可作为高温炉的加热线圈。至于 Mo 的耐蚀行为,非常复杂,至今仍没有明确的理论描述。本文根据大量文献资料从技术的角度评述了 Mo 在各种水溶液中的耐蚀性能,以便对 Mo 在各种水溶液中的工程应用提供帮助。

## 1 电化学

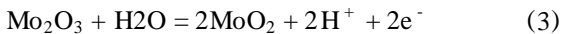
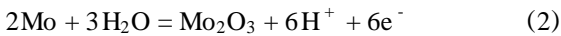
采用恒电位<sup>[1~6]</sup>和动电位<sup>[7,8]</sup>的方法,Mo 的电化学行为得到了广泛的研究。不同文献中的数据及结果波动很大。Mo 的电极电位位于 -740 mV ~ 660

mV 之间,取决于表面状态和溶液的 pH 值<sup>[9,10]</sup>。在含缓冲剂的氯化物中,Shatolov 和 Marshakov 进行了大量的实验,发现 Mo 的不可逆电势可表述为<sup>[11]</sup>:

$$E = 0.37 - 0.045\text{pH} \quad (1)$$

在不同溶液中,Mo 的极化行为不同。F. Bellucci 等人研究了 Mo 在甲醇、水以及甲醇/水混合物中的极化行为,发现极化曲线中不存在钝化峰<sup>[12]</sup>。在阳极电位范围,水含量、酸度及氯化物含量的影响很小<sup>[13]</sup>。在 KOH 溶液中(298 K, pH10~14),Mo 极化曲线上与活化溶解区域相邻的是过钝化区<sup>[5]</sup>,不产生钝化。很明显,Mo 的溶解占主导地位,同时形成一层氧化膜。在 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,Mo(100)单晶在 -480 mV(160 mV(SCE))范围内产生钝化。Y. C. Lu 和 Clayton<sup>[14]</sup>发现在 0.1 M HCl 溶液中, -396 mV(125 mV(SCE))范围内 Mo 产生钝化。对于阳极极化过程中 Mo 在硫酸和盐酸中的钝化机制存在一些不同的意见。Pozdeeva<sup>[1]</sup>等人认为:在 -400 mV(160 mV 之间,由于表面形成了氧化物,故

Mo 产生钝化. 通过电化学测量, König 和 Göhr 认为  $\text{MoO}_2$  即为钝化所得的化合物<sup>[15]</sup>. Wikstrom 和 Nobe<sup>[21]</sup>、Heumann 和 Hauck<sup>[6]</sup>认为  $\text{MoO}_2$  形成于表面, 决定速度的关键是从四价变成六价状态的氧化. 在钝化范围内, Kozhevnikov 等人<sup>[16]</sup>通过 XPS 没能在极化后的 Mo 表面找到任何氧化物, 于是提出了这样一种设想: 钝化是一种化学吸附. 但是, 通过 XPS 分析, Y. C. Lu 和 C. R. Clyton<sup>[14]</sup>发现钝化膜是一层由  $\text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  组成的致密薄膜, 因而提出了钝化膜形成的下列电化学反应顺序:



## 2 电池作用腐蚀

美国矿产部原电池的实验表明: 通常 Mo 的腐蚀速度较低, 与 Al、SAE1 430 钢或 Mg 构成原电池后, 在充气的合成海水溶液或 3% NaCl 溶液中, 腐蚀速度进一步降低<sup>[17]</sup>.

Mo 与 Cu 构成原电池, 若在 NaCl 溶液中, 可减缓 Mo 的腐蚀, 但若在合成海水中, 腐蚀速度稍高. 在 1% NaOH 溶液中, 当与 SAE1430 钢构成原电池时, 不管是否存在空气, Mo 的腐蚀略快. 在充气的 0.46%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 与 Cu 构成原电池可以使 Mo 得到保护. 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 与 316 或卡喷特 Ni-Cr 合金不锈钢构成原电池时对 Mo 腐蚀速度的影响不大<sup>[17]</sup>.

在充气的 7.1% HCl 溶液中, V 可以起到保护 Mo 的作用, 在这种介质中, Cu 可以有效地保护 Mo. 在 3.1%  $\text{HNO}_3$  溶液中, 与 W 构成原电池时, Mo 的腐蚀速度比平常要快, 但与 Ti 构成原电池时则不受影响. 在充气的 10% 甲酸溶液中, Cu 和 Al 可以保护 Mo, 在充气的 9% 草酸溶液中, Al 仍可以保护 Mo, 铜的保护作用却很小<sup>[17]</sup>.

## 3 在碱性溶液中的耐蚀性能

Mo 容易被 KOH 溶液腐蚀. 例如, Mo 以  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子或  $\text{HMoO}_4^-$  离子的形式进入 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 约在 -0.36 V (SHE) 时, 形成了由  $-\text{MoO}_{2.65} - 2.75$  或  $-\text{MoO}_{2.87}$  组成的紫色到深蓝色的氧化膜<sup>[5]</sup>. Mo 在氢氧化钾溶液中的腐蚀速度列于表 1<sup>[18]</sup>. 很明显, Mo 不应与 KOH 溶液接触. 通过硼化处理, 形成一个  $60 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$  厚的  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  扩散层, 可以提高 Mo 的腐蚀抗力. 当暴露于 KOH 溶液中

Table 1 Rate of corrosion of Mo in potassium hydroxide solution

| concentration, g/L                   | 186   | 144   | 112   | 95   | 59   | 29   |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| dissolution rate, g/m <sup>2</sup> h | 18000 | 14700 | 11800 | 9200 | 5700 | 3000 |

时, B 首先选择性地溶解, 但很快在 Mo 的表面形成一个未知成分的、能抵抗 KOH 溶液的保护层<sup>[19]</sup>.

温度不超过 373 K 时, Mo 在 NaOH 溶液中是耐腐蚀的<sup>[20]</sup>. 在 1.3 mol/L ~ 2.3 mol/L 的 NaOH 溶液中, Mo 的阳极溶解取决于电解液的流动速度. 例如, 浓度为 2.3 mol/L 的 NaOH 的溶液中, 在 +2 V (SHE) 和 400 rpm 时, 电流密度约为  $5.5 \text{ A/cm}^2$ <sup>[21]</sup>, 而对于一个静止的电极, 电流密度小于  $0.1 \text{ A/cm}^2$ . 除了 Mo 的腐蚀之外, 其它放电过程比如  $\text{OH}^-$  的放电, 也是形成高电流密度的原因, 腐蚀的电流密度较之要小几个数量级, 这一点可由所形成的  $\text{MoO}_4^{2-}$  离子得到证实.

在  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液中, Mo 迅速变黑, 然后溶解<sup>[22]</sup>. 但另外的报道指出: 在 373 K、雾化的  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液中, Mo 仅受到了中等程度的腐蚀<sup>[17]</sup>. 这种不一致性可能是由于后者采用了高纯材料.

当温度为 35 时, 在次氯酸钠溶液 (pH11 或更高) 中, Mo 受到严重腐蚀<sup>[23]</sup>. 没有资料报道 Mo 在 LiOH 溶液中的腐蚀行为. 文献[9]给出了 Mo 在一些碱性溶液中的腐蚀速度.

## 4 在酸中的耐蚀性能

一般说来, 在非氧化性酸, 如 HCl、HF、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, Mo 的耐腐蚀性能很好. 在室温和高温时, Mo 在 HCl 中显示出良好的耐蚀性<sup>[24]</sup>. 在浓度为 37% 的沸腾 HCl 中, 腐蚀速度为  $0.5 \text{ mm/a}$ , 并随时间增加而增加<sup>[25, 26]</sup>. 不同温度时, Mo 在不同浓度 HCl 中的腐蚀速度. 通入气体或存在氧化性物质时, 腐蚀速度显著提高, 例如, 含 0.5%  $\text{FeCl}_3$  将使腐蚀速度提高 100 倍<sup>[25]</sup>.

在无水 HF 中, Mo 迅速溶解, 作为阳极时尤其如此, 所以这个反应可用来制备 Mo 的氟化物<sup>[27~29]</sup>. Mo 在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中的耐蚀性能很好<sup>[30~32]</sup>, 这种良好的耐蚀性可以维持到较高浓度和较高温度<sup>[33]</sup>. 在各种浓度的沸腾  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中, Mo 的腐蚀速度不超过  $0.03 \text{ mm/a}$ . 实验温度为 463 K,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浓度 40% 时, 腐蚀速度为  $0.51 \text{ mm/a} \sim 0.25 \text{ mm/a}$ , 以后随浓度增加, 腐蚀速度下降. 当浓度为 85% 时, 腐蚀速度约为  $0.08 \text{ mm/a}$ <sup>[33]</sup>.

**Table 2 Corrosion rates of Mo in 10 %acetic acid with various additives at 373 K**

| medium                                 | corrosion rate ,mm/ a |
|--|-----------------------|
| acetic acid + 0. 2 %Br                 | 0. 05                 |
| acetic acid + 0. 2 % sodium chloride   | 0. 05                 |
| acetic acid + 0. 2 % hydrochloric acid | 0. 5                  |
| acetic acid + 0. 2 % sulphuric acid    | 0. 5                  |
| acetic acid + 0. 2 % mercuric acid     | 0. 5 ~ 1. 25          |
| acetic acid + 5 % sulphuric acid       | 0. 5 ~ 1. 25          |

室温时,Mo 能耐甲酸腐蚀.在沸腾的 10 %醋酸溶液中,Mo 完全不腐蚀<sup>[34]</sup>.在沸腾的 80 %醋酸溶液中,材料的腐蚀速度为 0.025 mm/a.含各种添加物的 10 %醋酸溶液中,Mo 的腐蚀速度列于表 2<sup>[35]</sup>.在无水醋酸溶液中,Mo 产生钝化.但是,达到可逆的 MoO<sub>3</sub> 电位后,Mo 开始溶解,形成六价的 Mo 化合物<sup>[36]</sup>.醋酸溶液中加入硼砂,Mo 发生阳极氧化时也产生这种现象<sup>[37]</sup>.

463 K 以内,在浓度不超过 70 %的硫酸溶液中,Mo 有很好的耐蚀性能<sup>[38]</sup>.当沸腾硫酸溶液的浓度超过 50 %时,Mo 的腐蚀速度才开始急剧增加<sup>[39]</sup>.据报道,在浓度高达 96 %的冷硫酸溶液中,Mo 的腐蚀速度为 0.004 mm/a<sup>[32]</sup>.

Mo 及其合金在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中不会受到腐蚀.在氧化性酸,如 HNO<sub>3</sub>,或含有诸如 HNO<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub> 等氧化剂的还原性酸中,Mo 会迅速腐蚀.R. J. Stamets 通过研究<sup>[40]</sup>发现:在 70 %HNO<sub>3</sub> 溶液中,Mo 受到严重腐蚀.但是,浓度更高时,产生类似于 Fe 的钝化.

## 5 在无机盐溶液中的耐蚀性能

温度不超过 673 K 时,在任何浓度的 KCl 溶液中,Mo 不会受到腐蚀<sup>[41]</sup>.温度不超过 100 时,在 3 %NaCl;10 %AlCl<sub>3</sub>;10 %NH<sub>4</sub>Cl 溶液中,Mo 的耐蚀性能极好<sup>[9]</sup>.但是,35 在 20 %FeCl<sub>3</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 溶液中,Mo 受到严重腐蚀.在 HgCl<sub>2</sub> 溶液中,产生点蚀.在氟化物水溶液,如 NaF 中,氟化物熔点范围之内,Mo 的耐蚀性能很好<sup>[42]</sup>.

## 6 在海水中的耐蚀性能

在 34 天的电化学研究中,Mo 在快速流动海水中的腐蚀速度为 78 μm/a<sup>[43]</sup>.Mo 在海洋气氛中的抗蚀性很好,在 Kure 海岸潮汐的作用下,测得其腐蚀速度为 0.002 mm/a,最大蚀坑深度 0.006

mm<sup>[44]</sup>.

## 7 研究展望

到目前为止,关于 Mo 的电化学钝化机制、Mo 与多种金属构成的电池腐蚀行为,以及在某些酸、碱、盐等混合溶液中的耐蚀性能,特别是高温下的耐蚀性能等方面的研究报道较少,值得更深入地研究,以便扩大 Mo 及其合金的应用范围.

## 参考文献:

- [1] A A Pozdeeva, E I Antonovskaya and A M Sukhotin. Prot. Met. ,1965,1:15
- [2] L L Wikstrom and K Nobe. J. Electrochem. Soc. Electrochemical Technology, 1969, 116(4):525
- [3] G Masing and G Röth. Werkstoff Korros., 1952, 5/6:176
- [4] J J Besson and G Drautzburg. Electrochim. Acta, 1960, 3:158
- [5] J J W Johnson, C H Chi, C K Chen, et al. Corrosion (Houston), 1970, 26:238
- [6] T Heumann and G Hauck. Z. Metallk., 1965, 56(2):75
- [7] M N Hull. J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., 1972, 38:143
- [8] I Olefjord and B O Elfström. Corrosion NACE, 1982, 38:46
- [9] J J Bennetley, C E D Rowe. Molybdenum. L L Shreir, R A Jarman, G T Burstein. Corrosion Bol. 1 Metal/ Environment Reactions, 3rd edition, Butterworth - Heinemann Ltd. 1994. 10
- [10] M Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, 1966. 278
- [11] A Ya Shatalov, I A Marshakov. Zhurnal Fizicheskoy Khimii (Russian), 1954, 28(1):42
- [12] F Bellucci, C A Farina, G Fatta. Materials chemistry, 1980, 5:185
- [13] R N Hader, R D Wallace, R W McKinney. Ind. Eng. Chem., 1952, 44(7):1508
- [14] Y C Lu and C R Clyton. Corro. Sci., 1989, 29(8):927
- [15] M König, H Göhr, Ber Bunsenges. Physss. Chem (Russian), 1963, 67:837
- [16] V B Kozhevnikov, T E Tsenta, V M Knyazheva, et al. Prot Met., 1983, 19:596
- [17] W L Acherman, J P Carter, C B Kenahan, et al. Corrosion properties of molybdenum, tungsten, vanadium and some vanadium alloys, Report of Investigations No 6715, US Bureau of Mines, 1966.
- [18] B I Polykov, E A Gurevich. Khim. i Khim Tekhnol Redk. I Tsvet. Met. Tashken "Fan" (Russian) 1974. 8
- [19] K P Lesnikova, M Kh Fiejd. Zashchita Metallor (Russian), 1979, 15:713
- [20] J H Jackson, M H Chance. Trans Amer. Soc. Metals, 1954, 16:157
- [21] A D Davydov, V S Krylov, G R Engelhardt. Elektrokhimija (Russian), 1980, 16:192

发展综合、全面的评价方法仍是今后土壤腐蚀实验数据处理、分析与腐蚀性评价的重点之一。

### 3 结语

综上所述,土壤腐蚀实验研究方法主要包括室外现场埋设和室内模拟实验,二者各具优势和局限性。随着腐蚀数据积累工作的持续开展,利用土壤腐蚀实验的数据处理、分析以及土壤腐蚀性的综合评价方法,可以获知更多材料在典型土壤环境中的腐蚀规律。但随着新材料(特别是结构材料和制品)的不断出现,以及工程建设需要的腐蚀基础数据范围超出已有土壤腐蚀实验站的数据积累(如西部地区),开展材料土壤腐蚀加速实验方法的研究,特别是简便、快速、有效、规范的新实验方法,已经成为土壤腐蚀实验研究领域的当务之急。

### 参考文献:

- [1] 张淑泉,银耀德,高英. 腐蚀科学与防护技术,1996,8(3):229
- [2] 李兴濂,王光雍,孙嘉瑞等. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):1
- [3] 汪永红,钟泽成,李雅琴. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):272
- [4] 曲良山,李双林,孙嘉瑞. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):277
- [5] 全国土壤腐蚀实验网站. 材料土壤腐蚀实验方法,北京:科学出版社,1990.3
- [6] 吴均,张道明,孙慧珍等. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):278
- [7] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学,冶金工业出版社,1998
- [8] J P Preynat, A Raharinaivo. Corrosion Industry, 1975, 50(594):61
- [9] 翁永基,李相怡. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(3):223
- [10] 李谋成,林海潮,郑立群. 中国腐蚀与防护学报,2000,20(3):161
- [11] 朱一帆,孙慧珍,万小山等. 南京化工大学学报,1995,17(12):161
- [12] 吴均. 土壤学报,1991,28(2):117
- [13] 银耀德,张淑泉,高英. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):266
- [14] J R Scully, J K Bundy. Materials Performance, 1985,24(4):18
- [15] 唐红雁,宋光铃,曹楚南等. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(4):285
- [16] 唐红雁,宋光铃,曹楚南等. 腐蚀科学与防护技术,1996,8(3):179
- [17] 李谋成,林海潮,曹楚南. 中国腐蚀与防护学报,2000,20(2):111
- [18] 孟厦兰,金名惠,孙嘉瑞. 油气田地面工程,1996,15(3):37
- [19] Kasahara Komei, Kajiyama Fumio. International Congress on Metallic Corrosion, 1984 Sponsored by: Natl Research Council of Canada, Ottawa, Ont, Can Natl Research Council of Canada: 455
- [20] 金名惠,孟厦兰,冯国强. 材料保护,1999,10B:358
- [21] 金名惠,黄辉桃. 华中科技大学学报,2001,5:103
- [22] 宋光铃,曹楚南,林海潮等. 腐蚀科学与防护技术,1993,5(4):268
- [23] 翁永基,李相怡. 腐蚀科学与防护技术,1997,9(4):281
- [24] 郭稚弧,金铭惠,桂修文等. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):258
- [25] 李双林,杨志勇,曲良山等. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(3):263
- [26] 李长荣,屈祖玉,汪轩义等. 北京科技大学学报,1996,18(2):175
- [27] 冯国强,金名惠,黄辉桃. 腐蚀与防护,2000,21(11):481
- [28] 楚喜丽,郭稚弧,黄剑等. 中国腐蚀与防护学报,2000,20(1):54
- [22] S L Malowan. Z. Metallkunde, 1931,23:69
- [23] Gerhard Kreysa and Reiner Eckerman. DECHEMA Corrosion Handbook, 1992,11:32
- [24] Dieter Behrens. DECHEMA Corrosion Handbook, 1992,5:212,
- [25] F T Freeman, J Z Briggs. Climax Molybdenum Co. New York, 1959. 6
- [26] R Kieffer, H Bach, F Binder. F. Kurka Werkstoffe und Korrosion 1966,19:312
- [27] A K Vijh. J. Electrochem. Soc., 1972,119:1187
- [28] N Hacherman, E S Snavey jr, L D Fiel. Corro. Sci., 1967,7:39
- [29] A K Vijh. Surface Technology, 1974,4:401
- [30] E Rabald. Corrosion Guide, 2nd revised edition, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York, 1968. 556
- [31] R R Ahrens. Am. Ceram. Soc. Bull., 1981,60(4):490
- [32] R J Fabian J A Vaccari. Mat. Eng., 1971,73:36
- [33] C R Bishop. Corrosion, 1969,19(9):308
- [34] Dieter Behrens. DECHEMA Corrosion Handbook, 1989,4:65
- [35] N E Hammer. Corrosion Data Survey 1967 - Corrosion Charts A - 1/A - 2 "Acetic acid" NACE, Houston (Texas/ USA), 1968
- [36] A I Tsinman, L M Pishchik, G L Makovei. Elektrokimiya (Russian), 1974,10(9):132
- [37] M R Arora, R Kelly. J. electrochem. Soc., 1977,124(10):1493
- [38] Dieter Behrens. DECHEMA Corrosion handbook, 1991,8:150
- [39] W Barker, T E Evans, K J Williams. Br. Corros. J. 1970,5(3):7
- [40] R J Stamets. Met. Finish, 1975,73(7):29
- [41] Dieter Behrens. DECHEMA Corrosion Handbook, 1990,7:272
- [42] Dieter Behrens. DECHEMA Corrosion Handbook, 1987,1:125
- [43] L H Seabright and R J Fabian. Mater. Design Eng., 1963,57(1):110
- [44] K H Miska. Mater. Eng., 1974,80(4):64

(上接第 153 页)