

# 非晶合金活性溶解行为与其表面结构特征的 STM 原位研究\*

李 瑛      曹楚南      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** 利用扫描隧道显微镜 (STM), 在微观尺度上原位观察非晶合金在酸性介质中的溶解行为。研究表明: 非晶合金的溶解过程可分成两个阶段, 即材料表层的溶解阶段和基体的溶解阶段。材料表层的溶解行为受制于机加工因素; 基体的溶解行为受制于微观组织结构。非晶合金基体在亚微观尺度下仍具有极高的均匀腐蚀程度。而对非晶合金均匀腐蚀过程进行微观尺度再认识发现, 非晶合金以 Bernal 多面体为基本单位参与腐蚀反应。非晶合金宏观均匀溶解过程在微观尺度上表现为在材料的任意部位上阴极、阳极区交替出现, 这种过程的均衡发展导致材料电化学腐蚀在宏观上的均匀分布。

**关键词** 非晶合金, 腐蚀界面, 原位观察, STM

金属材料在电解质溶液或极薄液膜下发生电化学腐蚀。研究电化学腐蚀规律, 一般采用电化学稳态或暂态测量技术, 分析腐蚀反应的动力学规律和热力学特征, 再通过谱学技术和表面分析技术, 移位分析不同腐蚀阶段腐蚀界面组成、结构的变化, 探讨腐蚀的微观机制。由于移位分析时腐蚀环境改变, 很难保证结果的可靠。STM 可以在液体环境下捕获材料表面的微观形貌结构特征, 实现了腐蚀过程的微观尺度原位观察, 为腐蚀机制研究提供了直接的微观实验数据<sup>[1~3]</sup>。本工作选择结构独特的 FeNiSiB 非晶合金, 利用 STM 原位观察非晶合金在酸性介质中腐蚀界面的形貌特征, 在微观尺度研究非晶合金腐蚀过程, 探索材料结构与腐蚀行为的内在联系。通过在微观尺度上对非晶合金的宏观腐蚀行为再认识, 为腐蚀理论研究提供新的生长点。

## 1 实验方法

非晶合金由单辊急冷法获得, 薄带宽 0.9mm, 厚 0.05mm, 化学成分为 Fe<sub>68</sub>Ni<sub>10</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub>(at%), X 射线衍射分析发现在  $2\theta=45^\circ$  时出现漫散射峰, 证实材料为非晶结构。实验时选用非晶合金的急冷面。

\* 国家自然科学基金资助课题, 百人计划资助项目  
1998-04-07 收到 1998-06-30 收到修改稿

STM 测试系统为美国 TopoMetrix 公司生产的 TMX2000 扫描探针显微镜测试系统，利用随机软件进行形貌分析，所获图象经调平 (leveling)、过滤 (filter) 处理后，由激光打印机输出。测试时隧道偏压为 100mV，初始点设为 10nA，PID 参数为 1, 1, 0.1。

扫描探针材质为钨丝，尖端经化学方法腐蚀形成极细针尖，表面用石蜡、环氧涂覆，尖端裸露部分在腐蚀介质中法拉第电流控制在噪声误差 (10nA×5%) 范围内，调节 STM 在最佳状态，对工作电极表面进行形貌观察，然后用微量进样器将腐蚀介质注入电解池，立即进行原位实验。

自腐蚀电位随时间变化关系曲线测量采用美国 EG&G 公司生产的 Par342 电化学测试系统，电解池为扫描隧道显微镜专用电解池，参比电极为铂丝。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 亚微观尺度下非晶合金活性溶解过程的 STM 原位观察

图 1 给出了非晶合金 FeNiSiB 在 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中自腐蚀电位随时间的变化关系曲线。纵观曲线全貌，非晶合金的自腐蚀电位随腐蚀时间而负移，但在 300 分钟后自腐蚀电位不随时间而改变。在 100 分钟时自腐蚀电位突然有所上升，在 160 分钟后自腐蚀电位平稳地向稳定值过渡。

图 2 给出了注入腐蚀介质前未经任何表面处理的新鲜非晶合金在大气中的界面形貌特征。STM 所获非晶合金在 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中腐蚀界面的典型形貌特征见图 3。

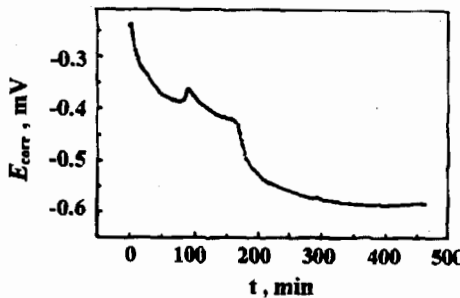


Fig.1 Relationship between the free corrosion potential and corrosion time, amorphous alloy FeNiSiB in 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

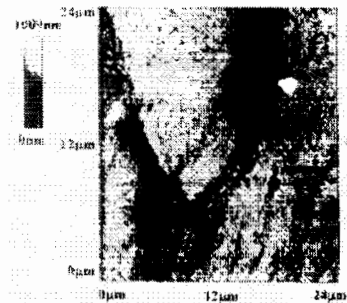
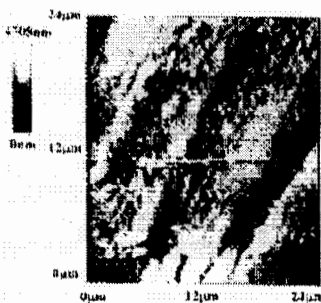
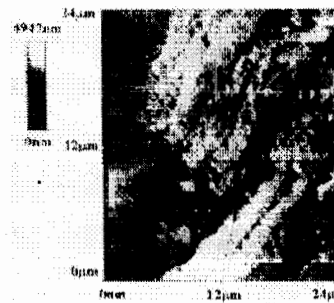


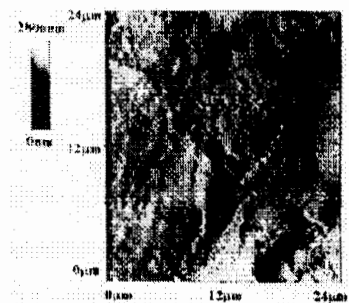
Fig.2 Morphology of amorphous alloy FeNiSiB before corrosion



50min



90min



100min

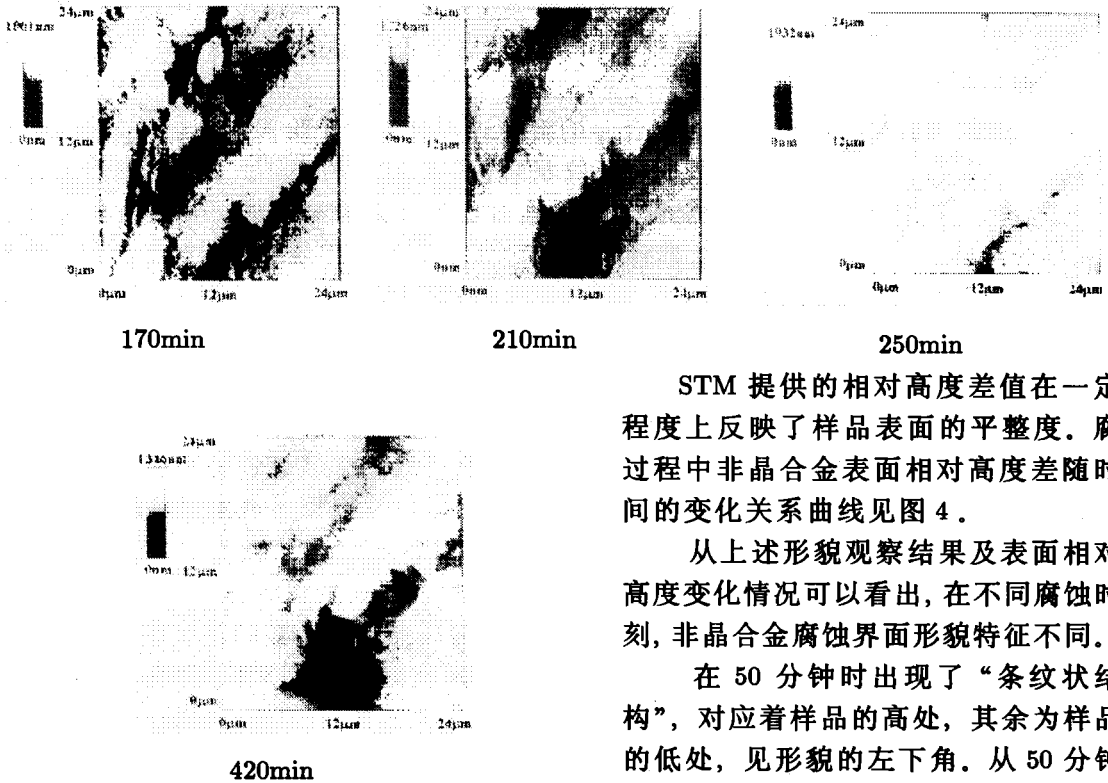


Fig.3 STM in situ morphologies of amorphous alloy FeNiSiB in 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at different times

纹状结构”为阳极，以相对位置较低的部位为阴极进行的，并且“条纹状结构”的腐蚀是从与低位相连的部位开始，逐渐向条纹内部扩展。不仅如此，各“条纹状结构”本身也有不同程度的腐蚀，这种腐蚀不仅发生在“条纹状结构”的交界处，而且也发生在“条纹状结构”表面。在 90 分钟时，“条纹状结构”已相当松散。在 100 分钟时，整个“条纹状结构”突然消失，表面相对高度降低了 2000 纳米，腐蚀界面形貌特征发生了突变。

从 100 分钟到 170 分钟时间段，非晶合金表面已不存在“条纹状结构”，表面相对平坦，只在图象底端偏右处出现一沟壑。在 110 分钟到 170 分钟内，表面形貌无明显变化。到 170 分钟时，腐蚀界面形貌又发生了较大改变，界面上出现了大小不一的颗粒团，表面相对高度再次降低。

在 170 分钟到 240 分钟时间段，非晶合金的整体腐蚀形貌无显著变化，相对高度在

STM 提供的相对高度差值在一定程度上反映了样品表面的平整度。腐过程中非晶合金表面相对高度差随时间的变化关系曲线见图 4。

从上述形貌观察结果及表面相对高度变化情况可以看出，在不同腐蚀时刻，非晶合金腐蚀界面形貌特征不同。

在 50 分钟时出现了“条纹状结构”，对应着样品的高处，其余为样品的低处，见形貌的左下角。从 50 分钟开始，随着腐蚀的进行，样品低处的面积逐渐扩大，“条纹状结构”的面积逐渐减少，样品表面的相对高度没有发生很大改变，说明非晶合金腐蚀是以“条

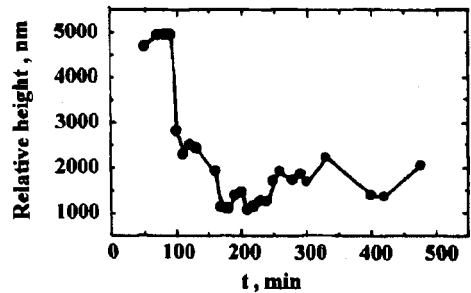


Fig.4 Relationship between the relative height of interface and time for amorphous alloy FeNiSiB in 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

一定幅度内波动。在 250 分钟时, 图象略微向右下方漂移, 但整体形貌直至 475 分钟仍无明显改变, 腐蚀界面的相对高度和表面粗糙度也都在一定范围内波动, 非晶合金的腐蚀过程处于相对稳定状态。

根据原位观察结果, 可以将非晶合金的溶解过程分为两个阶段, 从腐蚀开始到 170 分钟为第一阶段。在此阶段, 主要是“条纹状结构”的腐蚀与破坏。从 170 分钟至结束为第二阶段。在此阶段, 非晶合金因加工因素造成的界面特征消失, 非晶合金完全进入基体的溶解过程。在第一阶段, 非晶合金相对高度发生大幅度变化; 第二阶段, 表面相对高度差只在一定范围内波动。

## 2.2 酸性介质中非晶合金在亚微观尺度内的溶解行为特点

综合图 3、图 4 结果可以发现, 非晶合金的溶解有如下特点:

I) 不同腐蚀阶段, 非晶合金的腐蚀形式不同。

在腐蚀的第一阶段, 非晶合金腐蚀行为更多地受制于非晶合金表面加工参数。腐蚀形式有两种, 由于表面高低不平产生的电化学不均匀性导致的电偶腐蚀和材质本身发生的均匀腐蚀。均匀腐蚀导致材料结构疏松(见 Fig.3-90min 图), 两者的共同作用使腐蚀速度成倍增长, 最后在 100 分钟内材料“条纹状结构”完全破坏。

到 170 分钟时, 非晶合金已腐蚀到基体, 腐蚀界面显露出明显的团状颗粒结构, 其最表面是尺度为 5 微米的大颗粒团, 在图象正中是尺度更小的颗粒团。在此后的阶段, 从形貌图上可以看出, 非晶表面结构特征基本不发生大的变化, 不存在颗粒团消失的现象, 个别颗粒团的形貌有所改变, 腐蚀界面的相对高度和粗糙度在一定范围内波动, 非晶合金处于表面整平过程。在此观察尺度内, 非晶合金的腐蚀仍可视作均匀腐蚀。

II) 非晶合金并非匀速腐蚀, 腐蚀速度在一定时间内存在突变。

从图 4 非晶合金表面相对高度差随时间的变化曲线可以看出, 非晶合金分别在腐蚀 100 分钟、170 分钟时表面相对高度差出现突变。从形貌图上看, 非晶合金界面处有物质脱落现象, 在此处腐蚀速度突然上升, 此后, 腐蚀速度相对平稳。

III) 非晶合金在亚微观尺度内基本上仍发生均匀腐蚀

自腐蚀电位的改变反映了材料宏观溶解行为的变化。对比非晶合金 24 微米下腐蚀过程表面相对高度差的变化曲线(Fig.4)与宏观尺度下自腐蚀电位随时间的变化关系曲线(Fig.1)可知: 非晶合金腐蚀界面相对高度差发生较大改变时, 自腐蚀电位也将在同一时刻发生改变, 即在 24 微米尺度的测试结果可以反映宏观的平均测试结果, 说明非晶合金的腐蚀具有很高的均匀程度。

## 2.3 非晶合金微观结构与溶解行为的关系

置于腐蚀介质中的金属材料, 发生腐蚀的必要条件是随着腐蚀过程的进行, 整个体系的自由能降低。腐蚀发生的具体部位则受制于材料表面的电化学不均匀性。造成金属材料电化学不均匀性的原因很多。金属表面夹杂物和偏析引起的化学成分不均匀性, 晶粒中位错造成的能量不均匀性, 表面高低不平引起的电化学不均匀性等, 都可导致材料腐蚀的不均匀分布。非晶合金由 Bernal 多面体无序密堆构成, 表面化学成分分布基本均匀<sup>[4~6]</sup>。材料表层的电化学不均匀性来自加工过程。腐蚀初始阶段, 非晶合金表面的高低起伏在腐蚀位置的分布中起主要作用。从图 3(50~90 分钟)中可以明显看出“条纹状结构”逐渐变小, 条纹处同时发生均匀腐蚀。而基体的电化学不均匀性来自于基体本身结构。在急冷过程中, Bernal 多面体密堆方式没有选择性, 但多面体的

相互作用程度不一致,在局部范围内的多面体结合紧密,形成不同尺度的颗粒团。各颗粒团间及颗粒表面存在着电化学差异,从而影响基材的腐蚀位置分布。非晶合金进入基体溶解状态时,颗粒团交界处能量的差别是影响腐蚀分布的主要因素。由于颗粒团尺度从最小 2 纳米至几百纳米都存在,并且分布相对均匀,因此,即使在微观尺度观察 1、2 个小时也看不出明显的局部腐蚀现象。

如果活性溶解是在整个金属表面上均匀分布,在宏观上看不出金属表面有局部区域的阳极溶解速度明显大于表面的其它部位,则这个腐蚀过程叫做活性区的均匀腐蚀过程;如果金属表面局部区域的腐蚀速度明显大于其它部位,则这个腐蚀过程叫做局部腐蚀过程 [7]。

上述是根据腐蚀造成的宏观统计平均结果而定义的腐蚀特点。在微观瞬时观察,宏观上发生均匀活性溶解的材料仍发生局部腐蚀,即在均匀溶解的腐蚀界面上仍存在阳极区和阴极区,只是由于阳极区和阴极区的交替变换导致这种局部腐蚀的均衡发展,构成了宏观上腐蚀形式的均匀表象。

从宏观平均测试结果可知,FeNiSiB 非晶合金基材在  $H_2SO_4$  溶液中发生均匀的活性溶解 [8],在亚微观尺度下溶解过程的原位观察结果显示,非晶合金仍发生均匀腐蚀。为此,本工作从更微观的角度原位观察非晶合金基材的溶解过程,对非晶合金腐蚀过程进行微观尺度再认识。

#### 2.4 非晶合金均匀腐蚀过程的微观尺度再认识

抛光后的非晶合金在  $0.03\text{mol/L } H_2SO_4$  溶液中腐蚀过程的纳米尺度观察结果见图 5。在同一位置不同腐蚀时间的线扫描结果见图 6。

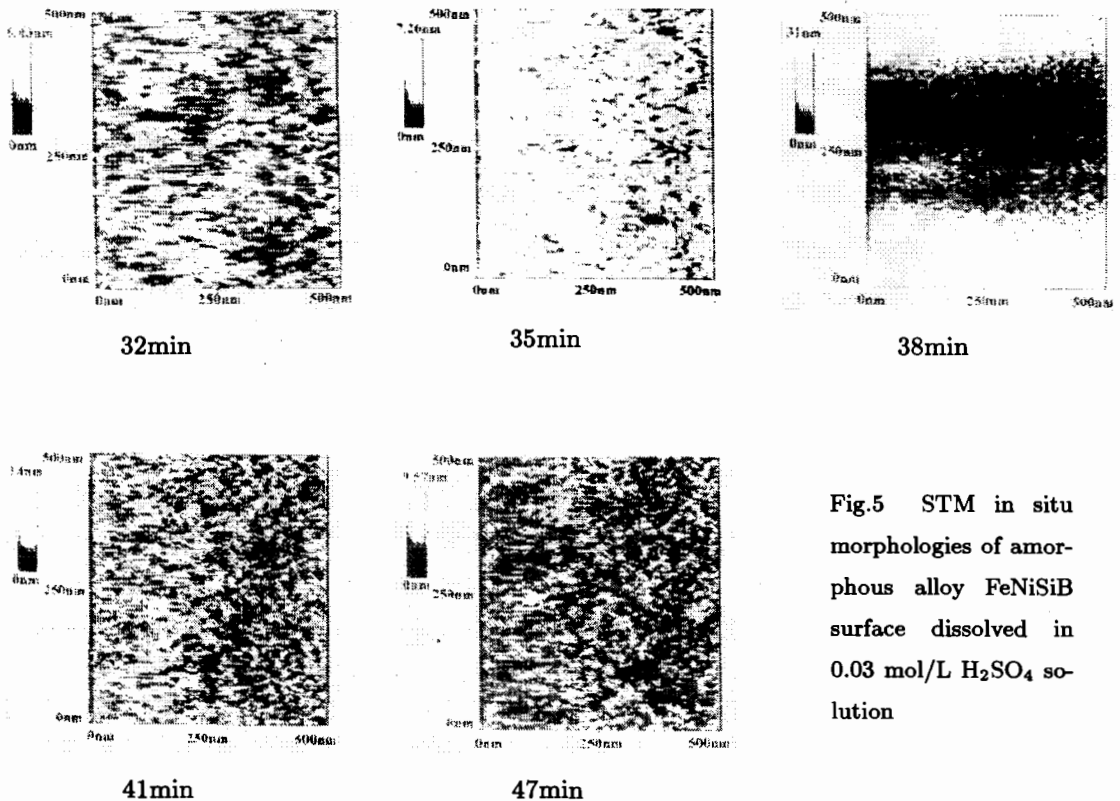


Fig.5 STM in situ morphologies of amorphous alloy FeNiSiB surface dissolved in  $0.03\text{ mol/L } H_2SO_4$  solution

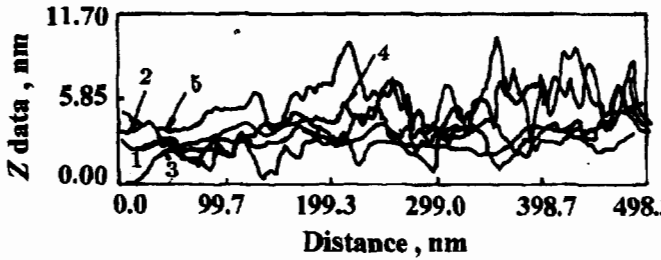


Fig.6 Linear scanning analysis results of amorphous alloy FeNiSiB surface after dissolution for different time

1) 32min, 2) 38min, 3) 41min, 4) 45min, 5) 47min

从腐蚀界面的形貌特征可以看出,每隔几分钟,腐蚀界面的形貌特征将发生一次改变。以腐蚀 38 分钟的形貌图为准,向前与 32 分钟的形貌图相比较,在所选的界面中央,腐蚀速度很快,为腐蚀反应的阳极区;向后与 41 分钟的形貌图比较,此部位又与腐蚀界面的其它部位高低相差只有几纳米,说明此部分未发生活性溶解,而是作为阴极区,其周围部位作为阳极区发生反应。上述结果说明在 500 纳米尺度范围内,不存在固定的阳极和阴极区,非晶合金仍可视作均匀腐蚀。

进一步分析所选腐蚀界面同一位置不同时刻的线扫描结果可以发现,在腐蚀界面上不存在高低位置不变的点,表明界面处的所有点参加了腐蚀反应,从而进一步证明了非晶合金在纳米尺度下的均匀腐蚀行为。

实验同时获取了腐蚀过程中非晶合金在 20 纳米尺度下的腐蚀形貌及相应的线分析结果,分别见图 7、8。

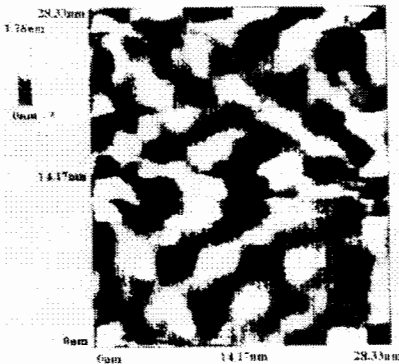


Fig.7 Morphology of amorphous alloy in sulfuric acid solution

从线扫描结果可以看出,非晶合金在溶解时腐蚀界面也存在轮廓在 2 纳米尺度范围的结构,这与在大气中新鲜非晶合金表面结构相一致,是组成非晶合金 Bernal 多面体的轮廓尺度<sup>[9]</sup>。

非晶合金的溶解过程可能存在两种方式:一种是以金属原子为基本单位参与反应,溶解后留下部分金属原子。另一种方式是非晶合金以 Bernal 多面体腐蚀至一定程度后,整体进入溶液。这两种形式在原位观察中分别有不同的显示。就线扫描结果看,若为第一种形式,在线扫描结果上应只显示单个金属水合离子的结构;若为第二种形式,在线扫描结果上应只显示 Bernal 多面体的轮廓,并且由于 Bernal 多面体的整体溶

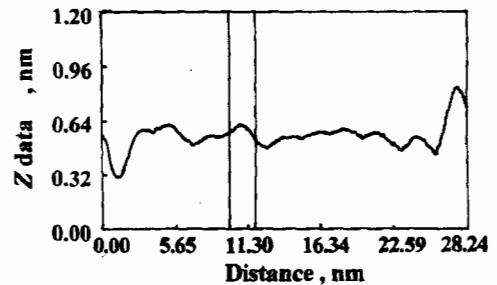


Fig.8 Linear scanning results of Fig.7

解, 在形貌图上应同时存在 2 纳米尺度的空穴, 这与实验获得的结果相一致 (见图 8)。宏观化学分析结果证明硅、硼的溶解无滞后现象<sup>[8]</sup>, 因此可以断定, 非晶合金溶解是以 Bernal 多面体为基本单位完成的。

非晶合金溶解过程微观尺度原位观察结果表明: 排除加工过程的影响, 就基体而言, 非晶合金具有极高的均匀腐蚀程度, 即使在 500 纳米左右, 非晶合金仍不存在个别部位的持续溶解。材料的均匀腐蚀程度决定于材料组织成分分布的均匀性和结构的完整性, 两者的均衡分布是材料发生均匀腐蚀的前提, 也是决定均匀腐蚀程度的前提。材料的均匀腐蚀程度越高, 其宏观测试结果就越接近材料的真实溶解情况。从上述研究结果给我们如下的启示: 从理论研究方面考虑, 用于活性溶解理论研究的实验材料应选择均匀腐蚀程度高的金属。而从实际工程方面考虑, 如金属材料的刻蚀、电镀、镀膜等时, 要求材料的均匀腐蚀程度高, 这一方面可通过选择均匀腐蚀程度高的材料, 也可通过添加试剂, 使材料中不同的组织成分有相同的腐蚀速度, 从而提高材料的均匀腐蚀程度。

### 3 结论

1) 新鲜非晶合金 FeNiSiB 在腐蚀介质 0.03mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的溶解分为两个过程。最初是表面加工产生的特殊结构的溶解过程, 另一个是基体的溶解过程。第一过程受表面加工因素的影响, 第二个溶解过程决定于非晶合金基体的组织结构。非晶合金表面性质均匀, 具有很高的均匀腐蚀程度。

2) 宏观上发生均匀腐蚀的非晶合金, 在微观尺度上表现为同一部位阴、阳极区交替出现。正是由于阴、阳极区的持续交替发展, 造成了非晶合金材料宏观均匀腐蚀的表象。

3) 材料发生均匀腐蚀的最小阳极尺度决定于材料的微观组织结构。非晶合金以 Bernal 多面体为基本单位参与腐蚀反应, 最小阳极区尺度为 2 纳米。非晶合金具有极高的均匀腐蚀程度。

### 参 考 文 献

- 1 Lev O, Fan F-R, Bard A J. J. Electrochemical Society, 1988, 135(3): 783
- 2 Moffat T P, Fan F-R, Bard A J. J. Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3224
- 3 白春礼编著. 扫描隧道显微术及其应用, 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 4 李 瑛, 林海潮, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(4): 257
- 5 (美国) F. E. 卢博斯基主编, 柯成, 唐与堪, 罗 阳, 何开元译. 非晶态金属合金, 北京: 冶金工业出版社, 1989
- 6 何圣静, 高莉茹编. 非晶态材料及应用, 北京: 机械工业出版社, 1987
- 7 曹楚南. 腐蚀电化学原理, 北京: 化学工业出版社, 1986
- 8 李 瑛, 宋光铃, 曹楚南, 林海潮. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(2): 163
- 9 李 瑛 [博士论文], 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 1993

## STM in situ STUDY ON THE DISSOLUTION BEHAVIOR OF AMORPHOUS ALLOY AND ITS STRUCTURE CHARACTERS OF CORROSION INTERFACE

LI Ying    CAO Chu-nan    LIN Hai-chao

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

### ABSTRACT

The dissolution behavior of FeNiSiB amorphous alloy has been studied by STM in situ. The dissolution process of the amorphous alloy can be divided into two periods: surface dissolution and matrix dissolution. The surface dissolution behavior is dependent on the manufacture process while the structure characteristics play an important role in the dissolution process of matrix. General corrosion occurs on the amorphous alloy even in nanoscale. The general corrosion process of amorphous alloy has been detected again in microscale by STM in situ. The smallest unit that takes part in the corrosion is Bernal polyhedron. General corrosion can be described as that any part of the surface will be anodic region or cathodic region in different corrosion period. The harmonious development of this process led to the general corrosion mode in macroscale.

**KEY WORDS** Amorphous alloy, Corrosion interface, in situ Observation, STM