

文章编号:1005-4537(2000)03-149-06

电化学改性不锈钢钝化膜的 XPS/SERS 研究

胡融刚, 林昌健

(厦门大学化学系,材料科学系,物理化学研究所,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘要:应用 X 射线光电子能谱(XPS)和表面增强拉曼光谱(SERS)考察 18-8 不锈钢表面电化学改性钝化膜各层次的化学组成。XPS 的结果表明电化学改性处理可使钝化膜老化。膜层中含大量的 CrO_3 ,但未检测到 CrO_4^{2-} 。在膜的各个层次均发生铬的富集,而在最外层铬的含量并非最大。表明在改性处理过程中,铬优先溶解,部分物种可进入溶液。铁在膜的外层存在 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 两种氧化态,同样有利于非晶态结构的形成。原位 SERS 测试的结果指明 CrO_4^{2-} 主要存在于膜的最表层,进一步探明不锈钢表面电化学改性钝化膜的离子选择特性。

关键词:电化学改性,不锈钢,钝化膜,XPS,SERS

中图分类号:TG 174.22 文献标识码:A

1 前言

电化学表面处理技术^[1]可大幅度提高不锈钢的耐腐蚀性能。实验表明,经过该技术处理的 18-8 不锈钢在中、低浓度硫酸介质中,常温下耐均匀腐蚀能力可提高三个数量级;在 3% NaCl 溶液中,可提高点蚀临界电位达 1000mV。配合刷处理技术,不锈钢电化学表面改性技术已经成功地在工业现场实施,显著延长化工设备的使用寿命。为了进一步探明改性钝化膜的耐蚀机理,深入认识金属钝化性能的本质原因,已针对改性钝化膜开展了系列的表征和耐蚀机理的研究。本工作侧重应用非原位的 XPS 和原位 SERS 对改性钝化膜综合研究,旨在探明改性钝化膜具有超高耐蚀性的本质原因。

XPS 具有良好的表面灵敏度,对元素的化学状态很敏感,是表征金属表面钝化膜特性的一种重要手段。拉曼光谱有很高的选择性,可以提供金属表面层氧化物物种的结构、成键状态等信息,特别是在金属表面沉积一层不连续银或金微粒所产生的表面增强效应,使得拉曼光谱用于现场研究过渡金属及其合金的钝化膜成为可能^[2-4]。

2 实验

不锈钢样品的表面改性处理按照文献[5]进行。XPS 测试采用英国 VG 公司的 ESCALAB Mark II 能谱仪,激发源为 $\text{Mg-K}\alpha$ X 射线(1253.6eV),能量分析器通过能 50eV。

收稿日期:1999-07-05; 修订日期:1999-09-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目

作者简介:胡融刚(1971~),男,厦门大学化学系博士生,目前的研究方向是腐蚀电化学。

Ar⁺离子溅射时离子枪与样品表面成45°,氩气压力10mPa,高压5kV。采谱时首先记录总谱,然后在C 1s、N 1s、O 1s、Fe 2p、Cr 2p和Ni 2p能量区间采集高分辨谱图。数据采集和处理采用Spectrum 5.0中文版。

拉曼光谱测量采用法国Dilor公司的Labram I共聚焦显微拉曼光谱仪,激光源为He-Ne激光器,激光波长632.8nm,到达样品表面的功率约为16mW。显微物镜为50倍长焦镜头,样品表面光点直径约0.3μm。测试过程中的电化学控制由EG&G公司的Model-173型恒电位仪完成。银沉积的电位控制采用延边电化学仪器厂的8511B恒电位仪。沉积液的组成及沉积过程的控制参照文献[4]。

3 结果与讨论

图1是经过不同时间的氩离子溅射后Cr 2p_{3/2}谱峰的解谱结果。在溅射5秒,10秒直至35秒后均检测到六价铬的信号,并且是以CrO₃的形式存在。当溅射进一步深入后,未测出Cr(VI)信号,说明六价铬存在于膜的外层或阻挡层。多年以前已经有人提出铁-铬合金和不锈钢表面的钝化膜中存在六价铬的观点[6]。阴极极化曲线的过钝化峰的起始电位,常被认为是对应于三价铬开始氧化成六价铬[7]。对于电化学改性的不锈钢钝化膜,由于CrO₃和Cr₂O₃的标准自由焓很接近(CrO₃-141kcal/mol, Cr₂O₃-136kcal/mol),它们构成的XCrO₃·YCr₂O₃混合氧化物,可能以能量接近的多种构型同时存在。它的结构类似于无机高聚物大分子,具有短程有序性和长程无序性,增加了结构的灵活性,有利于形成稳定的非晶态的氧化物阻挡层。

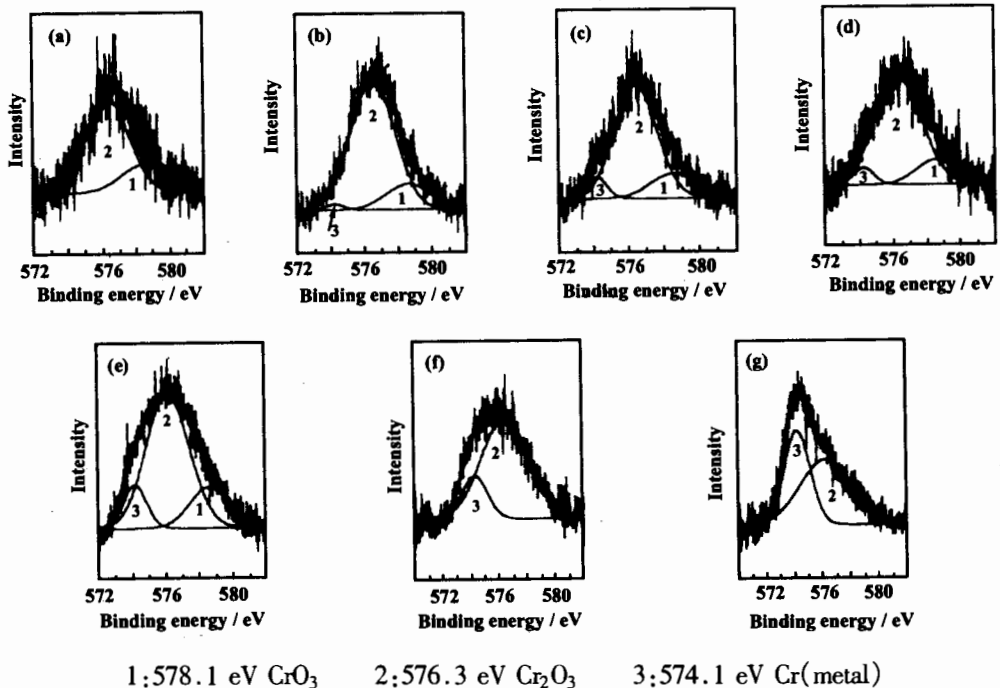


Fig.1 Cr 2p_{3/2} photoelectron spectra from electrochemically modified 18-8 stainless steel sputtered by Ar⁺ for different time (a)5s;(b)10s;(c)15s;(d)25s;(e)35s;(f)50s;(g)80s

在实验中,从膜的各个层次都没有检测到 Cr(III)的氢氧化物或羟基氧化物的信号。Sato^[8]及以后的大量关于不锈钢钝化膜的研究已证实,Cr(III)在膜中以两种形式存在,外层为氢氧化物或羟基氧化物,内层为氧化物,其中 Cr_2O_3 是主要阻挡层的观点已经得到广泛的认同。在受到外加阴极电位作用时,该层具有整流作用,可以阻碍基体金属的阳离子从膜向溶液的迁移。因此 Cr_2O_3 层的完整性成为影响钝化膜耐蚀性能的重要因素。 Cr_2O_3 在电化学改性钝化膜的外层代替 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 CrOOH 可以使该阻挡层更加致密,可能是电化学改性钝化膜结构上的特点之一,也是具有高耐腐蚀能力的一个原因。

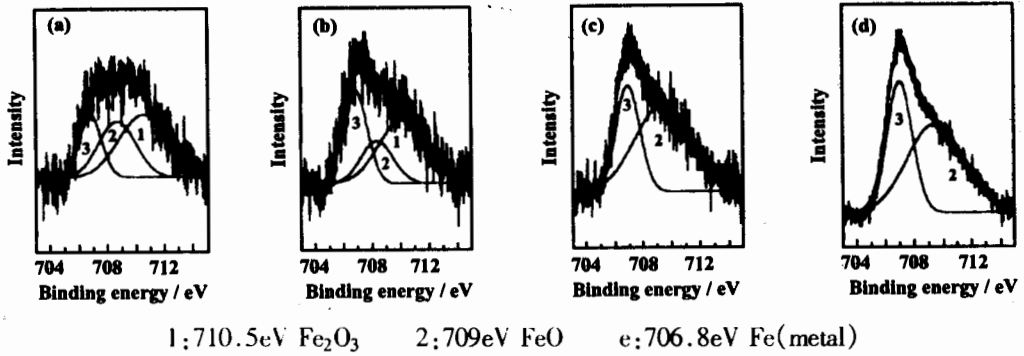


Fig.2 Fe $2p_{3/2}$ photoelectron spectra from electrochemically modified 18-8 stainless steel sputtered by Ar^+ for different time (a)10s;(b)15s;(c)35s

图2是 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 谱峰经解叠处理的结果。在改性膜的外层,铁同时以 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 两种氧化态存在。根据已有的关于非晶态钝化膜的研究,同一种金属的两种不同价态的氧化物共存于膜中对维持非晶态有至关重要的作用。因此 Fe^{2+} 在电化学改性膜中的存在同样有助于钝化膜稳定性的提高。

采用灵敏度因子法计算得到铁、铬和镍三种主要元素的相对含量剖面分布,结果见图3。溅射剖面图中清楚地显示三种元素在膜中的分布特点。电化学改性条件下铁发生了选择性溶解,优先进入溶液,由于在过钝化电位下钝化膜表面三价铬的氧化物进一步氧化,以铬酸根等形式进入溶液,使得在靠近膜/溶液界面层铬富集程度降低,铬的最大富集并不出现在最表层。

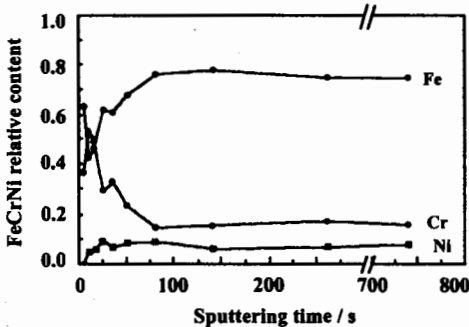


Fig.3 Sputtering profile of 18-8 stainless steel

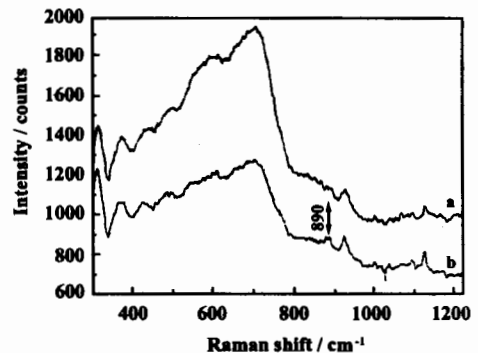


Fig.4 SER spectra of 18-8 stainless steel in triply-distilled water; (a)without (b)with electrochemical modification

由于不锈钢表面钝化膜通常只有 1-10 纳米的厚度,信号微弱,又往往是多种合金元素氧化物的混合物,用常规激光拉曼测量不锈钢表面钝化膜有相当的难度。采用表面增强拉曼光谱(SERS)可大幅度提高光谱信号,可实现不锈钢钝化膜分子水平的原位表征。图 4 是不锈钢在二次蒸馏水中采集的表面钝化膜 SERS 谱图。两条谱线有一些共同特征,主要是在 710cm^{-1} 有一个宽峰, 356 、 420 、 478 和 540cm^{-1} 出现四个峰, 930cm^{-1} 也有一个小峰。从峰宽判断,两条谱线中突出的峰包应该包含多种氧化物种的共同贡献,不能指认为单一的金属氧化物物种。虽然已经有人尝试将代表单独物种的小峰通过叠加拟合实验谱峰,从而推断其中包含的成分^[9]。但这种指认方法可能受到许多主观因素的影响,结果的唯一性存在疑问,因此本文没有采用解叠法来分析得到的宽峰。这些谱峰指明不锈钢表面钝化膜的组成,不同于它所包含的任何单独的一种合金组分的氧化物。在较低波数时出现的几个峰可被指认为如下氧化物: Cr_2O_3 $350/551\text{cm}^{-1}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 414cm^{-1} , $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ $451/465\text{cm}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 550cm^{-1} , 这些物种已经在不锈钢钝化膜的现场和非现场研究中得到证实^[2,4,10,11]。经过处理的不锈钢样品在 890cm^{-1} 出现一个谱峰,这是对应于 CrO_4^{2-} 非对称拉伸振动。在过钝化电位区,位于钝化膜/溶液界面附近的三价铬会进一步氧化成 CrO_4^{2-} 进入溶液,在表面电场的作用下,溶液中的 CrO_4^{2-} 又可能吸附或嵌入膜的表面层。根据钝化膜的“双极性”模型^[12], CrO_4^{2-} 在膜的外层使这一层具有阳离子选择性,阻挡氯离子等侵蚀性阴离子的破坏作用。还有人把 MeO_4^{2-} 型的阴离子对腐蚀的抑制作用归因于它们作为电子受体使膜的电子导电能力降低而使 Me-O 键增强,并且当 MeO_4^{2-} 的表面覆盖度达到 4% 时就能完全发挥效能^[13]。因此钝化膜表面存在少量的 CrO_4^{2-} , 对提高不锈钢的耐蚀特性可起相当重要的作用。此外,实验还说明,原位(In-Situ)表面增强拉曼光谱研究不锈钢表面钝性,可补充提供用非原位(Ex-Situ)XPS 等表面分析技术难于获得的重要研究信息。若能联合应用原位光谱和非原位表面能谱,对深入研究不锈钢表面钝性是很有利的。

综合 XPS 和 SERS 的实验结果,进一步表明在电化学改性膜成膜过程中,膜表面的低价氧化物被进一步氧化,部分以 CrO_4^{2-} 的形式进入溶液。溶液中的 CrO_4^{2-} 在电场作用下可在钝化膜/溶液界面吸附并进入靠近界面的钝化膜的最表层,从而在膜表面层形成离子选择性屏蔽层,可排斥介质中侵蚀性阴离子的侵蚀。电化学改性处理使钝化膜具有多层次结构,在阻挡层主要由 CrO_3 和 CrO_4^{2-} 混合氧化物组面,它们的共存可以增加成键的自由度和结构灵活性,有利于形成稳定的非晶态的氧化物膜层,提高钝化膜的耐腐蚀性能。

4 结论

1) 电化学改性处理使钝化膜具有多层次结构,在阻挡层形成大量的 CrO_3 , 由于 CrO_3 和 CrO_4^{2-} 的标准自由焓很接近,两者共存可增加成键的自由度和结构的稳定性,有利于形成非晶态的氧化物膜,这是改性不锈钢钝化膜具有高耐蚀性的一个主要原因。

2) 铬在膜最表层富集程度的降低证实,在过钝化区铬的氧化物可能发生选择性溶解,进入溶液相。

3)应用原位表面增强拉曼光谱首次检测到经过电化学改性处理的 18/8 不锈钢钝化膜表面 CrO_4^{2-} 信号,证实改性钝化膜外层 CrO_4^{2-} 的存在,膜表面层形成离子选择性屏蔽层是提高不锈钢钝化膜耐蚀性的又一个重要因素。

4)XPS 与 SERS 结合,可获得有关不锈钢钝化膜组成、结构等更为丰富的研究信息。

参考文献:

- [1]林昌健,田昭武. 中国发明专利,87.103570.7,1987.
- [2]Ferreira M G, Silva T M, Catarino A. Electrochemical and Laser Raman Spectroscopy Studies of Stainless Steel in 0.15M NaCl Solution [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139:3146 ~ 3151.
- [3]Oblonsky L J, Devine T M, Ager III Scott J W, Perry S, MaO X L, Russo R E, Surface-enhanced Raman Scattering from Pyridine Adsorbed on Thin Layers of Stainless Steel [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141:3312 ~ 3317.
- [4]Oblonsky L J, Devine T M. A Surface Enhanced Raman Spectroscopic Study of the Passive Films Forming in Borate Buffer on Iron, Nickel, Chromium and Stainless Steel [J]. *Corros Sci*, 1995,37:17 ~ 41.
- [5]林昌健,茅禹,田昭武. 电化学改性不锈钢钝化膜的耐蚀机理研究[J]. *中国腐蚀与防护学报* 1992,12:205 ~ 212.
- [6]Heumann T h, Rosener W. The Passivity of Chromium [J]. *Z Elektrochem*, 1955,59:722 ~ 30.
- [7]Bardwell J A, Sproule G I, MacDougall B, Graham M J, Devenport A J, Isaacs H S. In Situ XANES Detection of Cr (VI) in the Passive Film on Fe-26Cr[J]. *J Electrochem Soc*, 1992,139:371 ~ 373.
- [8]Sato Norio. The Passivity of Metals and Passivating Films [A]. Frankenthal R P, Kruger J. *Passivity of Metals [C]*. Princeton N J: The Electrochem Soc Inc, 1978,29 ~ 58.
- [9]Gui J, Devine T M. Obtaining Surface-Enhanced Raman Spectra from the Passive Film on Iron [J]. *J Electrochem Soc*, 1991,138:1376 ~ 1384.
- [10]Yang W P, Costa D, Marcus P. Chemical Composition, Chemical States, and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on an Fe-17%Cr Alloy[J]. *J Electrochem Soc*, 1994,141:111 ~ 116.
- [11]Sadoush Vanin A, Audouard J P, Marcus P. The Role of Nitrogen in the Passivity of Austenitic Stainless Steel[J]. *Corrosion Science*. 1994,36:1825 ~ 1834.
- [12]Sakashita M, Sato N. Bipolar Fixed Charge-Induced Passivity [A]. *ibid*[8],479 ~ 483.
- [13]Broocks A R, Clayton C R, Doss K, Lu Y C. On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel [J]. *J Electrochem Soc*, 1986,133:2459 ~ 2463.

XPS/SERS STUDY OF ELECTROCHEMICALLY MODIFIED PASSIVE FILM ON STAINLESS STEEL

HU Rong-gang, LIN Chang-jian

(Department of Chemistry, Department of Materials Science, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to make further insight into the nature of passivity, the combination of XPS and SERS was employed to ex-situ and in-situ characterize the chemical composition and structure of electrochemically modified passive film of 18/8 stainless steel. It was evidenced that the electrochemical modification gave rise to dehydration of the passive film. There existed an abundance of CrO_3 in the outer layer of passive film, but no CrO_4^{2-} was sensed by XPS measurements. The enrichment of Cr appeared throughout the passive film, and the maximum of it did not locate at the outmost layer. It implied that the preferential solvating happened during the electrochemical modification. Like the coexistence of Cr_2O_3 and CrO_3 in the barrier layer, the oxides of Fe(II) and Fe(III) species at the outer layer played a beneficial role in the formation of non-crystalline passive film. It was revealed that from in-situ SERS and ion selective screen of CrO_4^{2-} may be formed on the surface, which repulsed the attack of the aggressive ions and strengthened the stability of the electrochemically modified passive film of 18/8 stainless steel.

Key words: Stainless Steel, Passive Film, Characterization, XPS, SERS.