

# 硼酸 - 硼砂介质中硫离子 对不锈钢钝化膜的侵蚀性

葛红花, 周国定, 吴文权

上海电力学院环境工程系, 国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室, 上海 200090

**摘要:**通过 Mott - Schottky 图、Nyquist 图及阳极极化曲线测定研究了硼酸 - 硼砂缓冲溶液中硫离子对不锈钢钝化膜耐蚀性能的影响, 结果表明: 随浸泡时间增加不锈钢电极阻抗值增大, 但硫离子加入后阻抗值快速降低; 阳极极化曲线测定显示硫离子使不锈钢钝态电流增大; 硫离子浓度的增加使不锈钢电极的 Mott - Schottky 图中体现 p - 型半导体(铬氧化物)性质的直线段发生较大变化, 说明硫离子影响了钝化膜中铬氧化物的性质, 使其耐蚀性能降低。

**关键词:** Mott - Schottky 图; Nyquist 图; 不锈钢; 钝化膜

**中图分类号:** TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)04-0211-04

## INFLUENCE OF SULFIDE ON PASSIVE FILMS ON STAINLESS STEEL IN BORATE BUFFER SOLUTION

GE Hong-hua, ZHOU Guo-ding, WU Wen-quan

*Environmental Engineering Department, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090*

**ABSTRACT:** The passive films formed on stainless steel in borate buffer solution contained certain amount of sulfide, the influence of which on corrosion behavior of the passive film has been studied using Mott - Schottky plots, Nyquist plots and anodic polarization curves. It is shown that the impedance of the stainless steel electrode increases with immersing time, but decreases sharply due to the presence of sulfide. With the increase of sulfide, the passive current of stainless steel electrode rises, and the Mott - Schottky plots change in the region of chromium oxide. It is concluded that sulfide is detrimental to the formation of passive film on stainless steel and the passive film is less protective in the presence of sulfide.

**KEY WORDS:** mott - schottky plot; nyquist plot; stainless steel; passive film

电厂凝汽器是发电系统的重要装置, 我国多数以淡水为冷却水的电厂以铜合金作为凝汽器管材. 随着水资源的日益紧张, 特别是北方地区, 要求冷却水在高浓缩倍率下循环使用, 或进行城市污水的回收利用, 这必将恶化冷却水质. 水质恶化使铜合金的耐蚀性受到影响, 近年来我国已有 10 多台发电机组采用了不锈钢管凝汽器. 因此研究冷却水水质恶化情况下不锈钢的耐蚀性有重要意义. 冷却水中的一些物质, 如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}^+$  等, 不同程度地影响着不锈钢钝化膜的性能. 硫离子作为一种侵蚀性阴离子, 在自然环境中常因硫酸盐还原菌等微生物对水体硫酸盐的还原而生成, 如城市排水管道中, 因硫酸盐还原菌作用生成硫离子, 进而形

成的硫化氢浓度最高可达  $100 \text{ mg/L}^{[1]}$ . 硫离子对金属表面钝化膜的破坏性较大, Macdonald<sup>[2]</sup> 等研究了污染海水中硫离子对铜合金的腐蚀破坏, 认为硫离子的存在破坏了铜合金表面膜的钝态, 降低了体系的腐蚀电位, 加速了铜合金的腐蚀. 针对自然环境中硫离子存在的状况, 我们就硫离子对不锈钢钝化膜的破坏作用展开研究, 本文将首先研究在硼酸 - 硼砂缓冲溶液中硫离子对不锈钢钝化膜的影响.

### 1 实验方法

实验材料为 316 不锈钢. 将金属板材加工成面积为  $1.0 \text{ cm}^2$  的试片, 背面焊上导线, 用环氧树脂封装非工作面制成电极. 实验前电极表面用 0# ~ 6# 砂纸逐级打磨后, 再用酒精脱脂, 去离子水冲洗.

实验介质为硼酸 - 硼砂缓冲溶液, 组成为:  $0.05 \text{ mol/L H}_3\text{BO}_3 + 0.075 \text{ mol/L Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{pH} = 9.2$ . 硫离子以  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形式加入, 每次实验前重新配置. 实验温度为  $45^\circ\text{C}$ .

收稿日期: 2003-03-03 初稿; 2003-05-02 修改稿

基金项目: 上海市高等学校科学技术发展基金(020K01)、上海电力学院博士基金及上海市教委重点培育学科基金资助项目.

作者简介: 葛红花(1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事金属腐蚀与防护、电化学等方面的研究.

Tel: 021 - 65700719 E-mail: honghe@hotmail.com

开路电位下电化学阻抗谱测定在 EG&G PARC M283 恒电位仪、PARC M1025 频率响应分析仪上进行,采用 M398 软件系统,测试频率范围为 100 kHz~0.05 Hz,幅值 5 mV;极化曲线测定采用 M352 软件系统,扫描速度 2 mV/s;Mott-Schottky 图测定在 CHI660a 型电化学工作站上进行,测试频率为 1 kHz,扰动正弦波幅值为 5 mV,测定电位范围:0.8 V~ -1.4 V,电位间隔 50 mV,从高电位向低电位移动.测定以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,参比电极和工作电极之间用盐桥连接.实验前将电极置于硼酸-硼砂介质中在 -1.1 V 下阴极还原 5 min.文中电位均相对于饱和甘汞电极.

电化学阻抗谱拟合采用 EQUIVALENT.PAS 软件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫离子对不锈钢电极电化学阻抗谱的影响

将不锈钢电极置于硼酸-硼砂溶液中在开路电位下自然钝化,随浸泡时间的延长,钝化膜逐渐形成.图 1 为不锈钢电极在硼酸-硼砂溶液中浸泡不同时间后测得的 Nyquist 图,显示随浸泡时间增加,电极阻抗值增大.

在 24 小时的浸泡过程中,不锈钢电极的阻抗谱始终显示一个时间常数,可用图 2 的等效电路来模拟电极过程,图中  $R_s$  为溶液电阻,  $R$  为电极/溶液体系界面电阻,  $Q$  为常相角元件.常相角元件  $Q$  的阻抗  $Z$  用式(1)来表示<sup>[3]</sup>:

$$Z = A(j\omega)^{-n} \quad (1)$$

$\omega$  为角频率,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $A$  为幅值,  $n$  为常相角指数.常相角元件的性质由  $n$  来表征,  $n = 1$  时,  $Q$  相当于一个电容;  $n = 0$  时,  $Q$  相当于一个电阻<sup>[9]</sup>.电阻和电容并联电路所对应的阻抗谱(Nyquist图)显示一个正半圆;多数情况下,  $n$  的

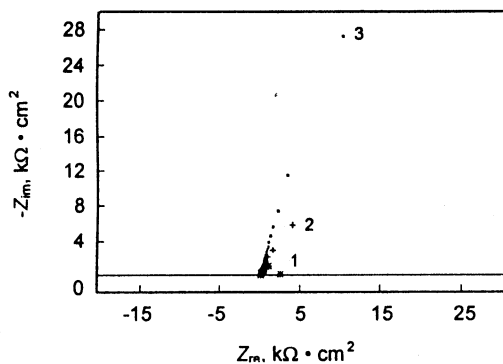


Fig. 1 Nyquist plots for stainless steel electrodes immersing in borate buffer solution for different time.  
Immersing time: (1) 5 min; (2) 1 h; (3) 24 h

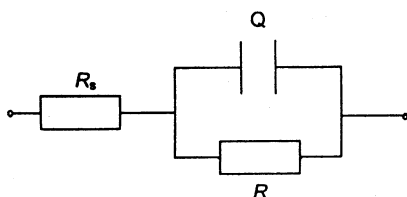


Fig. 2 Equivalent circuit for electrode system.

数值范围为  $0.5 < n < 1$ , 其对应的 Nyquist 图显示一个偏心的半圆,称为容抗弧.  $n$  值愈小,偏心程度愈大,容抗弧愈扁.  $n$  的大小与电极表面粗糙情况和腐蚀产物有关.

对抗谱进行拟合,求得了  $R$ 、 $Q$  及  $n$  的数值,见表 1. 从图 1 拟合结果(表 1)可见,随浸泡时间的增加,  $R$  和  $n$  值均增大,  $Q$  值则减小.  $R$  的逐渐增大和  $Q$  的逐渐减小显示钝化膜的成长过程.在 24 小时的浸泡过程中,  $R$  值从浸泡初期的  $3.2 \text{ K}\cdot\text{cm}^2$  增大到了  $251.3 \text{ K}\cdot\text{cm}^2$ .  $n$  的增大可能是由于钝化膜的致密度增加使电极表面粗糙度下降的结果.

图 3 为在硼酸-硼砂溶液中浸泡 24 小时的不锈钢电极,在浸泡液中加入 9 mg/L 硫离子后测得的 Nyquist 图.从表 1 的拟合数据看,硫离子的加入引起电极阻抗值的快速降低,加入硫离子 5 min,  $R$  值下降到  $88.9 \text{ K}\cdot\text{cm}^2$ ;加入硫离子 1 h 后,阻抗值降为  $5.21 \text{ K}\cdot\text{cm}^2$ ,已接近刚开始钝化时的数值.说明硫离子对不锈钢钝化膜有较强的破坏作用,在较短时间内可引起不锈钢耐蚀性的大幅降低.

### 2.2 硫离子对不锈钢电极极化曲线的影响

不锈钢是易钝化金属,通过极化曲线测定可获得钝化膜耐蚀性的一些信息.图 4 为不锈钢电极在含不同浓度硫离子的硼酸-硼砂溶液中的阳极极化曲线.硫离子使不锈钢钝态电流密度显著增大,而对破裂电位的影响则较小.取电位为 0V 时的钝态电流  $I_p$  进行比较,见表 2.结果显示 3 mg/L 硫离子可使  $I_p$  从  $8.02 \mu\text{A}/\text{cm}$  增大到  $10.01 \mu\text{A}/\text{cm}$ ;加入 12 mg/L 硫离子时,  $I_p$  增大到  $15.25 \mu\text{A}/\text{cm}$ ,比无硫离子体系的  $I_p$  增大了近 1 倍.  $I_p$  反映了金属通过钝化膜的溶解速度,

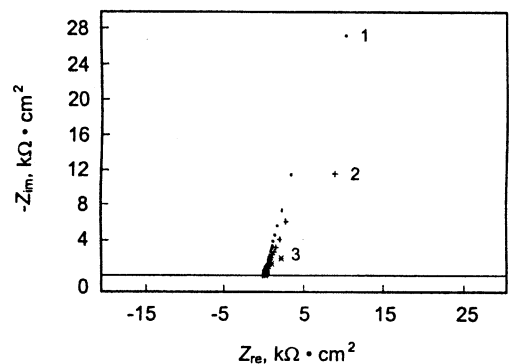


Fig. 3 Nyquist plots for stainless steel electrodes immersing in borate buffer solution for 24 h  
(1) Before adding sulfide; (2) Adding 9 mg/L sulfide for 5 min; (3) Adding 9 mg/L sulfide for 1 h

Table 1 Fitting results of data from Fig. 1 and Fig. 3

curve number	fitting results from Fig. 1			fitting results from Fig. 3		
	1	2	3	1	2	3
$R, \text{K}\cdot\text{cm}^2$	3.2	18.1	251.3	251.3	88.9	5.2
$Q, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	466	291	86.7	86.7	153	627
$n$	0.77	0.81	0.84	0.84	0.79	0.76

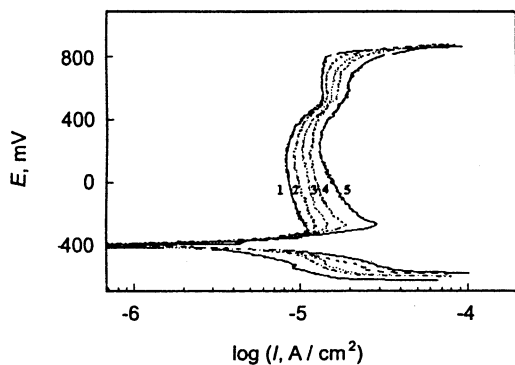


Fig. 4 Polarization curves for stainless steel electrodes in borate buffer solution containing various sulfide.

Sulfide concentrations: (1) 0 mg/L; (2) 3 mg/L; (3) 6 mg/L; (4) 9 mg/L; (5) 12 mg/L

Table 2  $I_p$  values of stainless steel electrodes in borate buffer solution containing various sulfide ( $E = 0$  V)

sulfide concentrations, mg/L	0	3	6	9	12
$I_p, \mu A/cm$	8.02	10.01	11.55	12.73	15.25

$I_p$  的增大表明钝化膜保护性能的下降,说明硫离子改变了钝化膜的耐蚀性能. Marcus 认为<sup>[4]</sup>硫离子减弱了金属表面金属-金属键的结合力,致使金属阳极溶解速度增大,即硫离子的存在使金属溶解反应活化能减小,促进了阳极溶解过程.

### 2.3 硫离子对不锈钢钝化膜半导体性质的影响

许多金属钝化膜具有半导体性质,半导体与含有氧化还原对的溶液接触时,半导体相与溶液相之间发生电荷转移. 达到静电平衡时,半导体相与溶液相分别带相反电荷. 半导体相的过剩电荷分布在空间电荷层内,当空间电荷层显示耗尽层时,其电容与电位的关系服从 Mott-Schottky 关系<sup>[5]</sup>:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} (E - E_{fb} - \frac{kT}{q}) \quad (2)$$

式中  $C_{sc}$  为空间电荷层电容,  $N_q$  为载流子浓度,  $\epsilon_0$  为真空介电常数 ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F/m$ ),  $\epsilon$  为钝化膜相对介电常数,  $E$  为施加电位,  $E_{fb}$  为平带电位,  $q$  为基本电荷 (电子为  $+e$ , 空穴为  $-e$ ,  $e = 1.6 \times 10^{-19} C$ ),  $k$  为 Boltzman 常数 ( $k = 1.38 \times 10^{-23} J/K$ ). 由式(2)可见  $C_{sc}^{-2}$  与电位  $E$  成线性关系,即 Mott-Schottky 图为一曲线. 对  $n$ -型半导体其直线斜率为正,而对于  $p$ -型半导体其直线斜率为负. 由直线斜率可求出载流子浓度  $N_q$ , 由直线在电位轴上的截距可求出平带电位  $E_{fb}$ .

不锈钢钝化膜的主要成分是铁和铬的氧化物. Hakiki 等<sup>[6,7]</sup>通过对 304、316 不锈钢进行俄歇分析、电容测定以及光电化学等测量后认为,这类不锈钢钝化膜存在双重结构:内层以铬的氧化物为主,具有  $p$ -型半导体性质;外层以铁的氧化物和氢氧化物为主,具有  $n$ -型半导体性质. Bojinov 等研究了铁-铬合金在酸性介质中形成的阳极膜,认为此膜

表现出一高度掺杂的  $n$ -型半导体-绝缘体- $p$ -型半导体 ( $n-i-p$ ) 结构<sup>[8]</sup>. 我们将不锈钢电极置于硼酸-硼砂溶液中自然钝化 1 小时后,进行电容-电位测定,得到图 5 中曲线 1 的 Mott-Schottky 图. 图中显示存在具有不同电容特性的四个电位区域: I、II、III 和 IV 区,在 I 区和 III 区,钝化膜显示 Mott-Schottky 特性,其中 I 区的 Mott-Schottky 图斜率为负,显示  $p$ -型半导体性质,III 区的 Mott-Schottky 图斜率为正,显示  $n$ -型半导体性质. Hakiki 等<sup>[6,7]</sup>在对高温成膜的不锈钢研究中得到了类似的结果,认为图中 I 区的电容响应受钝化膜内层铬氧化物的电子结构控制,而 III 区则受钝化膜外层铁氧化物的电子结构控制. 取铬氧化物<sup>[9]</sup>和铁氧化物<sup>[10]</sup>的相对介电常数为 12,根据 I 区和 III 区的直线斜率可估算这些氧化物的掺杂密度,见表 3. 钝化膜中氧化物的施主和受主密度具有  $10^{20} \sim 10^{21}$  数量级,属于高度掺杂的半导体结构. II 区处于平带电位附近,此电位区域内显示的较高电容值与 Helmholtz 层有关,电位为  $-0.6$  V 时,电容值约为  $70 \mu F/cm$ ,与文献中的双电层电容范围一致. IV 区的出现是由于钝化膜中第二施主能级的存在,对应于钝化膜中深施主的电离<sup>[11]</sup>. 电位在  $-0.47$  V  $\sim$   $-0.10$  V 范围, Mott-Schottky 图斜率与浅施主有关;当电位大于  $-0.10$  V ( $-0.10$  V  $\sim$   $+0.30$  V) 时,由于深施主的离子化,使载流子浓度增大, Mott-Schottky 图斜率变小.

图 5 中曲线 2~5 是不锈钢电极在含不同浓度硫离子的硼酸-硼砂溶液中浸泡 1h 后测得的 Mott-Schottky 图,由图中相应直线斜率计算的钝化膜施主和受主密度见表 3. 随着硫离子浓度的增加, Mott-Schottky 图中显示  $p$ -型半导体性质的 I 区直线段斜率逐渐减小, III 区变化相对较小;同时受主密度  $N_A$  随硫离子浓度增加而增大,施主密度  $N_D$  则

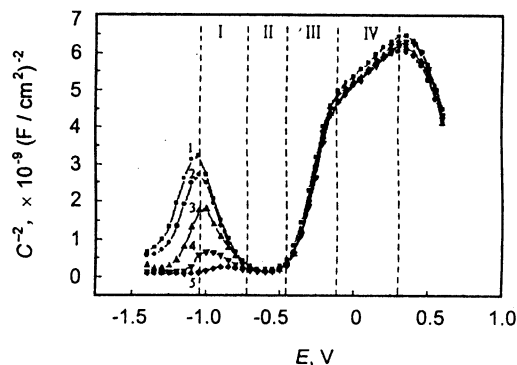


Fig. 5 Mott-Schottky plots for stainless steel electrodes immersing in borate buffer solution containing various sulfide for 1 hour

Sulfide concentrations: (1) 0mg/L; (2) 3 mg/L; (3) 6 mg/L; (4) 9 mg/L; (5) 12 mg/L

**Table 3 Donor  $N_D$  (region III) and acceptor  $N_A$  (region I) densities for passive films on stainless steel formed in borate buffer solution**

sulfide concentration, mg/L	0	3	6	9	12
$N_D, 10^{20}/\text{cm}^3$	7.50	7.66	7.52	7.69	7.70
$N_A, 10^{20}/\text{cm}^3$	11.17	11.84	17.22	57.64	215.57

变化不显著。I 区的直线段对应于不锈钢钝化膜中铬氧化物, 此段直线斜率的变化和消失说明钝化膜中铬氧化物性质的变化。III 区的直线段反映不锈钢钝化膜中铁氧化物的性质, 硫离子的加入对其影响没有 I 区大。说明硫离子对铬氧化物的影响比对铁氧化物的影响大, 可能是由于铬硫化物的标准生成吉氏自由能比铁硫化物负以及铬对硫的吸附能力超过铁<sup>[12,13]</sup>, 硫离子首先影响铬氧化物, 并改变了铬氧化物的组成和结构。不锈钢钝化膜的保护性能与铬氧化物有很大关系, 铬氧化物性质的变化必定影响钝化膜的保护性。

### 3 结论

不锈钢电极在硼酸-硼砂溶液中随浸泡时间增加阻抗值增大, 但硫离子加入后使阻抗值快速降低; 阳极极化曲线测定显示硫离子使不锈钢钝态电流增大; 硫离子浓度的增加使不锈钢电极的 Mott-Schottky 图中体现 p-型半导体(铬氧化物)性质的直线段发生较大变化, 说明硫离子影响了钝化膜中铬氧化物的性质, 使其耐腐蚀性能降低。

### 参考文献:

- [ 1 ] 朱雁伯, 王溪蓉, 张礼文, 等. 排水系统中硫化氢的危害及预防措施[J]. 中国给水排水, 2000, 16(9):45.  
 [ 2 ] B C Syrett, D D Macdonald, and S S Wing. Corrosion of copper-nickel alloys in sea water polluted with sulfide and sulfide

- oxidation products[J]. Corrosion, 1979, 35(9):409.  
 [ 3 ] E M A Martini, I L Muller. Characterization of the film formed in iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion Science, 2000, 42(3):443.  
 [ 4 ] P Marcus. Surface science approach of corrosion phenomena[J]. Electrochim. Acta, 1998, 43(1/2):109.  
 [ 5 ] S R Morrison. Electrochemistry at semiconductors and oxidized metal electrodes[M]. Plenum Press, New York, 1980.  
 [ 6 ] N E Hakiki, M Da Cunha Belo, A M P Simoes, et al. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(11):3821.  
 [ 7 ] M F Montemor, M G S Ferreira, N E Hakiki, et al. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments[J]. Corrosion Science, 2000, 42:1635.  
 [ 8 ] M Bojinov, I Betova, G Fabricius, et al. The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution[J]. Corros. Sci., 1999, 41:1557.  
 [ 9 ] B Lovrecek and J Sefaja. The effect of thin anodic films on metal dissolution[J]. Electrochim. Acta, 1972, 17:1151.  
 [10] M H Dean and U Stimming. Capacity of semiconductor electrodes with multiple bluk electronic states[J]. J. Electroanal. Chem., 1987, 228:135.  
 [11] J H Kennedy and K W Frese Jr. Flatband potentials and donor densities of polycrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined from Mott-Schottky plots[J]. J. Electrochem. Soc., 1978, 125(5):723.  
 [12] P Marcus, and E Protopopoff. Potential-pH diagrams for sulfur and oxygen adsorbed on chromium in water[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(5):1586.  
 [13] P Marcus, and E Protopopoff. Potential-pH diagrams for adsorbed species application to sulfur adsorbed on iron in water at 25°C and 30°C[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(9):2709.