

1995-11-28

A Photoelectrochemical Investigation of A.C.Modulated Passive Films on 304 Stainless Steel in Weak-alkaline and Neutral Solution

Tianbao Du

Chunan Cao

Jiakang Yu

Haichao Lin

Recommended Citation

Tianbao Du, Chunan Cao, Jiakang Yu, Haichao Lin. A Photoelectrochemical Investigation of A.C.Modulated Passive Films on 304 Stainless Steel in Weak-alkaline and Neutral Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(4): 402-407.

DOI: 10.61558/2993-074X.1311

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss4/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

在弱碱性及中性介质中 AISI304 不锈钢 载波钝化膜光电化学研究^①

杜天保* 曹楚南 余家康 林海潮

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 采用光电化学方法——恒电位光电流测量技术研究了 AISI304 不锈钢在 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及 0.5 mol/L Na_2SO_4 介质中载波钝化膜, 光电流测量结果表明: 光电流大小与电极电势、成膜条件及测量介质有关. 载波钝化膜基本上是高度无序的非晶态膜.

关键词 载波, 光电流, 光电化学, 不锈钢

近年来金属或合金表面氧化膜的物理化学性质引起了很多兴趣. 由于“原位”技术可避免将非常薄的钝化膜移出电解质溶液时可能发生的改变而受到重视. 同时由于很多金属或合金的钝化膜具有半导体的性质, 钝化膜自成一体, 并具有独特的性质, 它们的化学计量与结构会反映在光电化学性质中, 所以近年来光电化学作为一种有效的原位测量技术已应用于金属电极钝化膜结构和组成的研究^[1]. Sato 比较了硫酸介质中的镍和铁表面膜的半导体性质, 并给出 P-型氧化膜比 n-型氧化膜更容易阳极断裂的结论^[2]. Burleigh 研究了 Zr、Ti、Zn 等大禁带宽度金属氧化膜的腐蚀电流和光电流之间的关系^[3]. 杨迈之等研究了 Zr 表面氧化膜的光电化学性质, 得出 Zr 表面氧化膜为双层结构的结论^[4]. 关于载波钝化膜耐蚀性提高的电化学研究已有很多^[5,6], 但载波钝化膜的光电化学性质尚未进行深入的分析研究, 本文采用光电化学方法配合电化学测试技术对 AISI304 不锈钢在不同介质中的钝化膜进行了研究.

1 实验方法

实验电极为直径 1.2 cm 的 AISI304 不锈钢圆棒, 用环氧树脂涂封电极, 只露出工作表面, 依次用 600#, 1000# 金相砂纸打磨至镜面, 再用丙酮、二次蒸馏水冲洗干净移入带有石英玻璃窗口的电解池中进行实验, 实验所用溶液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 及 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 用分析纯试剂与二次蒸馏水配制, 采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 电化学实验试样先在 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中于 0.6 V 直流电位下叠加不同幅度频率为 1 Hz 的方波钝化 30 min, 然后转移入其它介质进行测量, 本文所有电位均相对于 SCE, 实验均在室温下进行.

1) 活化时间 T_a 的测量

① 本文 1995-05-17 收到, 1995-06-18 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

将试样移入0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中,测量开路电位变化. 电位突然降低的时间定为活化时间.

2) 孔蚀破裂电位 E_b 的测量

将试样移入0.1 mol/L NaCl 中,以0.2 mV/s 进行动电位扫描. 电流急剧上升的电位为孔蚀破裂电位.

3) 阻抗的测量

采用PAR 378 系统进行阻抗的测量. 用“EQUIVALENT”软件解析结果.

4) 光电化学实验

光源为350 W 氙灯,用(Model 197 A, EG&G PARC, 180 Hz)斩光器把光束调制成方波信号,通过锁定放大器(Model 5208, EG&G PARC)测定光电流,不锈钢电极电位及载波用恒电位仪(Model 273 PARC)控制,采用恒电位测量,每隔50 mV 测一个数据点,时间间隔为3 min.

2 结果与讨论

2.1 硫酸钠介质中的光-伏曲线

图1 为304 不锈钢在0.5 mol/L Na_2SO_4 介质中的钝化曲线. 由图可看出,在1 100 mV 时,开始出现过钝化,1 400 mV 时处于二次钝化区. 图2 为304 不锈钢在0.2 V 直流电位下叠加幅度

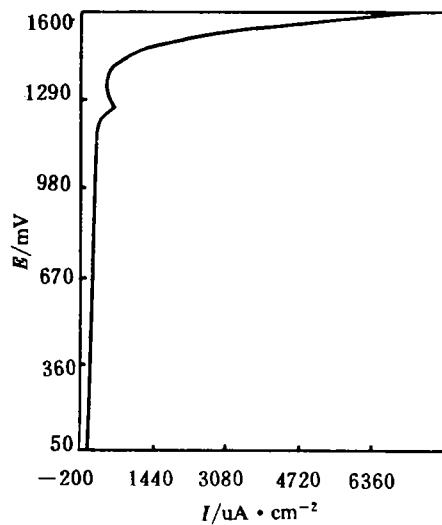


图1 304 不锈钢在0.5 mol/L Na_2SO_4 介质中的阳极极化曲线

扫描速度:0.2 mV/s

—●— $0H_2$ —▲— $1H_2$ —+— $5H_2$

Fig. 1 The anodic polarization curve of 304 stainless steel in 0.5 mol/L Na_2SO_4

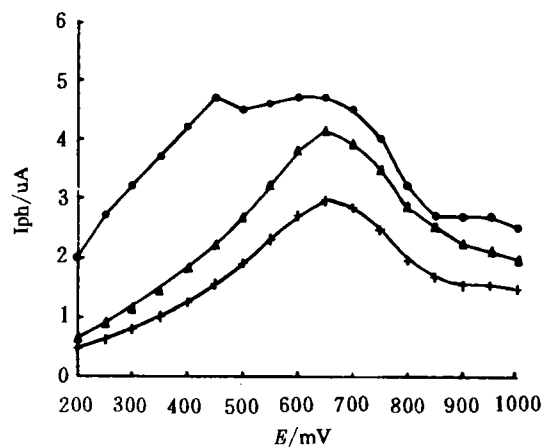


图2 304 不锈钢载波钝化膜的光-伏曲线

电极在+200 mV 直流电位下叠加幅值为50 mV 不同频率的方波钝化1 h

—●— $0H_2$ —▲— $1H_2$ —+— $5H_2$

Fig. 2 Photocurrent vs potential curves for 304 stainless steel

为 50 mV 不同频率的方波钝化 1 h 测得光伏曲线. 不锈钢的主要成分为铁和铬, 其光电响应也可认为是由于不同的铁和铬的氧化物共同响应所组成, 其它元素可作掺杂处理^[7]. 对于非晶态或高度无序的氧化膜, 由于禁带中存在大量的定域态而允许 $h\nu < E_g$ 的光子吸收. 如果光激发电子进入这些定域态, 光电流的产生将与电子逸出定域态势阱的几率有关^[8]. 电子由于热激发而逸出势阱的几率可用 Poole-Frenkel 关系表式^[9]:

$$P_{PF} = \exp(- (E_i - \beta\phi^{1/2}) / kT) \tag{1}$$

$$\beta = (q^3 / \epsilon\epsilon_0\pi)^{1/2} \tag{2}$$

其中 P_{PF} 为逃逸几率, E_i 为离子化能, ϕ 为电场强度, ϵ 为介电常数, ϵ_0 为真空电导率, q 为电子电荷, E_i 由势阱与最低导带边缘能量差决定. 当光电响应服从 Poole-Frenkel 效应, 光电流正比于 P_{PF} .

由 Schottky 模型, 空间电荷区宽度可表示为

$$W = W_0 (E - E_{FB})^{1/2} \tag{3}$$

$$W_0 = (2\epsilon\epsilon_0 / qN)^{1/2} \tag{4}$$

而空间电荷区电场强度为

$$\phi = (E - E_{FB}) / W \tag{5}$$

其中 E 为电极电势, E_{FB} 为平带电势, 其它符号如通常意义, 于是,

$$I_{ph} \propto P_{PF} \propto \exp(- E_i - \beta W_0^{1/2} (E - E_{FB})^{1/4} / kT) \tag{6}$$

图 3 为图 2 中光电流数据按式 (6) 得出的 Poole-Frenkel 图 (取光电流为零时的电位为平带电势 $E_{FB} = 0$ mV). 由图可以看出电位在 +600 mV 以前确实符合 Poole-Frenkel 效应, 说明此条件下的钝化膜为高度无序的非晶态膜. 当电位高于 +600 mV 时, 曲线下弯, 不再服从 Poole-Frenkel 关系, 这可能是由于电位升高时电场强度增大, 基底的隧道电流的作用造成.

由图 2 还可以看到, 随着叠加交流电方波频率的增加, 光电流信号变小. Mansfeld 曾经研究过酸性介质中 304 不锈钢载波钝化膜的光电化学性质, 得出载波钝化膜的禁带宽度增大, 表面铬发生富集^[10], 我们实验所用光源为白光, 对于较大禁带宽度的半导体, 光谱中 $h\nu > E_g$ 的有效光强较小, 因此载波钝化后, 光电流变小.

2.2 硼酸钠介质中载波钝化膜的性质

图 4 为 AISI 304 不锈钢在 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中的钝化曲线. 可以看到在 +950 mV 左右进入过钝化区, 但没有观察到二次过钝化区的出现.

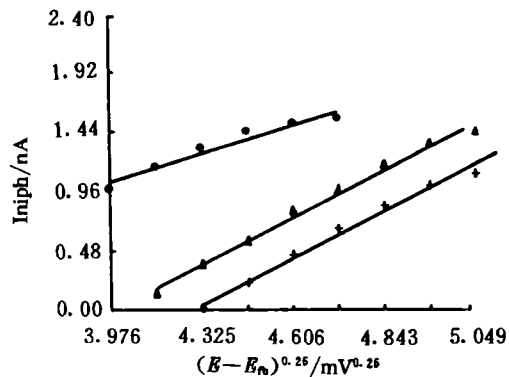


图 3 304 不锈钢载波钝化膜的 Poole-Frenkel 图
● 0H₂ ▲ 1H₂ + 5H₂

Fig. 3 Poole-Frenkel plot for 304 stainless steel obtained replotting the data from Fig. 3

表1 为304 不锈钢在0.1 mol/L Na₂B₄O₇ 介质中载波钝化膜的电化学参数随载波幅度的变化.

表1 304 不锈钢载波钝化膜的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters for AISI 304 stainless steel AV modulated passive films

参数	0(mV)	50(mV)	150(mV)	300(mV)
R_p (ohm)	77630	35660	76980	32120
C (μ F)	25.43	24.85	26.42	24.06
Ta (s)	32	332	510	850
E_b (mV)	259	234	320	291

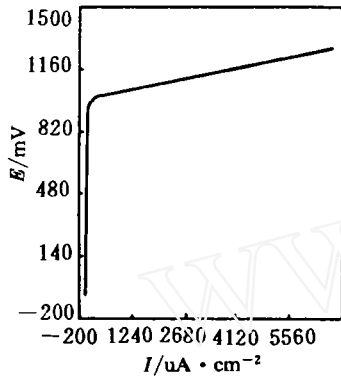


图4 304 不锈钢载在0.1 mol/L Na₂B₄O₇ 介质中的阳极极化曲线
扫描速度:0.2 mV/s

Fig. 4 The anodic polarization curve of 304 stainless steel in 0.1 mol/L Na₂B₄O₇

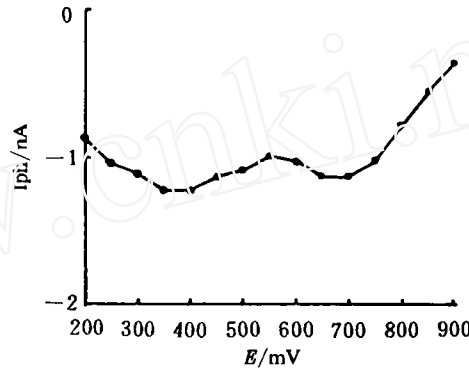


图5 304 不锈钢钝化膜的光-伏曲线
电极在+200 mV 直流电位下钝化1 h
—●— A=0

Fig. 5 Photocurrent vs potential curve for 304 stainless steel

可以看出, R_p 、 E_b 与载波幅值的关系较复杂, 不是单调函数. C 基本上不随载波幅值而变化, Ta 随载波幅值单调上增, 且直流钝化 Ta 只有几十秒, 说明该钝化膜基本上不具保护作用.

图5 为304 不锈钢在0.1 mol/L Na₂B₄O₇ 介质中于0.2 V 直流电位下钝化1 h 的光伏曲线. 其光电流为负值且很大, 呈P-型半导体性质. 金属氧化膜中的缺陷与其耐腐蚀性质有很密切的关系. 一般认为缺陷密度越大, 金属越容易发生腐蚀^[9]. 从表1 Ta 值可看出, 直流钝化膜可能是高缺陷密度的氧化膜. 当缺陷密度足够高时, 半导体能带会发生严重弯曲, 以至表面上的Fermi能级插入导带边缘之上或价带边缘之下, 形成简并半导体^[11], 对于图6, 一方面可能是由于高缺陷密度的作用, 近似形成简并半导体, 出现较大光电流, 另一方面也可能是由于缺陷的作用使隧道电流成为可能, 从而导致负光电流的产生.

图6 为304 不锈钢在0.1 mol/L Na₂B₄O₇ 介质中于0.2 V 直流电位下叠加不同频率幅度为1 Hz 的方波钝化1 h 的光-伏曲线. 其最大峰值电流随振幅增加而向高电位区移动, 这可能与钝化膜的缺陷减少及耐蚀性提高的原因有关.

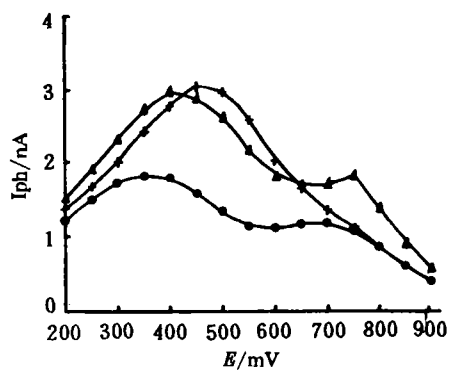


图6 304 不锈钢载波钝化膜的光-伏曲线
 电极在 +200 mV 直流电位下叠加频率为 1 Hz 不同幅值的方波钝化 1 h
 —●— A = 50 —▲— A = 150
 —+— A = 300

Fig. 6 Photocurrent vs potential curves for 304 stainless steel

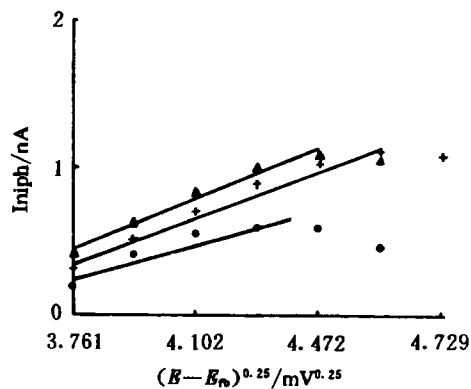


图7 304 不锈钢载波钝化膜的 Poole-Frenkel 图
 ● A = 50 ▲ A = 150 + A = 300

Fig. 7 Poole-Frenkel plot for 304 stainless steel obtained replotting the data from Fig. 6

图7 为图6 中光电流数据按式(6)得到的 Poole-Frenkel 关系图,可看出在峰值电位以前呈现直线关系,符合 Poole-Frenkel 效应. 这也说明在该条件下生成的钝化膜为无序的非晶态膜.

4 结 论

- 1) 光电化学方法可以成为研究不锈钢载波钝化膜性质的有用手段.
- 2) AISI 304 不锈钢钝化膜为高度无序的非晶态膜,载波钝化后,光电流变小,可能与铬在其表面的富集有关.

A Photoelectrochemical Investigation of A. C. Modulated Passive Films on 304 Stainless Steel in Weak-alkaline and Neutral Solution

Du Tianbao Cao Chunan Yu Jiakang Lin Haichao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Abstract A photoelectrochemical investigation has been carried out on AISI 304 stainless

steel AV modulated passive film in 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution. Photocurrent curve depends on the potential, passive condition and testing solutions. The results of the measurements indicate that the photoresponse is determined by the defects in the electronic structure of the films when the defects lead to localized states in the bandgap region. It is concluded that the passive film on AISI 304 stainless steel is in a highly disordered amorphous state.

Key words A. V. modulation, Photocurrent, Photoelectrochemistry, Stainless steel

References

- 1 Stimming U. Photoelectrochemical studies of passive films. *Electrochimica Acta*, 1986, 31:415
- 2 Sato N. Anodic breakdown of passive films on metals. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(2):255
- 3 Burleigh T D. Anodic photocurrents and corrosion currents on passive and active-passive metals. *Corrosion*, 1989, 45(6):465
- 4 杨迈之等. 铝表面氧化膜的光电化学研究. *电化学*, 1995, 1(1):50
- 5 Wendt J L, Chin D T. The A. C. corrosion of stainless steel- I. The polarization of ss304 and ss316 in acid sulfate solutions, *Corrosion Science*, 1985, 25:901
- 6 宋光铃, 曹楚南, 林海潮等. 载波钝化及其后处理对不锈钢钝化膜组成及稳定性的影响. *中国腐蚀与防护学报*, 1992, 12(1):77
- 7 Di Paola A, Shukla D, Stimming U. Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions. *Electrochimica Acta*, 1991, 36:345
- 8 林仲华等. 电化学中的光学方法. 北京:科学出版社, 1990:419
- 9 Schmuki P, Bohni H, Mansfeld F. A photoelectrochemical investigation of passive films formed by alternating voltage passivation. *J. Electrochemical Society*, 1993, 140:L119
- 10 Schmuki P, Bohni H. Metastable pitting and semiconductive properties of passive films. *J. Electrochemical Society*, 1992, 139: 1 908
- 11 S. R. 莫里森. 半导体与金属氧化膜的电化学. 北京:科学出版社, 1988:95