

以電化學原子力顯微鏡進行 420 不銹鋼於氯化鈉水溶液之即時腐蝕行為研究

李志偉*¹、陳弘凱²、陳芃孜³、杜正恭³、黃仁清¹

The in-situ Corrosion Study of the AISI 420 SS in the Sodium Chloride Aqueous Solution by Electrochemical AFM

Jyh-Wei Lee*¹, Hung-Kai Chen², Peng-Tzu Chen³

Jenq-Gong Duh³, Jen-Ching Huang¹

摘要

原子力顯微鏡 (AFM) 可應用於各種材料表面，並在真空、大氣或水溶液的環境中使用，是分析與觀察材料表面奈米結構的利器，結合恆電位/電流儀與原子力顯微鏡的電化學原子力顯微鏡 (ECAFM) 可即時提供材料表面於電化學反應過程之奈米尺度的結構變化，是發展奈米科技的重要儀器。

本研究以電化學原子力顯微鏡直接觀察 420 不銹鋼 (以下簡稱 420SS) 於 0.001 M 氯化鈉水溶液中的常溫即時腐蝕行為，並搭配傳統之腐蝕電位儀實驗結果，進行定電位電化學腐蝕研究。由即時擷取之不銹鋼表面形貌影像發現，試片表面之平均粗糙度隨著浸泡腐蝕時間增加而變大；試片表面之鈍化膜亦被侵蝕破裂，試片表面之各種大小形態蝕孔亦能完整觀察，蝕孔之深度自數十奈米至數百奈米不等。420SS 於長時間浸泡腐蝕之後，表面生成直徑約 200 至 300 奈米之顆粒狀腐蝕生成物。本研究並結合掃描式電子顯微鏡分析 420SS 表面之腐蝕生成物的形態，以做為電化學原子力顯微鏡分析觀察之佐證。

關鍵詞：電化學原子力顯微鏡；蝕孔；鈍化膜；420SS 不銹鋼。

1. 東南技術學院機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Tung Nan Institute of Technology

2. 清華大學工程與系統科學研究所

Institute of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

3. 清華大學材料與工程系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

* 連絡作者(cwlee@mail.tnit.edu.tw)

ABSTRACT

Atomic force microscope (AFM) is a powerful tool to examine and analysis the surface morphologies and structures on nano scale. It can be applied in the vacuum, air and liquid environments and suitable for almost all kinds of materials. The electrochemical atomic force microscope combines the potentiostat with AFM together to provide the surface structure information during electrochemical reaction.

In situ nano scale pitting corrosion images of 420SS in 0.001 M NaCl aqueous solution has been investigated by the electrochemical atomic force microscope in this study. Granular corrosion products, surface corrosion pits, cracked and spalled passivation films are observed. The size of the corrosion pits is around several tens to several hundred nm in depth. After long testing time, lots of granular corrosion products ranging 200 to 300 nm in diameter are observed on the surface. It is concluded that the ECAFM is a useful tool to study the in situ corrosion phenomena on stainless steels.

Keywords: Electrochemical atomic force microscope; Corrosion pit; Passivation film; AISI 420SS.

1. 前言

1982 年 Binnig 與 Rohrer 發明掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM)^[1] 之後, 材料表面形貌觀察的解析度即到達原子的等級, 隨後陸續發展出來的各式掃描探針顯微 (Scanning Probe Microscope, SPM) 技術, 尤其是 1986 年 Binnig 等人發明的原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)^[2], 可應用到各種材料表面, 並在真空、大氣或水溶液的環境中使用, 而大幅拓展掃描探針顯微技術適用之研究領域。

結合電化學裝置與掃描探針顯微鏡之電化學掃描探針顯微鏡 (Electrochemical Scanning Probe Microscopy, ECSPM) 於 1987 年問世, 到了 1990 年便已經成為廣泛使用的儀器, ECSPM 可即時提供材料於電化學反應過程的奈米等級表面結構與形貌的變化, Mudali 與 Katada^[3] 將 ECSPM 之應用領域分成以下五大類研究: (1) 研究單晶金屬電極 (Pt, Au, Rh, Ag, Cu) 之電化學反應機制, 並觀察化學吸附層之原子影像; (2) 不同電極電位時, 電極表面原子之電鍍沉積與重建; (3) 半導體材料之電化學蝕刻, 各種半導體薄膜之電鍍沉積; (4) 塊狀金屬鍍覆、電池、導電高分子、腐蝕感測器; 溶

解與鈍化機制研究、腐蝕研究與電化學表面改質; (5) 奈米蝕刻、奈米沉積、電解拋光與陽極處理。由此可知, 電化學掃描探針顯微鏡可橫跨金屬、半導體、高分子、能源、光電材料與腐蝕防制等研究領域, 可將電化學、化學與表面科學的研究結合, 提供材料表面之電化學或化學反應即時的奈米等級資訊與影像。

1994 年 Rynders 等人^[4] 將商用恆電位/電流儀與 Digital Instruments 之 Nanoscope II 原子力顯微鏡整合成為電化學原子力顯微鏡 (Electrochemical Atomic Force Microscopy, ECAFM), 研究鋁合金及 304 不銹鋼的夾雜物於 NaCl 水溶液的即時局部腐蝕行為。Ikemiya 等人^[5] 利用類似之設備研究單晶銅於氫氧化鈉水溶液中的表面氧化現象。Rocca 等人^[6] 則利用 ECAFM 研究在腐蝕液中添加抑制劑的效果。Williford 等人^[7] 則使用此設備觀察 304 不銹鋼孔蝕和晶界腐蝕之即時初始行為。Li 與 Lampner^[8] 利用 ECAFM 研究銅薄膜於 NaHCO₃ 溶液之即時孔蝕初期行為; Lee 等人則用此設備研究 CrN 薄膜^[9] 與增加無電鍍鍍介層的 CrN/EN 薄膜^[10] 的即時腐蝕行為。由以往之研究結果可知, 電化學原子力顯微鏡已是研究金屬材料即時腐蝕行為與鈍化氧化膜生成的重要利器。

本研究將針對 420SS 以電化學原子力顯微鏡進行 1mM 氯化鈉水溶液之電化學腐蝕試驗，並透過原子力顯微鏡即時觀察表面於電化學反應過程的奈米尺度結構變化。

2. 實驗步驟

本研究使用市售之商用 420SS 圓棒，圓棒直徑為 15mm。試片於淬火低溫回火硬化之後切製成長度 4mm 之圓塊狀。試片表面以 SiC 砂紙加水逐步研磨，最後以 1.0 μ m 氧化鋁粉拋光，並浸入酒精以超音波清洗震盪後烘乾備用。

接觸式電化學原子力顯微鏡 (ECAFM, Nanoscope E, Digital Instrument, USA) 配置原廠之恆電位/電流儀，使用玻璃製液體槽 (容量 0.15 mL)，試片與液體槽之間使用矽橡膠之 O 型環以承接試驗水溶液。試片表面與 0.001M 氯化鈉水溶液之接觸面積為 56mm²，電化學試驗之掃描速率為 10mV/s，以直徑 0.3mm 之白金線為參考電極與輔助電極。原子力顯微鏡使用長度 200 μ m，彈簧常數為 0.12N/m 之三角形氮化矽探針 (Veeco NanoProbe Tips)。電化學原子力顯微鏡之液體槽示意圖如圖 1 所示。本實驗以接觸模式進行掃描觀察分析試片表面型態的奈米級尺寸變化，其接觸力大小約為 10⁻⁸ 至 10⁻⁹N。

本試驗亦使用 EG&G Model 273A 恆電位儀進行 420SS 於 25^oC，1mM 氯化鈉水溶液之動電位極化試驗；而白金線參考電極與飽和甘汞電極兩者之電位差亦加以測量，以作為電化學原子力顯微鏡試驗之電位參考與比較。傳統恆電位儀腐蝕試驗之掃描速率為 0.5mV/s，以飽和甘汞電極為參考電極，白金片為輔助電極。電化學原子力顯微鏡試驗後的試片以掃描式電子顯微鏡觀察分析腐蝕表面型態。

3. 結果與討論

3.1 商用恆電位儀之腐蝕試驗

以商用恆電位儀測量 420SS 於 0.001M 氯化鈉水溶液之動電位極化曲線如圖 2 所示，其腐蝕電位

為 -306.3mV，孔蝕電位為 12.5mV。而白金線參考電極與飽和甘汞電極兩者於 0.001M 氯化鈉水溶液之電位差為 -334mV，亦即白金線參考電極的開路電位比飽和甘汞電極者低 334mV，因此下述之電化學原子力顯微鏡試驗之電位均已轉換成相對飽和甘汞電極之電位數值。

3.2 ECAFM 之腐蝕試驗

本研究根據商用恆電位儀測量 420SS 之腐蝕實驗數據，將電化學原子力顯微鏡之電位調至 -470mV 之陰極還原電位，將試片於此電位之下掃描 600 秒，以去除試片表面之原生氧化物 (native oxide)，接著將電化學原子力顯微鏡之電位升高至 +30mV 之氧化電位掃描 9000 秒鐘，以觀察 420SS 於 0.001M 氯化鈉水溶液之表面即時腐蝕型態。

圖 3 為試片於外加 -470mV 電位時的 AFM 影像，其表面平均粗糙度 (Ra) 為 2.89nm，波峰波谷最大距離 (Rmax) 是 45.88nm，在表面可以明顯觀察到拋光殘留之刮痕，此同一區域經過 +30mV 之定電位掃描 1882 秒鐘之後的 AFM 影像如圖 4(a) 所示，原先在試片表面殘留之拋光刮痕仍依稀可見。在此區域的表面平均粗糙度 (Ra) 已增加至 5.10nm，波峰波谷最大距離 (Rmax) 是 74.78nm。在圖 4(a) 下半部有許多細小顆粒狀之氧化物生成，氧化物的粒徑約在 100 至 180nm 左右，這些氧化物與試片表面的附著力很差，僅輕輕黏附於表面，在抽換氯化鈉水溶液的過程就被沖離試片表面。在圖 4(a) 的右上方的方框中可以觀察到一個較深的蝕孔，該蝕孔的放大圖如圖 4(b) 所示，該蝕孔之深度為 252.4nm，寬度約為 1.5 μ m，蝕孔上方的基材突起約 22.3nm，周圍並有些鬆散之氧化物顆粒附著。圖 4(c) 則是圖 4(a) 左上方的方框淺蝕孔的放大圖，此蝕孔的寬度約 2 μ m，深度只有 11.6nm，蝕孔右邊並有一塊突起之基材。比較圖 3 與圖 4(a) 之影像並不能發現蝕孔發生位置有何特徵，也無法判斷是否由夾雜物或析出物所引起，不過在試片表面殘留之拋光刮痕仍依稀可見，此點與 Rynders 等人^[4] 的觀察結果吻合，他們發現拋光的

刮痕是最後才開始腐蝕的位置。

由於此時溶液槽產生許多氣泡，使 AFM 影像品質變差，並頂起探針而使實驗暫停，因此將外加電位歸零，同時再重新下探針，移動至別的區域去觀察表面腐蝕情況。根據 Williford 等人^[7]研究，在進行電化學原子力顯微鏡腐蝕試驗過程，於探針掃描區域附近並不容易直接觀察到局部腐蝕的現象，因此移動探針尋找試片表面的腐蝕初始現象極有必要。

圖5(a) 是試片於外加 +30 mV 電位，1882 秒之後另一個區域的表面型態 AFM 影像。圖5(a) 的右上與左下角的白色顆粒是表面生成之氧化物，圖5(b) 是中央部位奈米等級蝕孔的 AFM 放大影像。該蝕孔的寬度為 250 至 300nm，蝕孔之內部為不規則狀，深度為 28.4nm，此種蝕孔之尺度極小，若不是使用 ECAFM 儀器來觀察，其他設備可能都無法即時偵測到此奈米尺寸之蝕孔產生。

接著再將探針移至另一個區域，可觀察到如圖6(a) 的表面型態 AFM 影像，試片表面之右側與下側有一些鬆散的氧化物附著，圖下方並有一道類似裂縫的痕跡，而圖中央則有一極特別之腐蝕形貌，與先前所觀察到的腐蝕型態極不相同。圖6(b) 是中央部位的放大圖，其型態呈現層狀破裂剝離之形式，此一剝離薄層的厚度約 15.54nm，極有可能是 420SS 的表面在外加電壓過程生成的鈍化膜，因此厚度極薄；在受到高於孔蝕電位的外加電位作用之下產生孔蝕與剝落的現象；這種疑似鈍化膜之剝離現象在試片其他區域亦被發現。

Mudali 與 Katada^[3]發現含氮之 316L 不銹鋼在 0.5M 氯化鈉水溶液中的鈍化膜厚度隨著浸泡時間增加而增厚，也因提高鈍化電位而增厚。他們所測量之鈍化膜厚度在一開始實驗(未加電壓)就有 20 nm 左右，而浸泡 2 小時之後的鈍化膜厚度仍小於 30 nm。因此本研究所觀察到的鈍化膜厚度 15.54nm 相當合理，而此種鈍化膜層狀破裂剝離之形式亦屬第一次觀察到的現象。

經過抽換新的氯化鈉水溶液之後，繼續外加 +30mV 電壓達到 9000 秒鐘之後，試片表面已經變成如圖7 的型態，試片表面佈滿顆粒狀的氧化物，

其表面平均粗糙度 (Ra) 增大至 23.38nm，波峰波谷最大距離 (Rmax) 則是達到 301.24nm，氧化物的顆粒尺寸為 200 至 300nm 左右，這些氧化物的附著性不佳。該試片做完電化學原子力顯微鏡實驗之後，以酒精沖洗烘乾後立即進行掃描式電子顯微鏡分析，其表面之白色氧化物如圖 8(a) 所示，另外也可在圖8(b) 觀察到直徑為 0.7 至 1.4 μm 的蝕孔，在試片表面均勻分布。

一般而言，不銹鋼等會產生鈍化膜的金屬材料常常在夾雜物或析出物旁邊產生孔蝕，Rynders 等人^[4]曾經觀察到鋁合金富鐵夾雜物的四周底材於 0.6M 氯化鈉水溶液產生溶解作用而形成蝕孔。Ke 等人^[11]發現在不銹鋼的 MnS 夾雜物的 S 元素會向 MnS 旁的鈍化膜分散，而 MnS 夾雜物則會變得富含 Cl、Mn 和 O。因此試片表面之 AFM 形貌變化，如夾雜物尺寸變大，可能是夾雜物旁的含 S 物質的析出以及夾雜物的錳元素氧化所致。雖然在本研究的即時 AFM 影像無法針對特定之夾雜物或析出物進行分析與觀察，但是隨著外加電位的時間增加，腐蝕物尺寸變大，鈍化膜破裂剝離以及蝕孔發生的現象都可以做為爾後研究不銹鋼材料即時孔蝕的參考。

4. 結論

本研究以電化學原子力顯微鏡進行 420SS 於 25 $^{\circ}\text{C}$ ，0.001M 氯化鈉水溶液之電化學腐蝕試驗，並即時定量觀察到外加電位的試片表面粗糙度隨腐蝕浸泡時間增加而變大。420SS 表面於試驗過程產生許多微小蝕孔與鈍化膜剝落之現象，其形態與腐蝕生成物形貌皆可詳細觀察紀錄。總而言之，電化學原子力顯微鏡可提供常溫腐蝕研究之即時奈米尺度的表面形貌變化資訊，是研究材料腐蝕行為的最佳輔助工具。

誌謝

本研究承蒙國科會專題研究計畫 NSC-92-2216-E-236-001 經費支援，特此誌謝。

參考文獻

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Let.*, 49 (1982) 57.
2. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Let.*, 56 (1986) 930.
3. U. Kamachi Mudali, Y. Katada, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3735.
4. R.M. Rynders, C.H. Paik, R. Ke, and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1439.
5. N. Ikemiya, T. Kubo, and S. Hara, *Surf. Sci.*, 323 (1995) 81.
6. E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, and J.C. Labrune, *J. Electroanal. Chem.*, 503 (2001) 133.
7. R.E. Williford, C. F. Windisch Jr., and R.H. Jones, *Mater. Sci. Eng.*, A288 (2000) 54.
8. J. Li, D. Lampner, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 154 (1999) 227.
9. J. W. Lee, P. T. Chen, H. K. Chen, C. Z. Li, and J. G. Duh, 2004, in "Multiphase Phenomena and CFD Modeling and Simulation in Materials Processes", edited by L. Nastac and B. Li (2004, TMS, ISBN#0-87339-565-4), p. 169.
10. P. T. Chen, J. W. Lee, and J. G. Duh, "The effect of electroless nickel interlayer on the corrosion behaviors of CrN coated alloy evaluated by electrochemical atomic force microscope ", *Proceeding of ICMCTF 2004 conference*.
11. R. Ke and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1573.

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2005 年 3 月 2 日

接受日期：2005 年 5 月 8 日

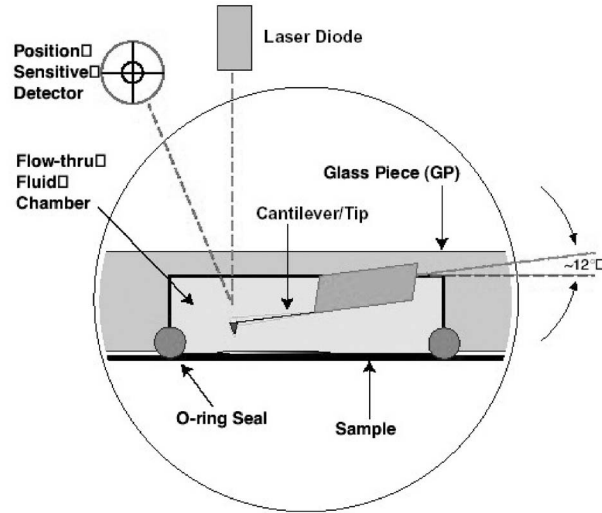


圖1 電化學原子力顯微鏡之液體槽示意圖。
Figure 1 The schematic illumination of liquid cell of the ECAFM.

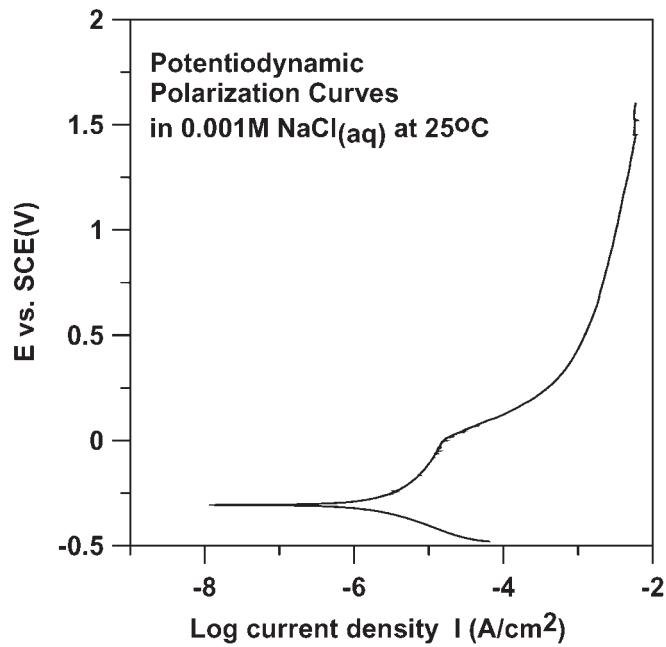


圖2 以商用恆電位儀測量 420SS 於 0.001M 氯化鈉水溶液之動電位極化曲線。
Figure 2 The potentiodynamic polarization curve of the 420SS in the 0.001M NaCl aqueous solution tested by a commercial Potentiostat.

以電化學原子力顯微鏡進行 420 不銹鋼於氯鈉水溶液之即時腐蝕行為研究

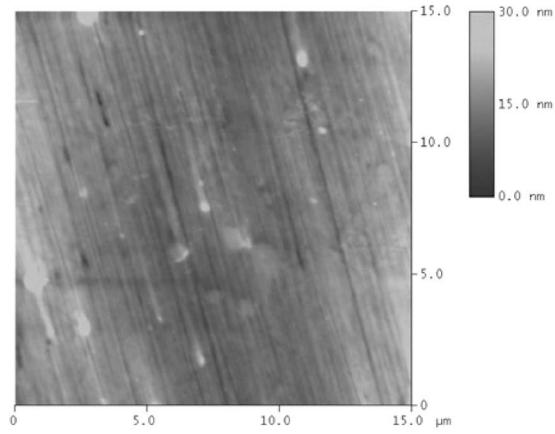


圖3. 試片於剛開始外加 -470mV 電位時的 AFM 影像。
Figure 3. AFM images of the specimen surface just applied with 470 mV.

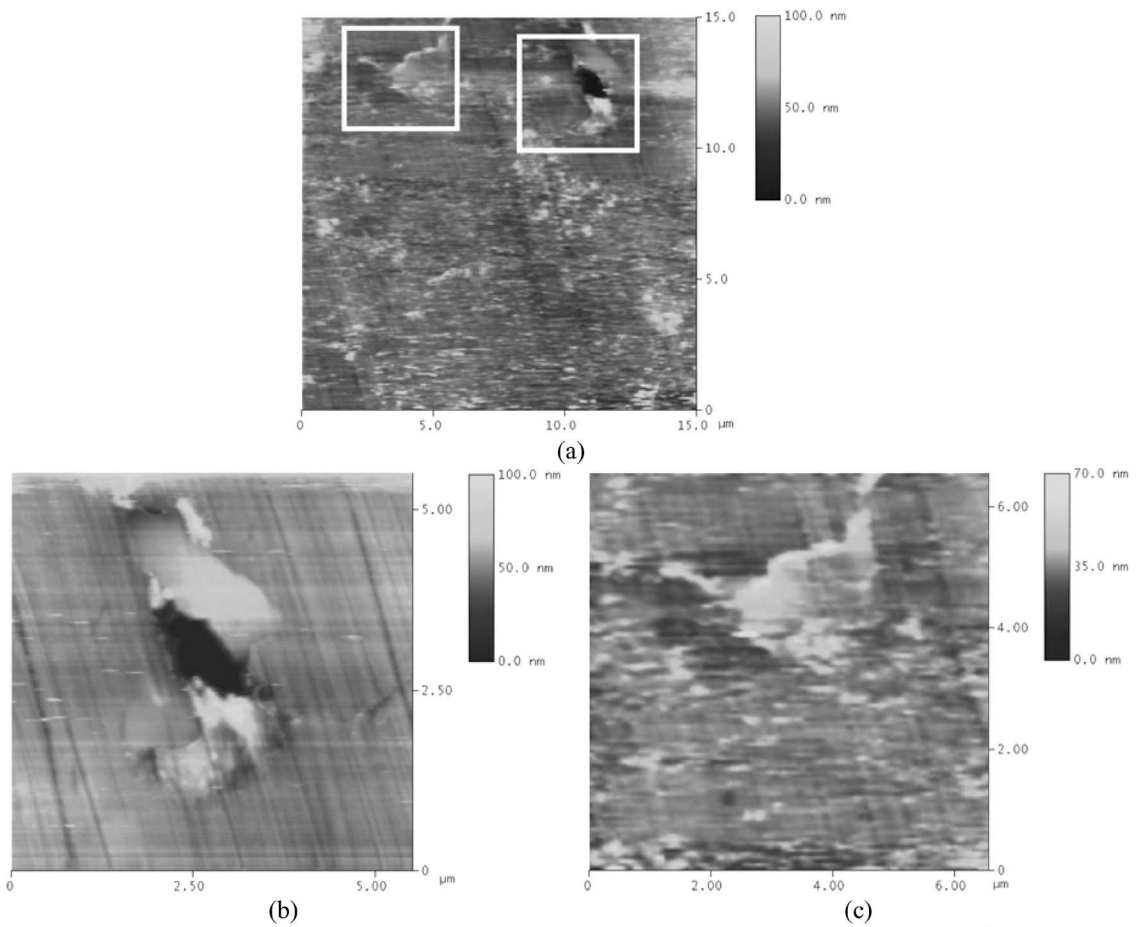


圖4 試片於外加 +30mV 電位，1882 秒之後的 (a) 表面，(b) 右上角深蝕孔與 (c) 左上角淺蝕孔之 AFM 影像。
Figure 4 AFM images of (a) surface morphology, (b) deep pit in the upper right square of (a) and (c) shallow pit in the upper left square of (a) after applied with 30 mV for 1882 s.

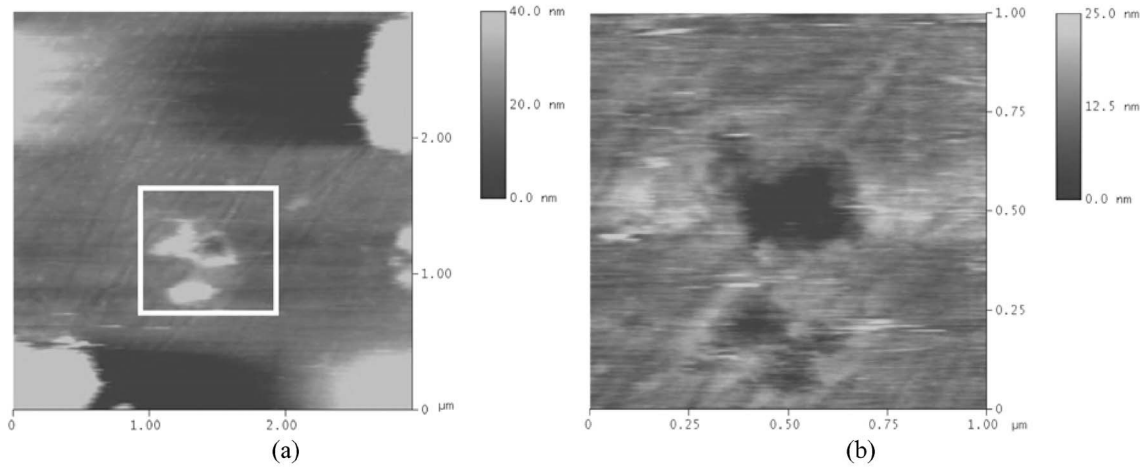


圖5 試片於外加 +30mV 電位，1882 秒之後的 (a) 表面與 (b) 中央部位之奈米等級蝕孔之 AFM 影像。

Figure 5 AFM images of (a) surface morphology and (b) nano scale pit in the center square of (a) after applied with 30 mV for 1882 s.

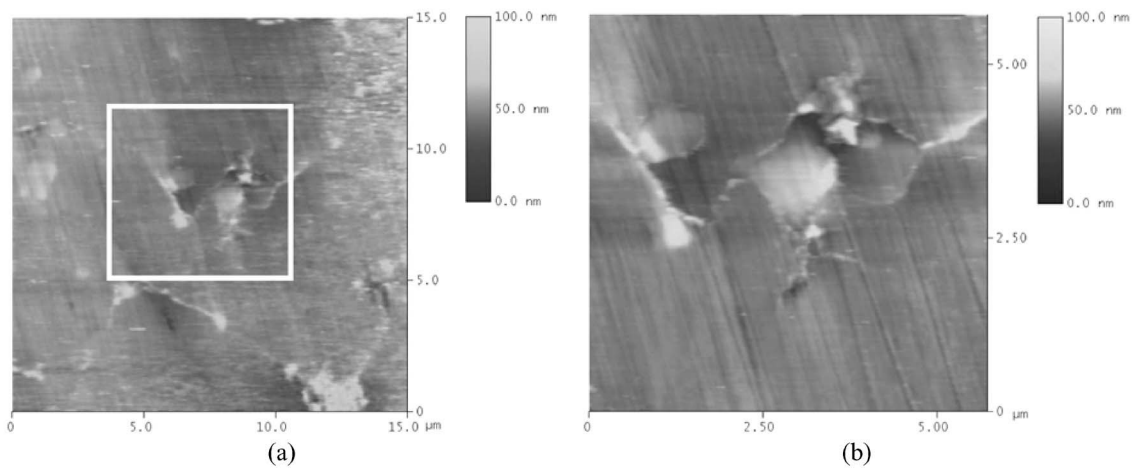


圖6 試片於外加 +30mV 電位，1882 秒之後的 (a) 表面與 (b) 中央部位鈍化膜破裂剝離之 AFM 影像。

Figure 6 AFM images of (a) surface morphology and (b) cracked and spalled passivation films in the center square of (a) after applied with 30 mV for 1882 s.

以電化學原子力顯微鏡進行 420 不銹鋼於氯鈉水溶液之即時腐蝕行為研究

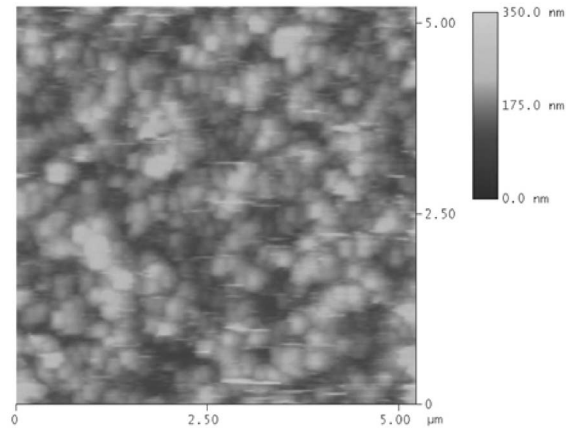


圖7 試片於外加 +30mV 電位，9000 秒之後的 AFM 影像。
Figure 7 AFM images of the specimen surface applied with +30mV for 9000 s.

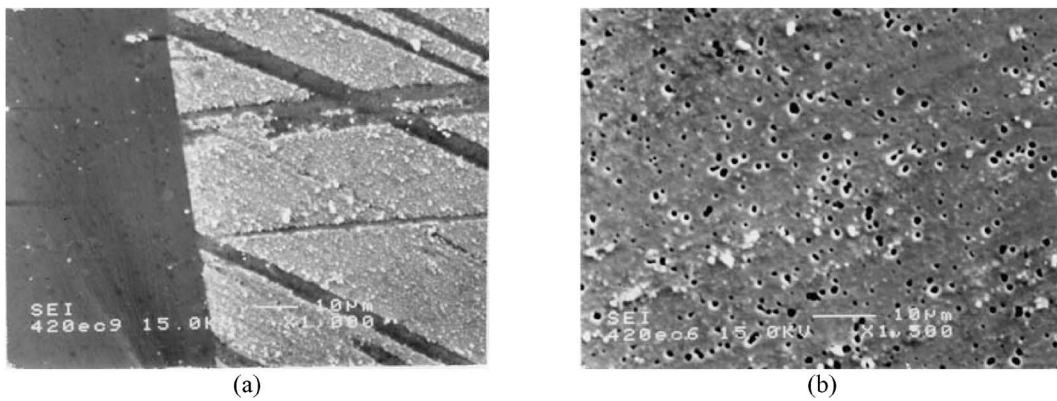


圖8 試片於電化學原子力顯微鏡試驗之後的掃描式電子顯微鏡 SEI 影像 (a) 殘留氧化物與 (b) 表面蝕孔。
Figure 8 Secondary electron images of the (a) residual oxides and (b) corrosion pits on specimen surface after ECAFM test.

