

十二胺对原子力显微镜探针刮擦 加速铜镍合金表面溶解作用的影响

屈钧娥, 郭兴蓬

华中科技大学 化学系, 武汉 430074

摘要:研究了在 0.2 mol/L NaCl 以及 0.01 mol/L HCl 介质中 AFM 探针与铜镍合金表面之间的持续相互作用力对铜镍合金表面溶解行为的影响, 结果表明, 针尖的刮擦可以加速该合金表面的溶解; 作为有机缓蚀剂加入溶液中的十二胺可以吸附于合金表面形成吸附膜, 使针尖在界面作用时的能量分布发生改变, 从而抑制了铜镍合金的加速溶解.

关键词: AFM; 刮擦; 加速溶解; 十二胺

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)04-0297-04

INFLUENCE OF DODECYLAMINE ON ACCELERATED DISSOLUTION OF COPPER - NICKEL ALLOY INITIATED BY AFM TIP - SURFACE INTERACTION

QU Jun-e, GUO Xing-peng

Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

ABSTRACT: The influence of continuous interaction between AFM tip and surface of copper-nickel alloy on its dissolution behavior has been investigated. The results showed that the tip scratching could accelerate the dissolution of copper-nickel alloy in 0.2 mol/L NaCl and 0.01 mol/L HCl solutions. As an organic inhibitor, the addition of dodecylamine in the solution may facilitate the formation of adsorption films on the metal surface. As a result, the energy dissipation and conversion at the interface during the scratching course had been altered and the accelerated dissolution of copper-nickel induced by tip scratching was suppressed.

KEY WORDS: AFM; tip scratching; accelerated dissolution; dodecylamine

原子力显微镜 (AFM) 由于具有高分辨率、可在溶液中工作, 对样品无导电性要求等特点, 被广泛应用于原位研究金属与溶液界面腐蚀发生、发展的过程与机理以及缓蚀剂的缓蚀机理^[1,2]. 恒力模式下工作的 AFM 是通过控制针尖和样品之间的作用力恒定, 从而获得样品的表面信息. 通常针尖上施加一个很小的力, 对样品表面特别是硬度较高的表面没有损伤, 而施加较大的作用力时, 可能严重地影响样品的表面状态, 因此, 可利用 AFM 探针刮擦技术研究在不同作用力下金属表面微区的腐蚀行为. Guay 等的研究表明在探针负载大于 200nN 的情况下, 探针在样品表面的刮擦作用加速了纯铝在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的局部溶解^[3], Frankel 等则研究了在大于 150nN 的探针负载下, AFM 擦伤技术对 0.5 mol/L NaCl 溶液中 AA2024 - T3 铝合金表面钝

化膜的破坏作用以及无机缓蚀剂铬酸根离子对其的影响作用^[4,5].

铜及其合金由于在工业中应用广泛, 对其腐蚀行为和缓蚀剂缓蚀机理等进行了大量研究, 但应用原子力显微镜从微观角度对其腐蚀行为进行原位研究的报道还较少. 研究表明一些胺类化合物对铜在中性及酸性环境中具有缓蚀效果^[6]. 本文选用结构简单的十二胺作为缓蚀剂, 通过原子力显微镜针尖刮擦法研究了在较小负载下 (5nN), 探针刮擦对 0.2 mol/L NaCl 以及 0.01 mol/L HCl 介质中铜镍合金溶解行为的影响以及合金表面上有机缓蚀剂的吸附作用对针尖样品之间相互作用力的影响.

1 实验方法

实验在室温下进行, 用日本生产的 SPA400 型原子力显微镜, 探针为 Si₃N₄ 探针, 微悬臂长度为 200 μm, 弹性常数为 0.02 N/m, 工作模式为接触式. 采用容积为 1.5 ml 的开放式

收稿日期: 2004-01-14 初稿; 2004-04-05 修改稿

作者简介: 屈钧娥 (1978 -), 女, 苗族, 博士生. 研究方向为腐蚀电化学
Tel: 027 - 87543432 E - mail: ccjequ@sohu.com

Table 1 Composition of copper - nickel alloy

| element | Cu | Ni | Mn | P | S | Mg | Fe | Si | Zn |
|---------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| mass% | base | 40.68 | 1.54 | 5.91 | 0.16 | 0.02 | 0.29 | 0.04 | 0.02 |

液体样品槽,实验均在溶液中进行.正常形貌测量时推荐使用的负载力为 0.02nN,本文中探针上施加的力为 5nN.

以 0.2 mol/L 的 NaCl 以及 0.01 mol/L 的 HCl 为研究体系,所用十二胺的纯度 >98%,未经二次提纯,十二胺在 NaCl 以及 HCl 溶液中的浓度为 0.005 mol/L.样品为铜镍合金箔(成分组成如表 1),经 SiC 砂纸打磨,再用金刚石研磨膏抛光,抛光膏最小粒径为 0.5 μm .样品抛光后在无水乙醇中超声清洗后,空气中保存备用.

加入十二胺的操作为:固定试样于样品槽,加入 NaCl 或 HCl 溶液,将安装好探针的支架置于试样上方,然后马上用微量进样器从支架上方的小孔内注入已配制好的 0.5 mol/L 的十二胺的乙醇溶液,使其浓度达到 0.005 mol/L,然后于设定时间进行实验.

2 结果与讨论

2.1 探针对铜镍合金表面的加速溶解作用

在原子力显微镜的测量过程中,探针随时间变化存在着位置的热漂移^[7],探针的连续摩擦作用还可能会加速这种热

漂移过程.实验中观察到在 8 $\mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ 的区域扫描 90 min 时,探针在切向上有大约 1 μm 的漂移,为避免探针的热漂移影响对试样表面形貌的跟踪,扫描完成后在该区域中心选取 1.5 $\mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ 范围进行成像.

试样浸入空白 0.2 mol/L NaCl 溶液中 30 min 后测得的合金表面形貌如图 1a,然后在所施加力的作用下,选定一 8 $\mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ 区域进行连续扫描,90 min 后停止扫描.在被刮擦区域测得形貌如图 1c 所示,然后将探针抬起 100 μm ,移动样品台的千分尺将针尖对准一未刮擦区域,测得的表面形貌如图 1b.铜镍合金表面在自然腐蚀条件下从 30 min 浸泡时间(图 1a)到 120 min(图 1b),形貌没有发生明显变化,而相对未经探针刮擦的区域,探针刮擦区域的样品(图 1c)发生了明显的加速溶解.

在 0.01 mol/L HCl 溶液中进行同样的实验,浸泡 30 min 后测得的铜镍合金表面形貌如图 2a,120min 测得的未刮擦区域和被刮擦区域的表面形貌分别如图 2b 和 2c.比较图 1 和图 2 可见相同浸泡时间和相同的实验条件下铜镍合金表面在 HCl 溶液中的腐蚀比在 NaCl 溶液中要剧烈,而在 HCl 溶液中,探针在铜镍合金表面的连续扫描同样带来了合金的加速腐蚀.

铜镍合金的表面在空气中生成了由 Cu_2O 、 CuO 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 NiO 等组成的保护膜,在含活性阴离子的中性溶液中表面保护膜可被侵蚀性阴离子破坏而发生孔蚀^[8].在酸

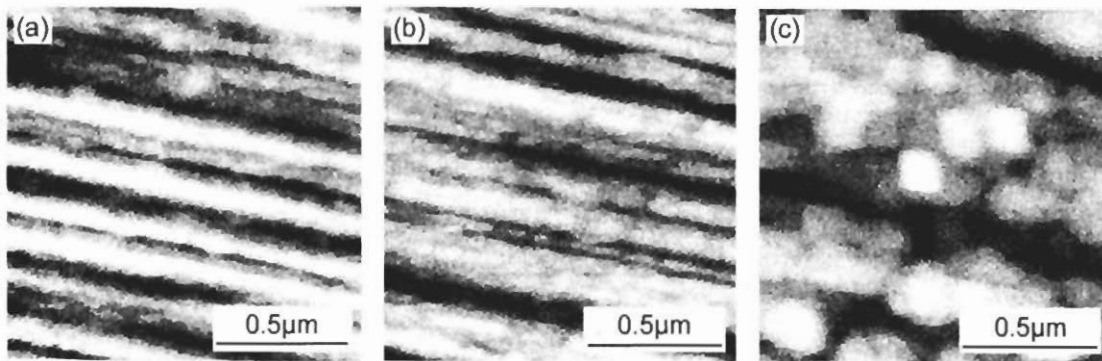


Fig. 1 AFM images of copper-nickel alloy immersed in 0.2mol/L NaCl solution for (a)30 min, (b)120 min and (c)30 min without- and 90 min with-tip scratching

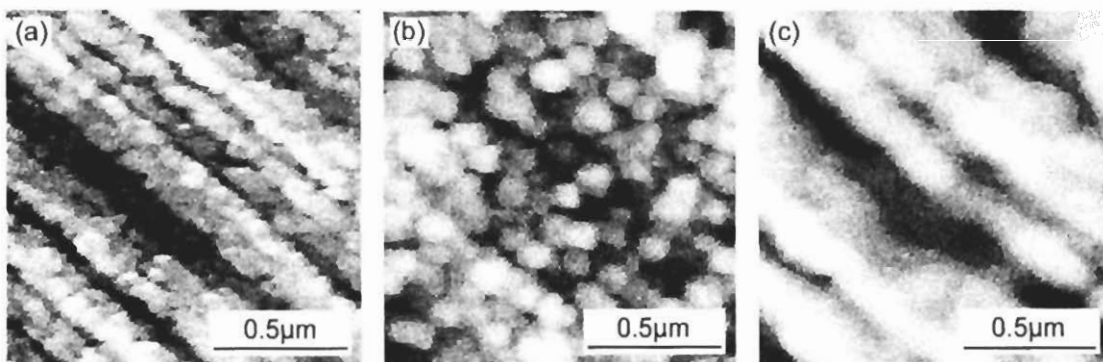


Fig. 2 AFM images of copper-nickel alloy immersed in 0.01mol/L HCl solution for (a)30 min, (b)120 min and (c)30 min without- and 90 min with-tip scratching

性条件下氧化膜不稳定,可被酸溶解,使铜基体暴露于溶液进而发生电化学腐蚀.如图 1、2 所示,在 0.2 mol/L 的 NaCl 溶液中,2 个小时的浸泡后自然腐蚀区域没有观察到明显的形貌变化,而在 0.01 mol/L 的 HCl 溶液中,铜镍合金表面形貌发生了明显的变化.

Guay 的研究表明,当原子力显微镜探针上施加一个恒定的力($\text{load} > 200\text{nN}$)时,在去离子水中没有观察到探针连续扫描对铝的加速溶解现象,而在 NaCl 及一些其它的腐蚀性电解质溶液中观察到了加速溶解作用,所以认为针尖对样品表面的加速溶解作用是因为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,转化而得到的能量足以克服 Al^{3+} 与 Cl^- 进行化学反应的活化能垒,形成了可溶性的络合物,加速了铝氧化膜的溶解.本文实验结果证明施加于探针上的力为 5nN 时,在 NaCl 以及 HCl 溶液中均观察到了探针刮擦带来的铜镍合金的加速溶解.这表明,在一定的介质环境中,较小的力作用于扫描探针之上,也可以引起金属界面溶解行为的显著变化.

2.2 十二胺的影响作用

为了研究有机缓蚀剂对探针-试样之间作用的影响,在 0.2 mol/L NaCl 和 0.01 mol/L HCl 溶液中分别加入 0.005 mol/L 十二胺,进行同样的实验.在含有十二胺的 NaCl 溶液中浸泡 30 min 和 120 min 时测得的形貌如图 3a 和 3b,在浸

泡 30 min 再经探针连续扫描 90 min 的区域测得的形貌如图 3c.图 3a、b、c 之间没有明显的形貌差异,而刮擦区域(3c)没有出现如图 1 所示的铜镍合金的加速溶解,说明十二胺在溶液中的存在抑制了探针刮擦作用导致的铜镍合金的加速溶解.

在含十二胺的 HCl 溶液中浸泡 30 min 以及 120 min 的形貌如图 4a 和 4b,浸泡 30 分钟再经过 90 min 探针刮擦作用的区域形貌如图 4c.对比图 2a、2b 和图 4a、4b,加入缓蚀剂后铜镍合金表面在 HCl 溶液里的自然腐蚀受到了明显的抑制.图 4 中刮擦区域(图 4c)的表面腐蚀状态与未刮擦区域(图 4b)相似,没有出现如图 2b、2c 所显示的明显的加速腐蚀;同时与加入十二胺之前比较,被刮擦区域(图 2c、4c)的腐蚀也受到了明显的抑制,说明缓蚀剂的存在在 HCl 溶液里同样抑制了探针刮擦带来的加速腐蚀.

铜镍合金发生腐蚀后表面带负电,十二胺在 NaCl 溶液中与水电离出来的 H^+ 结合生成 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)^+$,可以物理吸附在表面带负电的区域,另一方面十二胺中氮原子的孤对电子可与铜或镍元素的空轨道形成配位键而发生化学吸附,所以十二胺在铜镍合金表面形成分子吸附层,长链烃基定向排列伸向溶液形成疏水界面.这些可移动长链将伸向溶液作热运动,当探针靠近表面时基团的热运动对探针有空间阻力作用,缓蚀剂膜的物理存在和对探针的空间阻力作用使探针与金属表面直接进行摩擦作用的几率减小,同时液态吸附膜在

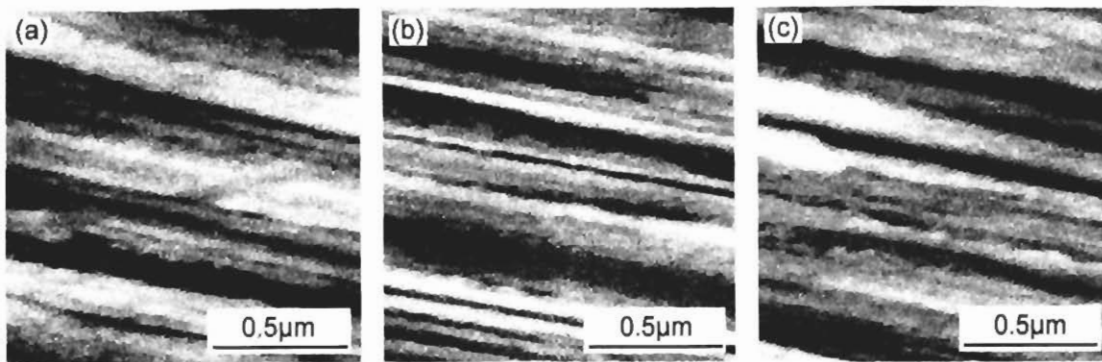


Fig. 3 AFM images of copper-nickel alloy immersed in 0.2 mol/L NaCl solution containing 0.005 mol/L dodecylamine for (a)30 min, (b)120 min and (c)30 min without- and 90 min with-tip scratching

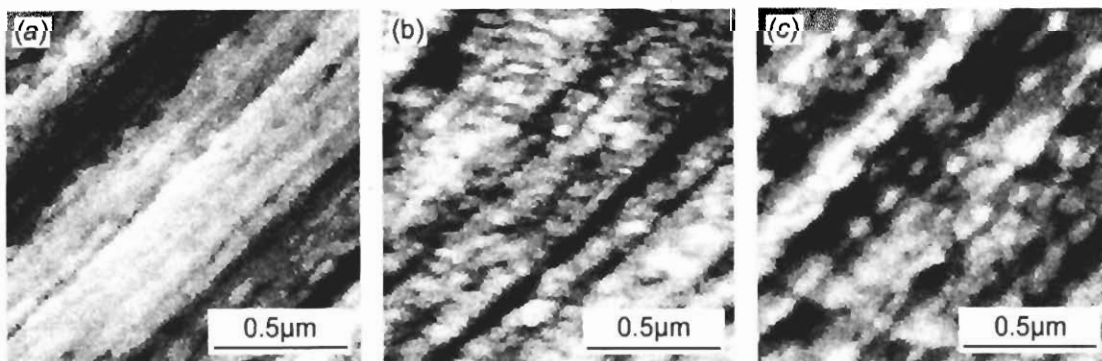


Fig. 4 AFM images of copper-nickel alloy immersed in 0.01 mol/L HCl solution containing 0.005 mol/L dodecylamine for (a)30 min, (b)120 min and (c)30 min without- and 90 min with-tip scratching

界面的存在有润滑作用使探针在界面受到的摩擦力数值减小,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.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减弱,使探针刮擦诱导铜镍合金加速溶解的行为受到了抑制.

在 0.2 mol/L NaCl 溶液中试样经 120 min 的自然腐蚀没有从形貌上明显体现出缓蚀剂对腐蚀的抑制作用,但通过利用探针与金属表面间相互作用从而加速金属基体腐蚀的方法,我们清楚地观察到十二胺对金属表面加速溶解的抑制作用.在 HCl 溶液中铜镍合金表现为较快的均匀腐蚀,在自然腐蚀的条件下,从微米级的形貌图上可以在较短时间内清楚地观察到缓蚀剂对腐蚀的抑制作用.同时,在 HCl 溶液中也观察到了探针与样品之间的相互作用带来的加速溶解作用,以及缓蚀剂的存在对铜镍合金的加速溶解的抑制作用.

3 结论

1. 探针上施加 5nN 的作用力,在腐蚀介质中明显加速了铜镍合金表面的溶解.加入有机缓蚀剂到溶液中,通过改变界面的能量分布和转换,抑制了针尖刮擦带来的加速溶解作用.

2. 原子力显微镜可以原位观察金属在溶液中的表面状态变化,同时探针的刮擦对金属在溶液中的溶解行为具有显

著的影响,这使得原子力扫描探针刮擦技术有可能成为研究金属/溶液界面力学—化学(电化学)行为的有效工具.

参考文献:

- [1]Gewirth A A, Niece B K. Electrochemical applications of in suit scanning probe microscopy[J]. Chem. Rev, 1997, 97:1129.
- [2]Li J, Lampner D. In-suit AFM study of pitting corrosion of Cu thin film[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:L43.
- [4]Schmutz P, Frankel G S. Corrosion study of AA2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy and in-suit atomic microscopy scratching[J]. J. Electrochem. Soc, 1998, 145:2292.
- [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, 146:4461.
- [6]姚思童,吴晓艺,孙雅茹.铜缓蚀剂的研究现状[J].沈阳工业大学学报,2000,22(2):173.
- [7]Plaschke M, Romer J, Kim J I. Alignment of in suit AFM images using microstructured reference points [J]. Ultramicroscopy, 1998, 75:77 .
- [8]李杰,刘炎,宋诗哲. Cu-Ni 合金在溶液中的孔蚀特征[J]. 电化学, 2003, 9(4):422.