

不锈钢上黑色钼酸盐转化膜的研究^①

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)

摘要 用阴极电沉积法从钼酸盐和磷酸盐温和溶液中获得了黑色的不锈钢转化膜, 该膜具有良好的热稳定性. 电子能谱(XPS和AES)分析表明, 膜厚约为820 nm, 膜的表面钼以Mo(VI)存在, 而在膜内则以Mo(VI)与Mo(V)共存. 从AES深度剥蚀曲线的组成恒定区求得膜的组成为: O 50.9%, Mo 29.4%, P 12.6%和Fe 7.1%. 循环伏安的氧化峰也证明膜内存在Mo(V).

关键词 彩色膜, 钼酸盐, 不锈钢, 电子能谱, 循环伏安

不锈钢的彩色化是1927年Hatfield发现的^[1], 目前已被广泛用于建材、标牌、印刷等各种部门. 不锈钢着色有熔盐着色、化学着色、电解着色和高温着色^[2]. 除高温着色外, 都要用到污染严重的铬酸盐. 将锌板在钼酸盐溶液中浸渍可得到多种色彩的化学转化膜^[3]. 关于钼酸盐在金属上的转化膜有过许多研究^[4,5], 但至今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黑色膜层的条件, 膜层的热稳定性, 并用电子能谱测定了膜的厚度, 膜层的元素组成, 价态及组成随深度的分布.

1 实验方法

着色处理 50 mm × 20 mm × 0.5 mm的1Cr18Ni9不锈钢片, 经沾有氧化镁粉的细砂纸打磨, 5%硝酸溶液活化和水洗后, 直接浸入钼酸盐和磷酸盐的混合溶液中, 在pH6.5、温度40℃和电流密度0.15 A/dm²的条件下进行阴极处理30 min, 即得黑色的不锈钢膜层. 阳极为不锈钢片, 面积S_阳: S_阴 = 2:1.

膜层热稳定性测定 将黑色不锈钢试片置于不同温度的烘箱中烘烤, 观察膜层颜色随温度的变化情况.

膜层的电子能谱测定^[6,7] 用Perkin-Elmer PHI 550型ESCA/SAM多功能电子能谱仪进行测定, MgKαX射线(1253.6 eV)为激发源, 靶电压为10 kV, 电流30 mA. XPS全扫描和高分辨谱所用通能分别为100 eV和50 eV, 分析室压为10⁻⁷ Pa. AES测定时电子束压为3 kV, 束流10 μA, Ar⁺束压和束流分别为4 mA和15 mA, 溅射面积为5 mm × 5 mm. 结合能用C_{1s}(284.8 eV)进行标定, 误差±0.1 eV.

膜层的循环伏安测定 0.1 mol/L KCl溶液为底液, 在pH4.0, 常温下分别以空白不锈钢片和黑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-0.5

① 本文1994-09-24收到, 1995-01-03收到修改稿

~1.5 V,扫描速度为0.1 V/s.用M270型电化学参数综合测试仪进行循环伏安测定.

2 结果与讨论

膜层的热稳定性 将不锈钢试片按上述方法进行阴极着色处理,得到黑色膜层,然后置于60℃下老化30 min,膜层的颜色不变,表明黑色膜层适于在一般环境下作为一种装饰层.

膜层的厚度分析 用 Ar^+ 流对不锈钢黑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比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对应的剥蚀时间与相同条件涂有100 nm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100 nm的厚度进行比较,按下式即可求得不锈钢黑色膜层的厚度:

$$\text{膜的厚度(nm)} = \frac{\text{剥蚀黑色膜至界面所需的时间(min)}}{\text{剥蚀至Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta界面所需的时间(min)}} \times 100 \text{ nm}$$

由图1和标准 Ta_2O_5 剥蚀图求得黑色不锈钢彩色膜的厚度约为820 nm.

膜层的元素组成 图2为黑色不锈钢膜层的XPS全扫描图,由图可大致断定膜层主要由O、Mo、P等元素组成,图中元素C的峰是由于污染所造成的.

又由图1可见,黑色不锈钢膜经一段时间的剥蚀后,表面污染元素已消除,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,可以求得黑色不锈钢膜的元素组成:O 50.9%,Mo 29.4%,P 12.6%和Fe 7.1%.

膜层中组成元素的价态 图3和图4分别为黑色不锈钢膜中Mo和P的高分辨XPS图,它们是在 Ar^+ 溅射前和溅射10 min后组成基本恒定时测定的,因此可以作为确定黑色膜层中元素价态的依据.

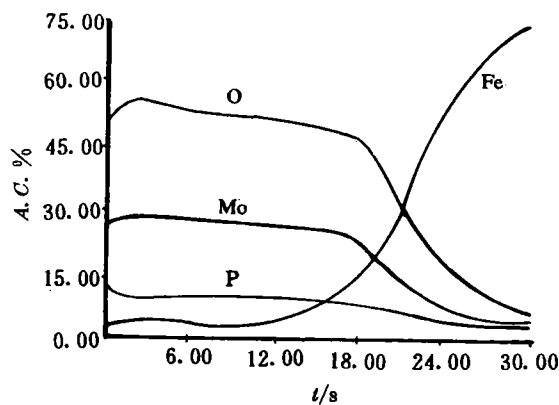


图1 黑色膜层的AES深度剥蚀图

Fig. 1 AES depth profile curves of the black film

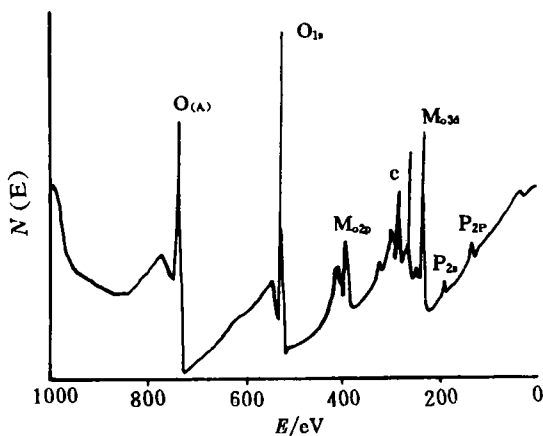


图2 黑色膜层的XPS全扫描图

Fig. 2 Survey XPS spectrum of the black film

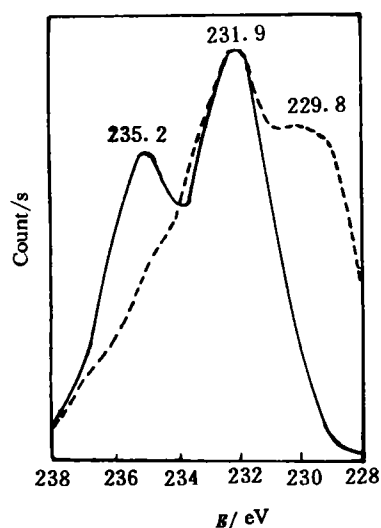


图3 黑色膜层中Mo的XPS高分辨图

——溅射前 -----溅射10 min后

Fig. 3 High resolution XPS spectra of Mo in the black film

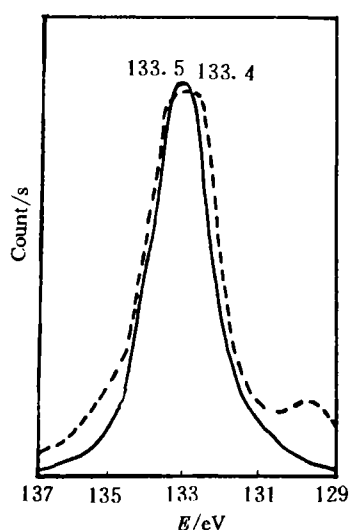


图4 黑色膜层中P的XPS高分辨图

——溅射前 -----溅射10 min后

Fig. 4 High resolution XPS spectra of P in the black film

由图3可知溅射前Mo的结合能为235.2 eV和232.0 eV两个峰,分别对应于 MoO_3 中Mo的 $3d_{3/2}$ 的235.8 eV和 $3d_{5/2}$ 的232.6 eV,与 Na_2MoO_4 中Mo的 $3d_{3/2}$ 的235.3 eV和 $3d_{5/2}$ 的232.1 eV也很接近^[8],这表明在黑色不锈钢膜层的表面,Mo是以六价状态(MoO_3 或 MoO_4^{2-})存在。Ar⁺溅射10 min后,Mo(VI)的 $3d_{3/2}$ 的峰235.2 eV消失, $3d_{5/2}$ 的232.0 eV保持,同时又出现一个新峰(229.8 eV),它与 MoO_2 中Mo的 $3d_{3/2}$ 的峰位值229.6 eV相当,表明在膜层内部同时存在Mo(VI)和Mo(IV)两种状态。膜内的四价钼可能是电解液中钼酸盐被阴极还原的结果。低价钼的存在和阴极膜的不断加厚正是形成各种彩色不锈钢膜的条件。

由图4测得 P_{2p} 的结合能在溅射前后分别为133.5 eV和133.4 eV,它们与 PO_4^{3-} 中P的结合能一致^[9],表明膜内外均存在磷酸盐,在成膜过程中它并未被还原。

膜层的循环伏安分析 图5和图6分别是空白不锈钢试片和黑色不锈钢试片的循环伏安图。

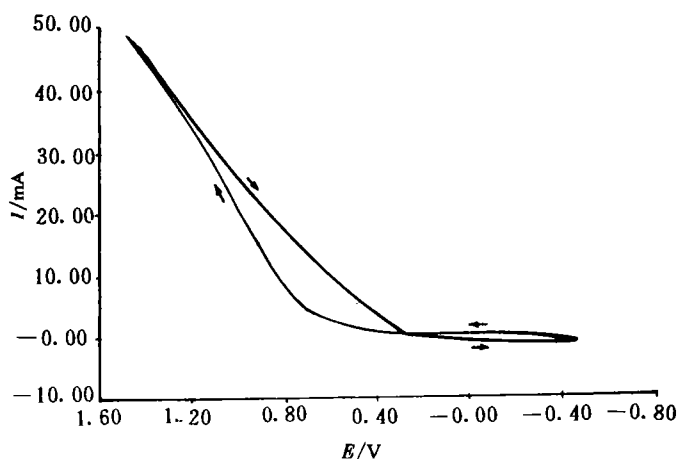
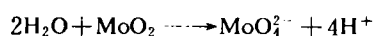


图5 空白不锈钢试片的循环伏安图

Fig. 5 Cycle voltammetric curves of the blank stainless steel specimen

由图6可见,第一个循环的图形与空白不锈钢的图形(见图5)相同,无氧化—还原峰出现,表明无氧化—还原反应发生.经过几次循环后(如第8个循环),在+1.36 V处出现了一个氧化峰,且随扫描次数的增多,峰又减小.参照上述电子能谱的分析结果,我们认为+1.36 V的氧化峰可能表征 MoO_2 被氧化成 MoO_4^{2-} 的反应峰,即



由于 Mo(VI) 较稳定,不易被还原,故该过程是不可逆的.电子能谱分析表明,黑色不锈钢膜的外表面

面层由 Mo(VI) 组成,当表面的 MoO_3 逐渐溶于酸性溶液后,膜层内部的 MoO_2 被暴露,这可能就是上述伏安扫描经过几个循环后才出现 MoO_2 氧化峰的原因,随着表面彩色膜逐渐溶解,该氧化峰又逐渐减小直到消失.

3 结 论

- 1) 不锈钢在钼酸盐溶液中进行阴极电沉积,可以获得热稳定性良好的黑色膜层.
- 2) 电子能谱测得黑色膜层的厚度约为820 nm.膜层的元素组成为:O 50.9%, Mo 29.4%, P 12.6%和Fe 7.1%.在膜的表面Mo以 MoO_4^{2-} 或 MoO_3 形式存在,在膜层内部则以 MoO_4^{2-} (或 MoO_3)与 MoO_2 形式共存.膜中的磷均以磷酸盐的形式存在.
- 3) 黑色膜层的循环伏安分析证实膜层内部存在 MoO_2 .

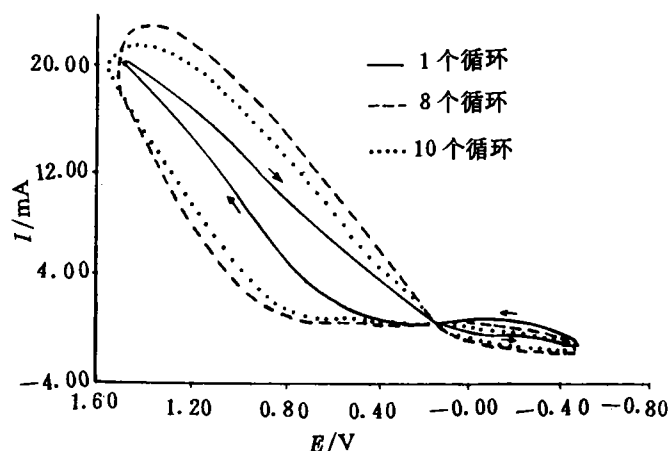


图6 黑色不锈钢试片的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammetric curves of the black stainless steel specimen

Studies of the Black Molybdate Conversion Film on Stainless Steel

Fang Jingli Liu Qin Han Keping Chen Yaohui

(Applied Chem. Inst., State Key Lab. Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A black conversion film was formed on stainless steel with cathodic electrodeposition method from a molybdate-phosphate solution. This film displayed good thermostability. The results of XPS and AES analysis showed that the thickness of the film was 820 nm and that Mo existed as Mo(VI) in the surface of the film, while existed 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 depth profile curves by AES was O 50.9%, Mo 29.4%, P 12.6% and Fe 7.1% respectively. The cycle voltammetric oxidation peak also showed that Mo (IV) existed in the internal layer of the film.

Key words Colorring film, Molybdate, Stainless steel, XPS, AES, Cycle voltammetry.

References

- 1 Hatfield W H, Green H. *GB Pat.* 275781(1927)
- 2 沈宁一等. 表面处理工艺手册. 上海:上海科学技术出版社, 1991:69
- 3 Wilcox G D, Gabe D R. Chemical molybdate conversion treatment for zinc. *Metal Finishing*, 1988, 86(9):71~74
- 4 Wilcox G D, Gabe D R, Warwick M E. The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions. *Corrosion Science*, 1988, 28(6):577~587
- 5 Wilcox G D, Gabe D R, Warwick M E. Molybdate passivation treatments for tinplate. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1988, 66(3):89~91
- 6 Fang Jing Li, Cai Zi. Tarnish and Protection of Silver Deposit. *Science in China, Ser. B*, 1989, 32:23
- 7 Fang Jing Li, Li Ying, Ye Xiang Rong et al. Passive films and corrosion protection due to phosphonic acid inhibitors. *Corrosion*, 1993, 49:266
- 8 Wagner C D, Rigg W M, Davis L E et al. *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp., 1978
- 9 Briggs D, Seah M P. *Practical Surface Analysis by Auger and x-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 1983