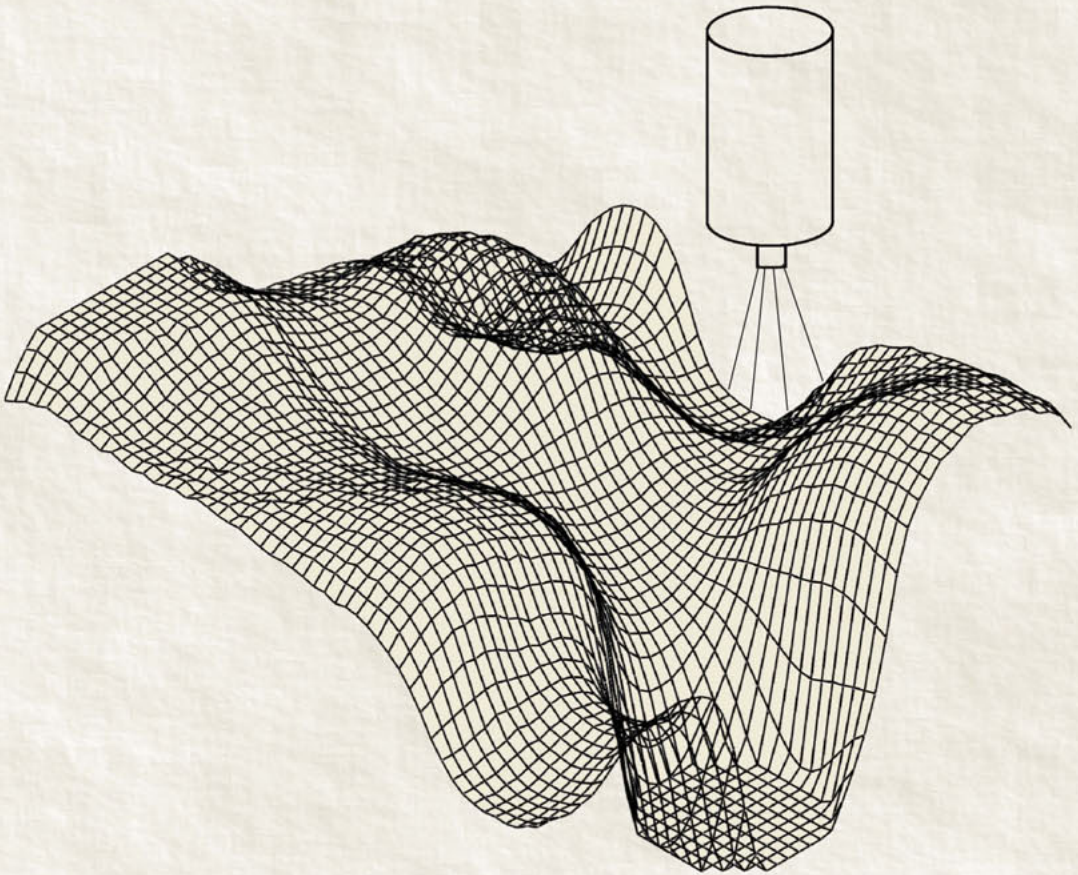


Julian Kubisztal

# Elektrochemiczne metody skaningowe i ich zastosowanie w inżynierii korozyjnej



**Elektrochemiczne metody skaningowe  
i ich zastosowanie  
w inżynierii korozyjnej**



NR 147

Julian Kubisztal

**Elektrochemiczne metody skaningowe  
i ich zastosowanie  
w inżynierii korozyjnej**



Redaktor serii: Nauka o Materiałach  
Lucjan Pająk

Recenzenci  
Ewa Bełtowska-Lehman  
Mieczysław Scendo

# Spis treści

<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń</b> . . . . .	7
<b>1. Wstęp</b> . . . . .	9
<b>2. Pomiar lokalnego napięcia kontaktowego sondą Kelvina</b> . . . . .	11
2.1. Parametry elektryczne charakteryzujące fazę naładowaną . . . . .	11
2.2. Napięcie kontaktowe . . . . .	18
2.3. Korelacja między napięciem kontaktowym a potencjałem elektrochemicznym . . . . .	28
2.4. Wyznaczenie odległości próbka — sonda i napięcia kontaktowego na przykładzie układu Ni/Zn . . . . .	30
2.5. Badanie odporności korozyjnej powłok elektrolitycznych metodą Kelvina	33
<b>3. Pomiar lokalnego prądu jonowego sondą drgającą</b> . . . . .	37
3.1. Podstawy teorii dysocjacji elektrolitycznej i transportu ładunku w roztworach elektrolitów . . . . .	37
3.2. Stan równowagi, stan stacjonarny i stan przejściowy . . . . .	48
3.3. Pomiar potencjału elektrycznego nad elektrochemicznie aktywnymi obszarami elektrody . . . . .	51
3.4. Kalibracja wskaźnika sondy drgającej . . . . .	57
3.5. Wyznaczenie gęstości prądu jonowego na przykładzie źródła punktowego	59
3.6. Badanie odporności korozyjnej powłok elektrolitycznych metodą sondy drgającej . . . . .	61
<b>4. Lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna</b> . . . . .	65
4.1. Analiza liniowych układów dynamicznych . . . . .	65
4.2. Podstawy teoretyczne elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej . . . . .	68
4.3. Wybrane elektryczne modele układów elektrochemicznych . . . . .	76
4.4. Badanie odporności korozyjnej powłok elektrolitycznych metodą lokalnej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej . . . . .	85
<b>5. Elektrochemiczna mikroskopia skaningowa</b> . . . . .	91
5.1. Elektrochemiczne właściwości makro- i mikroelektrod . . . . .	91
5.2. Tryby pracy elektrochemicznego mikroskopu skaningowego stosowane w badaniach korozyjnych . . . . .	101

5.3. Przykłady zastosowania elektrochemicznej mikroskopii skaningowej w badaniach korozyjnych . . . . .	106
5.4. Trójwymiarowe obrazowanie topografii i aktywności powierzchni próbki . . . . .	110
5.5. Sprzężenie elektrochemicznej mikroskopii skaningowej z innymi metodami skaningowymi . . . . .	112
<b>6. Praktyczne aspekty zastosowania elektrochemicznych metod skaningowych w inżynierii korozyjnej . . . . .</b>	<b>115</b>
6.1. Elektrochemiczne metody skaningowe — układ pomiarowy . . . . .	115
6.2. Pomiar konduktywności roztworu elektrolitu . . . . .	117
6.3. Ustalenie i monitorowanie parametrów sygnału mierzonego metodami SKP i SVET . . . . .	119
6.4. Ustalenie i monitorowanie parametrów sygnału mierzonego metodą LEIS . . . . .	120
6.5. Ustalenie i monitorowanie parametrów sygnału mierzonego metodą SECM . . . . .	121
<b>7. Literatura . . . . .</b>	<b>127</b>

## Wykaz ważniejszych oznaczeń

$a_i$	— aktywność jonu
$\bar{a}$	— przyspieszenie jonu [ $\text{m s}^{-2}$ ]
$c_{Ox}$ i $c_{Red}$	— stężenie formy utlenionej i zredukowanej substancji elektroaktywnej [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$d_0$	— odległość próbka — sonda [m]
$d_1$	— amplituda drgań sondy [m]
$D$	— współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$E$	— potencjał [V]
$E^0$	— potencjał standardowy [V]
$E_T$	— potencjał mikroelektrody [V]
$\vec{E}$	— natężenie pola elektrycznego [ $\text{V m}^{-1}$ ]
$I$	— siła jonowa [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$I_T$	— natężenie prądu dla mikroelektrody dyskowej [A]
$I_{T,\infty}$	— natężenie prądu granicznego dla mikroelektrody dyskowej [A]
$\vec{j}$	— gęstość prądu elektrycznego [ $\text{A m}^{-2}$ ]
$\vec{J}$	— gęstość przepływu [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$k_{Ox}$ i $k_{Red}$	— stałe szybkości reakcji utleniania i redukcji [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$L$	— znormalizowana odległość próbka — mikroelektroda
$r_G$	— promień dielektrycznej osnowy mikroelektrody [m]
$r_T$	— promień aktywnej powierzchni mikroelektrody [m]
RG	— parametr geometryczny mikroelektrody
$u_i$	— ruchliwość jonu [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ]
$U_{cpd}$	— napięcie kontaktowe [V]
$U_{app}$	— napięcie z zewnętrznego źródła [V]
$U_{pp}$	— napięcie międzyszczytowe [V]
$z_i$	— liczba ładunkowa jonu $i$
$Z_F$	— impedancja faradajowska [ $\Omega \text{m}^2$ ]
$\alpha$	— praca wyjścia [eV]
$\beta$	— współczynnik przejścia
$\eta$	— nadpotencjał [V]
$\kappa$	— przewodność właściwa [ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ]
$\lambda_+$ i $\lambda_-$	— molowe przewodności kationu i anionu [ $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ]
$\mu$	— potencjał chemiczny, cząstkowa molowa entalpia swobodna [ $\text{J mol}^{-1}$ ]



$\tilde{\mu}$	— potencjał elektrochemiczny [J mol <sup>-1</sup> ]
$\nu_+$ i $\nu_-$	— liczby stechiometryczne kationu i anionu
$v$	— szybkość zmiany potencjału [V s <sup>-1</sup> ]
$v_{Ox}$ i $v_{Red}$	— szybkość reakcji utleniania i redukcji [m s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	— oporność właściwa [ $\Omega$ m]
$\tau$	— stała czasowa [s]
$\varphi$	— potencjał Galvaniego [V]
$\Phi$	— współczynnik dyspersji częstotliwościowej
$\chi$	— potencjał powierzchniowy [V]
$\psi$	— potencjał Volty [V]
UME	— ultramikroelektroda
SKP	— metoda pomiaru lokalnego napięcia kontaktowego sondą Kelvina (ang. <i>Scanning Kelvin Probe</i> )
KPFM	— mikroskopia sił za pomocą sondy Kelvina (ang. <i>Kelvin Probe Force Microscopy</i> )
SVET	— metoda pomiaru lokalnego prądu jonowego sondą drgającą (ang. <i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i> )
EIS	— elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> )
LEIS	— lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. <i>Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> )
SECM	— elektrochemiczna mikroskopia skaningowa (ang. <i>Scanning Electrochemical Microscopy</i> )

# 1. Wstęp

Współczesna inżynieria korozyjna to nauka o silnym interdyscyplinarnym charakterze, której głównym zadaniem jest maksymalne spowolnienie procesu stopniowego niszczenia materiałów w wyniku ich elektrochemicznego lub chemicznego oddziaływania z otaczającym środowiskiem. W celu analizy reakcji zachodzących na granicy faz materiał — środowisko korozyjne stosowane są od dawna techniki stało- i zmiennoprądowe, jednak metody te nie dostarczają pełnej informacji na temat badanych układów elektrochemicznych. Pełna analiza zjawisk korozyjnych wymaga zastosowania pomocniczych technik, które pozwalają gromadzić dane w czasie rzeczywistym i jednocześnie wyróżniają się wysoką zdolnością rozdzielczą, czyli umożliwiają charakterystykę powierzchni materiału w mikroskali.

W ostatnim dwudziestolecu w obszarze badań elektrochemicznych pojawiły się nowe metody skaningowe, dzięki którym można przeprowadzić nieniszczące i niekontaktowe lokalne pomiary *in situ*. W metodach skaningowych jako sondy stosuje się mikroelektrody, które mogą rejestrować parametry charakteryzujące jakościowo i ilościowo lokalną aktywność elektrochemiczną powierzchni materiału w określonym roztworze elektrolitu. Do elektrochemicznych metod skaningowych zalicza się: metodę pomiaru lokalnego napięcia kontaktowego sondą Kelvina (SKP — ang. *Scanning Kelvin Probe*), metodę pomiaru lokalnego prądu jonowego sondą drgającą (SVET — ang. *Scanning Vibrating Electrode Technique*), metodę lokalnej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (LEIS — ang. *Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy*) oraz metodę elektrochemicznej mikroskopii skaningowej (SECM — ang. *Scanning Electrochemical Microscopy*).

W kolejnych rozdziałach niniejszego podręcznika, tj. 2—5, omówiono techniki SKP, SVET, LEIS i SECM, każdy z rozdziałów zawiera podstawowe definicje oraz opis zjawisk fizycznych niezbędnych do zrozumienia i praktycznego wykorzystania omawianej metody. Przedstawiono również charakterystykę lokalnych zjawisk korozyjnych na wybranych powłokach elektrolitycznych. Rozdział 6 poświęcono metodyce badań, szczegółowo omówiono w nim układ pomiarowy oraz parametry pracy poszczególnych urządzeń. Zgromadzone informacje będą pomocne w pogłębianiu wiedzy o materiałach i ich właściwo-

ściach zarówno przez studentów i doktorantów kierunków technicznych, jak i osoby, które na co dzień zajmują się zagadnieniem korozji elektrochemicznej oraz metodami jej badania.

*Składam serdeczne podziękowania Panom prof. dr. hab. Antoniemu Budniokowi i dr. Marianowi Kubiszałowi, którzy swą pomocą, krytycznymi uwagami oraz cennymi dyskusjami przyczynili się do powstania niniejszego podręcznika.*

Redaktor: Barbara Todos-Burny

Aranżacja graficzna okładki: Małgorzata Pleśniar

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2013 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 1644-0552**

**ISBN 978-83-226-2125-3** (wersja drukowana)

**ISBN 978-83-8012-200-0** (wersja elektroniczna)

Wydawca

**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**

**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**

[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)

e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 8,5. Ark. wyd. 10,0.

Papier offset. kl. III, 90 g      Cena 34 zł (+ VAT)

---

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.

M. Rejnowski, J. Zamiara

ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

Cena 34 zł  
(+ VAT)

Julian Kubiszal

**Elektrochemiczne metody skaningowe i ich zastosowanie w inżynierii korozyjnej**

ISSN 1644-0552  
ISBN 978-83-8012-200-0

