

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

PODRECZNIKI
I SKRYPTY



UNIWERSYTETU
ŚLĄSKIEGO
W KATOWICACH

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

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
1. Wstęp	9
2. Pomiar lokalnego napięcia kontaktowego sondą Kelvina	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
3. Pomiar lokalnego prądu jonowego sondą drgającą	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
4. Lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	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
5. Elektrochemiczna mikroskopia skaningowa	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
6. Praktyczne aspekty zastosowania elektrochemicznych metod skaningowych w inżynierii korozyjnej	115
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
7. Literatura	127

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 dwudziestoleciu 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

Wydawca

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice

www.wydawnictwo.us.edu.pl

e-mail: 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