

XPS 研究 Ti₃₂Mo 在浓盐酸溶液中钝化膜结构

屈定荣 武显亮 王光耀

北京化工大学材料科学与工程学院 100029

摘要 用 XPS 研究了 Ti₃₂Mo 在 70、4 mol/L 盐酸溶液阳极电位为 0.2 V 和 0.9 V 时的钝化膜结构和组成. 结果表明, 钝化膜是由表层和过渡层组成的双层结构. 对于阳极电位为 0.2 V 的试样, 钝化膜富集因子 $f(\text{Mo})$ 随溅射深度增加, 由最外层的 1.75 变化到 8 nm 时的 1.40; 而对于阳极电位为 0.9 V 的试样, 钝化膜富集因子 $f(\text{Mo})$ 在 1.32 ~ 1.42 之间变化. 钝化膜的表层可成 和 两个亚层, 其组成主要是 Ti 和 Mo 不同价态的氧化物、氢氧化物和氯化物.

关键词 钝化膜 XPS Ti Mo

中图分类号 TG113.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0130-04

XPS STUDIES ON PASSIVE FILMS FORMED ON Ti₃₂Mo ALLOY IN HCl SOLUTION

QU Dingrong, WU Xianliang, WANG Guangyao

College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

ABSTRACT The composition and structure of passive films formed on Ti₃₂Mo at different anodic polarization potentials (0.2V and 0.9V (vs. SCE)) in 70、4 mol/L HCl solution have been studied by XPS. It was found that the passive films were composed of an outer layer and an inner layer. The enrichment factor of Mo on the outermost layer for the sample formed at 0.2V is 1.75, and the then decrease to 1.40 at a depth 8 nm. The enrichment factor of Mo $f(\text{Mo})$ for the sample formed at 0.9V is varied between 1.32 ~ 1.42. The outer layer can be divided into two sub - layers. The passive films are consisted of a titanium - molybdenum compound containing oxide, hydroxide and chloride.

KEY WORDS passive film, XPS, Ti, Mo

Ti - Mo 合金在热的浓盐酸、中等浓度硫酸和酸性盐湖卤水中有优良的耐蚀性能^[1,2]. 研究 Ti - Mo 合金在盐酸溶液中的钝化膜结构具有一定的实际意义. 王光耀等研究了 Ti₁₅Mo 合金在盐酸溶液中不同阳极电位下生成的钝化膜组成和结构^[3]. 本文应用 XPS(X 射线光电子能谱)研究了 Ti₃₂Mo 在 70、4 mol/L 盐酸溶液中的钝化膜结构和组成.

1 实验方法

实验用牌号为 Ti₃₂Mo 合金,由中国科学院金属研究所提供. 其化学成分为 28.08% Mo, 0.01% C, 余量为 Ti. 试样加工成 10 mm × 15 mm 圆柱体,用铜质导线从圆柱体的一个端面引出连接线,另一端面作为工作面. 用 HY-914 粘接剂密封非工作

面,以保护试样圆柱面和接线口. 用水砂纸打磨工作面至 800[#],去离子水冲洗后用无水丙酮擦洗除脂,干燥后使用.

为选择合适的阳极电位,测定了 Ti₃₂Mo 在 70、4 mol/L 盐酸溶液中的时间 - 电位曲线,30分

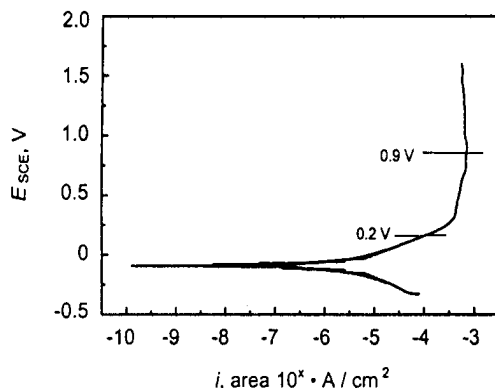


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curve of Ti₃₂Mo alloy in 4 mol/L HCl solution

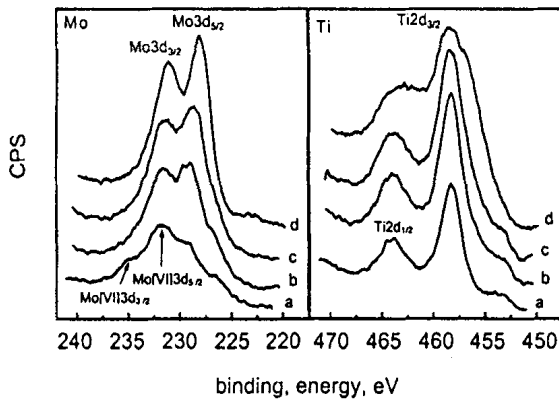


Fig. 2 XPS spectra of Ti32Mo in 4 mol/L at 0.2 V sputtering depth: (a) 0 nm; (b) 2 nm; (c) 5 nm; (d) 8 nm

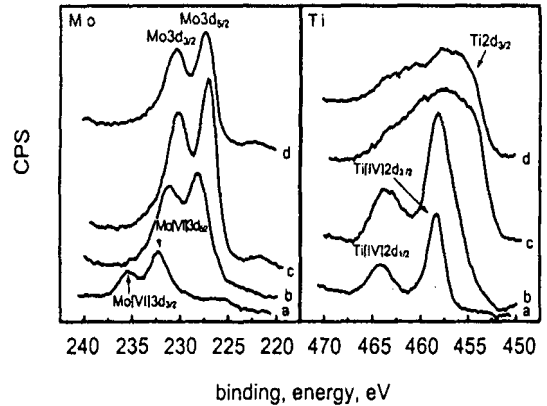


Fig. 3 XPS spectra of Ti32Mo in 4 mol/L at 0.2 V sputtering depth: (a) 0 nm; (b) 3 nm; (c) 8 nm; (d) 12 nm

钟后自腐蚀电位稳定在 -0.077 V (vs. SCE, 下同). 还测试了 Ti32Mo 在 70、4 mol/L 盐酸溶液中, 扫描速度为 0.166 mV/s 的动电位极化曲线 (见图 1). 可见 0.2 V 和 0.9 V 是极化曲线上比较典型的两个电位, 故选择这两种不同阳极电位下的钝化试样进行 XPS 测试分析.

实验用溶液为 4 mol/L 盐酸, 用分析纯浓盐酸和去离子水配制而成. 试验温度控制在 (70 ± 1) °C. 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 在制备钝化试样时, 首先用 HDV-7B 恒电位仪将 Ti32Mo 合金恒定在比自腐蚀电位低 0.4 V 的电位下保持 5 分钟, 去掉试样在空气中自然形成的钝化膜. 然后在 0.2 V 和 0.9 V 电位下阳极极化 24 小时, 以形成稳定的阳极钝化膜. 带电取出试样, 并用充 Ar 的去离子水及丙酮冲洗, 再用 Ar 气吹干后保存在充 Ar 气的容器中.

样品制备完毕后 2 小时内送入 MICROLAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪 (英国 VG 公司制) 分析. 电子能谱仪分析室真空度优于 3×10^{-7} Pa, X 射线源为 Mg K, 能量分析器的扫描模式为 CAE, 通过能量为 50 eV. 深度剖析时离子蚀刻条件为: 溅射离子为 Ar^+ , 工作气压为 2×10^{-4} Pa, 能量电压为 1 kV. 为消除电荷效应的影响, 对每个 XPS 图谱用 C 1s 外标法进行谱线能量校正. 对于两电位下的试样首先进行 XPS 全程扫描, 然后对全程扫描时发现的各元素作窄扫描. 为了研究钝化膜成分随着钝化膜深度的变化情况, 在对钝化膜表面进行 XPS 分析后, 采用 Ar^+ 溅射一定深度然后再进行 XPS 测试. 对于阳极电位为 0.2 V 时的试样, 选取溅射深度分别为 $0, 2, 5, 8$ nm; 对于阳极电位为 0.9 V 时的试样, 选取溅射深度分别为 $0, 3, 8, 12$ nm.

2 结果与讨论

对于两电位下试样的 XPS 全程扫描结果表明钝化膜中除了有 Ti 和 Mo 的谱线外, 还有 O, Cl, C 的谱峰. 其中 C 是用外标法进行谱线能量校正时人为引入的. 元素 Ti、Mo、O、Cl 的相对浓度和化学状态对于钝化膜结构和组成研究有重要意义, 因此对钝化膜中的 Ti、Mo、O、Cl 元素进行了窄扫描.

为了研究钝化膜成分随着钝化膜深度的变化情况, 对钝化膜表面进行 XPS 分析后, 采用 Ar^+ 溅射一定深度然后再进行 XPS 深度剖析, 得到 Ti、Mo、O、Cl 四元素在不同深度的 XPS 谱. 图 2, 3 为两试样在不同溅射深度时 Ti、Mo 元素的 XPS 谱图.

2.1 钝化膜的成分

采用系统配备的 Gaussian (80%) - Lorentzian (20%) 曲线拟合程序对所得到的 Ti、Mo、O、Cl 谱线进行拟合分析. 拟合相对误差小于 5%. 计算出对应于 Ti 2p_{3/2}, Mo 3d_{5/2}, O 1s, Cl 2p 的波峰面积, 利用原子灵敏度因子 (ASF) 法可以计算出钝化膜中各元素的相对含量, 结果列于表 1. 根据拟合的波峰面积还计算出了同一元素不同价态原子占该元素总原子数的百分含量, 其结果列于表 2.

2.1.1 钝化膜中的 Mo 合金中的 Mo 元素含量跟材料耐蚀性能有很大关系. 钝化膜表面以及不同深度处的 Mo 相对含量跟合金本体的 Mo 含量各不相同, 通常采用 Mo 的富集因子^[3]来描述 Mo 含量的这种不同:

$$f(\text{Mo}) = \frac{\text{Mo}/(\text{Ti} + \text{Mo}) (\text{在膜中})}{\text{Mo}/(\text{Ti} + \text{Mo}) (\text{在合金中})} \quad (1)$$

其中: $\text{Mo}/(\text{Ti} + \text{Mo})$ (在膜中) 为在某溅射深度上 Mo 和 $(\text{Ti} + \text{Mo})$ 的重量百分浓度 (mass %) 之比;

Table 1 Atomic percentage of elements in Ti32Mo passive film

E, V	depth, nm	Mo	Ti	O	Cl
0.2	0	8.85	18.50	69.93	2.72
0.2	2	10.35	23.15	65.21	1.29
0.2	5	10.10	26.23	62.61	1.06
0.2	8	9.71	30.33	58.82	1.14
0.9	0	5.91	18.78	73.64	1.67
0.9	3	8.13	28.00	63.09	0.78
0.9	8	10.84	33.43	55.08	0.64
0.9	12	10.38	34.03	55.12	0.47

Mo/(Ti + Mo) (在合金中) 为在试样本体中 Mo 和 (Ti + Mo) 的重量百分浓度 (mass %) 之比。

根据(1)式计算出 Ti32Mo 试样的 Mo 富集因子列于表 3 中,可以看出阳极电位较低时(0.2 V),钝化膜的最外层(溅射深度为 0 nm) $f(\text{Mo})$ 高达 1.75;在溅射到 8 nm 深度时,钝化膜 $f(\text{Mo})$ 为 1.40,仍然大于 1;阳极电位较低时(+0.2 V),合金 Ti32Mo 合金的 Mo 富集因子 $f(\text{Mo})$ 随着溅射深度的增加而减小,与研究 Ti15Mo 合金在盐酸中的钝化膜时得出的规律类似^[3]。比较 Ti15Mo 和 Ti32Mo 在相同溅射深度的富集因子 $f(\text{Mo})$,Ti32Mo 有更高的富集因子 $f(\text{Mo})$ 。可能是合金中 Mo 元素含量的增加改变了合金的阳极行为。

阳极电位为(0.9 V)时,没有出现跟 Ti15Mo 类似的钝化膜表面贫 Mo 现象^[3]。对于各种溅射深度,Ti32Mo 富集因子 $f(\text{Mo})$ 都在 1.32 ~ 1.42 之间波动,随溅射深度无明显变化,没有出现类似 Ti15Mo 钝化膜表面那样的贫 Mo 现象,也应该归因于 Mo 元素含量的增加改变了合金的阳极行为。

Mo 元素的存在状态对于钝化膜的耐盐酸腐蚀性能有很大影响,因此有必要进一步研究 Mo 元素在钝化膜中的价态分布。由表 2 可知,对于阳极电位控制为 0.2 V 的试样,钝化膜最外层三种价态的 Mo (Mo^0 , Mo^{4+} , Mo^{6+}) 都存在。随着溅射深度的增加, Mo^{6+} 含量逐渐减少; Mo^{4+} 先增加后减少; Mo^0 一直增加,当溅射深度达到 8 nm 时,钝化膜中的

Mo 全部以 Mo^0 的形式存在。

由表 2 还可知,阳极电位为 0.9 V 的试样钝化膜表面只有 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} ,没有 0 价的 Mo 存在。说明在高电位下,Mo 元素容易被氧化成高价态化合物。但 0.9 V 试样跟 0.2 V 的试样有类似的 Mo 元素价态分布规律,即高价态的 Mo 随着深度增加而减少,低价态的 Mo 随着深度增加而增加。

2.1.2 钝化膜中的 Ti 对于两种试样,钝化膜表面主要由高价态的 Ti (Ti^{4+}) 组成(见表 2),随溅射深度的增加,高价态的 Ti 逐渐减少,低价态的 Ti 逐渐增加。

对于阳极电位为 0.2 V 的试样,在钝化膜的 8 nm 深处,XPS 谱图(图 1 中的曲线 d)在 457.2 eV 出现了一个明显的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰,但在没有一种标准物质的 $2p_{3/2}$ 峰跟此峰对应^[4],因为 457.2 eV 在 TiO 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰(454.8 eV)和 TiO_2 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰(458.5 eV)之间,可以推测为 Ti^{n+} ($2 < n < 4$)。

对于阳极电位为 0.9 V 的试样,在钝化膜的 8 nm 深处,XPS 谱图表明除了有 Ti^{n+} ($2 < n < 4$) 外,还有 Ti^0 。直到 12 nm 深处,还有相当含量的 Ti^{4+} 。

2.1.3 钝化膜中的 O 在两个试样中,钝化膜中的 O 主要存在状态有 M - O, M - OH 或 M - $(\text{OH})_2$, H_2O 。从表 2 中可以看出未经 Ar^+ 溅射前,O 元素主要以 M - O 和 M - OH(或 M - $(\text{OH})_2$) 形式存在,也有少量的水存在,经 Ar^+ 溅射后, H_2O 特征峰消失,推测 H_2O 是以化学吸附的形式存在于钝化膜表面;随着溅射深度的增加,M - OH 或 M - $(\text{OH})_2$ 百分数减少,M - O 的含量增加。

2.1.4 钝化膜中的 Cl 从表 1 可以看出,在两种试样钝化膜中的都有少量的 Cl,且均随钝化膜的深度增加而减少。阳极电位为 0.2 V 时比阳极电位为 0.9 V 时钝化膜中的 Cl 含量还要高。基于两种试样钝化膜的不同深度都发现含有少量 Cl 元素这一事实,推测可能是 Cl^- 参加了钝化膜的生成反应而进入钝化膜,并且生成了 Ti 和 Mo 的含氯氧化物。

Table 2 Percentage of ion M^{x+} and element M for passive film

E, V	depth, nm	Mo^0	Mo^{4+}	Mo^{6+}	Ti^0	Ti^{n+}	Ti^{4+}	M - O	M - OH	H_2O
0.2	0	25.54	31.6	42.8	0	0	100	60.7	34.0	5.26
0.2	2	26.72	55.9	17.4	0	0	100	68.9	31.1	0
0.2	5	38.70	61.3	0	0	0	100	78.9	21.7	0
0.2	8	100	0	0	0	45.3	54.7	84.6	15.4	0
0.9	0	0	19.7	80.3	0	0	100	49.9	43.5	6.65
0.9	3	50.33	49.7	0	0	0	100	74.5	25.5	0
0.9	8	100	0	0	42.15	28.3	29.5	72.2	27.8	0
0.9	12	100	0	0	28.19	40.8	31.1	73.5	26.5	0

Table 3 f(Mo) of passive film on Ti15Mo

Ti32Mo		
E, V	depth, nm	f(Mo)
0.2	0	1.75
0.2	2	1.69
0.2	5	1.56
0.2	8	1.40
0.9	0	1.39
0.9	3	1.32
0.9	8	1.42
0.9	12	1.36

2.2 钝化膜的组成

通过对钝化膜中的各元素存在状态的分析,可以推测出钝化膜的组成. 对于阳极电位为 0.2 V 的试样,钝化膜最外层主要是由 Ti^{4+} , Mo^{6+} , Mo^{4+} 的氧化物和氢氧化物组成,比如: TiO_2 , $Ti(OH)_4$, MoO_3 , $Mo(OH)_6$, MoO_2 , $Mo(OH)_4$. 由于钝化膜表面还含有少量 H_2O (3.68%) 和 Cl^- (2.72%), 因此钝化膜最外层应该还含有水合氧化物,氯化物. 在该试样钝化膜最外层, Mo 元素没有完全氧化成高价的 Mo, 还含有相当量的 Mo^0 (2.26%). 由钝化膜最外层向里,随着深度的增加,高价态的 Ti 和 Mo 逐渐减少,低价态的 Ti 和 Mo 逐渐增加, O^{2-} 相对地增加, OH^- 相对地减少,因此随着深度的增加,钝化膜组成变化趋势为:高价态的 Ti 和 Mo 的氢氧化物相对减少,低价态的 Ti 和 Mo 的氧化物相对增加.

对于阳极电位为 0.9 V 的试样,与阳极电位为 0.2 V 的试样相比,其中最为明显的变化是在高钝化电位下,钝化膜最外层没有了 Mo^0 存在. 对于 0.9 V 试样,钝化膜组成随钝化膜深度分布规律与钝化电位为 0.2 V 时的钝化膜有相同的规律.

2.3 钝化膜的结构

若以 Mo^{x+} ($x > 0$) 完全还原为 Mo^0 的深度为界

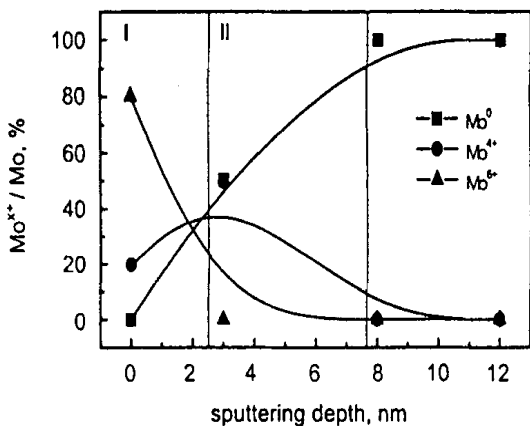


Fig. 4 Percentage of ion Mo^{x+} and element Mo for a sample passivated at 0.9 V

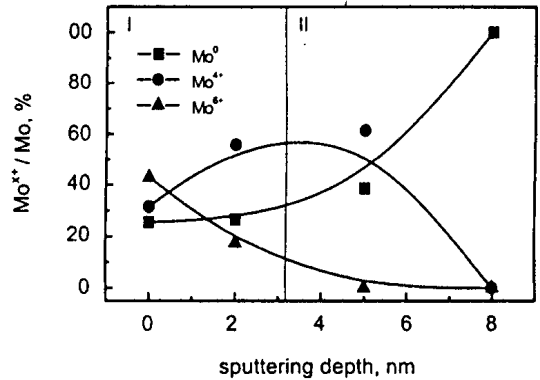


Fig. 5 Percentage of ion Mo^{x+} and element Mo for a sample passivated at 0.2 V

线,把小于此深度部分称为钝化膜的表层;从此深度开始到 Ti^{Y+} ($y > 0$) 全部转变成 Ti^0 的深度称为过渡层^[3]. 那么从表 2 可知,对于两个试样,在钝化膜 8 nm 深度处 Mo^{x+} ($x > 0$) 都已完全还原为 Mo^0 ,钝化膜表层均为 8 nm 厚.

进一步研究钝化膜中各种价态的 Mo 随钝化膜深度的分布(图 4 和图 5),如果以 +4 价 Mo 相对含量达到最高点为一个分界线,那么钝化膜表层可以分成两个亚层和. 对于两个试样其亚层的厚度都在 3 nm 左右.

3 结论

1 Ti32Mo 合金在 70、4 mol/L 盐酸溶液中,阳极电位为 0.2 V 时形成的钝化膜,随溅射深度的增加,钝化膜 Mo 富集因子 $f(Mo)$ 降低,表面为 1.75 至 8 nm 降低到 1.40,对于阳极电位为 0.9 V 试样,钝化 Mo 膜富集因子 $f(Mo)$ 随溅射深度变化不大,富集因子 $f(Mo)$ 在 1.32 ~ 1.42 之间波动.

2 随深度增加,高价态 Ti 和 Mo 逐渐减少,低价态 Ti 和 Mo 逐渐增加.

3 以 Mo^{x+} ($x > 0$) 完全还原为 MoO 的深度为界线,把钝化膜分成表层和过渡层. 如果以 +4 价 Mo 相对含量达到最高点为一个分界线,可以进一步把钝化膜表层分成两个亚层和.

参考文献:

[1] Bomberger H B, Plock L F. Meter. Prot., 1969, 8:45
 [2] 王光耀, 万平玉, 郑玉贵. 北京化工学院学报, 1989, 16(3):81
 [3] 王光耀, 王浩. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(2):121
 [4] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. In Handbook of X-ray Photoelectro Spectroscopy, Minnesota: Perkin - Elmer Corporation. 1979. 38, 58, 68, 104