



Doctoral Thesis

## **Influence of Molybdenum species on pitting corrosion of stainless steels**

**Author(s):**

Tobler, Walter Johannes

**Publication Date:**

2004

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004839477> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# INFLUENCE OF MOLYBDENUM SPECIES ON PITTING CORROSION OF STAINLESS STEELS

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by

WALTER J. TOBLER

Dipl. Werkstoffingenieur ETH Zürich

born 24 May 1967

citizen of

Rehetobel, AR

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. S. Virtanen, examiner

Prof. Dr. P. J. Uggowitzer, co-examiner

Prof. Dr. J. F. Löffler, co-examiner

# ABSTRACT

The beneficial influence of alloyed Mo on pitting corrosion in halide containing media is already known since a long time. However, there still exist some ambiguities on its exact mechanisms. So far, little attention was paid to the interaction of alloyed Mo and externally added molybdate inhibitor  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Both, alloyed Mo and soluble molybdate are important inhibiting species in the pitting process and their mode of action is strongly connected since Mo easily transforms into the molybdate anion under specific electrochemical conditions. Furthermore, the molybdenum atom exists in various compounds in six different oxidation states and the Mo ions readily aggregate in solution to form a variety of polyions by a polymerisation-condensation reaction controlled by the pH and concentration of the system.

In this study, the influence of alloyed Mo in stainless steels as well as additions of inhibiting molybdate anion  $\text{MoO}_4^{2-}$  in  $\text{Cl}^-$  containing electrolytes on the mechanisms of pitting corrosion have been elaborated. Both, the intrinsic efficiency of alloyed Mo and the effect of external molybdate additions have been investigated separately and in combination. On the one hand, the Mo and impurity content (Mn-sulphides) of ferritic and austenitic stainless steels on the basis of the system Fe-Cr-Ni-Mo was varied. On the other hand, different electrolyte concentrations of pitting inducing  $\text{Cl}^-$ , inhibiting  $\text{MoO}_4^{2-}$ , and  $\text{H}^+$  (pH), resulted in a large number of possible metal/electrolyte-combinations. The combination of different measurement and analysis methods revealed a global insight into the complex and many-sided aspects of the mode of action of Mo in the pitting process.

1. Standard electrochemical measurement methods such as potentiodynamic polarization and repassivation have been carried out in order to observe the general pitting behaviour of selected metal/electrolyte systems. Alloyed Mo and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  additions in neutral NaCl solutions significantly improve the resistance against pitting corrosion. However, the inhibition efficiency depends on the alloy composition and purity. The higher the Cr and/or Mo content in the alloy and the lower the sulphur-content, the less  $\text{MoO}_4^{2-}$  is needed to increase the pitting potential.

2. In the repassivation process, alloyed Mo acts completely different than externally added  $\text{MoO}_4^{2-}$ . The repassivation process of Mo-free steels is more short-lived, compared to the Mo-alloys. Further on,  $\text{MoO}_4^{2-}$  in the electrolyte additionally delays the repassivation process. These effects are caused by diffusion processes and electrochemical reactions taking place within the different sections of a pit.
3. The analysis of metastable pitting events, i.e., current spikes due to short-time metal dissolution have revealed insight into the influence of Mo-species on the dissolution and repassivation kinetics. In general, the kinetics of pit growth and repassivation are slowed-down with Mo additions. Further on, Mo as an alloying element and  $\text{MoO}_4^{2-}$  in the solution show a different effect in improving the pitting resistance. Alloyed Mo does not decrease the number of metastable pitting events and the major impact is to hinder the propagation of pits, i.e., the transition into stable pitting.  $\text{MoO}_4^{2-}$  drastically decreases the number of metastable pitting events, indicating a surface adsorption process. Hence, adsorbed  $\text{MoO}_4^{2-}$  effectively prevents  $\text{Cl}^-$  ions from attacking the passive film or weak/defect surface sites. A new method in separating current transients from the noise band has also been developed so that the large number of transients can be statistically handled.
4. Foil penetration experiments with austenitic stainless steels AISI 304 (0% Mo) and AISI 316 (3% Mo) clearly show the different influence of the Mo-species on the pit initiation and propagation. Below a critical molybdate concentration where no pitting occurs any more, alloyed Mo plays the main role in increasing the break-through time. The kinetics of the active metal dissolution are slowed-down as soon as alloyed Mo is involved.  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions coming from the electrolyte encounter difficulties in diffusing into the pit and are not able to interact with the electrochemical dissolution processes taking place at the very pit bottom.
5. Microelectrochemical measurements on areas of 20 and 50  $\mu\text{m}$  in diameter have been carried out in order to investigate the effect of alloyed Mo and externally added molybdate on the pitting behaviour of MnS inclusion in austenitic steels since it is already known for a long time that pit initiation preferably starts at the interface of inclusions. Mo is more important in the near environment of an inclusion whereas molybdate has a stronger influence on a large scale surface — the same conclusion that can be drawn from other experiments.

6. Analysis methods such as AFM (Atomic Force Microscope), SEM (Scanning Electron Microscope) and microprobe were applied to monitor the surface after the electrochemical polarization experiments. It can be clearly demonstrated that both, alloyed Mo and externally added molybdate have a beneficial effect on the pitting or repassivation behaviour and that the mechanism of corrosion inhibition in general with both species is strongly linked to pH dependent formation of molybdate complexes.
7. Electrochemical processes and reaction conditions taking place within pits can be monitored by analysing the corrosion products. Coloured corrosion products deposited on the sample surface and within pits could have been characterised with Raman spectroscopy. Coloured layers mainly contain molybdate complexes such as  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  whereas black layers are composed of  $\text{FeMoO}_4$  or  $\text{MoO}_2$ , depending on the system alloy/electrolyte. Different molybdenum complexes form in acidic pH solutions. As it is known that within pits the pH is low, a subsequent formation of several molybdate complexes takes place as a result of acidification of local sites due to dissolution of the bulk material. A reduced concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , or  $\text{Cr}^{3+}$  ions within a pit yields in a lower amount of  $\text{H}^+$  ions (hydrolysis of iron) and hence, the growth of a pit can be slowed down if a less aggressive/acidic pit anolyte prevails. Heteropoly anions further are able to adsorb larger quantities of  $\text{H}^+$  ions, supposed that species like  $[(\text{Fe,Cr})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$  are possible since the heptamolybdate anion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  could have been clearly identified.

# ZUSAMMENFASSUNG

Der günstige Einfluss von legiertem Molybdän auf das Lochfrassverhalten in Halidlösungen ist schon lange bekannt. Es existieren aber immer noch Unklarheiten bezüglich des genauen Mechanismus. Bisher wurde dem Zusammenspiel von legiertem Mo und extern hinzugefügtem Molybdat Inhibitor  $\text{MoO}_4^{2-}$  wenig Zuwendung zuteil. Sowohl legiertes Mo als auch lösliches Molybdat sind wichtige Inhibierungsspezien im Lochfrass Prozess und ihre Wirkungsweise ist eng miteinander verknüpft, da Mo unter spezifischen elektrochemischen Bedingungen leicht in das Molybdat Ion transformiert. Desweiteren existiert das Molybdän Atom in verschiedenartigen Verbunden mit seinen sechs Oxidationszuständen. Molybdän Ionen ballen sich leicht in Lösungen zusammen und formen eine Grosszahl von Polymerverbindungen. Diese Polymerisierungsreaktionen werden hauptsächlich vom pH Wert der Lösung und der Konzentration der Spezies im System kontrolliert.

In dieser Studie wurde sowohl der Einfluss von legiertem Mo in rostfreien Stählen als auch Zugaben von inhibierenden Molybdat Anionen  $\text{MoO}_4^{2-}$  auf die Lochfrass Mechanismen in  $\text{Cl}^-$  enthaltenden Elektrolytlösungen untersucht. Die intrinsische Wirkungsweise von legiertem Mo und diejenige von extern hinzugefügten Molybdat wurde separat und in Verbindung erforscht. Einerseits wurde der Mo-Gehalt und Reinheitsgrad (Mn-Sulfide) in ferritischen und austenitischen Stählen auf der Basis des Systems Fe-Cr-Ni-Mo variiert. Verschiedene Elektrolyt Konzentrationen von Lochfrass fördernden  $\text{Cl}^-$  Ionen, inhibierenden  $\text{MoO}_4^{2-}$  Ionen und  $\text{H}^+$  Ionen (pH-Wert) resultierten andererseits in einer grossen Anzahl von möglichen Metall/Elektrolyt Kombinationen. Die Kombination von verschiedenen Mess- und Analysemethoden ermöglichten einen globale Einblick in die komplexen und vielfältigen Aspekte der Wirkungsweise von Mo im Lochfrassprozess.

1. Elektrochemische Standardmessmethoden wie potentiodynamische Polarisierung und Repassivierung wurden ausgeführt um das generelle Lochfrassverhalten von ausgewählten Metall/Elektrolyt Kombinationen zu beobachten. Legiertes Mo und Zugaben von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  in neutralen NaCl-Lösungen verbessern deutlich den Widerstand gegen Lochfrasskorrosion. Die Inhibierungswirkung hängt von der Zusammensetzung und der Reinheit der Legierung ab. Je höher der Cr und/oder der Mo-Gehalt in

der Legierung und je tiefer der Schwefel-Gehalt, desto weniger  $\text{MoO}_4^{2-}$  wird benötigt, um das Lochfrasspotential zu erhöhen.

2. Im Repassivierungsprozess reagiert legiertes Mo vollständig anders, als extern hinzugefügtes  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Im Vergleich zu den Mo-Legierungen läuft der Repassivierungsprozess von Mo-freien Stählen schneller ab.  $\text{MoO}_4^{2-}$  Ionen im Elektrolyt verzögern zusätzlich den Repassivierungsprozess. Diese Effekte werden durch Diffusionsprozesse und elektrochemischen Reaktionen verursacht, die innerhalb der verschiedenen Bereiche des Lochs stattfinden.
3. Die Analyse von metastabilen Lochfrassereignissen (Stromspitzen, verursacht durch kurzzeitige Metallauflösung) ergab einen Einblick auf den Einfluss von Molybdän-Spezien auf die Kinetik der Auflösungs- und Repassivierungsreaktion. Generell wird die Kinetik des Lochwachstums und der Repassivierung durch Zugabe von Mo verlangsamt. Mo als Legierungselement und  $\text{MoO}_4^{2-}$  in der Lösung zeigen ein unterschiedliches Verhalten bezüglich Verbesserung des Lochfrasswiderstandes. Legiertes Mo reduziert nicht die Anzahl metastabiler Lochfrassereignisse, sondern es hindert hauptsächlich das Weiterwachsen der Löcher. Somit kann der Übergang zu stabilem Lochfrass verhindert werden.  $\text{MoO}_4^{2-}$  reduziert drastisch die Zahl metastabiler Lochfrassereignisse, was auf einen Adsorptionsprozess auf der Oberfläche hindeutet. Somit schützt adsorbiertes  $\text{MoO}_4^{2-}$  den Passivfilm oder defekte und schwache Oberflächenstellen effektiv vor einem Angriff der  $\text{Cl}^-$  Ionen. Es wurde eine neue Methode entwickelt, die Stromtransienten effektiv vom Rauschband trennen kann. Auf diese Art und Weise konnte die grosse Anzahl von Transienten statistisch ausgewertet werden.
4. Foliendurchbruchmessungen mit den austenitischen rostfreien Stählen AISI 304 (0% Mo) und AISI 316 (3% Mo) zeigten deutliche Unterschiede in den Einflüssen von Mo-Spezien auf die Lochinitiierung und Lochwachstum. Legiertes Mo spielt die Hauptrolle in der Erhöhung der Durchbruchzeiten unterhalb einer kritischen Molybdätkonzentration, ab der kein Lochfrass mehr stattfindet. Die Kinetik der Prozesse der aktiven Metallauflösung werden verlangsamt, sobald legiertes Mo involviert ist.  $\text{MoO}_4^{2-}$  Ionen aus dem Elektrolyt diffundieren schwieriger in das Loch. Sie sind daher nicht fähig, mit den am Lochgrund stattfindenden elektrochemischen Auflösungsprozessen zu interagieren.

5. Mikroelektrochemische Messungen auf Flächen mit 20 und 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser wurden durchgeführt, um den Einfluss von legiertem Mo und extern hinzugefügtem Molybdat auf das Lochfrassverhalten von MnS-Einschlüssen in austenitischen Stählen zu untersuchen. Es ist schon lange bekannt, dass die Initiierung von Lochfrass vorzugsweise an der Grenzschicht von Einschlüssen beginnt. Mo ist dominant in der nahen Umgebung eines Einschlusses, während Molybdat einen stärkeren Einfluss auf einer grossen Fläche hat. Derselbe Schluss konnte ebenfalls von anderen Experimenten gezogen werden.
6. Analysemethoden wie AFM (Atomic Force Microscope), SEM (Scanning Electron Microscope) und Mikrosonde wurden angewandt, um die Oberfläche nach den elektrochemischen Polarisierungsexperimenten zu untersuchen. Es konnte deutlich gezeigt werden dass beide, legiertes Mo als auch extern hinzugefügtes Molybdat einen vorteilhaften Einfluss auf das Lochfrass- oder Repassivierungsverhalten haben. Die Hinderung der Korrosion ist stark verknüpft mit einer pH-abhängigen Bildung von Molybdatkomplexen.
7. Elektrochemischen Prozesse und Reaktionen, die innerhalb der Löcher stattfinden können identifiziert werden, indem man die Korrosionsprodukte analysiert. Raman Spektroskopie erlaubte die Charakterisierung von farbig vorkommenden Korrosionsprodukten, die auf der Probenoberfläche gefunden wurden. Diese z.T. regenbogenfarbigen Schichten bestehen hauptsächlich aus Molybdatkomplexen wie z.B.  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . Solche Molybdatkomplexe bilden sich, wenn der pH der Lösung sauer wird. Schwarze Schichten enthalten hauptsächlich  $\text{FeMoO}_4$  oder  $\text{MoO}_2$ , was wiederum abhängig ist vom System Legierung/Elektrolyt. Es ist bereits bekannt, dass der pH innerhalb eines Lochs wegen der Metallauflösung sauer ist – somit bilden sich Molybdatkomplexe. Eine reduzierte Anzahl von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Cr}^{3+}$  Ionen innerhalb eines Loches verursacht eine geringere Anzahl von  $\text{H}^+$  Ionen, die wiederum durch Hydrolyse der Metallionen entstehen. Das Lochwachstum kann somit verlangsamt werden, wenn ein weniger aggressives und saures Medium vorherrscht. Heteropolyanionen können zusätzlich grössere Mengen von  $\text{H}^+$  Ionen adsorbieren, angenommen dass Spezies wie  $[(\text{Fe},\text{Cr})\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$  möglich sind, denn das Heptamolybdatation  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  konnte eindeutig identifiziert werden.