

2005-08-28

Investigation, on the Accelerated Dissolution of Metal Induced by AFM Tip Scratching and Suppressed by Inhibitors

Jun-e QU

Xing-peng GUO

Recommended Citation

Jun-e QU, Xing-peng GUO. Investigation, on the Accelerated Dissolution of Metal Induced by AFM Tip Scratching and Suppressed by Inhibitors[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 319-323.

DOI: 10.61558/2993-074X.1661

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/15>

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.

AFM 探针刮擦诱导金属加速溶解行为及 缓蚀剂抑制效果研究

屈钧娥, 郭兴蓬*

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉, 430074)

摘要: 应用原子力显微镜 (AFM) 探针刮伤技术研究缓蚀剂对探针诱导铜镍合金加速溶解作用的影响. 实验表明, 在 1.5 mol/L NaCl 和 0.01 mol/L HCl 溶液中, 使用 AFM 探针在 750 nN 的力负载条件下以接触模式对铜镍合金表面持续扫描, 会加速样品的溶解, 并在探针刮擦区域形成蚀坑. 将有机缓蚀剂十二胺及无机缓蚀剂铬酸钠添加到腐蚀介质中后, 由于在合金表面形成了吸附膜和钝化膜, 从而抑制探针刮擦引起的铜镍合金的加速溶解.

关键词: AFM 探针刮擦; 加速溶解; 铬酸钠; 十二胺

中图分类号: TG174

文献标识码: A

原子力显微镜 (AFM) 由于它具有高分辨率、可在液相中操作、对样品无导电性要求等特点而特别适用于原位研究金属与溶液界面腐蚀的发生、发展过程以及腐蚀机理^[1]和缓蚀剂对金属腐蚀行为的影响^[2]. 恒力模式下工作的原子力显微镜可通过控制扫描针尖和样品之间的作用力获得样品的表面信息. 一般而言, 在针尖上施加一个很小的力, 不会对样品表面特别是硬度较高的表面造成损伤, 但如施加较大的作用力, 可能明显地影响样品的表面状态. 因此, 可利用 AFM 探针刮擦技术研究不同作用力下金属表面微区的腐蚀行为. Guay 和 Frankel 等的研究表明, 探针在样品表面的刮擦作用可以加速铝及铝合金在 NaCl 溶液中的局部溶解^[3-5].

铜及其合金具有优异的导电、导热性能, 易于加工成型, 在工业中得到了广泛的应用, 研究铜及铜合金的腐蚀行为及其防腐蚀措施具有重要的实际意义. 有文献指出, 胺类有机化合物在一些介质中对铜的腐蚀有抑制作用^[6], 铬酸盐也是一种对铜镍合金有效的无机钝化型缓蚀剂^[7]. 本文选用铬酸钠以及结构简单的十二胺作缓蚀剂, 应用

AFM 探针刮伤技术, 研究了两种缓蚀剂在 NaCl 和 HCl 介质中, 对 AFM 探针刮擦诱导发生的铜镍合金加速溶解行为影响.

1 实验

AFM 为 SPA400 型 (日本精工), 工作模式为接触式, 探针型号 SHDF20, 力弹性常数 20 N/m, 施加在探针上的力为 750 nN. 实验溶液分别为 1.5 mol/L NaCl 和 0.01 mol/L HCl, 十二胺和铬酸钠的添加浓度均为 0.005 mol/L. 铜镍合金箔样品 (% by mass: 40.68 Ni, 1.54 Mn, 5.91 P, 0.16 S, 0.02 Mg, 0.29 Fe, 0.04 Si, 0.02 Zn) 经 SiC 砂纸打磨, 金刚石研磨膏抛光至 0.5 μm 粒度, 无水乙醇超声清洗, 于空气中保存备用. 室温测试, 将试样浸入溶液, 0.5 h 之后选取 4 μm × 4 μm 的区域作 30 min 的连续扫描, 然后观察试样表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 探针刮擦对铜镍合金加速溶解的作用

将准备好的试样分别在 1.5 mol/L 的 NaCl 和 0.01 mol/L HCl 中浸泡 30 min, 然后使探针在 750 nN 的力负载下对选定的 4 μm × 4 μm 区域连续扫

描 30 min 之后,测定包括被刮擦区在内的 $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 区域的表面形貌及其断面轮廓,分别如图 1a、c 和 b、d (该断面对应于图 a、c 中划线之处) 所示。

从图 1 可见,在 NaCl 和 HCl 溶液中,合金表面被探针刮擦区域分别形成了深度大约为 35 nm (b) 和 80 nm (d) 的蚀坑。在 NaCl 溶液中,其未经探针作用的自然腐蚀区域经抛光后于表面留下的抛光痕迹仍可清晰分辨 (a)。而对 HCl 溶液,自然腐蚀区域则发生了明显的均匀溶解 (c)。说明两种介质中被探针刮擦区域相对于自然腐蚀区域都发生了加速溶解。

Guay 研究了针尖刮擦对铝样品表面的加速溶解作用,认为探针在施加一定力的作用下连续对样品表面进行扫描,探针和样品之间的摩擦作用使样品表面局部升温,由此获得的能量足以克服金属离子与 Cl^- 发生化学反应的活化能垒,形成可溶性的络合物,加速了铝氧化膜的破坏和铝基体的溶解,致使被刮擦区域出现了加速腐蚀^[3]。本文实验表明,原子力显微镜探针与金属表面的连续摩擦使金属表面局部升温而促进了铜镍合金中的 Cu、Ni 与 Cl^- 的络合溶解,同时探针的刮擦也可能破坏金属表面的钝化膜,两种因素共同作用明显加速了被探针刮擦区域的腐蚀溶解。

铜镍合金的表面易于形成由 Cu_2O 、 CuO 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 NiO 等组成的保护膜。该保护膜在氯化钠介质中需要一定的诱导时间才能发生破坏,并以孔蚀、沿晶腐蚀等形式发生溶解^[8],但在酸性环境中却不稳定,容易发生化学溶解,进而使基体裸露于腐蚀性介质中而加速电化学腐蚀,导致合金在 HCl 溶液中的自腐蚀及其被刮擦区域的加速腐蚀都比 NaCl 溶液中的更为剧烈。

2.2 铬酸钠的抑制作用

图 2 示出在含有 $0.005\ \text{mol/L Na}_2\text{CrO}_4$ 的 $1.5\ \text{mol/L NaCl}$ 和 $0.01\ \text{mol/L HCl}$ 溶液中,由同一的刮擦实验测得的包含刮擦区在内的合金表面形貌 (a、c) 以及其断面轮廓 (b、d, 对应于图 a、c 中划线之处)。与图 1 比较,此时铜镍合金非刮擦区域的自然腐蚀在两种介质中均得到了一定程度的抑制。在 NaCl 溶液中,合金被刮擦部位没有出现如图 1a 所示蚀坑,但形貌却与周围金属表面相异,存在刮伤痕迹。而在 HCl 溶液中,虽然刮擦区域仍然形成蚀坑,但深度仅约 20 nm,比不含 Na_2CrO_4 的蚀坑深度约小 60 nm。由此可见,缓蚀剂铬酸钠无论在 NaCl 或者 HCl 溶液中,都能够在抑制铜镍合金自然腐蚀的同时,抑制探针刮擦带来的合金的加速溶解作

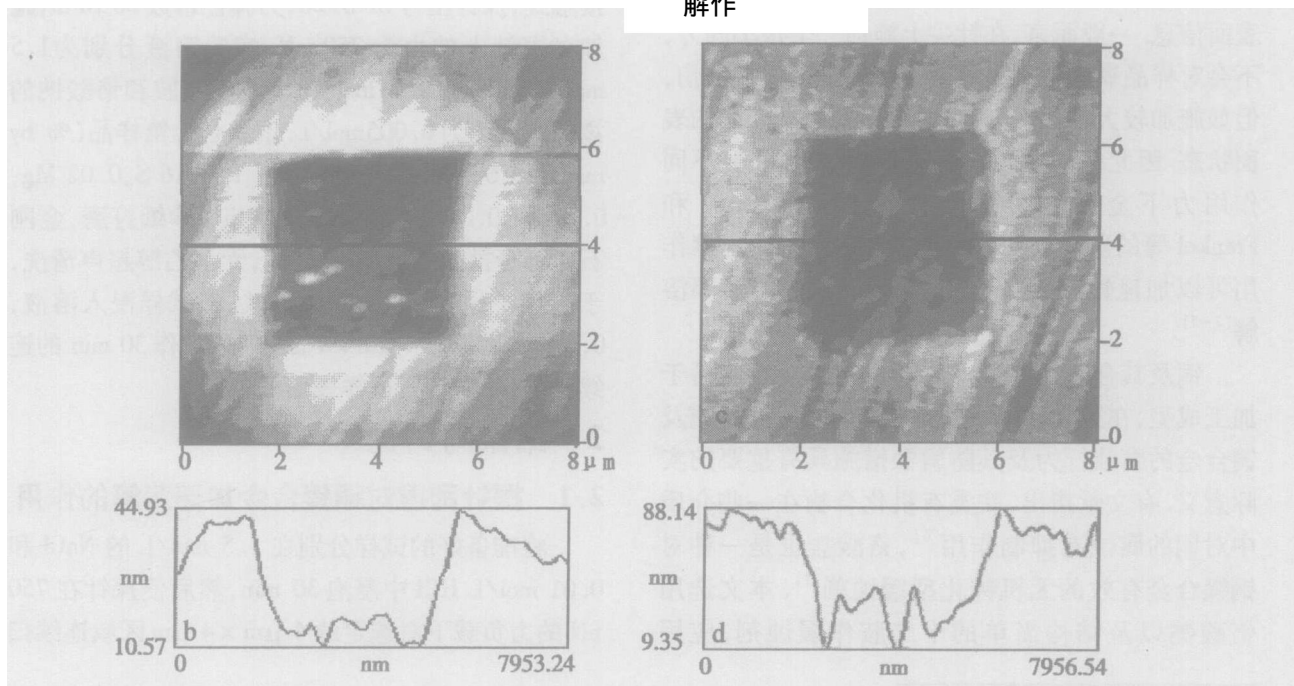


图 1 铜镍合金在 $1.5\ \text{mol/L NaCl}$ 溶液 (a、b) 和 $0.01\ \text{mol/L HCl}$ 溶液 (c、d) 中的腐蚀形貌及其断面图

Fig 1 Corrosion topographic images of the Cu-Ni alloy and its line profiles obtained in $1.5\ \text{mol/L NaCl}$ solution (a、b) or in $0.01\ \text{mol/L HCl}$ solution (c、d)

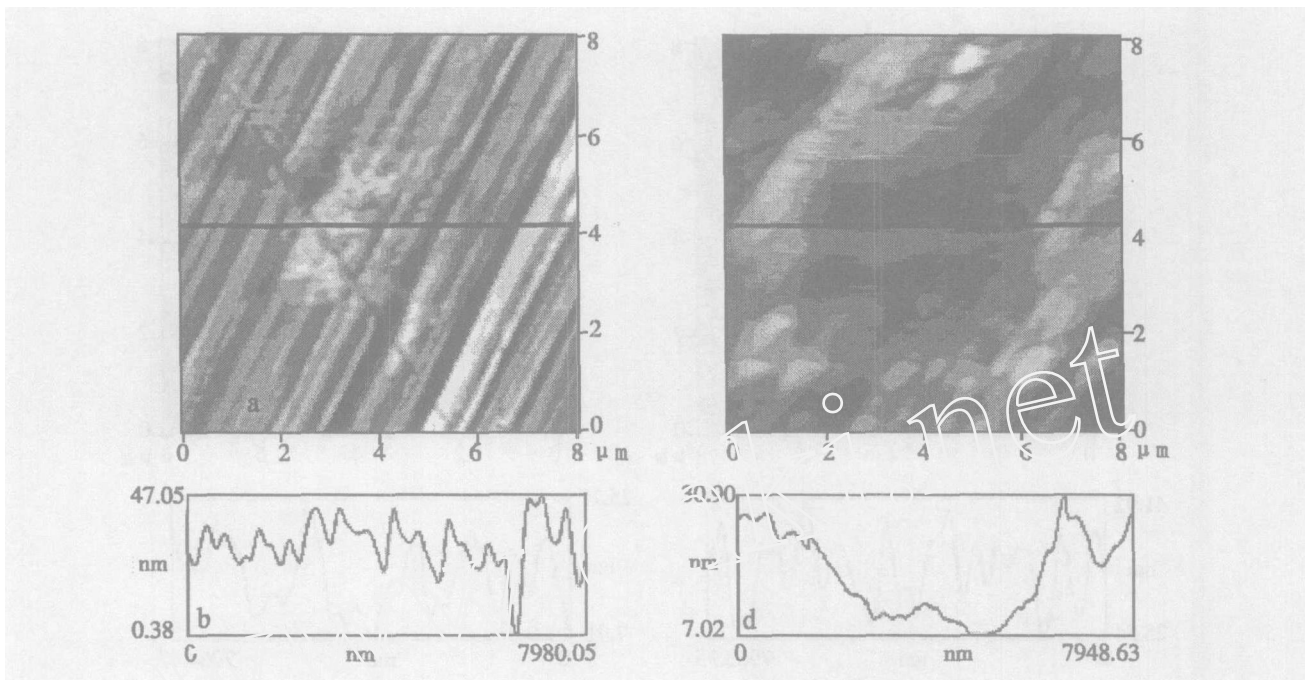


图 2 铜镍合金在含有 0.005 mol/L Na_2CrO_4 的 1.5 mol/L NaCl 溶液 (a, b) 和 0.01 mol/L HCl 溶液 (c, d) 中的腐蚀形貌及其断面图

Fig 2 Corrosion topographic images of the Cu-Ni alloy and its line profiles obtained in 1.5 mol/L NaCl solution containing 0.005 mol/L Na_2CrO_4 (a, b) and in 0.01 mol/L HCl solution containing 0.005 mol/L Na_2CrO_4 (c, d)

用。

铬酸根离子可以吸附在铜镍合金表面, 由于它具有较强的氧化性可使破坏的氧化膜得以迅速修复, 在合金表面形成大致含有 CuO 、 NiO 、 Cr_2O_3 的混合氧化物膜^[7], 一方面可使表面膜的硬度增强, 另一方面更致密的氧化膜对合金基体起到腐蚀防护作用, 使得铜镍合金的加速溶解受到了抑制。在探针刮擦铜镍合金表面的过程中, 存在着钝化膜破坏和修复的交替过程, 导致在 NaCl 溶液中被刮擦区域呈现刮伤痕迹。而在 HCl 溶液中由于 H^+ 会溶解保护膜, 致使铬酸钠对探针因刮擦引起的加速溶解作用的抑制效果不如在 NaCl 溶液中的明显, 仍形成蚀坑。

2.3 十二胺的抑制作用

在同一实验条件下, 用添加 0.005 mol/L 十二胺的 1.5 mol/L NaCl 或 0.01 mol/L HCl 溶液作刮擦实验, 即如图 3 所见。在两种溶液中, 非刮擦区域的自然腐蚀都得到了抑制, 其相应的刮擦区域没有出现蚀坑, 和周边未刮擦区域相比无明显的形貌差异。显然, 在 NaCl 和 HCl 溶液中, 缓蚀剂十二胺既可抑制铜镍合金的自然腐蚀, 也能抑制因探针刮擦

引起的合金的加速溶解, 而且对探针刮擦引起的加速腐蚀, 十二胺的抑制效果比铬酸钠更为显著, 这是因为两者抑制机理不同所致。十二胺的抑制机理简单分析如下: 铜镍合金经腐蚀后表面带负电, 十二胺在溶液中与电离出来的 H^+ 结合生成 $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NH}_3)^+$, 可以物理吸附的形式吸附在合金表面带负电的区域, 另一方面氮原子的孤对电子可与铜及镍原子的空轨道形成配位键而发生化学吸附, 从而在铜镍合金表面形成了分子吸附层, 其长链烷基定向排列伸向溶液形成疏水界面。当探针靠近表面时, 由于伸向溶液的烷基链, 其热运动对探针有空间阻力作用, 加之缓蚀剂膜的存在致使探针与金属表面直接发生摩擦作用的几率减小, 同时界面上的液态吸附膜也有润滑作用, 可使探针在界面受到的摩擦力减小, 摩擦作用带来的基体升温也受到抑制; 另一方面, 缓蚀剂膜在金属表面的吸附改变了界面双电层的结构, 使金属的离子化能升高^[9], 其总的作用是使金属表面受到的机械破坏作用和腐蚀溶解作用显著减弱, 从而使探针刮擦诱导的铜镍合金加速溶解行为受到极大的抑制。

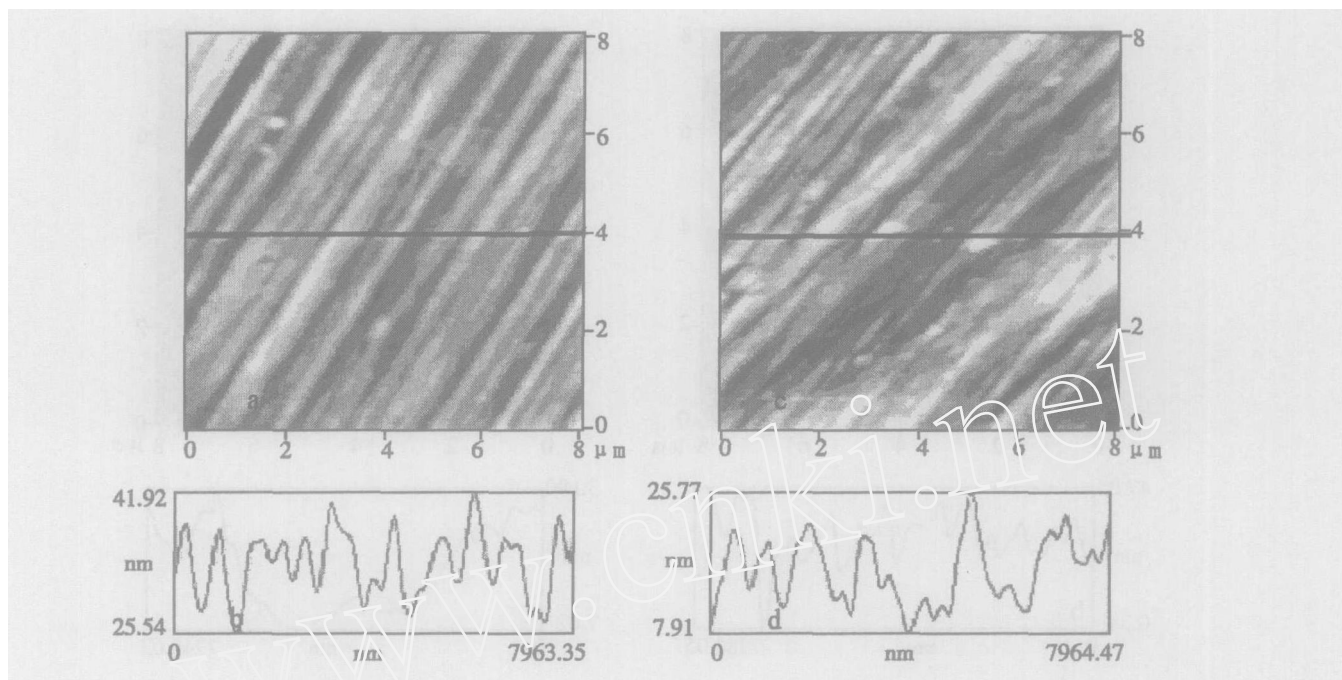


图 3 铜镍合金在含有 0.005 mol/L $C_{12}H_{27}N$ 的 1.5 mol/L NaCl 溶液 (a, b) 和 0.01 mol/L HCl 溶液 (c, d) 中的腐蚀形貌及其断面图

Fig 3 Corrosion topographic images of the Cu-Ni alloy and its line profiles obtained in 1.5 mol/L NaCl solution containing 0.005 mol/L $C_{12}H_{27}N$ (a, b) and in 0.01 mol/L HCl solution containing 0.005 mol/L $C_{12}H_{27}N$ (c, d)

3 结 论

原子力显微镜探针在 750 nN 的力负载条件下,于铜镍合金表面连续扫描会加速铜镍合金在 1.5 mol/L NaCl 和 0.01 mol/L HCl 溶液中的溶解,探针刮擦区域形成蚀坑.无机缓蚀剂铬酸钠和有机缓蚀剂十二胺都能够较好地抑制探针刮擦引起的加速溶解,且后者抑制效果更为显著.

除了原位跟踪溶液中金属的腐蚀形貌外,原子力显微镜还可以利用控制施加在探针上的力来改变金属的溶解行为,这一手段使得研究力学-电化学生共同作用下金属表面微区腐蚀行为及其腐蚀的控制方法成为可能.

参考文献 (References):

- [1] Gewirth A A, Niece B K. Electrochemical applications of in situ scanning probe microscopy[J]. Chem. Rev., 1997, 97: 1 129.
- [2] Li J, Lampner D. In-situ AFM study of pitting corrosion of Cu thin films[J]. Colloids and Surfaces, 1999, 154: 227.
- [3] Chen L, Guay D. Selected dissolution of aluminum initiated by atomic force microscopy tip-surface interaction [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: L 43.
- [4] Schmutz P, Frankel G S. Corrosion study of AA2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy and in situ atomic microscopy scratching[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 2 295.
- [5] Schmutz P, Frankel G S. Influence of dichromate ions on corrosion of pure aluminum and AA2024-T3 in NaCl solution studied by AFM scratching [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146: 4 461.
- [6] Stupnisek-Lisac E, Bmada A, Mance A D. Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 243.
- [7] Gan F X (甘复兴), Dai Z X (戴忠旭), Wang D H (汪的华), et al. Film formation process of corrosion inhibition on copper in neutral solutions[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1998, 15: 45.
- [8] Lin L Y (林乐耕), Liu S F (刘少峰), Liu Z C (刘增才), et al. Surface and interface characteristics of Cu-Ni corroded in seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11: 37.
- [9] Yi Y P (易艳萍). The passivation of aluminum and its corrosion and protection in nitric acid [J]. Journal of Yichun Teachers College, 1999, 21: 32.

Investigation, on the Accelerated Dissolution of Metal Induced by AFM Tip Scratching and Suppressed by Inhibitors

QU Jun-e, GUO Xing-peng*

(*Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

Abstract: The accelerated dissolution behavior of Cu-Ni alloy induced by AFM tip scratching and the inhibition effect of corrosion inhibitors were investigated. The results showed that, with a tip loading of 750 nN, continuous scan for 30 min in a contact mode on $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ of copper-nickel alloy in 1.5 mol/L NaCl and 0.01 mol/L HCl could enhance the dissolution of the sample and produced pits on the scratched area. Adding inorganic inhibitors, sodium chromate and organic inhibitor dodecylamine, to the solution suppressed the dissolution of copper-nickel alloy induced by tip scratching, respectively, by improving the surface passivation performance of metal surface and forming adsorption films on copper-nickel alloy.

Key words: AFM tip scratching, Enhanced dissolution, Dodecylamine, Sodium chromate