

XPS 和 AES 研究不锈钢上金色钼酸盐转化膜

方景礼* 刘 琴** 韩克平 陈耀辉

(南京大学应用化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

用阴极电沉积法从钼酸盐溶液中获得了金黄色的不锈钢转化膜, 该膜具有良好的热稳定性和耐蚀性。XPS 和 AES 分析表明, 膜厚约为 663 Å。膜的表面钼以 Mo(VI) 存在, 而在膜内则以 Mo(VI) 与 Mo(IV) 共存。从 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区求得膜的组成为: O 51.6%, Mo 28.5%, P 13.7% 和 Fe 6.2%。循环伏安的氧化峰也证明膜内存在 Mo(IV)。

关键词: 钼酸盐 不锈钢 XPS AES 循环伏安

不锈钢的彩色化是 1927 年 Hatfield 发现的^[1], 至今已在建材、标牌、印刷和装饰品中获得了广泛的应用。不锈钢的着色有熔盐着色法、化学着色法、电解着色法和高温着色法^[2]。除高温着色法外, 目前都要用到污染严重的铬酸盐, 其中铬酸盐电解着色法还需要特殊的控制电位设备^[3]。1978 年日本专利中提出把不锈钢浸入偏钒酸钠或钼酸钠与浓硫酸和硝酸的混合溶液中, 然后经过高温处理, 可以获得均一的彩色膜^[4]。目前尚无不锈钢在钼酸盐溶液中电解着色的系统研究。本文主要介绍不锈钢在钼酸盐溶液中获得金黄色膜层的条件、膜层的耐热性和耐蚀性, 并用电子能谱法测定了膜层的元素组成、价态及组成随深度的分布。

实 验 方 法

一、着色处理

$20 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 的 1Cr18Ni9 Ti 不锈钢片, 经沾有 MgO 的细砂纸打磨, 5% 硝酸溶液活化和水洗后, 直接浸入钼酸钠和磷酸钠的混合溶液中, 在 pH 6.5, 40℃ 和 $0.15 \text{ A} / \text{dm}^2$ 的条件下进行阴极处理 40s, 即得金黄色的不锈钢膜层。

二、膜层性能的测定

1. 耐蚀性 将空白不锈钢片和金黄色不锈钢片分别浸入 5% NaCl、5% HCl 和 5% NaOH 溶液中, 观察表面状态随时间的变化。

2. 热稳定性 将金黄色不锈钢片置于不同温度的烘箱中烘烤, 观察试片颜色随温度变化。

三、膜层的电子能谱分析^[5,6]

用美国 Perkin-Elmer PHI 550 型 ESCA / SAM 多功能电子能谱仪, 使用 $\text{MgK}\alpha$ X 射线 (1253.6 eV) 作激发源, 靶电压为 10kV, 电流为 30mA。XPS 高分辨谱的通能为 50eV, 分析室压

收稿日期: 1994-09-10。

* 通讯联系人。

** 刘 琴, 现在南京财经学院。

第一作者: 方景礼, 男, 55 岁, 教授。研究方向: 表面配合物化学, 表面精饰化学。

为 10^{-7} Pa. AES 测定时电子束压为 3kV, 束流 $10\mu\text{A}$, Ar^+ 束压和束流分别为 4kV 和 15mA, 溅射面积 $5 \times 5\text{mm}^2$. 结合能用 $\text{Cl}1s(284.8\text{ eV})$ 进行标定, 误差 $\pm 0.1\text{ eV}$.

四、膜层的循环伏安分析

以 0.1mol/L 的 KCl 液为底液, 其 pH 为 4.0. 在常温下分别以空白不锈钢片、未高温老化及老化的金黄色不锈钢片作工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 扫描电压为 $-0.8\sim 1.6\text{V}$, 扫描速度为 60mV/min , 用美国 M270 型电化学参数综合测试仪进行循环伏安测定.

结 果 与 讨 论

一、膜层的性能

1. 热稳定性 将不锈钢试片按上述方法进行表面清洁和阴极着色处理, 得到金黄色的膜层, 然后置于 60°C 下老化 30min, 膜层的颜色不变, 继续延长老化时间, 膜层颜色也不发生变化, 这表明金黄色不锈钢适于在一般环境下作为一种装饰层.

2. 耐蚀性 将空白试片、未老化及老化的金黄色试片分别浸入 5% 的 HCl 、 NaCl 和 NaOH 液中, 然后观察表面的腐蚀情况, 结果如表 1 所示.

表 1 空白与老化前后金黄色不锈钢片的耐蚀性

Table 1 Anticorrosive Ability of Blank, Non-Aged and Aged Colour Stainless Steel Specimens

	blank	non-aged specimen			aged specimen		
	5% HCl	5% HCl	5% NaOH	5% NaCl	5% HCl	5% NaOH	5% NaCl
1h	5% black	light brown	colourless			blue-brown	light goldern
3h	40% black	colourless		light goldern		light brown	light goldern
5h	100% black	30% black		light goldern	light gold	colourless	light goldern
22h		80% black		light blue	blue		light goldern
48h		100% black		light blue	brown		light goldern
106h				colourless	100% black		light brown

由表 1 可知, 不锈钢进行阴极着色后, 其耐蚀性有明显的提高, 这与钼酸盐在表面的沉积有关. 比较老化前后试片的耐蚀性, 发现老化后膜层的耐蚀性比未老化的要好, 表明老化后膜更加完整、致密和牢固.

二、金黄色不锈钢表面膜的电子能谱分析

1. 金黄色膜层的厚度分析

用 Ar^+ 流对不锈钢的金黄色表面膜进行深度剥蚀, 同时用 AES 测定各组成元素的相对原子百分浓度随时间的变化曲线, 即得 AES 深度剥蚀图(见图 1).

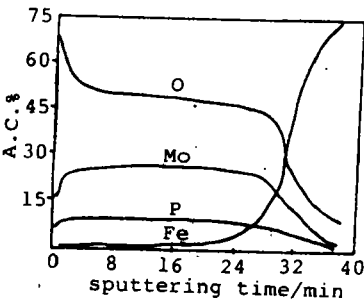
若把图中元素 O 与基体 Fe 的深度剥蚀曲线的交点处所对应的剥蚀时间与相同条件涂有 1000Å 标准 Ta_2O_5 的钽片用 Ar^+ 溅射至 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 界面(即元素 O 与元素 Ta 深度剥蚀曲线

的交点)所需的时间作为 1000Å 的厚度进行比较,按下式即可求得不锈钢金黄色膜层的厚度:

膜的厚度(Å) = $\frac{\text{剥蚀金黄色膜至界面所需的时间(min)}}{\text{剥蚀至Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta界面所需的时间(min)}} \times 1000\text{Å}$

由图 1 和标准 Ta₂O₅ 剥蚀图求得金黄色不锈钢彩色膜层的厚度为 663Å。

图1 金黄色膜层的 AES 深度剥蚀图
Fig. 1 AES depth profile curves of goldern film



2. 金黄色不锈钢表面膜的元素组成

由图 1 可见,金黄色不锈钢膜经一段时间的剥蚀后,表面污染元素已消除,在溅射 6~20min 区间,膜层的元素含量基本恒定,Fe 的含量很低,表明此时尚未溅射到基体,因此由深度剥蚀曲线的组成恒定区,可以求得膜层的元素百分组成(A. C. %)为: O 51.6%, Mo 28.5%, P 13.7% 和 Fe 6.2%。

3. 金黄色不锈钢膜中组成元素的价态

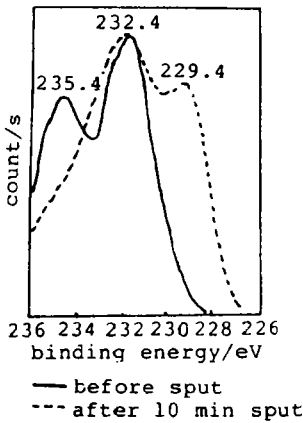


图2 钼的高分辨XPS谱
Fig. 2 High resolution XPS spectra of Mo

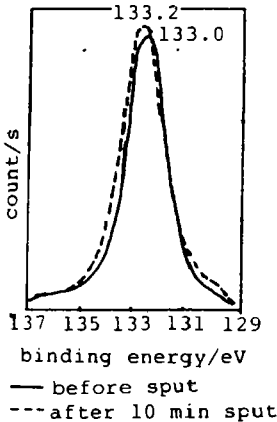


图3 磷的高分辨XPS谱
Fig. 3 High resolution XPS spectra of P

图 2 和图 3 分别为金黄色不锈钢膜中 Mo 和 P 的高分辨 XPS 图,它是在 Ar⁺ 溅射前和溅射 10min 后元素组成基本恒定时测定的,因此可以作为确定金黄色膜中元素价态的依据。由图 2 可以求得溅射前 Mo 的结合能为 232.4 eV 和 235.4 eV 两个峰,分别对应于 MoO₃ 中 Mo 的 3d_{5/2} 的 232.6 eV 和 3d_{3/2} 的 235.8 eV, 与 Na₂MoO₄ 中 Mo 的 3d_{5/2} 的 232.1 eV 和 3d_{3/2} 的 235.3 eV 也很接近^[7],表明 Mo 是以六价状态(MoO₃ 或 MoO₄²⁻)存在于膜表面。Ar⁺ 溅射 10min 后,Mo(VI)的 3d_{3/2} 的峰(235.4eV)消失,但 3d_{5/2} 的峰(232.4eV)仍然保持,同时出现

了一个新峰(229.4 eV),它与 MoO_2 中 Mo 的 $3d_{5/2}$ 的峰位值 229.6 eV 接近,表明在膜层内部同时存在 Mo(VI)和 Mo(IV)两种价态。膜内的四价钼可能是由于 Ar^+ 溅射的还原作用所致,或是电解液中钼酸盐被阴极还原的结果。由图 3 测得 P2p 的结合能在溅射前后分别为 133.0 eV 和 133.2 eV,它们与 PO_4^{3-} 中 P 的结合能一致^[8],表明膜层内外均存在磷酸盐,它在成膜过程中并未被还原。

三、金黄色不锈钢膜的循环伏安分析

图 4 和图 5 是未经老化和经高温老化后的金黄色不锈钢试片的循环伏安图。

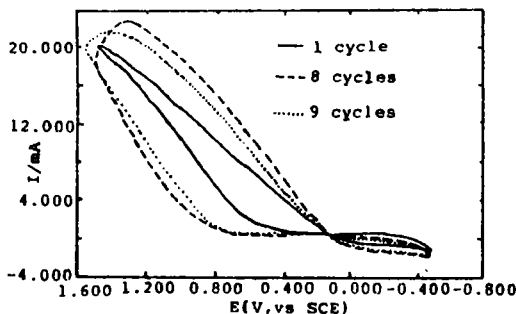
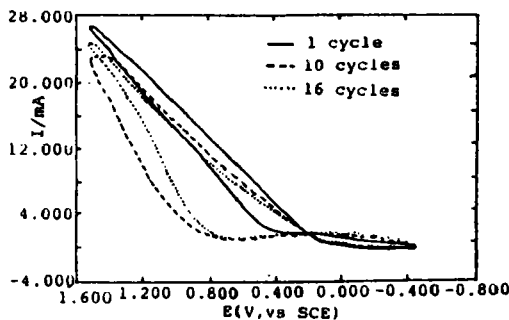


图 4 未老化的金黄色不锈钢片的循环伏安图

Fig. 4 Cycle voltammetric curves of non-aged golden stainless steel film

图 5 高温老化后的金色不锈钢片的循环伏安图

Fig. 5 Cycle voltammetric curves of aged golden stainless steel film



由图 4 可见,第一个循环的图形与空白不锈钢的相同,即无氧化-还原峰出现,表明无氧化-还原反应发生。经过几个循环后(如 8 个循环),在+1.35V 处出现一个氧化峰,随后又减小(见第 9 个循环)。参照上述电子能谱的分析结果,我们认为+1.35V 的氧化峰为 MoO_2 被氧化为 MoO_4^{2-} 的反应峰: $2\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ $E^\circ = +1.4\text{V}$ 。由于 Mo(VI)较稳定,不易被还原,所以上述反应是不可逆的。电子能谱分析表明,金黄色不锈钢膜的外表面层由 Mo(VI)组成,所以循环伏安图的第一个循环无氧化峰出现。当表面的 MoO_3 逐渐溶于酸性液后,膜层内部的 MoO_2 暴露出来,故经几个循环后就出现 MoO_2 的氧化峰。当表面彩色膜逐渐溶解后,氧化峰逐渐减小直至消失。

由图 5 可见,在第 16 个循环时才出现极微弱的 MoO_2 的氧化峰,这说明高温老化已使彩色膜内大部分的 MoO_2 转化为更加稳定的 MoO_4^{2-} 或 MoO_3 ,这也间接说明老化处理可提高膜层耐蚀性的原因。

结 论

1. 不锈钢在钼酸盐溶液中进行阴极电沉积, 可以获得耐温性和耐蚀性优良的金黄色膜。
2. 电子能谱测得金黄色膜层的厚度约为 663 Å, 膜层的元素组成为: O 51.6%, Mo 28.5%, P 13.7%, Fe 6.2%。在膜的表面 Mo 以 MoO_4^{2-} 或 MoO_3 形式存在, 在膜层内部则以 $\text{MoO}_4^{2-}(\text{MoO}_3)$ 与 MoO_2 共存。膜中的磷均以磷酸盐形式存在。
3. 金黄色膜的循环伏安分析证实膜层内部存在 MoO_2 , 故在数个循环后出现氧化峰

参 考 文 献

- (1) Hatfield, W. H., Green, H., *G. B. Pat.*, 275781(1927).
- (2) 沈宁一等, 表面处理工艺手册, 上海科学技术出版社, 69 页(1991).
- (3) 竹内武他, 日新制钢技报, p. 45 (1981).
- (4) *Jap. Pat.*, 53-16328(1978).
- (5) Fang, Jingli, Cai, Zi, *Science in China*, Ser. B, 32, 23(1989).
- (6) Fang, Jingli, Li, Ying, Ye Xiangrong et al, *Corrosion*, 49, 266(1993).
- (7) Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Gmuilenberg, G. E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp., (1978).
- (8) Brigg, D., Seah, M. P., *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., (1983).

XPS AND AES STUDIES OF THE GOLDERN MOLYBDATE CONVERSION FILM ON STAINLESS STEEL

Fang Jingli Liu Qin Han Keping Chen Yaohui
(Applied Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

A goldern conversion film was formed on stainless steel with cathodic electrodeposition method form a molybdate solution. This film displayed good thermostability and anticorrosive effect. The results of XPS and AES analysis showed that the thickness of film was 663 Å and Mo existed as Mo(VI) on the surface of the film, but as Mo(VI) and Mo(IV) in the internal layer of the film. The relative atomic percent content(A. C. %)of the film obtained from the elemental composition constant region of the profile curves by AES was O 51.6%, Mo 28.5%, P 13.7% and Fe 6.2% respectively. The cyclevoltammetric oxidation peak also showed that the Mo(IV) existed in the internal layer of the film.

Keywords: molybdate stainless steel XPS AES cyclevoltammetry