

Imię i nazwisko autora rozprawy: Łukasz Burczyk  
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

Opracowanie nowatorskich modyfikacji elektrochemicznej mikroskopii ze skanującą sondą

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

Development of novel modifications of electrochemical scanning probe microscopy

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki	Dr inż. Jacek Ryl



## Streszczenie

Rozwój technik mikroskopowych jest czynnikiem determinującym postęp technologiczny i nieodłącznym aspektem rozwoju nauki. Innowacyjne narzędzia mikroskopowe umożliwiają zupełnie nowe możliwości detekcji właściwości materiałowych. Wśród narzędzi mikroskopowych liczną grupę stanowią techniki mikroskopii ze skanującą sondą (SPM). W gronie technik SPM szczególne miejsce zajmują metody elektrochemiczne, zwłaszcza w pomiarach korozyjnych czy biologicznych. Jedną z ich głównych zalet są pomiary procesów elektrochemicznych w czasie rzeczywistym. Pomimo mnogości technik SPM, jest to grupa narzędzi mikroskopowych, która wciąż zapewnia wiele możliwości nowatorskich rozwiązań.

We wstępie pracy przedstawiano rozwój technik SPM na przestrzeni ostatnich dekad. Szczególną uwagę skierowano na techniki elektrochemiczne, rozkład linii pola elektrycznego oraz lokalnych potencjałów w elektrolicie. Jednocześnie omówiono techniki pomiaru lokalnego gradientu potencjału. Dodatkowo wprowadzono aspekt korozji lokalnej i zdefiniowano najczęściej spotykane problemy.

Rozdział drugi oraz trzeci zawierają teoretyczne zasady prowadzenia analizy harmonicznej oraz pomiarów impedancyjnych. W przypadku impedancji poza klasyczną techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przedstawiono jej dynamiczny tryb oraz podejście lokalne. Dodatkowo skupiono się na aktualnych możliwościach aplikacji i ograniczeniach wymienionych metod.

W czwartym rozdziale zdefiniowano zakres oraz cel pracy. Główne cele pracy dotyczyły opracowania nowych technik SPM do lokalnych pomiarów dynamicznych elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz lokalnej analizy harmonicznej w środowisku elektrolitycznym. Po zaprezentowaniu dotychczasowego stanu wiedzy oraz sprecyzowaniu celów pracy doktorskiej przystąpiono do omówienia stanowiska pomiarowego. Zaprezentowano podstawowe parametry komercyjnego systemu wykorzystywanego do skanowania oraz opis autorskiego układu stanowiącego alternatywne rozwiązanie.

Rozdział szósty prezentuje wyniki badań wykorzystujące technikę lokalnej dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Technika polega na nowatorskim podejściu do lokalnych pomiarów impedancyjnych, w których pobudzenie następuje poprzez jednoczesną generację wielu sygnałów sinusoidalnych. Walidacja techniki została przeprowadzona wykorzystując połączenia galwaniczne. Jednocześnie poruszono aspekt natlenienia środowiska korozyjnego. Technikę porównano

z klasycznymi pomiarami w układzie, który ulegał gwałtownym zmianom. Uzyskany rezultat w sposób jednoznaczny ukazuje korzyści wynikające z aplikacji dynamicznej techniki impedancyjnej. Ostatnią z zaprezentowanych wartości dodanych jest możliwość jednoczesnej rejestracji globalnej oraz lokalnej impedancji. Rozdział uzupełniono analizą stanu powierzchni metalu oraz składu przewodzących odpowiednio skaningowym mikroskopem elektronowym oraz spektroskopem fotoelektronów w zakresie promieniowania X.

Rozdział siódmy przedstawia pionierską aplikację lokalnej analizy harmonicznej w środowiskach elektrochemicznych. Wyniki zaprezentowane w rozdziale stopniowo ukazują możliwości techniki. Zaczynając od detekcji poszczególnych lokalnych składowych harmonicznych stali nierdzewnej w środowisku agresywnym korozyjnie, po walidację techniki dla połączeń galwanicznych w celu wyznaczenia lokalnej wartości gęstości prądu korozyjnego. Poprzez optymalizację rozmiaru sondy możliwe było wyznaczenie lokalnych wartości gęstości prądu korozyjnego oraz obu współczynników Tafela mosiądzu dwufazowego.

W rozdziale ósmym umieszczono podsumowanie wszystkich zaprezentowanych wyników wraz z wnioskami, które wskazują na otwarte kierunki dalszej aplikacji obu zaprezentowanych metod.

## Abstract

A constant evolution of microscope techniques is a factor determining technological progress and an inevitable part of science development. Innovative microscope tools offer new solutions in the area of material properties detection. The scanning probe microscope (SPM) techniques have a significant share among the microscopic tools. As far as SPM techniques are concerned, electrochemical methods should be considered as crucial, especially in corrosion and biological measurements. Their key advantage are electrochemical processes measurements in real time. Despite their large diversity, SPM techniques still offer multiple opportunities for innovative solutions.

An introduction to this thesis traces SPM techniques development process over last decades. The main focus was shifted to electrochemical approach, local current and potential distribution in electrolyte. Simultaneously, voltage drop measurements methods were presented. Additionally, the term of local corrosion was introduced and the most frequent issues were defined.

Chapters two and three include theoretical principles of harmonic analysis and impedance measurements. As far as impedance is concerned, not only was electrochemical impedance spectroscopy described, but also dynamic mode and local approach were introduced. In addition current applications and limitation of the mentioned methods were presented.

Scope and objective of the work was introduced in the fourth chapter. The main objective was to develop a novel SPM technique with the ability to take local electrochemical impedance measurement in dynamic mode and local harmonic analysis in electrolytic environment. After presenting the current state of knowledge and specifying the objective of the thesis, the measuring system was discussed. In this part, basic parameters of commercially available scanning system were bulleted and self-made system was described as an alternative option.

The next chapter presents the results obtained with proposed technique based on local electrochemical impedance measurement in dynamic mode. The technique relies on simultaneous perturbation of system under investigation with multifrequency signal. The correctness of approach was verified with galvanic couples. Additionally, an aspect of environment aeration was introduced. To advantages coming from application of local impedance measurements in dynamic mode, experiment where system undergoes rapid change was utilized. All results in an unambiguous way present

advantages coming from measurement in dynamic mode. The last presented data relies on possibility of simultaneous acquisition of global and local impedance response. The chapter has been supplemented with analysis performed with scanning electron microscope and X-ray photoelectron spectroscopy.

Chapter seven introduces a novel technique with the ability to measure local harmonic in electrolytic environment. The results obtained with new tool gradually introduce new opportunities. First results show potential amplitude of particular harmonic over stainless steel immersed in corrosion aggressive environment. Subsequently, the technique was validated with measurement with galvanic couples. As a result, maps of corrosion current density were obtained. The last example concerns the optimization of spatial resolution by adaptation smaller probe. With this approach, it was possible to determinate local values of corrosion current density and both Tafel coefficient for duplex brass.

The last chapter contains a summary of presented results and the conclusions which indicate further development paths for both techniques.

## Wykaz akronimów

Akronim	Rozwinięcie skrótu
AES	spektroskopia elektronów Augera
AFM	mikroskop sił atomowych
$\beta_a$	współczynnik Tafela dla reakcji anodowej
$\beta_k$	współczynnik Tafela dla reakcji katodowej
DEIS	dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
EDX	spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego
EIS	elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
Faza- $\beta$	faza $\beta$ wchodząca w skład mosiądzu dwufazowego
Fazy- $\alpha$	faza $\alpha$ wchodząca w skład mosiądzu dwufazowego
HAM	mikroskopia analizy harmonicznej
$i_{kor}$	gęstość prądu korozyjnego
$i_n$	gęstość prądu n-tej harmonicznej
k	liczba naturalna większa od 1
LEIM	lokalne elektrochemiczne mapowanie impedancyjne
LEIS	lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
n	liczba naturalna większa od 0
OCP	potencjał obwodu otwartego
SECM	elektrochemiczny mikroskop skaningowy
SEM	elektronowy mikroskop skaningowy
SPM	mikroskopia ze skanującą sondą
STFT	krótkookresowa transformata Fouriera
STM	skaningowa mikroskopia tunelowa
SVET	technika skanującej elektrody wibrującej
UME	ultramikroelektroda
XPS	spektroskop fotoelektronów w zakresie promieniowania X





## Spis treści

1.	Wprowadzenie.....	9
1.1.	Rozwój mikroskopii .....	10
1.2.	Korozja w skali makro oraz mikro.....	12
1.3.	Lokalny charakter właściwości elektrodowych.....	14
1.3.1.	Bi-elektroda.....	18
1.3.2.	Wibrująca elektroda .....	20
1.3.3.	Mikrokapilara.....	21
1.4.	Aspekt nieliniowości .....	22
2.	Analiza harmoniczna .....	23
3.	Analiza impedancyjna.....	27
3.1.	Lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oraz mapowanie impedancyjne .....	28
3.2.	Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna .....	32
4.	Cel i zakres pracy .....	36
5.	Aparatura pomiarowa .....	39
6.	Wyniki pomiarów dynamicznych lokalnej impedancji .....	44
6.1.	Połączenie cynk/miedź.....	46
6.2.	Połączenie kadm/miedź .....	48
6.3.	Wpływ zawartości tlenu .....	52
6.4.	Aspekt odległości sonda-próbka / rozdzielczość przestrzenna techniki .....	54
6.5.	Lokalna impedancja w układach dynamicznie zmiennych .....	56
6.6.	Analiza powierzchni połączenia kadm/miedź po ekspozycji .....	60
6.7.	Pomiar impedancji globalnej .....	62
7.	Wyniki lokalnej analizy harmonicznej.....	65
7.1.	Lokalne harmoniczne dla stali wysokostopowej.....	68
7.2.	Lokalna analiza harmoniczna dla połączeń galwanicznych .....	70
7.2.1.	Połączenie cynk/miedź.....	71
7.2.2.	Połączenie kadm/miedź .....	73

7.3. Analiza harmoniczna mociądzu dwufazowego .....	75
7.3.1. Wyniki lokalnej analizy harmonicznej mociądzu dwufazowego .....	77
7.3.2. Weryfikacja wyników .....	81
8. Podsumowanie .....	84
9. Literatura .....	87
Indeks rysunków.....	95
Indeks tabel.....	98
Dorobek naukowo – technologiczny .....	99

# 1. Wprowadzenie

Ludzkość od początków dziejów była i wciąż jest zainteresowana tym, co dla oka jest nieosiągalne. Przez długi okres ludzkie oko było jedynym narzędziem służącym do obserwacji tego, co znajduje się w dali jak i obiektów niewielkich. Ten stan rzeczy jako pierwsza zmieniła soczewka. Najstarszy odnaleziony eksponat pochodzi z Nimrud, a jego wiek szacuje się na ponad 3 tysiące lat [1]. Przypuszcza się, że znalezisko służyło jako szkło powiększające, a za impuls do jego powstania mogła służyć kropla deszczu na liściu, która przez przypadek pozwoliła zaobserwować detale dotychczas niewidoczne dla ludzkiego oka. Pierwszy dowód na piśmie opisujący soczewki pojawia się już w czasach starożytnej Grecji. W roku 423 p.n.e Arystofanes w swoim dziele „Chmury” [2] przedstawia humorystyczny dialog, w którym wspomina o szkle, które może skupić promienie słoneczne:

**WYKRĘTOWIC**

*Widziałeś kamień u tych olejkarzy,  
Taki prześliczny, przeźroczysty kamyk,  
Co ogniem pali?*

**SOKRATES**

*A, szkło? Szkiełko takie?*

**WYKRĘTOWIC**

*Tak, szkiełko. Gdybych takie szkiełko złapał,  
I właśnie, kiedy pisarz skargę pisze,  
Z dala se stanął — o tak — popod słońko  
I pismo do cna wysmałił ze skargi.*

Kolejne zapisy pochodzące z czasów Cesarstwa Rzymskiego sugerują, że soczewki były wykorzystywane w celu poprawy widzenia [3]. Przykładem jest zapis odnoszący się do Nerona, który do oglądania walk gladiatorów wykorzystywał szmaragd (przypuszczalnie o kształcie wklęsłym) w celu niwelacji krótkowzroczności.

Jednakże dopiero dwa wynalazki z przełomu wieków XVI – XVII znacznie przyczyniły się do zmian ograniczenia, które wynikało z rozdzielczości ludzkiego oka. W pierwszej kolejności około roku 1590 w Niderlandach został skonstruowany pierwszy mikroskop początkowo składający się z jednej, a następnie dwóch soczewek. Natomiast

w 1608 roku powstał pierwszy teleskop. Historia obu odkryć jest niejednoznaczna, przez co wynalazki przypisuje się Zachariaszowi Jansenowi oraz/lub Hansowi Lippershey [4]. Od tego czasu oba narzędzia pozwalały zbliżyć się do tego, co dla oka nieosiągalne: zgłębić to, co oddalone i nieuchwytnie, jak i przyrzuć się subtelnym detalom małych obiektów.

## 1.1. Rozwój mikroskopii

Postęp w nowoczesnej nauce jest niemożliwy bez miarodajnych narzędzi służących do charakteryzacji struktury materiału oraz jego właściwości zarówno fizycznych jak i chemicznych w skali mikro-, nanoskopowej i atomowej. Możliwe jest otrzymanie informacji o strukturze materiału za pomocą dokładnie poznanych i rozwiniętych technik jak skaningowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa, jednakże pomiar właściwości fizycznych oraz chemicznych z wysoką rozdzielczością jest znacznie trudniejszym zadaniem.

Lokalne pomiary właściwości elektrycznych stały się możliwe po opracowaniu tunelowego mikroskopu skaningowego przez G. Binniga i H. Rohrera w 1981 roku w Zurychu [5,6]. Technika oparta na zjawisku tunelowania pomiędzy metaliczną sondą zakończoną pojedynczymi atomami a przewodzącym podłożem, nazwana skaningową mikroskopią tunelową STM (*ang. Scanning Tunneling Microscopy*), stała się pierwszym narzędziem służącym do rzeczywistego obrazowania powierzchni z rozdzielczością atomową. Odkrycie zapoczątkowało rozwój nowych klas technik związanych z STM. W 1986 roku Binnig, Quate i Gerber zademonstrowali mikroskop sił atomowych AFM (*ang. Atomic Force Microscopy*) działający w oparciu o detekcję sił Van der Waalsa pomiędzy sondą, a powierzchnią materiału za pomocą giętkiej dźwigni [7]. Kwestią czasu pozostało rozszerzenie techniki z detekcji sił atomowych na siły magnetyczne, elektryczne czy oddziaływania chemiczne. Mnogość możliwości oraz modyfikacji techniki AFM doprowadziła do powstania nowej rodziny technik – mikroskopii ze skanującą sondą SPM (*ang. Scanning Probe Microscopy*) [8]. Takie techniki jak AFM, mikroskopia sił elektrostatycznych, mikroskopia sił magnetycznych, skaningowa mikroskopia pojemnościowa, skaningowa mikroskopia pola bliskiego oraz inne umożliwiły dostęp do lokalnych pomiarów elektrycznych, magnetycznych, chemicznych, mechanicznych, optycznych, termicznych w skali mikro, a nawet nanometrowej. Dodatkowo poza obrazowaniem i detekcją różnorodnych właściwości materiałowych mikroskopia ze skanującą sondą pozwala na kontrolę oraz modyfikację lokalnej struktury i właściwości materiałów [9–11]. Dzięki zróżnicowanej gamie możliwości, techniki SPM

znalazły bardzo szerokie zastosowanie wśród dziedzin takich jak chemia, inżynieria materiałowa, fizyka materii skondensowanej, medycyna i biologia.

Zainteresowanie tym, co dla oka nieosiągalne potwierdzają poczynania Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk. Odkrycia w dziedzinie mikroskopii i jej doskonalenia zostały 6-krotnie docenione i nagrodzone nagrodą Nobla. Trzykrotnie nagrody były przyznawane w dziedzinie chemii oraz fizyki.

**Tabela 1** Zestawienie laureatów nagrody Nobla w dziedzinie chemii oraz fizyki za osiągnięcia związane z mikroskopią [12, 13].

Rok	Nagrodzeni	Osiągnięcie
<b>W dziedzinie chemii:</b>		
1982	Aaron Klug	Za rozwinięcie krystalograficznej mikroskopii elektronowej oraz za określenie struktury biologicznie ważnych kompleksów białek z kwasami nukleinowymi.
2014	Eric Betzig, Stefen Hell, William Moerner	Za wkład w rozwój mikroskopii fluorescencyjnej wysokiej rozdzielczości.
2017	Jacques Dubochet, Joachim Frank, Richard Henderson	Za opracowanie mikroskopii krioelektronowej wysokiej rozdzielczości do ustalania struktury białek w roztworze.
<b>W dziedzinie fizyki:</b>		
1953	Frits Zernike	Za przedstawienie metody kontrastu fazowego, a szczególnie za wynalezienie mikroskopu fazowo-kontrastowego.
1986	Ernst Ruska	Za podstawowe prace z optyki elektronowej i projekt pierwszego mikroskopu elektronowego.
1986	Gerd Binnig, Heinrich Rohrer	Za projekt skaningowego mikroskopu tunelowego.

Techniki SPM można klasyfikować oraz grupować przyjmując wiele różnych kryteriów. Jedną z klasyfikacji polega na uwzględnieniu środowiska roboczego, dzięki czemu można rozróżnić techniki elektrochemiczne od pozostałych. Wśród elektrochemicznych technik SPM można wymienić elektrochemiczną skaningową mikroskopię tunelową EC-STM (*ang. Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy*), elektrochemiczną mikroskopię sił atomowych EC-AFM (*ang. Electrochemical Atomic*

*Force Microscopy*), elektrochemiczną mikroskopię skaningową SECM (*ang. Scanning Electrochemical Microscopy*), techniki skanującej elektrody wibrującej SVET (*ang. Scanning Vibrating Electrode Technique*), lokalną elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną LEIS (*ang. Local Electrochemical Impedance Spectroscopy*) czy techniki wykorzystujące mikrokapilary jak i sondę Kelvina. Wśród wymienionych technik część opiera się na pobudzeniu oraz detekcji odpowiedzi stałoprądowej. Jest tak w przypadku techniki SECM, gdzie prowadzona jest rejestracja wartości prądu będącego skutkiem reakcji redoks. Inne techniki takie jak LEIS wykorzystują sygnały sinusoidalne.

Wymienione techniki pozwalają na lokalne pomiary właściwości elementów będących w kontakcie z cieczą (najczęściej roztworem wodnym), który w warunkach naturalnych będzie pozostawał rzeczywistym środowiskiem materiału. W odróżnieniu od technik nieelektrochemicznych, pomiar lokalnych właściwości prowadzony jest *in situ*<sup>1</sup>, a nie *ex situ*<sup>2</sup>. Takie podejście jest szczególnie przydatne w pomiarach biologicznych jak i korozyjnych materiałach niejednorodnych strukturalnie [14]. W przeciągu ostatnich dekad można zaobserwować zdecydowany postęp w rozwoju narzędzi mikroskopowych. Naturalnym efektem tego rozwoju jest poszerzanie stanu wiedzy, aplikacji oraz właściwości, które stają się mierzalne.

## 1.2. Korozja w skali makro oraz mikro

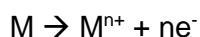
Korozja jest naturalnym procesem, który prowadzi do przemiany materiału konstrukcyjnego w jego bardziej stabilną termodynamicznie formę chemiczną jak tlenek, wodorotlenek czy siarczek. Proces ten skutkuje stopniową degradacją materiału poprzez reakcje chemiczne i/lub elektrochemiczne z jego środowiskiem. Zjawisko korozji ogólnej występuje, gdy większość albo wszystkie atomy na określonej powierzchni ulegają utlenieniu. Większość metali stosunkowo łatwo ulega utlenieniu z uwagi na wysoką tendencję do oddawania elektronu na rzecz atomu tlenu (oraz innych cząsteczek) w środowisku wodnym. Reakcją towarzyszącą przyjęciu elektronu przez tlen jest jego redukcja i stworzenie tlenku z metalem (*M*). Wynika z tego, że na proces korozyjny składają się dwa zależne od siebie procesy: utleniania oraz redukcji. Poglądowo można je przedstawić na przykładzie:

---

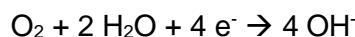
<sup>1</sup> *in situ* – z łaciny „w miejscu” odnosi się do warunków pomiarowych będących rzeczywistym środowiskiem

<sup>2</sup> *ex situ* – z łaciny „poza miejscem” odnosi się do warunków pomiarowych nie będących rzeczywistym środowiskiem

Reakcja utleniania – anodowa:



Reakcja redukcji – katodowa: (w środowiskach obojętnych i alkalicznych)



Korozja ogólna jest stosunkowo mało niebezpieczną odmianą korozji z uwagi na jej wysoką przewidywalność. W związku z tym jej kontrola jak i zapobieganie mogą być wysoce skuteczne. W przypadku kontroli stopnia degradacji materiału pracującego można opierać się na pomiarach grubości, korzystać z ultradźwięków, rezystometrii, polaryzacji liniowej i wielu innych technik [15–17]. Z drugiej strony w celu ochrony stosowane są najczęściej inhibitory korozji, powłoki ochronne czy ochrona elektrochemiczna [18–23]. Z uwagi na ogólny i stosunkowo jednorodny charakter degradacji, sposoby pomiaru jak i zapobiegania korozji ogólnej nie należą do najtrudniejszych zagadnień korozyjnych.

Z technicznego punktu widzenia korozja lokalna jest bardziej wymagającym wyzwaniem zarówno w kwestii detekcji jak i monitorowania. Z uwagi na powyższe korozję lokalną określa się mianem mniej przewidywalnej oraz w wyższym stopniu destrukcyjnej, co klasyfikuje ją jako bardziej wymagające zagadnienie korozyjne. Korozja lokalna często odpowiada za nieoczekiwane oraz przedwczesne uszkodzenia materiałów konstrukcyjnych, zarówno infrastruktury przemysłowej, technicznej czy publicznej. Z tego powodu jest dużym problemem zarówno gospodarczym jak i odpowiadającym za obniżenie poziomu bezpieczeństwa. Spektrum występowania zjawiska jest szerokie, zaczynając od produkcji oraz transportu ropy naftowej i gazu, przemysłu chemicznego, spożywczego, budownictwa, po przemysł motoryzacyjny oraz lotniczy.

Częstą przyczyną bezpośrednio związaną z występowaniem korozji lokalnej są niejednorodności strukturalne. Niejednorodności w przypadku materiałów elektrodowych są zjawiskiem występującym naturalnie. Mogą wynikać wprost z niektórych właściwości materiałowych jak chropowatość, zadrapania, zanieczyszczenia, wady powierzchniowe, metalurgiczne defekty, wytrącenia fazowe, granice ziaren czy dyslokacje [24–28]. Wszystkie te defekty w niesprzyjającym środowisku mogą prowadzić do korozji lokalnej. Jednakże wiele z nich można kontrolować i w trakcie procesu produkcyjnego w większym lub mniejszym stopniu zniwelować ich wpływ na potencjalne ogniska korozji lokalnej. Lokalna podatność na korozję może również być skutkiem eksploatacji

materiału w środowisku roboczym. W takim przypadku wśród czynników, które mają wpływ na powstanie niejednorodności powierzchniowych prowadzących do korozji lokalnej można wymienić między innymi niejednorodną adsorpcję chemiczną (np. inhibitora korozji), selektywne roztworzenie jednego ze składników materiału czy uszkodzenie warstwy pasywnej [28–30]. Dodatkowo ważnym aspektem są same właściwości elektrolitu, które lokalnie mogą charakteryzować się innym stopniem natlenienia, różnicą w stężeniu, temperaturze czy charakterem przepływu medium.

Rezultatem ekspozycji niejednorodnego materiału w agresywnie korozyjnym środowisku jest inicjacja na jego powierzchni niewielkich obszarów anodowych oraz katodowych. Zjawisko to prowadzi do powstania wielu mikroogniw korozyjnych rozmieszczonych przestrzennie na podatnych obszarach. Detekcja wspomnianych obszarów jest znacznym wyzwaniem. Jednym z głównych powodów jest stochastyczność oraz lokalność zjawiska. Sprawia to, że metody stosowane do monitorowania korozji ogólnej stają się bezużyteczne do detekcji lokalnych form degradacji. Dla elementów konstrukcyjnych można je ograniczyć do oceny wizualnej oraz niektórych technik nieniszczących jak defektoskopia penetracyjna. Z drugiej strony, w warunkach laboratoryjnych symulując naturalne warunki ekspozycji można posłużyć się technikami mikroskopowymi, zdolnymi do pracy w warunkach elektrochemicznych, z których niektóre zostały wymienione w poprzednim podrozdziale.

### 1.3. Lokalny charakter właściwości elektrodowych

Miarodajne pomiary właściwości materiałów niejednorodnych najlepiej prowadzić z wykorzystaniem narzędzi mikroskopowych. Wartością dodaną jest wykorzystanie narzędzi będących w stanie prowadzić pomiar zachodzących zmian w czasie rzeczywistym, a więc adaptacja mikroskopowych narzędzi elektrochemicznych. W przypadku globalnych pomiarów elektrochemicznych otrzymany wynik prezentuje odpowiedź na pobudzenie całego obszaru eksponowanego. Jeżeli rozważany materiał nie był jednorodny w swojej strukturze, to wynikiem jest wartość wypadkowa reprezentująca badany układ. Gdy materiał charakteryzuje się znaczącymi dysproporcjami, odpowiedź od obszarów mało aktywnych będzie subtelnym fragmentem wypadkowej odpowiedzi, a w przypadku granicznym nie zostanie zarejestrowana. Co za tym idzie, niemożliwe staje się określenie konkretnych obszarów powierzchni odpowiadających za aktywność elektrochemiczną, czy wyszczególnienie obszarów o niższej aktywności lub o właściwościach dielektrycznych.



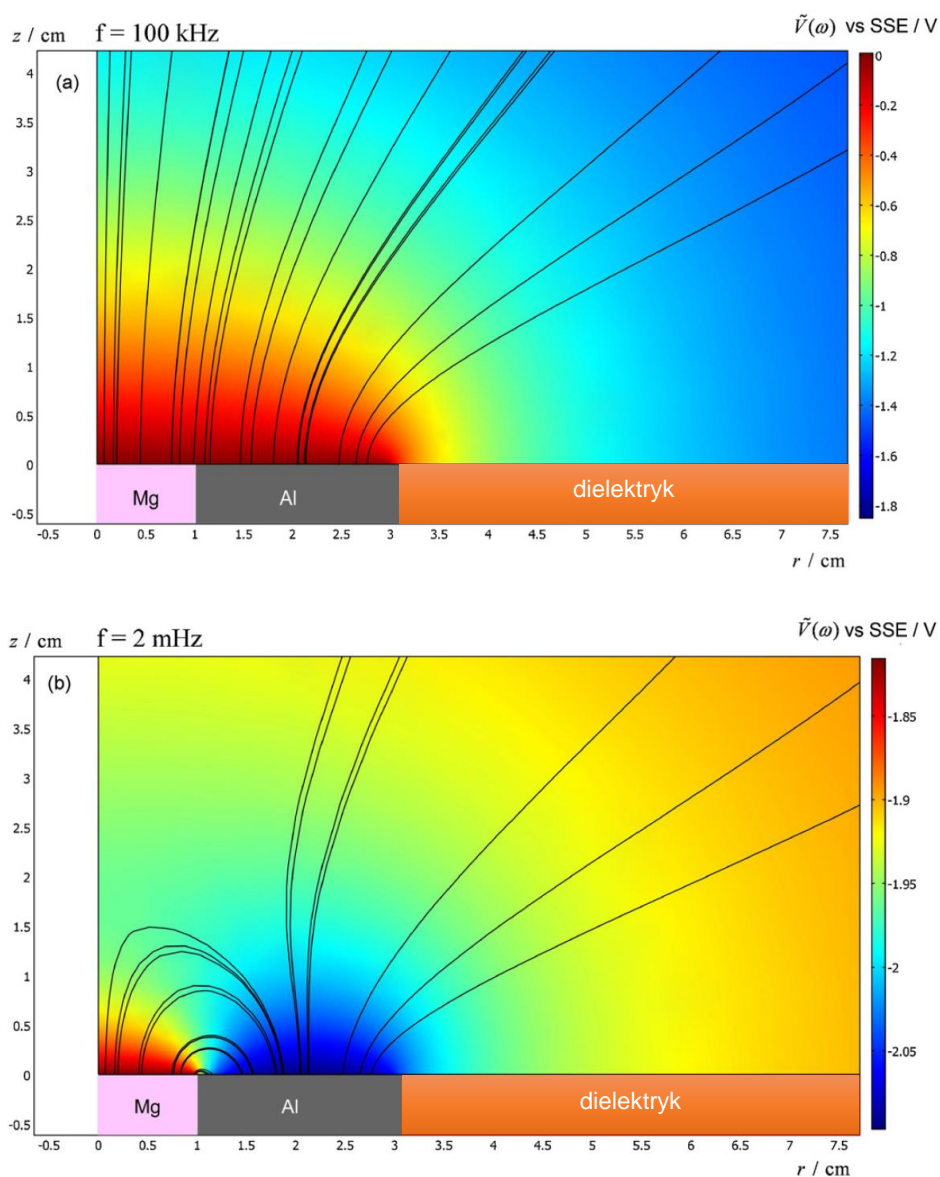
Zdecydowanie jedną z dziedzin, w których elektrochemiczna mikroskopia jest w stanie zapewnić nieosiągalne do tej pory rezultaty, jest korozja lokalna. Detekcja oraz pomiary zmian powodowanych przez korozję lokalną w odniesieniu do konkretnego obszaru nie jest możliwa bez odpowiednich narzędzi mikroskopowych. Jako powody takiego stanu rzeczy można wymienić wspomnianą wcześniej specyfikę zjawiska, czyli stochastyczność oraz jego lokalny charakter, który z reguły jest ograniczony do obszarów o obniżonej odporności korozyjnej lub podatnych na uszkodzenia.

Wśród mikroskopowych technik elektrochemicznych perspektywnym kierunkiem są techniki wykorzystujące sygnał sinusoidalny do pobudzenia materiału badanego. Można wśród nich wymienić pomiary impedancyjne, analizę harmoniczną czy przemiennoprądowy SECM [31–33]. Wszystkie wymienione polegają na pobudzeniu sinusoidalnym, najczęściej napięciowym. Wykorzystuje się w nich pojedyncze częstotliwości (analiza harmoniczna, przemiennoprądowy SECM) lub kolejne sygnały generowane sekwencyjnie (pomiary impedancyjne).

Skutkiem pobudzenia materiału sygnałem sinusoidalnym jest powstanie pola elektrycznego zdefiniowanego w objętości elektrolitu. Dystrybucję potencjałów oraz linii pola elektrycznego można prezentować wykorzystując symulacje matematyczne. Do najczęściej stosowanych należy równanie różniczkowe Laplace'a [34,35], równanie różniczkowe Poissona [36,37] czy metoda elementów skończonych [38,39].

Wpływ na rozkład lokalnych potencjałów oraz linii pola elektrycznego ma przede wszystkim częstotliwość sygnału pobudzenia. Na rysunku 1.1 został zaprezentowany wynik modelu matematycznego ukazujący dystrybucję obu czynników w zależności od częstotliwości pobudzenia: 100 kHz oraz 2 mHz. Modelowanie w przejrzysty sposób ukazuje, że w przypadku wysokich częstotliwości dystrybucja lokalnych potencjałów jest stosunkowo jednorodna dla całej powierzchni próbki, niezależnie czy rozpatruje się obszar nad magnezem czy aluminium. Dodatkowo linie pola elektrycznego w centrum są ukierunkowane prostopadle do powierzchni materiału, i wraz ze zmieniającą się pozycją radialną charakteryzują się zakrzywieniem w stronę krawędzi materiału. Z drugiej strony w przypadku niskich częstotliwości pobudzenia, jak 2 mHz, sytuacja jest diametralnie inna. Lokalny rozkład potencjałów charakteryzuje się dwiema strefami, odpowiednio charakterystycznymi dla obszaru ponad aluminium oraz magnezem. Rozkład potencjałów w przypadku niskich częstotliwości jest zdecydowanie mniej jednorodny. Z drugiej strony różnice lokalnych potencjałów są znacznie subtelniejsze, i nie obserwuje się już tak znacznych gradientów w zakresie dwóch dowolnych punktów pomiarowych. Dodatkowo linie pola elektrycznego przyjmują charakterystyczne

zakrzywione przebiegi, różniące się zdecydowanie od wcześniej omówionego przypadku.

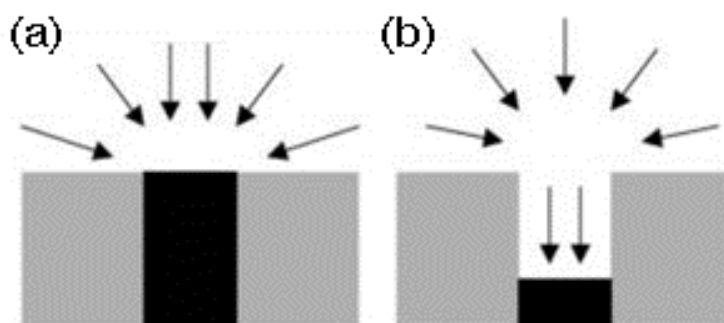


**Rysunek 1.1** Wyniki modelowania za pomocą równania różniczkowego Laplace'a przedstawiające rozkład lokalnych potencjałów oraz linii pola elektrycznego nad połączeniem galwanicznym magnez/aluminium umieszczonym w materiale izolującym elektrycznie dla częstotliwości pobudzenia równej 100 kHz (a), oraz 2 mHz (b) [34].

Kolejnym istotnym czynnikiem mającym wpływ na rozkład lokalnych potencjałów oraz linii pola elektrycznego jest przewodnictwo elektrolitu [38]. Im wyższe przewodnictwo zastosowanego elektrolitu, tym rozkład lokalnych potencjałów jest bardziej jednorodny, wykazując mniejsze gradienty. W elektrolitach o skrajnie wysokich

przewodnictwach (dochodzących do pojedynczych  $S\text{ cm}^{-2}$ ) rozkład potencjałów jest na tyle jednorodny, że detekcja obszarów materiału badanego o odmiennych właściwościach staje się niemożliwa [38]. Dlatego też w celu rozróżniania niewielkich niehomogeniczności na materiałach badanych z reguły stosuje się możliwe rozcieńczone elektrolity o jak najniższym przewodnictwie. Jednocześnie należy zaznaczyć, że sam wybór stężenia elektrolitu powinien być przeprowadzony z uwzględnieniem konkretnego układu badanego i nie istnieją ogólnie prawidłowe zasady, co do wartości wymaganego przewodnictwa.

Pewną niedogodnością w trakcie pomiaru rozkładu pola elektrycznego w elektrolicie jest jej radialny charakter. Niemniej znane są metody mające na celu niwelację składowych radialnych linii pola elektrycznego. Dotyczą one z reguły wczesnych etapów projektowania doświadczenia. Jedną z możliwości jest adaptacja celki w taki sposób, aby elektroda robocza była wpuszczona w głąb względem powierzchni materiału otaczającego [40]. Wraz ze wzrostem głębokości cofnięcia elektrody zmniejsza się dyfuzja sferyczna występująca na brzegu elektrody, przejawiając dominującą rolę dyfuzji liniowej, a co za tym idzie, ujawniając prostopadłe do próbki linie pola elektrycznego. W takiej sytuacji pomiaru dokonuje się w powstałej wnęcie. Wpływ głębokości cofnięcia w stosunku do średnicy elektrody roboczej był poruszany teoretycznie oraz doświadczalnie w literaturze [41,42]. Inne możliwości niwelujące w pewnym stopniu efekt radialnych linii pola elektrycznego opierają się na umieszczeniu elektrody pomocniczej w głębi roztworu równoległe nad powierzchnią badaną.



**Rysunek 1.2** Schematyczne zobrazowanie linii pola elektrycznego dla elektrody z planarną dyfuzją (a) oraz dyfuzją na elektrodzie cofniętej (b).

Powstanie pola elektrycznego zgodnie z zasadami opisanymi powyżej stanowi potencjalne źródło informacji elektrochemicznych na temat eksponowanego materiału. Pole elektryczne wynikające z przepływu prądu jonowego tworzy lokalne wariacje potencjałów. Wynik gradientu potencjału będzie różny zależnie od obszaru, nad którym



znajduje się sonda. Aby dokonać pomiaru niezbędne jest narzędzie w postaci dedykowanej sondy. Z technicznego punktu widzenia dotychczas stosowanych było kilka rozwiązań. Najczęściej pomiar gradientu potencjału prowadzi się z wykorzystaniem bi-elektrod lub technik z wibrującą sondą. Innym interesującym podejściem pozwalającym otrzymać porównywalne rezultaty, jednakże różniącym się pod względem technicznym, jest wykorzystanie mikrokapilar.

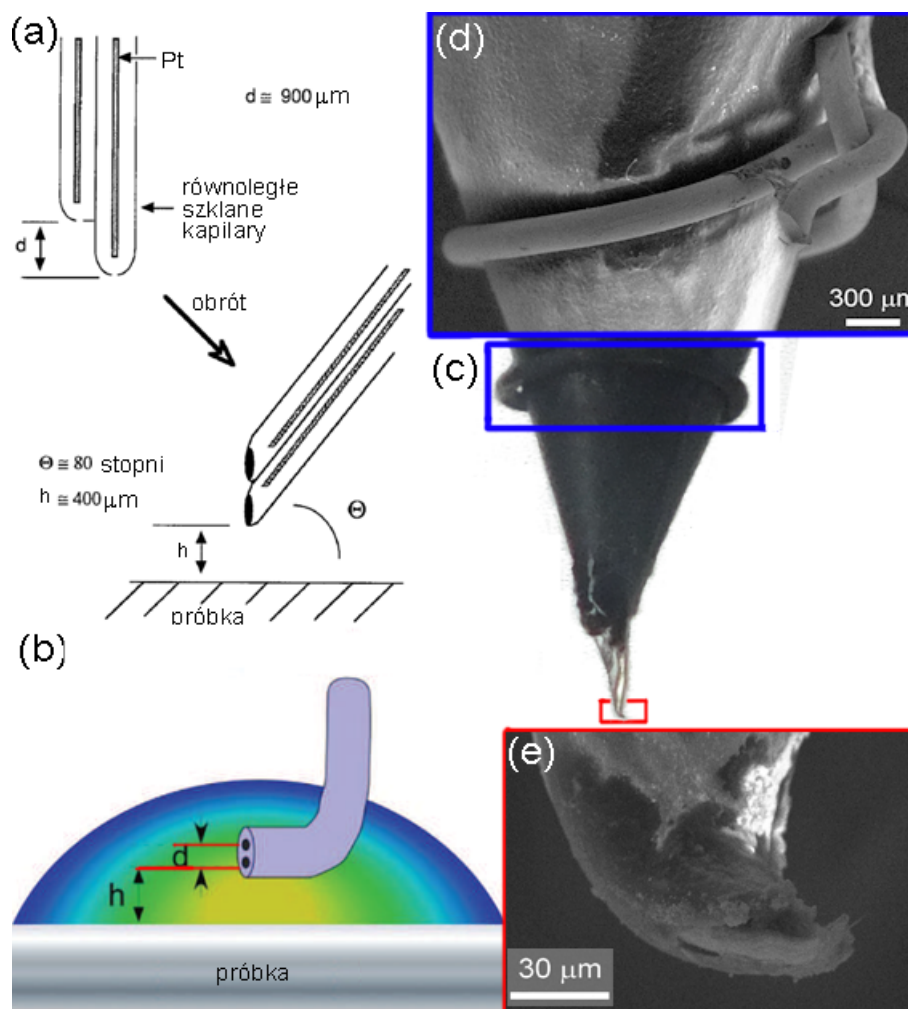
### 1.3.1. Bi-elektroda

Jednym z rozwiązań służącym do pomiaru lokalnych gradientów potencjału jest adaptacja sondy złożonej z dwóch elektrod, tzw. bi-elektroda [43–46]. Dwa metalowe elementy ułożone są względem siebie równolegle. Dzięki takiemu rozwiązaniu dolna elektroda znajduje się blisko powierzchni materiału badanego natomiast druga, w głębi roztworu, w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni materiału. Odległość obu sond od siebie jak i ich rozmiar determinuje rozdzielczość przestrzenną sondy. Pomiar gradientu potencjału jest możliwy dzięki występującej różnicy potencjałów obu elektrod będącego skutkiem pobudzenia próbki sygnałem sinusoidalnym.

Bi-elektrody charakteryzują się różnymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi zgodnie z grafikami zamieszczonymi na rysunku 1.3. Jednakże główna zasada pomiaru pozostaje niezmienna. Pierwsze prace wykorzystujące bi-elektrodę do pomiaru lokalnego spadku napięcia składały się z dwóch mikrokapilar z drutem platynowym, ustawionych pod odpowiednim kątem względem mierzonej płaszczyzny [45]. Sondy wytwarzane były własnoręcznie przez Autorów, podobnie jak większość aktualnie spotykanych rozwiązań w literaturze. Aktualnie najczęściej wykorzystywaną sondą jest jej komercyjna odmiana oraz dwa platynowe druty zatopione w szklanej obudowie, analogiczne do sondy przedstawionej na rysunku 1.3 (b). Jednakże spotykane są też sondy złożone z trzech elementów platynowych. Rozmieszczenie elementów przypomina wielką literę *L* przez co, umożliwiając pomiar osiowego oraz radialnego (prostopadłego oraz równoległego) względem płaszczyzny próbki gradientu potencjału [47].

Wedle posiadanej wiedzy jedynym komercyjnie dostępnym rodzajem bi-elektrody jest konstrukcja składająca się z zaostrej i zakrzywionej platynowej końcówki oraz pierścienia wykonanego z platyny oddalonego z reguły o około 3 mm od dolnej elektrody. Z reguły oba elementy platynowe pokryte są czernią platynową. Takie rozwiązanie nie zapewnia najwyższej rozdzielczości przestrzennej pomiaru, jednakże bardzo dobrze nadaje się do pomiarów, gdzie występujące obszary niehomogeniczności strukturalnej

są stosunkowo duże (w granicach setek  $\mu\text{m}$  lub pojedynczych mm). Największą zaletą tych elektrod wynika z komercyjnej dostępności, co sprawia, że istnieje możliwość porównywania wyników pochodzących z różnych laboratoriów. Dzięki temu znajdują one skuteczne zastosowanie w ewaluacji i weryfikacji nowych technik pomiarowych.



**Rysunek 1.3** (a) Bi-elektroda wykorzystana podczas jednego z pierwszych literaturowych doniesień ukazujących LEIS [45], (b) bi-elektroda składająca się z dwóch platynowych drutów zatopionych w szkłe [46], (c) zdjęcie makroskopowe bi-elektrody dostępnej komercyjnie, (d) powiększenie mikroskopowe platynowego pierścienia, (e) powiększenie mikroskopowe zakrzywionej platynowej końcówki.

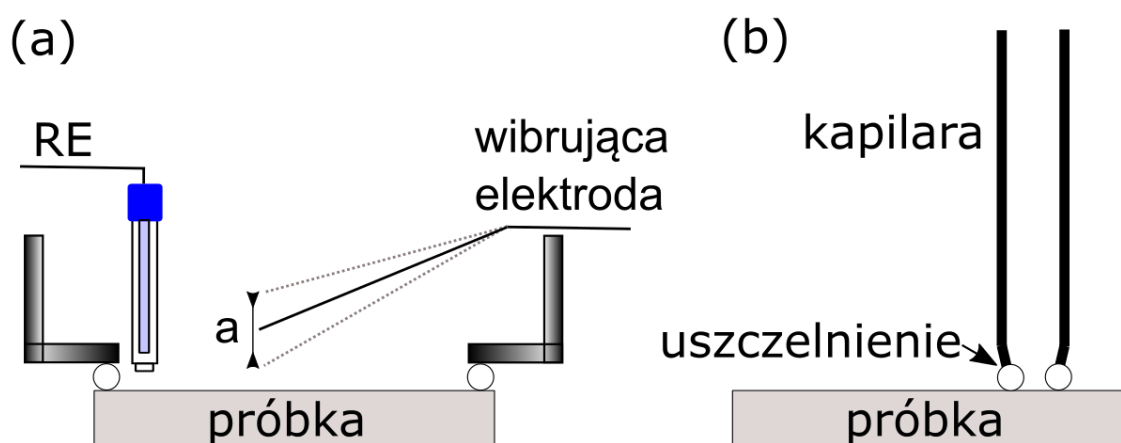
Rozdzielczość przestrzenna komercyjnych elektrod wynosi, według producenta (Uniscan Instruments, Wielka Brytania), około  $0.25 \text{ mm}^2$  w przypadku pomiaru w wodzie wodociągowej o przewodnictwie  $150 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Jednakże w literaturze często można spotkać znacznie bardziej ostrożne stwierdzenie szacujące rozdzielczość na około

1 mm<sup>2</sup> [46,48]. Określenia tej wartości podjął się Jorcin i współpracownicy, porównując wartości globalnej oraz lokalnej pojemności [49].

### 1.3.2. Wibrująca elektroda

Kolejnym sposobem pomiaru lokalnych gradientów pola elektrycznego są techniki wykorzystujące wibrującą elektrodę [50–52]. Sonda pomiarowa wibruje w bliskiej odległości materiału badanego, a same wibracje mogą obejmować jeden lub dwa kierunki względem materiału i są zapewniane przez przetwornik piezoelektryczny. Charakteryzuje je założona częstotliwość oraz amplituda drgań. W trakcie drgań sonda dokonuje pomiaru lokalnych wartości potencjału. Dzięki znajomości amplitudy oraz częstotliwości ruchów można obliczyć lokalny gradient potencjału. Odbywa się to przez określenie wartości w punkcie maksymalnego oraz minimalnego wychylenia sondy. Z uwagi na stosunkowo niewielkie wartości rejestrowanych sygnałów, niezbędne jest korzystanie ze wzmacniaczy operacyjnych w celu wzmocnienia mierzonego sygnału [53,54].

Sondy wykorzystywane w technice SVET najczęściej wykonane są z platyny. Dodatkowo końcówka elektrody musi być pokryta czernią platynową, aby zapewnić niski poziom szumu. Brak tej powłoki z reguły prowadzi do błędnych i bezużytecznych danych. Średnica elektrody wynosi z reguły od 10 do 30 μm. W teorii stosowanie niższych średnic jest możliwe, jednakże w praktyce rzadko spotykane z uwagi na wysoki poziom szumu w wypadkowym sygnale [54].



**Rysunek 1.4** Schemat ideowy pomiaru lokalnego potencjału za pomocą wibrującej elektrody (a). Układ składający się z mikrokapilary (b).

Rozdzielczość przestrzenna techniki jest determinowana między innymi przez średnice elektrody oraz wysokość roboczą. Z reguły stosowane są wysokości rzędu od 100 do 200  $\mu\text{m}$ , a amplitudy drgań od 5 do 30  $\mu\text{m}$ . Niższa wysokość robocza zwiększa ryzyko, że sonda uderzy w materiał badany oraz dodatkowo wartość wyznaczonego prądu może zostać przeszacowana. Aby zapobiec tym efektom, uważa się, że wysokość robocza powinna być co najmniej czterokrotnie wyższa od amplitudy wibracji [55].

### 1.3.3. Mikrokapilara

Zdecydowanie różniącym się podejściem od wcześniej zaprezentowanych jest wykorzystanie mikrokapilary w technice lokalnego mikroogniwa - EMT (*ang. Electrochemical Microcell Technique*) [56–58]. Szklana kapilara, stanowiąca celkę elektrochemiczną jest umiejscawiana nad wybranym fragmentem badanego materiału. Szczelność układu z reguły zapewnia się poprzez silikonowe uszczelki lub przyklejając kapilarę do materiału badanego. Rozmiar analizowanego obszaru definiowany jest bezpośrednio przez wewnętrzną średnicę kapilary. Takie podejście umożliwia indywidualne podejście do badanego materiału i optymalizację pola powierzchni, na którym będzie dochodziło do pomiaru elektrochemicznego. Średnica kapilary z reguły wynosi od kilku mikrometrów do 1 milimetra i dobierana jest w oparciu o budowę mikrostruktury badanego materiału. Mikrokapilara jest uzupełniana elektrolitem i wyposażana w elektrodę odniesienia oraz pomocniczą. Z uwagi na znacznie ograniczony obszar podlegający pomiarowi, mierzone wartości prądu są bardzo niskie – rzędu pikoamperów. Ze względu na to niezbędne jest korzystanie z potencjostatu zdolnego do pomiarów niewielkich natężeń prądu oraz elementu ekranującego, jakim jest klatka Faraday'a. W ten sposób możliwe jest dokonanie pomiaru dla konkretnego obszaru (defekt, pojedyncza faza, wydzielenia) występującego w przypadku materiału niejednorodnego. Zakres możliwych pomiarów jest szeroki i zalicza się do niego praktycznie całe spektrum technik wykorzystywanych w badaniach korozyjnych. Między innymi możliwe są pomiary polaryzacyjne jak i impedancyjne prowadzące do uzyskania lokalnej charakterystyki układu [59].

Pomimo znacznego ograniczenia pola powierzchni, na którym prowadzony jest pomiar wynik w pewnym sensie zapewnia odpowiedź globalną; to znaczy odnosi się do całej badanej powierzchni. Niemniej badana powierzchnia jest znacznie zredukowana i otrzymywane wyniki określają poszczególne składowe badanego materiału. Dlatego też wyniki otrzymywane tą metodą można porównywać z wynikami otrzymanymi za pomocą innych technik lokalnych. Między innymi porównano wyniki lokalnych pomiarów

impedancyjnych otrzymanych za pomocą techniki SVET i z wykorzystaniem bi-elektrody [60]. Pomijając najwyższe częstotliwości odnotowano wysoki poziom korelacji. Poprzez ograniczony obszar poddawany pomiarowi, wyniki otrzymane poprzez adaptację mikrokapilar nie uwzględniają wpływu otoczenia znajdującego się poza wnętrzem kapilary. Zależnie od oczekiwanego efektu pomiarowego może stanowić to wartość dodaną lub niedogodność jak w przypadku pomiarów korozji galwanicznej. Dodatkowo należy też zaznaczyć, że pomiar prowadzony jest w układzie trójelektrodowym, więc nie opiera się na zasadzie pomiaru gradientu potencjału.

#### 1.4. Aspekt nieliniowości

Procesy elektrochemiczne zaliczają się do nieliniowych układów fizykochemicznych. Układ nieliniowy jest układem, w którym zmiana wartości wyjściowej nie jest proporcjonalna do zmiany sygnału wejściowego. W wyniku tego prądowy sygnał odpowiedzi procesu elektrochemicznego na napięciowe pobudzenie sinusoidalne jest sygnałem poliharmonicznym. W teorii sygnał odpowiedzi jest sumą nieskończonej liczby składowych harmonicznymi. Niemniej z praktycznego punktu widzenia, opis sygnału odpowiedzi można uznać za satysfakcjonujący po uwzględnieniu kilku pierwszych składowych.

Odpowiedź układu nieliniowego na pobudzenie może być interpretowana na różne sposoby. Często stosowane podejście ma na celu zawężenie warunków prowadzenia pomiaru, do takich, w których istnieje liniowa zależność pomiędzy sygnałem pobudzenia a odpowiedzi. Niejako sprowadzając w ten sposób układ nieliniowy do warunków liniowych. Drugie podejście polega na świadomym wykorzystaniu nieliniowego charakteru procesowego i jego pełnej rejestracji. Przy takim podejściu sygnał odpowiedzi można przedstawić matematycznie w postaci szeregu Taylora. W praktycznym podejściu oba aspekty pozwalają na wykorzystanie nieliniowości jako źródła informacji na temat właściwości badanego układu. Aby sprowadzić układ nieliniowy do warunków liniowych prowadzi się jego linearyzację. Takie podejście stosowane jest w pomiarach impedancyjnych. Z drugiej strony nieliniowy charakter odpowiedzi wykorzystuje się w analizę harmoniczną.



## 2. Analiza harmoniczna

Pojęcie harmoniczných wywodzi się z akustyki, gdzie początkowo odnosiło się do wibracji struny lub kolumny powietrza. Jest to część składowa przebiegu sinusoidalnego o częstotliwości  $n_h$ , którą można określić zależnością:

$$n_h = \omega_p k \quad (1)$$

gdzie:  $\omega_p$  jest częstotliwością podstawową,  $k$  liczbą naturalną większą od 1, a  $n_h$  częstotliwością harmoniczną. Powodem występowania harmoniczných w sygnale sinusoidalnym jest jego odkształcenie/zniekształcenie. Spowodowane jest to superpozycją sygnału podstawowego oraz poszczególnych sygnałów harmoniczných tworzących pojedynczy przebieg. W celu rozkładu odkształconego przebiegu sinusoidalnego na poszczególne harmoniczne należy go przekształcić za pomocą np. krótkookresowej transformaty Fouriera (STFT) [61]. Należy przy tym zaznaczyć, iż przebieg poddawany transformacji musi spełniać warunki Dirichleta [62]. Skutkiem zastosowania STFT jest widmo przedstawiające poszczególne składowe analizowanego sygnału. Na podstawie widma możliwe jest rozstrzygnięcie występowania sygnałów harmoniczných jak i ich analiza amplitudowa.

W trójelektrodowym układzie do pomiarów elektrochemicznych przepływ prądu odbywa się pomiędzy elektrodą pracującą a elektrodą pomocniczą. Prąd ten można podzielić na dwie składowe: prąd faradajowski oraz pojemnościowy. Prądy będące wynikiem zachodzących na elektrodzie procesów przeniesienia ładunku są określane mianem prądów faradajowskich. Natomiast prądy pojemnościowe odpowiadają za zjawiska związane z ładowaniem i rozładowywaniem podwójnej warstwy elektrycznej. Natężenie prądu pojemnościowego jest proporcjonalne do szybkości zmian ładunku elektrycznego zgromadzonego w warstwie podwójnej. Jest to funkcja o charakterze liniowym, a więc nie powinna być źródłem wyższych harmoniczných.

Analiza harmoniczna opiera się na sinusoidalnym pobudzeniu materiału badanego oraz jednoczesnej analizie sygnału odpowiedzi w dziedzinie częstotliwości. Sygnały harmoniczne w przypadku korozji powstają na skutek nieliniowego charakteru zależności prąd/potencjał. Odpowiedź sygnału sinusoidalnego w przypadku nieliniowości mierzonego układu skutkuje powstaniem faradajowskich zniekształceń, czyli harmoniczných. Amplituda poszczególnych sygnałów harmoniczných może posłużyć do wyznaczenia wartości gęstości prądu korozyjnego oraz obu współczynników Tafela [63]. W celu przeprowadzenia powyższych operacji niezbędna jest znajomość wartości amplitud trzech pierwszych harmoniczných. Znając amplitudy

poszczególnych harmonicznym oraz wykorzystując przekształcone prawo Ohma, można obliczyć lokalną wartość gęstości prądu [45]:

$$i(\omega)_{lok} = \frac{\Delta V(\omega)_p \kappa}{d} \quad (2)$$

gdzie:  $i(\omega)_{lok}$  jest lokalną gęstością prądu,  $\Delta V(\omega)_p$  gradientem potencjału zmierzonym za pomocą sondy,  $\kappa$  przewodnictwem elektrolitycznym,  $d$  odległością pomiędzy platynowymi elementami sondy (dla sond komercyjnych z reguły około 3 mm).

Ponieważ anodowa oraz katodowa reakcja przeniesienia ładunku jest nieliniowa w swojej postaci, prąd faradajowski występuje pod postacią zniekształconej sinusoidy. W konsekwencji prąd faradajowski składa się z podstawowej harmonicznym o częstotliwości  $\omega_p$ , oraz wyższych o częstotliwościach równych  $k\omega_p$  (gdzie  $k=2,3,\dots$ ) [64]. Sytuację można opisać w sposób matematyczny wykorzystując szereg Taylora. W takim przypadku prąd faradajowski przedstawia się w następujący sposób:

$$i(\omega)_{loc} = i_{DC} + \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right) \Delta E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 i}{\partial E^2}\right) \Delta E_0^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 i}{\partial E^3}\right) \Delta E_0^3 \cos^3 \omega t + \dots + \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k i}{\partial E^k}\right) \Delta E_0^k \cos^k \omega t + n_s(t) \quad (3)$$

gdzie:  $i_{DC}$  oznacza prąd stały procesu elektrochemicznego,  $n_s(t)$  fluktuacje prądu procesu elektrodowego nazywane szumem elektrochemicznym.

Na podstawie równania (2) można wyznaczyć wartości natężenia prądu trzech pierwszych harmonicznym [63,65,66]. W celu uproszczenia modelu matematycznego stosuje się założenie, że amplituda  $U_0$  jest ograniczona do stopnia, w jakim funkcja Bessela może być przybliżona wielomianem Taylora. Powyższe założenie pozwala na podstawie równania (3) otrzymać zależności natężenia prądu poszczególnych harmonicznym:

$$i_1 = i_{kor} U_0 \left[ \left(\frac{1}{\beta_a}\right) + \left(\frac{1}{\beta_k}\right) \right] \quad (4)$$

$$i_2 = i_{kor} \frac{U_0^2}{4} \left[ \left(\frac{1}{\beta_a^2}\right) - \left(\frac{1}{\beta_k^2}\right) \right] \quad (5)$$

$$i_3 = i_{kor} \frac{U_0^3}{24} \left[ \left(\frac{1}{\beta_a^3}\right) + \left(\frac{1}{\beta_k^3}\right) \right] \quad (6)$$

gdzie  $i_n$  oznacza gęstość prądu 1,2 lub 3 harmonicznej,  $i_{kor}$  gęstość prądu korozyjnego,  $U_0$  amplitudę pobudzenia,  $\beta_a$  oraz  $\beta_k$  współczynniki Tafela odpowiednio dla reakcji anodowej i katodowej.

Równania (7-9) opisują poszczególne parametry badanego układu w funkcji gęstości prądu trzech pierwszych harmonicznych. Rozwiązując układ równań (4-6) możliwe jest wyznaczenie wartości gęstości prądu korozyjnego oraz obu współczynników Tafela, które prezentują się następująco:

$$i_{kor} = \frac{i_1^2}{4\sqrt{3}\sqrt{2i_1|i_3| - i_2^2}} \quad (7)$$

Jeżeli  $\beta_k > \beta_a$

$$\frac{1}{\beta_a} = \frac{1}{2U_0} \left( \frac{i_1}{i_{kor}} + 4 \frac{|i_2|}{i_1} \right) \quad (8)$$

$$\frac{1}{\beta_k} = \frac{1}{2U_0} \left( \frac{i_1}{i_{kor}} - 4 \frac{|i_2|}{i_1} \right) \quad (9)$$

Elektrochemiczna analiza harmoniczna z reguły jest prowadzona dla układów, w których zarówno proces anodowy jak i katodowy jest kontrolowany aktywacyjnie. Równania określające prąd korozyjny oraz oba współczynniki Tafela odnoszą się właśnie do takiej sytuacji. Dodatkowo równanie (8) oraz (9) jest poprawne jedynie dla układów, w których katodowy współczynnik Tafela jest większy od anodowego  $\beta_k > \beta_a$ . W sytuacjach, gdy zależność jest odwrotna należy zamienić znak oznaczający dodawanie na odejmowanie w pierwszym równaniu oraz odejmowanie na dodawanie w drugim. Gdy jeden z procesów jest pod kontrolą dyfuzyjną ( $\beta_{a,k} \rightarrow \infty$ ) albo pod kontrolą mieszaną matematyczny opis całego zjawiska jest inny. Matematyczne wyrażenie układów, które nie są w pełni kontrolowane aktywacyjnie można znaleźć w literaturze [67–69].

Analiza harmoniczna w swoim założeniu jest techniką niedestrukcyjną dzięki odpowiednio niskim wartościom amplitudy pobudzenia. Natomiast na podstawie wyprowadzeń matematycznych, jako jedyna technika analityczna pozwala jednocześnie określić wartości gęstości prądu korozyjnego oraz oba współczynniki Tafela nie degradując badanego materiału. Dodatkowo nie korzysta z ekstrapolacji wprowadzającej pewien stopień niepewności w trakcie określania wartości gęstości prądu korozyjnego oraz współczynników Tafela.

W badaniach korozyjnych techniki analizy harmonicznej najczęściej były prowadzone w środowiskach o odczynie obojętnym lub kwasowym [70–72]. Dotychczas z powodzeniem zostały wykorzystane do określenia szybkości korozji metalu częściowo pokrytego powłoką malarską [64]. Korzyści wynikające z aplikacji analizy harmonicznej polegały na możliwości oceny wpływu jakości i ilości pigmentu, wypełniacza czy grubości warstwy na wartość gęstości prądu korozyjnego. Gill i współpracownicy porównali wyniki analizy harmonicznej z innymi technikami elektrochemicznymi oraz grawimetrią, prowadząc pomiary stali niestopowej w środowisku NaCl [73]. Ocena wpływu inhibitorów korozji na stal w środowisku o odczynie kwasowym została przeprowadzona przez Pirnáta i współpracowników [66]. Technika również została wykorzystana do analizy zachowania prętów zbrojeniowych osadzonych w betonie [74], oraz dwu i pół rocznego monitoringu szybkości korozji miedzi umieszczonej w bentonicie [75].

Interesującym jest fakt, że dotychczas analiza harmoniczna nie została w żadnym stopniu wykorzystana do pomiarów lokalnych w systemach elektrochemicznych. W dziedzinie elektrochemicznej ograniczona była dotychczas jedynie do pomiarów globalnych, czego przykłady zostały wymienione powyżej.

### 3. Analiza impedancyjna

Technika Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej EIS (*ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy*) opiera się na rejestracji odpowiedzi prądowej/napięciowej wywołanej przez sinusoidalne pobudzenie napięciowe/prądowe. Sygnał pobudzenia charakteryzuje się niewielką amplitudą oraz szerokim zakresem stosowanych częstotliwości. Przeprowadzając analizę dla wybranego zakresu częstotliwości otrzymuje się pojedynczy wyniki pomiarowy, który jest zbiorem wartości impedancji dla różnych częstotliwości, określony na podstawie analizy sygnału pobudzenia oraz odpowiedzi układu. Analiza otrzymanych wyników pozwala na interpretację procesów elektrodowych, które zachodzą w stacjonarnych układach. Szybkie procesy, charakteryzujące się krótkim czasem relaksacji są identyfikowane w dziedzinie wysokich częstotliwości. Wraz z malejącą częstotliwością sygnału sinusoidalnego otrzymuje się odpowiedzi od coraz wolniejszych procesów [76].

Pomiary impedancyjne są poprawne i rzetelne tylko dla układów spełniających kilka kluczowych warunków, jakimi są: przyczynowość, liniowość oraz stacjonarność w trakcie pomiaru [77,78]. Problem przyczynowości powstaje, gdy sygnał odpowiedzi nie jest tylko i wyłącznie odpowiedzią układu na sygnał pobudzenia. Przykładem takich zjawisk jest relaksacja prądowa lub potencjałowa układu na wskutek wyprowadzenia go ze stanu równowagi [79]. Inną możliwością są artefakty lub szum aparaturowy. Brak przyczynowości w przypadku pomiarów niskich impedancji i pojemności, jest często spowodowany składową, która wynika ze zmierzonej pojemności oraz indukcyjności przewodów pomiarowych za pomocą wysokoczęstotliwościowych sygnałów.

Liniowy układ pomiarowy charakteryzuje się stałą liniową zależnością pomiędzy sygnałem pobudzenia a odpowiedzią. W celu zapewnienia warunków liniowych z reguły pomiar przeprowadza się przy niskich amplitudach sygnału pobudzenia. Takie podejście pozwala przeprowadzić pomiar w warunkach liniowych lub zbliżonych tzw. pseudo-liniowych. Wynika z tego, że im niższa zastosowana amplituda, tym większe prawdopodobieństwo, iż układ wykaże się charakterem liniowym. Jednakże niedogodnością związaną z zastosowaniem bardzo niskich amplitud jest wysoki stosunek szumu do sygnału, co niekorzystnie wpływa na wyniki pomiaru. W praktyce prowadzi to do kompromisu i indywidualnego ustalania amplitudy pobudzenia w odniesieniu do układu badanego [80]. Weryfikację wyników przeprowadza się poprzez powtarzanie pomiarów oraz stosując relację Kramersa-Kroniga w celu sprawdzenia spójności danych. Możliwe jest to poprzez zastosowanie równań całkowych, które opisują relację części rzeczywistej oraz urojonej dla systemów spełniających warunki

przyczynowości, liniowości oraz stacjonarności [81]. Jeżeli badany system jest nieliniowy, odpowiedź prądowa na pobudzenie potencjałowe będzie zawierała składowe harmoniczne. Analogicznie, układ liniowy nie będzie generował harmonicznych, a więc obecność lub brak wyraźnych składowych harmonicznych pozwala na określenie czy układ jest liniowy.

Większość rzeczywistych układów jest w mniejszym lub większym stopniu nieliniowa w swoim charakterze. W takim przypadku w celu ułatwienia rozwiązywania równań nieliniowych opisujących zależności, które nierzadko bywają skomplikowane w swojej matematycznej naturze, stosuje się ich linearyzację. Proces ten polega na uproszczeniu zapisu zjawiska nieliniowego do zależności liniowej. Linearyzację można osiągnąć poprzez zapis funkcji nieliniowej w postaci szeregu Taylora i pominięcie członów nieliniowych. Taka operacja jest często właściwa i zapewnia satysfakcjonującą dokładność dla określonych przedziałów funkcji nieliniowej. Linearyzacja opiera się na założeniu, że niektóre zjawiska nieliniowe mogą być z wysoką dokładnością opisane funkcjami liniowymi, dzięki czemu składowe harmoniczne mogą zostać pominięte.

Częstym problemem w trakcie pomiarów oraz późniejszej analizy EIS jest niestacjonarność badanego systemu. Skutkiem tego zjawiska jest zniekształcenie widma impedancyjnego, występujące zwłaszcza w obszarze niskich częstotliwości. Badany system można określić mianem stacjonarnego, jeżeli po odjęciu pobudzenia powróci do wcześniejszego stanu, co nierzadko jest trudne do osiągnięcia. Szczególnie w przypadku dynamicznie korodujących materiałów lub cykli ładowania/rozładowywania baterii [82–84]. Z tego powodu w teorii systemy w pełni stacjonarne niemalże nie istnieją, a z praktycznego punktu widzenia systemy niestacjonarne mogą być przybliżone do stacjonarnych poprzez redukcję czasu pomiaru.

Cechą charakterystyczną techniki EIS jest wypadkowy wynik reprezentujący cały układ pomiarowy. Na podstawie analizy widma impedancyjnego nie można przypisać konkretnych właściwości niejednorodnościom materiału. W celu lokalnej charakterystyki impedancyjnej niezbędne jest mikroskopowe podejście do pomiaru.

### 3.1. Lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oraz mapowanie impedancyjne

Techniki lokalnych pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej LEIS (*ang. Local Electrochemical Impedance Spectroscopy*) oraz lokalnego elektrochemicznego mapowania impedancyjnego LEIM (*ang. Local Electrochemical*

*Impedance Mapping*) znalazły zastosowanie w badaniach korozyjnych, zwłaszcza gdy materiał badany cechuje niejednorodny rozkład własności elektrodowych w swojej strukturze [46,85]. Techniki są niezwykle interesującym narzędziem zapewniającym lokalną charakterystykę impedancyjną materiału badanego w elektrolicie. W 1980 roku zostały wprowadzona przez Isaacs'a oraz Kendig'a [86] a następnie rozwinięte przez Lillard'a [45]. Główne zasady, jakim podlegają lokalne pomiary impedancji są analogiczne do EIS, dotyczy to głównych założeń jak i wymagań dotyczących układu badanego. Jednakże istnieje kilka diametralnych różnic, które zostaną omówione w niniejszym podrozdziale.

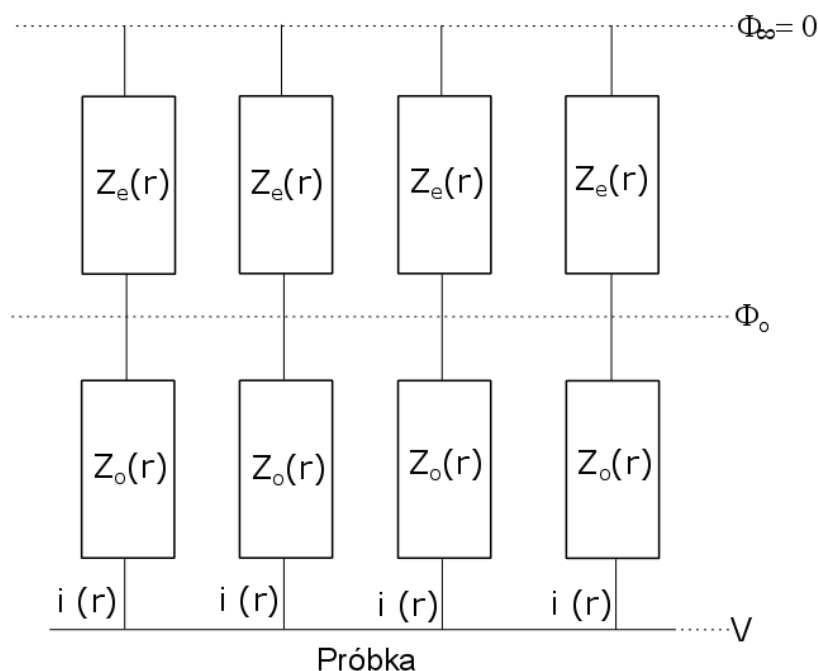
W przeciwieństwie do pomiarów prowadzonych standardową techniką EIS, gdzie pomiarowi podlega aktywność całej powierzchni elektrody, pomiar lokalny umożliwia detekcję zmian gęstości prądu jonowego zdeteterminowanego przestrzennie. Pomiary LEIS polegają na sekwencyjnym pobudzeniu materiału badanego sygnałem o częstotliwościach z wybranego zakresu i rejestracją gradientu potencjału w roztworze w określonej, stałej pozycji sondy pomiarowej nad materiałem. Z drugiej strony technika LEIM polega na poruszaniu sondą nad materiałem w zdefiniowanej płaszczyźnie  $x - y$  i rejestracji gradientu potencjału wywołanego jednoczęstotliwościowym sygnałem pobudzenia, przyłożonym do materiału badanego [85,87].

Pomiary techniką LEIS z reguły prowadzone są z wykorzystaniem bi-elektrody, która umieszczana jest w określonej pozycji nad materiałem badanym. W celu otrzymania pełnej charakterystyki impedancyjnej, materiał badany jest pobudzany sekwencyjnie kolejnymi sygnałami sinusoidalnymi o określonych częstotliwościach. Odpowiedzią na sygnał pobudzenia jest rozkład potencjałów oraz linii pola elektrycznego w roztworze. Za pomocą bi-elektrody dokonuje się pomiaru gradientu lokalnego potencjału, a następnie oblicza wartość lokalnej gęstości prądu zgodnie z równaniem (2). Lokalną wartość impedancji  $Z_{lok}(\omega)$  można otrzymać wykorzystując równanie (10), dzięki zależności pomiędzy amplitudą przyłożonego napięcia  $\Delta V_a(\omega)$ , a wartością lokalnej gęstości prądu.

$$Z_{lok}(\omega) = \frac{\Delta V_a(\omega)}{i_{lok}(\omega)} \quad (10)$$

W trakcie pomiarów lokalnej impedancji należy rozpatrzyć rozkład potencjałów oraz linii pola elektrycznego nad materiałem badanym, do którego doprowadzony jest sinusoidalny sygnał pobudzenia. Zgodnie z rysunkiem 1.1 można stwierdzić, że gdy pomiar będzie prowadzony dokładnie w centrum badanego materiału to wpływ na wynik

będą miały jedynie linie pola elektrycznego skierowane prostopadle do materiału badanego. Jest to tak zwana składowa normalna rozkładu pola. Jednakże, jeżeli sonda będzie znajdowała się w innym dowolnym punkcie nad płaszczyzną materiału, pomiar gradientu będzie obejmował składową normalną oraz radialną pola [47]. W tej sytuacji wynik będzie wypadkową obu składowych i będzie zależny od położenia przestrzennego sondy. Co za tym idzie, wyznaczone wartości lokalnej impedancji będą funkcją współrzędnej radialnej ( $r$ ) określającej odległość od środka materiału badanego.



**Rysunek 3.1** Schematyczny rysunek definiujący składowe lokalnej impedancji.  $Z_e(r)$  określa lokalną impedancję omową,  $Z_o(r)$  lokalną impedancję pojemnościową,  $i(r)$  wartość lokalnej gęstości prądu,  $V$  potencjał elektrody badanej,  $\Phi_0$  potencjał w zewnętrznym punkcie podwójnej warstwy,  $\Phi_\infty$  potencjał w głębi roztworu.

W literaturze lokalna impedancja dzielona jest na trzy składowe [46,77,88,89]. Pierwszą z nich jest lokalna impedancja pojemnościowa (*ang. local interfacial impedance*), która uwzględnia lokalną wartość gęstości prądu oraz gradient potencjału wzdłuż podwójnej warstwy elektrycznej. Składową można określić za pomocą następującego równania:

$$Z_o = \frac{V - \Phi_o(r)}{i(r)} \quad (11)$$



Kolejną składową zgodnie z rysunkiem 3.1. jest lokalna impedancja omowa (*ang. local ohmic impedance*). Odnosi się do lokalnej wartości gęstości prądu oraz gradientu potencjału od punktu położonego na zewnętrznej granicy podwójnej warstwy elektrycznej do oddalonej elektrody w głębi roztworu. Lokalna impedancja omowa może być zdefiniowana za pomocą zależności:

$$Z_e = \frac{\Phi_o(r)}{i(r)} \quad (12)$$

Suma lokalnej impedancji pojemnościowej oraz impedancji omowej określa lokalną impedancję, co można wyrazić w następujący sposób:

$$Z_{lok} = Z_o + Z_e = \frac{V}{i(r)} \quad (13)$$

Występowanie trzech składowych lokalnej impedancji oraz wpływ współrzędnej radialnej na otrzymywane widma impedancyjne powoduje, że ich analiza staje się znacznie bardziej złożona niż w przypadku EIS. Lokalna impedancja omowa stosunkowo często ma swój wkład w odpowiedź wysokoczęstotliwościową mającą charakter indukcyjny [90]. W sytuacjach, gdy lokalne widmo impedancyjne charakteryzuje się niskoczęstotliwościową pętlą indukcyjną, dodatkowa obecność wysokoczęstotliwościowej pętli w pewnym stopniu organiczna przejrzystość wyników. Efekt ujawnia się w postaci nachodzenia na siebie poszczególnych części widma impedancyjnego. Dlatego też częstym zabiegiem jest ograniczenie górnego zakresu wykorzystywanych częstotliwości sygnału pobudzenia w celu uniknięcia wysokoczęstotliwościowej pętli indukcyjnej. Zakres częstotliwości odpowiedzialny za jej powstanie można określić przez odniesienie do bezwymiarowej częstotliwości w literaturze oznaczanej wielką literą  $K$  [91].

Technika LEIS dotychczas była wykorzystywana głównie w badaniach korozyjnych [44,92]. Narzędzie posłużyło między innymi do określenia kinetyki rozwarstwienia powierzchni cynku pokrytego poliwinylbutyralem (PVB) [93]. Aplikację w systemach o znaczeniu komercyjnym przeprowadzono na złączach z miedzi oraz stopu aluminium AA1370. Dokładnie takie połączenia między tymi metalami stosowane są w przemyśle motoryzacyjnym. Pomiar LEIS wykazały różną reaktywność łączenia aluminium/miedź w przypadku wystąpienia lub braku nierówności w postaci kawern. Ponadto technika została wykorzystana w celu detekcji defektów systemów powłokowych [94,95] czy efektywności działania inhibitorów korozji [96,97].

Walidacja otrzymanego widma impedancyjnego opiera się na powtarzaniu kilkukrotnym pomiaru – zwyczajowo, co najmniej 3-krotnie [48,97]. Czas niezbędny do otrzymania pojedynczej pełnej charakterystyki impedancyjnej jest analogiczny jak w technice EIS. Przeprowadzenie kolejnych pomiarów w celu potwierdzenia wyników jest niemożliwy w przypadku, gdy okres, w którym układ pozostaje stacjonarny jest krótki.

Technika LEIM jest wykorzystywana w pracach naukowych porównywalnie często do techniki LEIS. Mapowanie impedancyjne jest stosowane z reguły w celu stworzenia powierzchniowej charakterystyki materiału badanego przedstawiającej moduł impedancji oraz wartości kąta fazowego przy danej częstotliwości [98–100]. Na podstawie techniki LEIM Galicia ze współpracownikami [101] podjęli się zadania wyznaczenia szybkości korozji stopu aluminium AZ91. Skanowanie przeprowadzone z wykorzystaniem bi-elektrody przy częstotliwości 100 Hz pozwoliło na wyznaczenie lokalnych wartości szybkości korozji. Dodatkowo na podstawie wyników pomiarowych możliwe było zdefiniowanie udziału poszczególnych faz w wartości szybkości korozji, a mianowicie określenie niższej kinetyki roztwarzania fazy  $\beta$  niż fazy  $\alpha$ . Jednocześnie dowiedziono, że mechanizm obu zachodzących procesów jest taki sam.

W źródłach literaturowych, gdzie technika LEIM przedstawia kilka charakterystyk wykonanych przy różnych częstotliwościach, liczba powtórzeń skanowania musi być równa liczbie prezentowanych częstotliwości [38,97,102]. Jednak podobnie jak w przypadku LEIS, kolejne mapy niekoniecznie odpowiadają temu samemu stanowi fizykochemicznemu powierzchni, ponieważ są rejestrowane sekwencyjnie, a czas niezbędny do stworzenia pojedynczej mapy jest nieporównywalnie dłuższy od czasu powstawania pojedynczego widma impedancyjnego.

### 3.2. Dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Zgodnie z wymienionymi założeniami w technice EIS wymagane jest spełnienie kilku kardynalnych warunków tj. przyczynowości, liniowości oraz stacjonarności. Warunki pokrótce zostały scharakteryzowane w poprzednich rozdziałach. Częstym problemem pomiarowym jest brak stacjonarności układu pomiarowego. W przypadku lokalnych pomiarów impedancyjnych prezentujących charakterystykę impedancyjną siatka punktów pomiarowych na płaszczyźnie  $x - y$  może składać się z setek pojedynczych widm impedancyjnych. Stwierdzenie, że zostały zarejestrowane dla układu, który przez cały czas pomiaru był stacjonarny, jest wielce ryzykowne.

Technika EIS opiera się ona na sekwencyjnym pobudzeniu układu sygnałem sinusoidalnym i porównaniu go z sygnałem odpowiedzi. Czas niezbędny do otrzymania pełnej charakterystyki badanego układu jest sumą trwania poszczególnych składowych i w praktyce wynosi od około minuty do kilku minut, co można przedstawić za pomocą zależności:

$$t = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i} \quad (14)$$

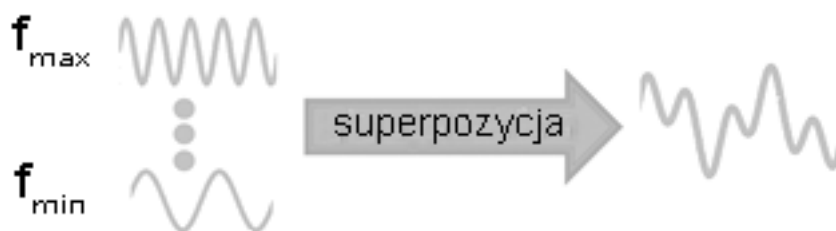
gdzie:  $t$  – czas trwania pobudzenia,  $n$  – liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzenia,  $f_i$  – kolejne częstotliwości sygnału pobudzenia.

Dodatkowo należy rozważyć czas niezbędny do powtórzenia pomiarów, aby określić odtwarzalność wyników. W celu otrzymania rzetelnych wyników w trakcie tego okresu układ powinien znajdować się w stanie stacjonarnym. W rzeczywistości takie warunki są niezwykle trudne do osiągnięcia. Ograniczenie wspomnianych niedogodności zaproponował Darowicki określając założenia teoretyczne techniki dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej DEIS (*ang. Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [103,104]. Technika w zaprezentowanym podejściu polega na jednoczesnej generacji szerokiego zakresu częstotliwości. W takiej sytuacji czas niezbędny do jednostkowego pobudzenia jest zależny tylko i wyłącznie od najniższej zastosowanej częstotliwości ( $f_k$ ) oraz ilości jej okresów. Dzięki zastosowaniu sygnału, który jest superpozycją poszczególnych sygnałów pobudzenia, możliwa jest znaczna redukcja czasu trwania pomiaru, który w przypadku wieloczęstotliwościowego pobudzenia można określić następującą zależnością:

$$t = \frac{n}{f_k} \quad (15)$$

Porównując zależność (14) oraz (15) można zauważyć, że wykorzystanie sygnału wieloczęstotliwościowego w znaczny sposób pozwala ograniczyć czas trwania pomiaru. Dodatkową wartością dodaną stosowania dynamicznych pomiarów impedancyjnych jest ciągła rejestracja wszystkich sygnałów jednocześnie. Dzięki takiemu podejściu im wyższa częstotliwość jest używana, tym sygnał odpowiedzi zawiera więcej pełnych okresów, co skutkuje tym, że wynik impedancji dla konkretnej częstotliwości jest wartością uśrednioną z pełnej długości funkcji okna pomiarowego (aspekt poruszony szerzej pod koniec rozdziału). Pozwala to skutecznie zniwelować niewielkie zakłócenia oraz zaburzenia.

Wieloczęstotliwościowy sygnał powstaje poprzez sumowanie poszczególnych częstotliwości składowych. Operacja na sygnałach została schematycznie zaprezentowana na rysunku 3.2. Zakres oraz dobór częstotliwości odbywa się w zdefiniowany sposób i jest ograniczony wartością próbkowania rejestratora oraz oknem analizatora [105]. Zakres częstotliwości z reguły charakteryzuje się rozkładem logarytmicznym, bazując na wielokrotnościach liczb pierwszych. W przypadku najwyższych częstotliwości ich wartość nie może przekraczać połowy maksymalnej częstotliwości próbkowania [105]. Z drugiej strony najniższa częstotliwość powinna być dobrana w taki sposób, aby możliwe było zarejestrowanie, co najmniej jednego pełnego okresu w oknie analizatora. Jednakże w praktyce stosuje się co najmniej trzy okresy.



**Rysunek 3.2** Schemat operacji na częstotliwościach prowadzący do pobudzenia wieloczęstotliwościowego będącego superpozycją wielu częstotliwości.

Dobór wartości amplitud oraz przesunięć fazowych jest niezwykle istotny w przypadku wieloczęstotliwościowego pobudzenia. Z uwagi na fakt, że spora część układów elektrochemicznych charakteryzuje się spadkiem impedancji wraz ze wzrostem częstotliwości stosuje się progresywną skalę amplitud. Operacja polega na przypisaniu coraz to niższych amplitud do coraz wyższych częstotliwości pobudzenia napięciowego. Pozwala to na obniżenie wypadkowej amplitudy sygnału wieloczęstotliwościowego, jak i dokładniejsze wyznaczenie poszczególnych amplitud sygnału odpowiedzi. Drugim czynnikiem mającym wpływ na sumaryczną amplitudę sygnału są przesunięcia fazowe. Do każdej częstotliwości dobierane jest ono osobno w taki sposób, aby wypadkowa amplituda była jak najniższa. W tym celu stosuje się algorytmy takie jak Monte Carlo, Schroedera czy Van den Bose [106].

W celu określenia charakterystyki impedancyjnej układu, w pierwszej kolejności należy dokonać dekompozycji wieloczęstotliwościowego sygnału pobudzenia oraz odpowiedzi. W wyniku operacji otrzymuje się wartości przesunięć fazowych oraz amplitud poszczególnych sinusoidalnych składowych. W klasycznym podejściu stosuje

się przekształcenia Fouriera czy Laplacea, jednakże analizują one sygnał w całej dziedzinie czasu, przez co wyników nie można przypisać do chwilowego stanu.

W przypadku dynamicznych pomiarów przydatniejszym narzędziem staje się krótkookresowa transformata Fouriera (STFT) lub jej dyskretna odmiana (SDTFT). Oba przekształcenia pozwalają na przeprowadzenie transformacji w sposób sekwencyjny na wycinkach sygnałów o określonej długości. Operacja polega na jednostkowych transformacjach Fouriera, które wykonywane są na odcinkach o określonej długości wyciętych z analizowanego sygnału przy pomocy zdefiniowanej funkcji okna. Dodatkowo możliwe jest nachodzenie się na siebie analizowanych odcinków, dzięki czemu istnieje możliwość eliminacji artefaktów powstających na krawędziach okna. Poprzez takie podejścia otrzymuje się wynik transformaty przypisany do konkretnego czasu.

Aspektem dodanym techniki jest możliwość pobudzenia układu poza sygnałem wieloczęstotliwościowym, dodatkową składową stałoprądową. Takie rozwiązanie sprawia, że pobudzenie jest sumą obu składowych. Składowa stałoprądowa może być wartością stałą w trakcie całego pomiaru, albo może ulegać zmianie. Należy przy tym pamiętać, aby w długości okna pomiarowego służącego do wyznaczenia widma impedancyjnego, składowa stałoprądowa nie wpływała znacznie na stacjonarność układu.

Dotychczas technika DEIS została wykorzystana w wielu badaniach korozyjnych oraz elektrochemicznych. Wśród badań korozyjnych można wymienić monitorowanie procesu erozji-korozji kawitacyjnej [107–109], efektywności inhibitorów [28,110] oceny korozji wżerowej [111], międzykrystalicznej [112], czy oceny powłok ochronnych [113,114]. Technikę wykorzystano również do charakterystyki pracującego ogniwa paliwowego [115]. Ponadto możliwości techniki DEIS zostały wykorzystane do oceny zachowania oraz właściwości elektrochemicznych elektrod diamentowych domieszkowanych borem [116–118]. Do lokalnej analizy impedancyjnej technika została sprzężona z techniką AFM w trybie kontaktowym [119–121].

## 4. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było teoretyczne opracowanie, stworzenie oraz walidacja poprawnego działania nowatorskich narzędzi służących do pomiarów lokalnych właściwości materiałowych. Na podstawie studium literaturowego wytypowano cztery podstawowe kryteria charakteryzujące nowe rozwiązania techniczne.

- Tryb skanowania
- Warunki elektrolityczne
- Pomiar gradientu potencjału
- Liniowość układu lub jej brak

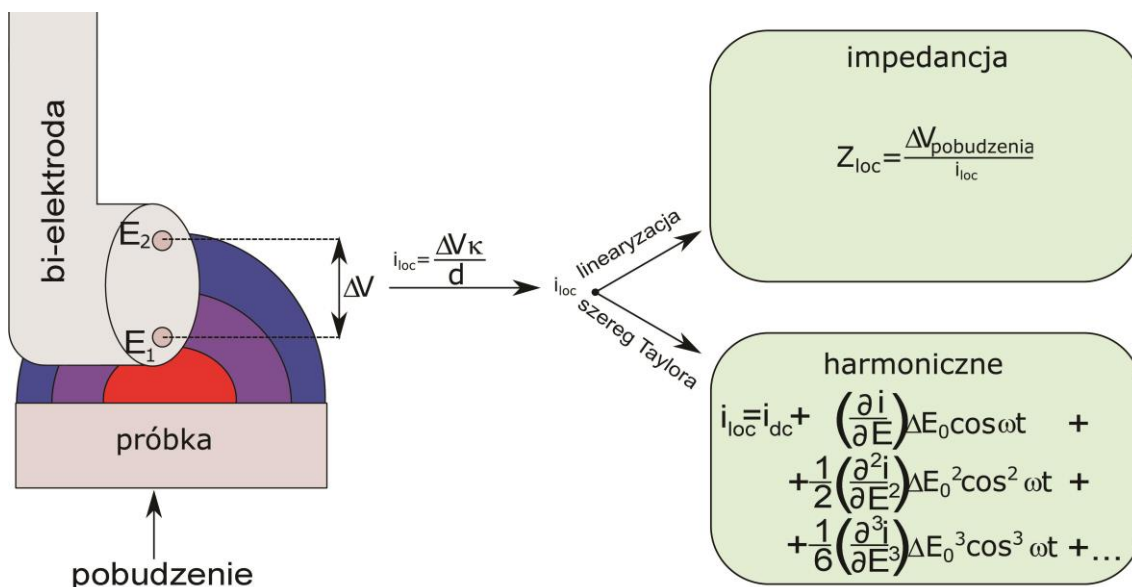
Pomiary w trybie skanowania pozwalają przeprowadzić analizę zjawisk występujących lokalnie. Co więcej, dostarczają one informacji o właściwościach fizykochemicznych obszarów o odmiennym zachowaniu elektrochemicznym. Warunki elektrolityczne zapewniają możliwość prowadzenia pomiaru w trakcie zmian układu badanego. W rezultacie otrzymuje się rzeczywistą zmianę zdeterminowaną w czasie. Jako główną wielkość fizyczną podlegającą detekcji został wytypowany gradient potencjału. Spowodowane było to możliwością dwojakiej interpretacji wyników. Takie podejście umożliwiło wykorzystanie liniowości układu, lub jej braku, jako głównego źródła informacji na temat właściwości materiału.

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego oraz wytypowanych kryteriów zostały przyjęte następujące tezy pracy:

- Lokalne dynamiczne elektrochemiczne pomiary impedancyjne dostarczą więcej informacji na temat badanych obszarów niż klasyczny LEIS w znacznie krótszym czasie. Dodatkowo pozwolą na rejestrację zmian impedancji w systemach o znacznie wyższej dynamice.
- Elektrochemiczną analizę harmoniczną można przeprowadzić w skali lokalnej, otrzymując informację na temat lokalnych wartości gęstości prądu oraz obu współczynników Tafela.

W obu przypadkach, źródłem informacji staje się liniowość badanych układów (lub jej brak). Za dane wejściowe posłużył spadek napięcia na bi-elektrodzie, spowodowany lokalnym gradientem potencjału w elektrolicie. Jednakże różnica polega na dwojakiej interpretacji zarejestrowanego sygnału. Pierwsze podejście opiera się na linearyzacji, drugie natomiast na analizie harmonicznnej. Takie podejście w pierwszym przypadku prowadzi do lokalnej analizy impedancyjnej, natomiast w drugim do lokalnej

analizy harmonicznej. Schematycznie idea przyświecająca pracy została zaprezentowana na rysunku 4.1.

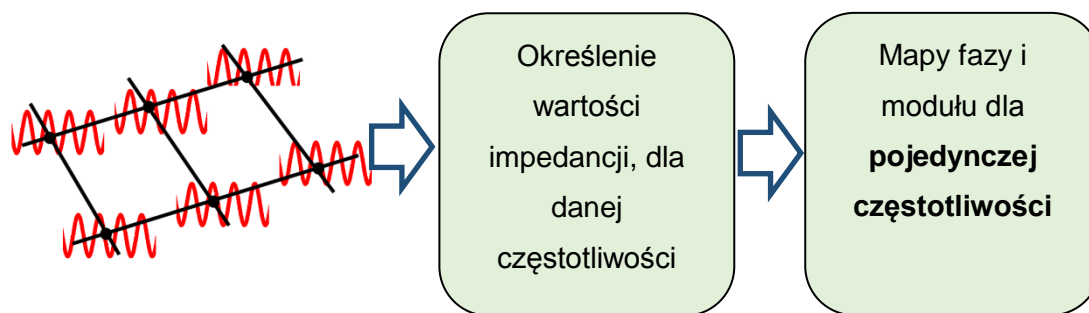


**Rysunek 4.1** Poglądowy schemat idei pomiarowej. Wykorzystanie gradientu potencjału nad materiałem badanym, następane obliczenie gęstości prądu i linearyzacja wyniku lub analiza harmoniczna szeregu Taylora.

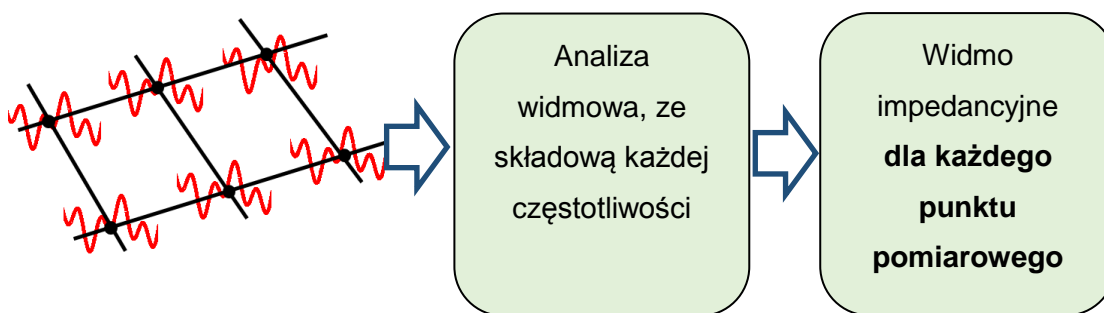
Zakres pracy obejmował stworzenie podstaw technicznych jak i teoretycznych dokonywania pomiarów niezbędnych do powstania stanowiska pomiarowego. Ważnym aspektem było stworzenie lub modyfikacja zaplecza w postaci oprogramowania odpowiadającego za sterowanie, generację, rejestrację oraz analizę danych. Zoptymalizowane układy do pomiarów lokalnych były poddawane walidacji przy wykorzystaniu prostych układów badawczych. Kluczową rolę we wspomnianym aspekcie pełniły połączenia galwaniczne pomiędzy dwoma metalami. Zastosowanie połączeń galwanicznych do walidacji metod wynikało z wysokiej przewidywalności wspomnianych par metali. Każdorazowo identyfikacja metalu stanowiącego anodę oraz katodę jak i stosunek obu obszarów powierzchni względem siebie był jednoznacznie zdefiniowany. Prezentując skuteczność metod na prostym, modelowym układzie można było zweryfikować jego poprawne działanie.

Nowatorskie podejście opierało się na zastosowaniu techniki dynamicznej do pomiarów lokalnej impedancji, której koncepcja została zaprezentowana na rysunku 4.2. Drugie z narzędzi, jako pierwsze prezentuje możliwość wykorzystania sygnałów harmonicznych prowadzące do lokalnej charakterystyki w układach elektrolitycznych.

(a)



(b)



**Rysunek 4.2** Schemat prezentujący standardowe podejście do techniki LEIM (a) oraz lokalne dynamiczne pomiary impedancyjne (b).

Efektem pracy są dwa narzędzia służące do lokalnej charakterystyki elektrycznej materiałów w środowiskach elektrolitycznych, których poprawne działanie zostało potwierdzone na drodze doświadczalnej.



## 5. Aparatura pomiarowa

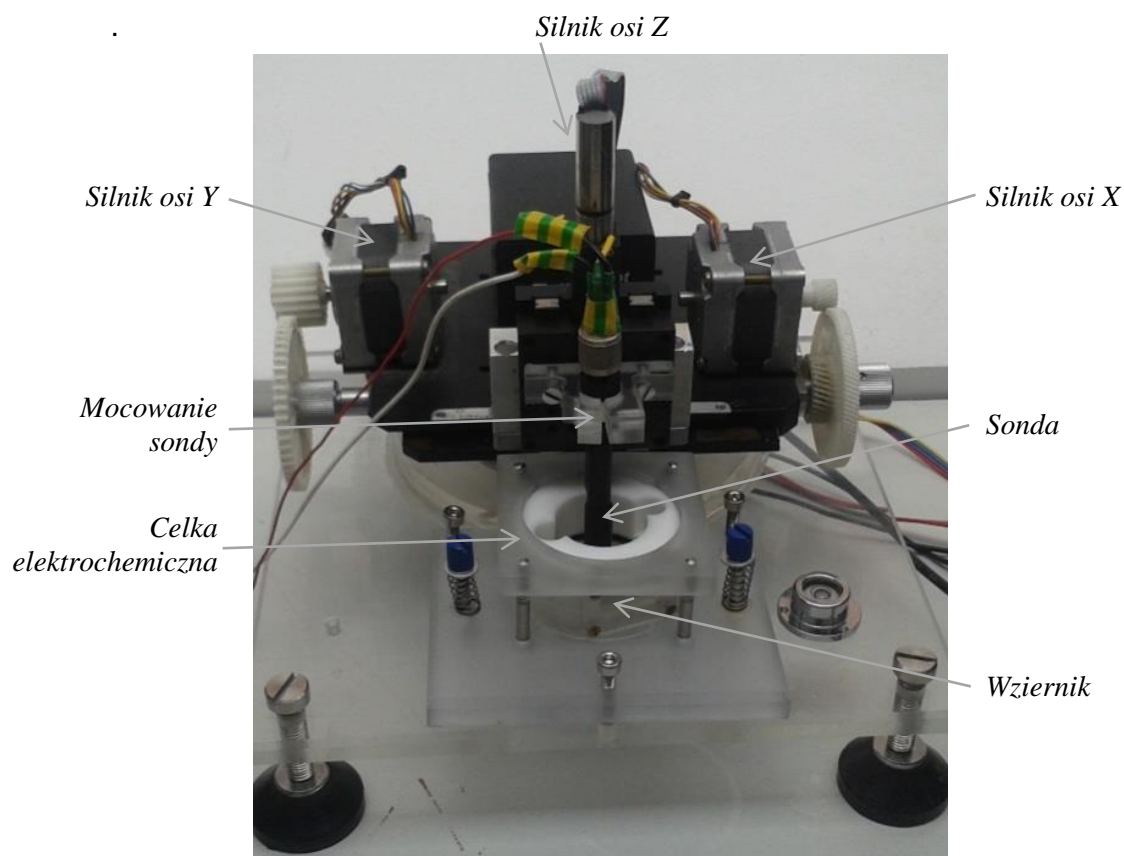
Pomiary elektrochemiczne były prowadzone z wykorzystaniem potencjostatu/galwanostatu Autolab PGSTAT128N (Metrohm, Holandia). Przemienopądowe pobudzenia napięciowe były generowane za pomocą karty pomiarowej NI PXIe-4464 (National Instruments, Stany Zjednoczone), natomiast rejestracja sygnału była prowadzona z wykorzystaniem karty NI PXIe-6124 lub zamiennie NI PXI-4462. Wzmocnienie amplitudy sygnału mierzonego odbywało się za pomocą karty pomiarowej poprzez dobór odpowiedniego zakresu pomiarowego i zależnie od prowadzonego pomiaru wynosiło od 10 do 1000.

Sterowanie kartami pomiarowymi oraz późniejsza analiza otrzymanych wyników była prowadzona z wykorzystaniem autorskich programów stworzonych w Politechnice Gdańskiej (twórcy: dr hab. inż. Paweł Ślepski oraz dr hab. inż. Artur Zieliński; modyfikacje mgr inż. Łukasz Burczyk) w środowisku LabVIEW.

### ▪ System skanowania

W ramach prowadzonych pomiarów wykorzystywano dwa systemy służące do zmiany położenia sondy. Pierwszy system został stworzony z dostępnych elementów w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Natomiast drugi system był komercyjnie dostępnym zestawem dedykowanym do elektrochemicznej mikroskopii skaningowej SECM (Sensolytics, Niemcy). Większość pomiarów była prowadzona wykorzystując komercyjny system z uwagi na wyższą rozdzielczość oraz lepszą stabilizację. Niemniej autorska wersja systemu nie ustępowała znacznie komercyjnemu w pomiarach, gdzie poszczególne punkty pomiarowe były od siebie oddalone o dziesiątki mikrometrów. Dodatkową wartością dodaną jest jej niski koszt, prostota oraz otwartość na modyfikację.

System skompletowany i stworzony z dostępnych elementów, składa się z podstawy wykonanej z poli(metakrylanu metylu), celki elektrochemicznej oraz części motorycznej odpowiedzialnej za ruch sondy. Do zestawu zalicza się również komputer z kartą pomiarową odpowiedzialny za system sterowania. Zdjęcie stworzonego układu zostało zaprezentowane na rysunku 5.1.



**Rysunek 5.1** Zdjęcie prototypowego układu służącego do pomiarów SPM w środowiskach elektrolitycznych.

Za poruszanie sondą podczas skanowania odpowiedzialne są dwa silniki krokowe. Rozdzielczość silnika odpowiedzialnego za płaszczyznę x jest 10-krotnie wyższa niż w przypadku płaszczyzny y. Poruszanie w pionie (z) umożliwia siłownik Z612 (Thorlabs, Stany Zjednoczone), o minimalnym kroku równym 40 nm. Siłownik napędzany jest przez serwomotor stałoprądowy firmy THORLAB zintegrowany z kontrolerem (model ODC001). Cały system pomiarowy jest poziomowany za pomocą trzech śrub, które wraz z gumowymi podkładkami tworzą nogi systemu. Dodatkowo zastosowano 3 śruby z gwintem drobnozwojowym poziomujące elektrodę roboczą znajdującą się na dnie celki.

**Tabela 2** Charakterystyka wykorzystanych silników

oś	x	y	z
Rodzaj silnika	krokowy	krokowy	serwomotor DC
Długość kroku	4 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	min. 40 nm
Max. długość drogi	25 mm*	25 mm*	12 mm

\*Obszar ograniczony przez wewnętrzne wymiary celki elektrochemicznej.

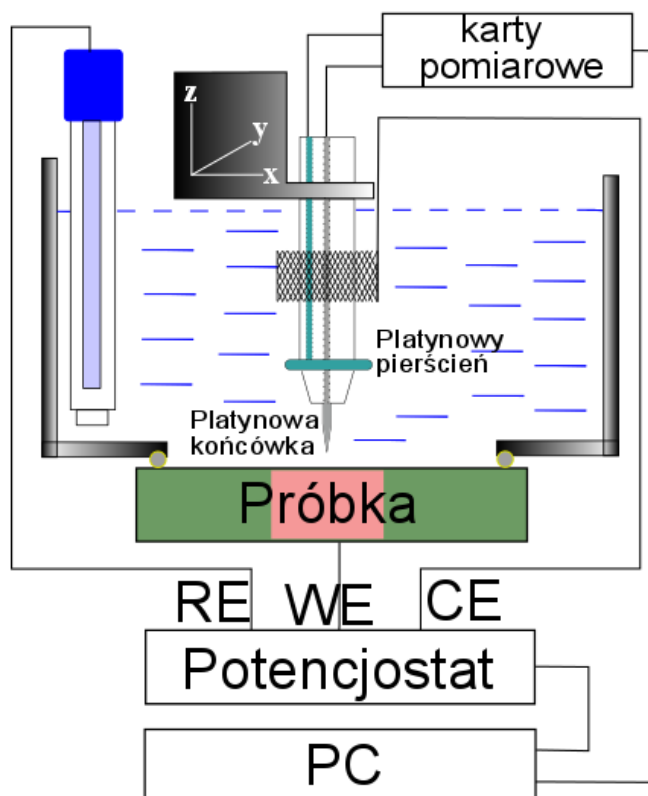
Wnętrze celki zostało wykonane z poli(tetrafluoroetyleny) i unieruchomione za pomocą 4 śrub pomiędzy dwoma płytkami z poli(metakrylanu metylu). Sondę we wnętrzu celki można obserwować za pomocą zainstalowanego i skrupulatnie uszczelnionego wziernika. Otwór w dolnej części celki został uszczelniony O-Ringiem. Badany materiał jest dodatkowo izolowany taśmą Teflonową, w celu niwelacji ryzyka wycieku elektrolitu, i montowany od dolnej strony celki.

Drugim wykorzystywanym systemem był komercyjnie dostępny układ dedykowany do elektrochemicznej mikroskopii skaningowej, sprzężony z potencjostatem/galwanostatem Autolabem 128N. Stanowisko składa się z trzech silników krokowych o rozdzielczości 0.1  $\mu\text{m}$ , odpowiednio dla wszystkich trzech płaszczyzn. Po zbliżeniu sondy na założoną odległość od materiału badanego dalsze poruszanie prowadzono w płaszczyznach x-y w trybie stałej wysokości. Ocena odległości sondy od materiału była wspomagana kamerą CCD, model DMK 21AU04 (ImagingSource, Niemcy). Dokładniejsze określenie odległości było prowadzone z pomocą mikroskali umieszczonej na soczewce kamery, która była w pierwszym stopniu kalibrowana względem wolframowego drutu o zdefiniowanej średnicy.

#### ▪ Celka elektrochemiczna

Pomiary elektrochemiczne prowadzono z wykorzystaniem stanowiska, którego poglądowy układ został zaprezentowany na rysunku 5.2. W trakcie wszystkich lokalnych pomiarów korzystano z układu pięcio-elektrodowego – konwencjonalny układ trój-elektrodowy oraz bi-elektroda złożona z dwóch platynowych elektrod. Do części konwencjonalnej zaliczała się chlorosrebrowa elektroda odniesienia Ag|AgCl (RE), platynowa elektroda pomocnicza (CE) oraz aktualnie badany materiał będący elektrodą pracującą (WE). Dwie pozostałe elektrody wchodziły w skład bi-elektrody. W trakcie prac wykorzystywane były dwa rodzaje sond. Pierwszym były komercyjnie dostępne sondy model LEIS370/1 (Uniscan Instruments, Wielka Brytania). Zdjęcie sondy zostało umieszczone na rysunku 1.3 (c) - w powiększeniu (d) i (f). Na potrzeby pomiarów,

w których wymagana była wyższa rozdzielczość przestrzenna stworzono sondę, w której skład wchodziły dwie ultramikroelektrody. Wykorzystano komercyjnie dostępne ultramikroelektrody (Sensolytics, Niemcy) o średnicy 1 oraz 10  $\mu\text{m}$  wykonane z platyny i zatopione w szkle. Przed każdym użyciem sondy były czyszczone mechanicznie za pomocą zawiesiny polerskiej  $\text{SiO}_2$  o średnicy cząstek 0.03  $\mu\text{m}$  a następnie płukane w acetonie.



**Rysunek 5.2** Uproszczony schemat układu pomiarowego wykorzystującego bi-elektrodę.

Elektroda pomocnicza umieszczana była prostopadłe nad materiałem badanym w głębi roztworu. Korzystano z CE w postaci siatki platynowej o rozwiniętej powierzchni, równomiernie rozmieszczonej nad badaną próbką. Takie rozwiązanie miało na celu niwelację radialnych linii pola elektrycznego w elektrolicie. Efekt radialnego rozkładu mógłby być potęgowany w przypadku CE zlokalizowanej przy krawędzi celki pomiarowej.

- **Warsztat uzupełniający**

W pracy korzystano również z narzędzi mikroskopowych oraz spektroskopowych, które służyły do wizualizacji subtelnych zmian oraz określenia składu chemicznego wykorzystywanych materiałów.

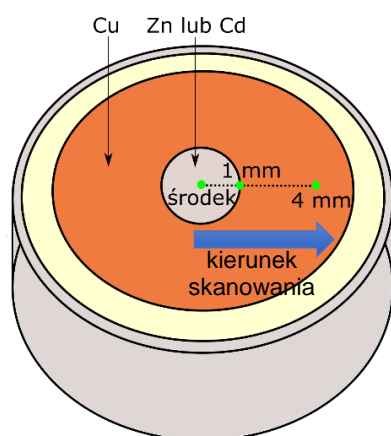
Stan powierzchni materiałów obserwowany był za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM (*ang. Scanning Electron Microscope*) model S3400N (Hitachi, Japonia). Mikroskop wyposażony jest w wolframowe źródło promieniowania. Ponadto narzędzie umożliwia przeprowadzenie pomiarów z zakresu spektroskopii dyspersji promieniowania rentgenowskiego. Odpowiada za to dodatkowe wyposażenie w postaci dostawki EDX (*ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) z detektorem UltraDry (Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone).

Do wykorzystywanych narzędzi spektroskopowych należała technika spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (*XPS - ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), oraz spektroskopia elektronów Augera AES (*ang. Auger electron spectroscopy*). Pomiary wykonano korzystając ze spektroskopu Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Stany Zjednoczone) wyposażonego w monochromatyczne źródło promieniowania Al K $\alpha$  (o energii 1486.6 eV) z regulowaną średnicą plamki od 100 do 950  $\mu\text{m}$ . Wysokorozdzielczościowe widma wykonano z krokiem skanowania równym 0.1 eV oraz energią przejścia na poziomie 10 eV. W celu normalizacji otrzymanych widm energia wiązania została wyrównana do energii neutralnego węgla (energia wiązania równa 284.6 eV), który występuje praktycznie na wszystkich badanych materiałach mających kontakt ze środowiskiem atmosferycznym [122].

## 6. Wyniki pomiarów dynamicznych lokalnej impedancji

W powyższym rozdziale zestawiono wyniki, które posłużyły do walidacji pierwszej z dwóch opracowanych metod pomiarowych. Wyniki oraz dyskusja zawarte w niniejszym rozdziale mają za zadanie odpowiedzieć na tezę, czy lokalne dynamiczne elektrochemiczne pomiary impedancyjne dostarczą więcej informacji na temat badanych obszarów elektrodowych w znacznie krótszym czasie od standardowego podejścia. Dodatkowo sprawdzono, czy pozwolą na rejestrację impedancji układów o znacznie wyższej dynamice w porównaniu do klasycznego podejścia przedstawionego w podrozdziale 3.1. Część wyników zaprezentowana w niniejszym rozdziale została wykorzystana w publikacji, która jako pierwsza opisuje zastosowanie dynamicznych pomiarów lokalnej impedancji [123].

Proces przygotowania materiałów do badań był ujednoczony dla wszystkich próbek. W pierwszej kolejności w walcu o średnicy 10 mm wykonanym z miedzi stworzono otwór o średnicy 2 mm. W miejsce powstałego otworu umieszczano walec wykonany z cynku lub kadmu. Następnie połączenia bimetaliczne unieruchamiano za pomocą żywicy epoksydowej w obudowie z tworzywa sztucznego. Kolejnym etapem było przygotowanie powierzchni polegające na szlifowaniu próbki papierem ściernym o rosnącej gradacji, do 2500. W celu pozbycia się zanieczyszczeń powstałych na powierzchni na skutek mechanicznej obróbki, próbki umieszczano w kąpeli ultradźwiękowej wypełnionej acetonem. Poglądowy schemat przedstawiający próbkę został zamieszczony na rysunku 6.1.



**Rysunek 6.1** Schemat próbki połączenia galwanicznego. Przerywana linia prezentuje obszar objęty lokalnymi pomiarami impedancyjnymi, natomiast strzałka prezentuje kierunek skanowania.

Wszystkie próbki wykorzystane w niniejszym rozdziale były połączeniami bimetalicznymi. Do tego celu wytypowano trzy metale: cynk, kadm oraz miedź, które tworzyły dwa zestawy połączeń cynk/miedź oraz kadm/miedź. W środowisku elektrolitycznym materiały badane tworzą ogniwo, które ulega korozji galwanicznej. W obu przypadkach miedź, jako metal o wyższym potencjale elektrochemicznym, stanowiła katodę, na której zachodzą procesy redukcji (depolaryzacja tlenowa w warunkach doświadczenia). Natomiast drugi metal, kadm lub cynk, był metalem o niższej wartości potencjału elektrochemicznego, przez co stanowił anodę w połączeniu galwanicznym i podlegał procesowi utlenienia.

**Tabela 3** Zestawienie potencjałów obwodu otwartego OCP (ang. Open Circuit Potential) dla wybranych połączeń galwanicznych w  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  po ustabilizowaniu się potencjału.

Połączenie	OCP vs Ag AgCl [V]
Cynk/Miedź	-0.91
Kadm/Miedź	-0.61
Kadm/Miedź po 24 h	-0.66

Elektrolitem wykorzystanym do lokalnych pomiarów impedancyjnych był roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Po umieszczeniu połączeń bimetalicznych w elektrolicie monitorowano wartość potencjału obwodu otwartego aż do osiągnięcia przez układ stanu równowagowego. Za stan równowagowy przyjęto fluktuacje  $dE/dt < 1 \text{ mV min}^{-1}$ . Warunek z reguły był spełniony po około godzinie od początku ekspozycji, a reprezentatywne wartości OCP zostały przedstawione w tabeli 3. Pomiar gradientu potencjału prowadzono za pomocą komercyjnie dostępnej bi-elektrody. Sonda w trakcie pomiaru znajdowała się  $25 \text{ }\mu\text{m}$  nad powierzchnią próbki. Wysokość robocza została wybrana na podstawie danych dostępnych w literaturze, gdzie w przypadku korzystania z komercyjnych sond wynosi ona od kilkudziesięciu do setek mikrometrów [41,44,124].

Skanowany obszar był linią prostą o długości 4 mm. Początek skanowania był zawsze ustalony na środek próbki, skąd sondę przemieszczano ze stałą prędkością w kierunku krawędzi materiału. Wspólna krawędź pomiędzy metalami znajdowała się 1 mm od punktu początkowego. Szybkość skanowania była ustalona na  $1 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . W wyniku pomiaru każdorazowo otrzymano 4000 widm impedancyjnych, z którego

każde odpowiadało kolejnemu punktowi. Droga pokonywana przez sondę została oznaczona czarną przerywaną linią na schemacie z rysunku 6.1.

Dynamiczne pomiary lokalnej impedancji prowadzono w zakresie częstotliwości od 2819 Hz do 3 Hz z częstotliwością próbkowania równą 10 kHz. Sygnał pobudzenia składał się z 21 sinusoid (7 częstotliwości na dekadę), każda określona własną częstotliwością, amplitudą oraz przesunięciem fazowym. Wszystkie sygnały były generowane jednocześnie i w postaci wypadkowego sygnału tworzyły sygnał pobudzenia. Algorytm doboru przesunięć fazowych oraz amplitud poszczególnych sygnałów miał za zadanie optymalizację amplitudy wypadkowej tak, aby nie przekraczała 30 mV. Sygnał odpowiedzi był rejestrowany, a następnie dzielony na składowe o długości okna 1 sekundy (co odpowiadało 1  $\mu\text{m}$  przesunięcia w trybie skanowania) a następnie poddawany krótkookresowej transformacji Fouriera (STFT).

### 6.1. Połączenie cynk/miedź

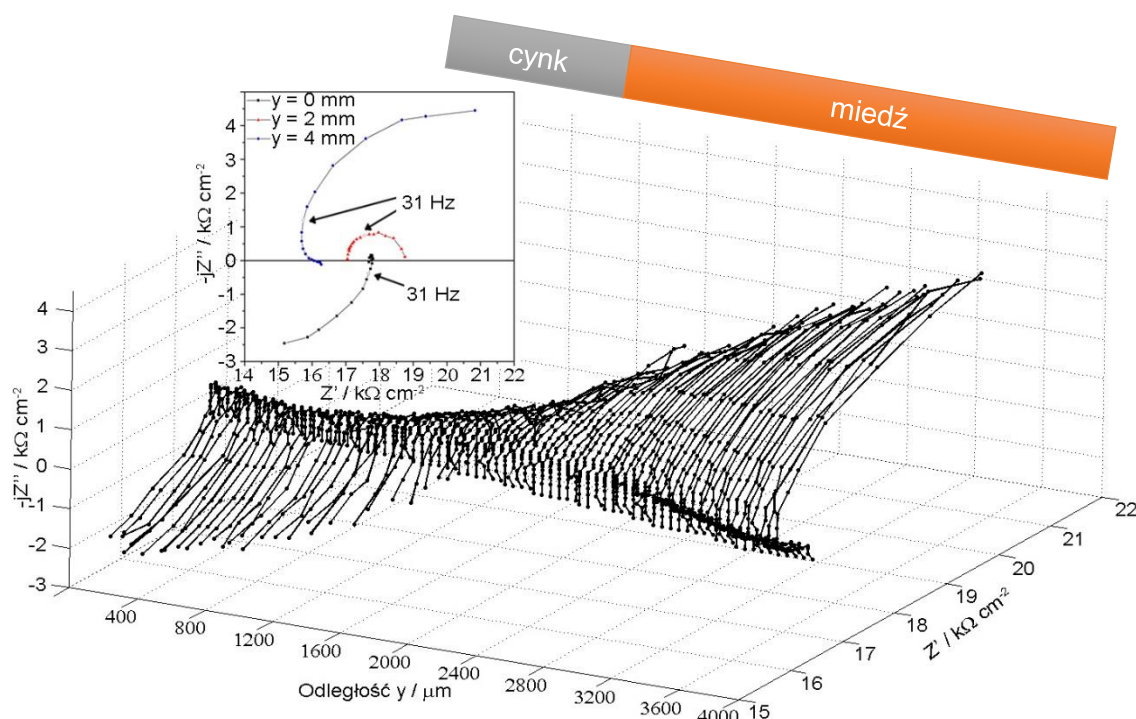
W literaturze naukowej odnoszącej się do pomiarów lokalnej impedancji, częstym materiałem badanym są połączenia galwaniczne. Taki wybór dokonywany jest zwłaszcza w trakcie rozważań teoretycznych jak i walidacji nowych podejść pod względem technicznym. Wśród materiałów dotychczas wykorzystanych można wymienić między innymi: aluminium/molibden [45], cynk/stal [125], aluminium/miedź [126] czy aluminium/magnez [34,127]. Wybór połączeń galwanicznych, jest podyktowany prostotą układu, przy jednoczesnym zapewnieniu znacznych różnic pomiędzy poszczególnymi metalami w miejscu powstania ogniwa. Dodatkowo należy wymienić wysoką przewidywalności systemu na poziomie ustalania doświadczenia. Podczas wyboru metali jak i środowiska korozyjnego kierowano się istniejącym stanem wiedzy.

Pierwszym układem, który został wykorzystany w celu weryfikacji poprawnego działania dedykowanego układu pomiarowego do lokalnej impedancji techniką dynamiczną było połączenie galwaniczne cynk/miedź w 1 mmol dm<sup>-3</sup> roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Rysunek 6.2 przedstawia lokalne dynamiczne widma impedancyjne zarejestrowane w trakcie przemieszania sondy nad połączeniem galwanicznym. Lokalne widma impedancyjne różnią się od siebie znacznie w zależności od aktualnego położenia sondy pomiarowej. Kształt widm impedancyjnych w znacznym stopniu związany jest z materiałem, nad którym nastąpiła rejestracja. Niemniej każde kolejne widmo, zmienia się płynnie bez żadnych gwałtownych zakłóceń prezentując lokalną



charakterystykę impedancyjną. Lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi charakteryzują się występowaniem wyraźnie ukształtowanej pętli pojemnościowej zlokalizowanej w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych kartezjańskich. Zarejestrowana impedancja powinna być przypisana procesom przeniesienia ładunku podczas reakcji depolaryzacji tlenowej. W trakcie, gdy sonda znajdowała się bliżej wspólnej krawędzi obu metali, pętla o charakterze pojemnościowym rejestrowana nad miedzią sukcesywnie malała. Z drugiej strony lokalne widma impedancyjne dla cynku prezentowały zupełnie odmienny charakter. Złożone były z dwóch części: wysoko- oraz nisko-częstotliwościowej. Wysokoczęstotliwościowa składowa widma impedancyjnego przejawiała charakter pojemnościowy zlokalizowany w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wysokoczęstotliwościowa część widma znacznie ustępuje swoim rozmiarem drugiej składowej. Niskoczęstotliwościowa pętla, zlokalizowana w czwartej ćwiartce układu współrzędnych, prezentuje indukcyjny charakter. Odpowiedź indukcyjna układu jest znacznie wyższa aniżeli pojemnościowa dla punktu startowego. Niemniej indukcyjny charakter widma zanika wraz ze zbliżaniem sondy do krawędzi materiału, zarazem prezentując wzrost sygnału o charakterze pojemnościowym.



**Rysunek 6.2** Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego cynk/miedź otrzymane techniką dynamiczną.

Podobne rezultaty otrzymał Mouanga i współpracownicy [125] dla połączenia galwanicznego cynk/stal węglowa w elektrolicie charakteryzującym się zbliżonym

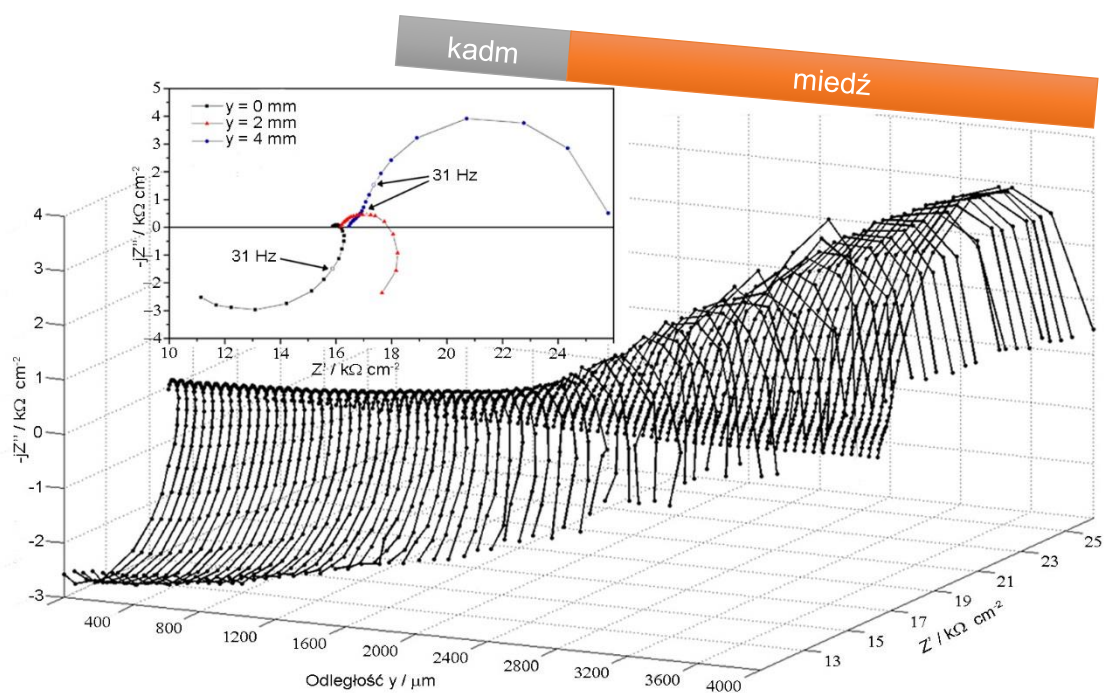
poziomem przewodnictwa elektrycznego. W swojej pracy przedstawia analogiczną sytuację do omówionej w poprzednim akapicie, gdzie cynk stanowi anodę układu, natomiast drugi metal, w tym przypadku stal, jest katodą. Pojemnościowa pętla zarejestrowana nad materiałem katodowym została przypisana procesom redukcji rozpuszczonego w elektrolicie tlenu. Z drugiej strony prezentowane widma impedancyjne w trybie klasycznym dla cynku składają się z dwóch części: wysoko- oraz nisko-częstotliwościowej. Wysokoczęstotliwościowa składowa widma impedancyjnego została przypisana procesom przeniesienia ładunku w reakcji roztwarzania cynku. Jednocześnie niskoczęstotliwością pętlę indukcyjną przypisano procesom adsorpcji będących składową mechanizmu utleniania cynku. Pętla indukcyjna często pojawia się w pomiarach układów z obecnością niestabilnych termodynamicznie form pośrednich [118,128]. Dodatkowo autor prezentuje podobny stosunek obu części widma impedancyjnego na sumaryczny wynik: znaczna pętla indukcyjna poprzedzona niewielką pętlą pojemnościową. Opisane wnioski zostały potwierdzone za pomocą modelowania komputerowego gdzie dowiedziono, że lokalne widma impedancyjne w dużym stopniu powinny być zdominowane odpowiedzią impedancyjną związaną z adsorpcją występującą w mechanizmie roztwarzania cynku. Odpowiedź lokalnej impedancji na mechanizmy, których składową jest adsorpcja były nieraz poruszane w literaturze, a ich znaczny wpływ na kształt widma impedancyjnego był demonstrowany doświadczalnie jak i teoretycznie [129,130].

## 6.2. Połączenie kadm/miedź

Kolejnym układem, który posłużył do dalszej weryfikacji poprawnego działania proponowanego narzędzia pomiarowego było połączenie bimetaliczne pomiędzy kadmem, a miedzią. Pomiary lokalnej impedancji techniką dynamiczną były prowadzone podobnie jak wcześniej w 1 mmol dm<sup>-3</sup> roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wszystkie pozostałe parametry związane z pomiarem jak i materiałem badanym pozostały takie same.

Lokalne widma impedancyjne otrzymane za pomocą techniki dynamicznej dla połączenia zostały zaprezentowane na rysunku 6.3. Charakter zmian impedancji jest analogiczny jak w przypadku połączenia cynk/miedź. Zarejestrowane lokalne widma impedancyjne dla kadmu ujawniają niewielką wysokoczęstotliwościową pętlę pojemnościową oraz znacznie większą pętlę indukcyjną przy niższych częstotliwościach. Odpowiedź badanego układu o charakterze pojemnościowym powinna być przypisana procesowi przeniesienia ładunku w mechanizmie roztwarzania kadmu. Natomiast indukcyjna część sygnału odpowiada za procesy adsorpcyjne zachodzące podczas

utleniania kadmu [131]. W miarę przemieszczania sondy pomiarowej w stronę krawędzi próbki obserwowano zmiany kształtu widma impedancyjnego. Wielkość pojemnościowej pętli rosla, jednocześnie indukcyjna część widma zanikała. Lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi, gdy sonda znajdowała się 4 mm od punktu startowego, ujawniają wyłącznie pojemnościowy charakter. Impedancja w tym miejscu odpowiada procesom przeniesienia ładunku podczas reakcji depolaryzacji tlenowej. Dodatkowo należy zauważyć, iż im bliżej krawędzi były rejestrowane widma tym bardziej uwidaczniała się dodatkowa stała czasowa w zakresie wysokich częstotliwości. Określenie genezy powstania drugiej stałej czasowej nie było celem niniejszej pracy. Możliwe, że jest to zarówno odpowiedź nieokreślonego procesu zachodzącego w badanym układzie, jak i składowa widma impedancyjnego odpowiedzialna za radialny rozkład linii pola elektrycznego nad materiałem.

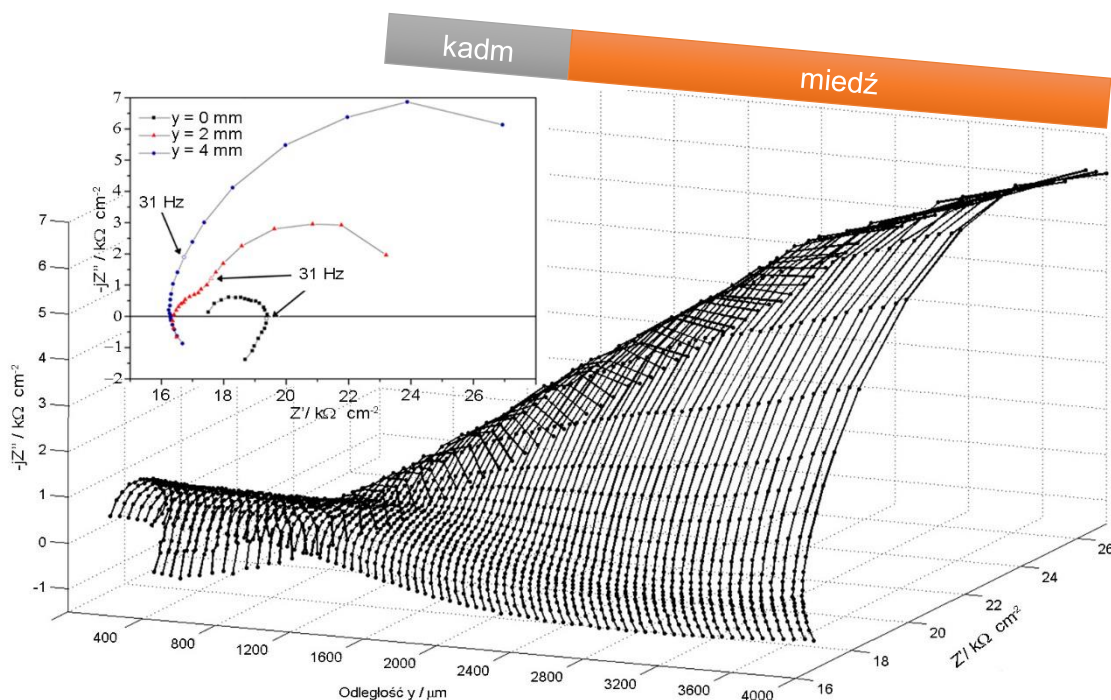


**Rysunek 6.3** Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną.

Prezentacja wyników impedancyjnych w postaci trójwymiarowych wykresów czasami sprawia trudności, zwłaszcza w przypadku określania dokładniejszych wartości części urojonej oraz rzeczywistej. Dlatego w celu poprawy czytelności prezentowanych wyników powstał plik wideo prezentujący widma impedancyjnego w projekcji Nyquista co 10  $\mu\text{m}$  przebytej drogi podczas przemieszczania sondy. Wykresy Nyquista obok Bodego zaliczają się do najczęściej wykorzystywanych w trakcie prezentacji wyników

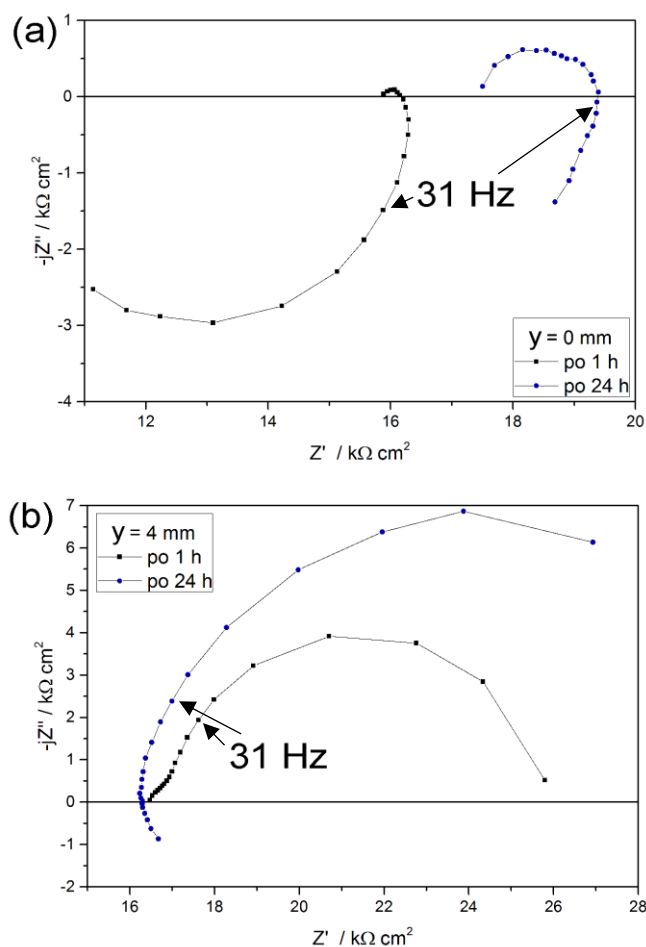
impedancyjnych, dlatego powyższe wyniki zostały zamieszczone w postaci materiałów pomocniczych w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Electrochimica Acta* [123]. Na wizualizacji czerwonym kolorem została wyróżniona odpowiedź impedancyjna częstotliwości równej 31 Hz, aby ułatwić śledzenie zmian poszczególnych składowych. Dodatkowo plik wideo został utrwalony na płycie CD załączonej do niniejszej pracy na ostatniej stronie.

Analogiczny pomiar został powtórzony po 24 godzinach ekspozycji. Aby odwzorować dokładnie ten sam obszar badanego materiału, sonda pomiarowa po poprzednim doświadczeniu została sprowadzona do punktu startowego i pozostawiona tam na czas ekspozycji. Widma prezentujące lokalną impedancję po 24 godzinach dla połączenia galwanicznego kadm/miedź zostały zaprezentowane na rysunku 6.4. W porównaniu do wcześniejszego pomiaru kształt widm impedancyjnych uległ zdecydowanym zmianom. Zaobserwowano znaczny wzrost wysokoczęstotliwościowej pętli pojemnościowej zlokalizowanej w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych, niezależnie od pozycji sondy. Jednocześnie zarejestrowano znacznie mniejszy fragment odpowiedzi o charakterze indukcyjnym dla kadmu. Dodatkowo zmianie uległ wysokoczęstotliwościowy fragment lokalnego widma impedancyjnego dla miedzi. Pomimo, że zakres wykorzystanych częstotliwości nie uległ zmianie, wysokie częstotliwości wykazują indukcyjny charakter dla miedzi. Jednocześnie druga stała czasowa zarejestrowana we wcześniejszym pomiarze nie jest dłużej widoczna. Wytlumaczeniem tego zjawiska może być zmiana właściwości elektrolitu na skutek 24-godzinnej ekspozycji. Po tym czasie wartość przewodnictwa elektrycznego roztworu wzrosła do poziomu  $300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , co skutkuje innym rozkładem gradientów potencjału nad materiałem badanym. Wzrost przewodnictwa należy bezpośrednio wiązać ze wzrostem stężenia jonów w elektrolicie będących wynikiem procesu korozji. Zmiana przewodnictwa elektrolitu na wskutek wydłużonej ekspozycji została uwzględniona w obliczeniach, i zaprezentowane wyniki po 24 godzinach ekspozycji uwzględniają jej wyższą wartość.



**Rysunek 6.4** Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną. Wyniki po 24 godzinnej ekspozycji.

Na rysunku 6.5 porównano widma impedancyjne w projekcji Nyquista zarejestrowane techniką dynamiczną dla kadmu oraz miedzi po 1 oraz 24-godzinnej ekspozycji. W przypadku kadmu zdecydowanie zauważalny jest wzrost odpowiedzi o charakterze pojemnościowym odpowiedzialny za procesy przeniesienia ładunku. Z drugiej strony w przypadku pętli indukcyjnej widmo impedancyjne zarejestrowane po 24 godzinach, pomimo wykorzystania takiego samego zakresu częstotliwości, ukazuje jedynie jej niewielki fragment. Niemniej kształt fragmentu wskazuje na podobną składową indukcyjną jak po pierwszej godzinie. Powodem zarejestrowania jedynie fragmentu odpowiedzi indukcyjnej jest zmiana kinetyki reakcji. Sugeruje to, że po czasie 24 godzin procesy adsorpcyjne zachodzą z niższą szybkością. Zmiany w szybkości reakcji są również zauważalne na lokalnych widmach impedancyjnych dla miedzi, gdzie można zaobserwować fragment widma w postaci odpowiedzi indukcyjnej przy wysokich częstotliwościach. Jest to element związany z lokalną impedancją omową. Dodatkowo można zaobserwować znaczny wzrost pętli pojemnościowej na wskutek wydłużonej ekspozycji. Ostatnim elementem różnicującym oba widma impedancyjne jest wspomniana i omówiona wcześniej dodatkowa stała czasowa ujawniająca się w widmach otrzymanym po jednej godzinie.

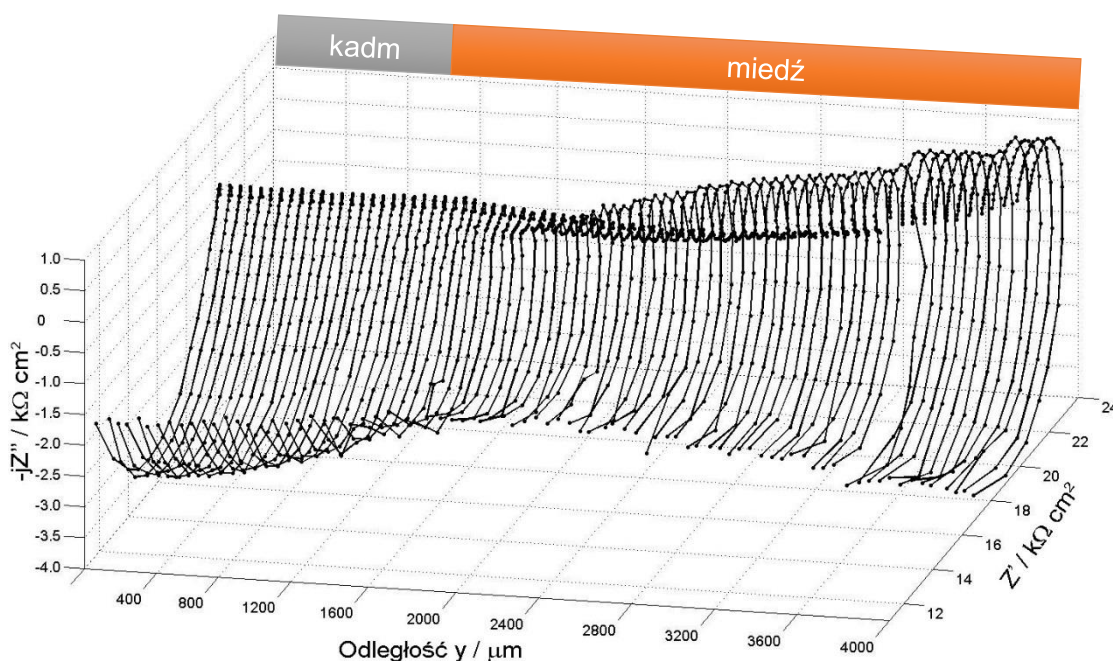


**Rysunek 6.5** Porównanie lokalnych widm impedancyjnych w projekcji Nyquista dla kadmu po 1 oraz 24 godzinach ekspozycji (a), dla miedzi po 1 oraz 24 godzinach ekspozycji (b). Strzałką zaznaczono składową impedancyjną dla częstotliwości 31 Hz.

### 6.3. Wpływ zawartości tlenu

Potwierdzenie czułości techniki można zweryfikować przez oddzielny eksperyment, modyfikując jeden z parametrów przy zachowaniu stałości pozostałych. Wytypowanym parametrem była zawartość tlenu w elektrolicie. W tym celu przez elektrolit znajdujący się w celce elektrochemicznej przepuszczano przez 2 minuty sprężone powietrze z prędkością  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Badany układ pomiarowy charakteryzuje się kontrolą katodową. Z tego powodu szybkość całego procesu korozji determinowana jest przez szybkość katodowej reakcji redukcji. Głównym limitującym czynnikiem jest dyfuzja tlenu do powierzchni elektrody. Dlatego też nasycenie elektrolitu tlenem powinno podwyższyć szybkość reakcji katodowej, a tym samym całego procesu. Podczas

pomiarów impedancyjnych spodziewany byłby spadek rejestrowanej wartości impedancji względem pomiarów z niższą zawartością tlenu.



**Rysunek 6.6** Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną. Wyniki po jednogodzinnej ekspozycji dla roztworu natlenionego.

Rysunek 6.6 przedstawia lokalne widma impedancyjne otrzymane techniką dynamiczną dla próbki kadm/miedź w natlenionym roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Pomiar rozpoczęto po osiągnięciu przez układ stanu równowagowego. Wszystkie pozostałe parametry pomiarowe były zgodne z opisem dostarczonym we wstępie do rozdziału 6. Lokalne widma impedancyjne dla kadmu, składają się z niewielkiej pętli pojemnościowej oraz znacznie większej pętli indukcyjnej. Zbliżony kształt widm impedancyjnych został zarejestrowany nad miedzią. Wartości impedancji jak i kształt widm są w pewnym stopniu podobne do tych zaprezentowanych na rysunku 6.3, niemniej stwierdzono wyraźne zmniejszenie pętli pojemnościowej w natlenionym elektrolicie, zwłaszcza nad materiałem katodowym. Taka zmiana sugeruje przyspieszenie procesów przeniesienia ładunku, a co za tym idzie szybkości korozji materiału.

Porównując prezentowane wyniki z rezultatami przedstawionymi na rysunku 6.3 można zauważyć, że w największym stopniu zmianie uległy lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi. W natlenionym elektrolicie składają się

podobnie jak te zarejestrowane nad kadmem z pętli pojemnościowej oraz fragmentu indukcyjnego. W porównaniu z wcześniejszymi wynikami można również zauważyć znaczny spadek rezystancji przeniesienia ładunku. Jest to wynik zgodny z przypuszczeniami z uwagi, że tlen jest kluczowym reagentem w procesie redukcji zachodzącej na miedzi. Zaprezentowane i przeprowadzone doświadczenie potwierdza rozważania teoretyczne poczynione we wstępie podrozdziału. Dodatkowo utwierdza w przekonaniu, że technika działa prawidłowo i dostarcza rzetelne wyniki.

#### 6.4. Aspekt odległości sonda-próbka / rozdzielczość przestrzenna techniki

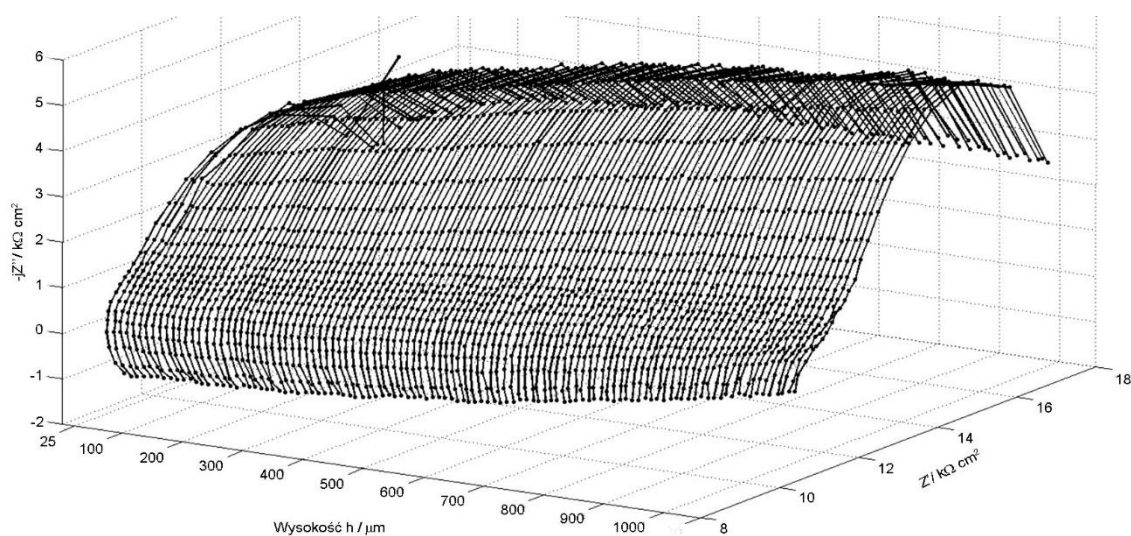
Na rysunkach prezentujących lokalne widma impedancyjne brak jest wyraźnych przejść nad łączeniami pomiędzy metalami. W przypadku wszystkich zaprezentowanych wyników łączenie to znajdowało się 1 mm od punktu startowego. Jednakże każdorazowo można zauważyć, że odpowiedź impedancyjna w tym miejscu jest zdominowana przez reakcję anodową. Na przykładzie przedstawiającym lokalną impedancję dla połączenia cynk/kadm można zauważyć, że charakter indukcyjny sygnału odpowiedzi zanika około 2 mm od punktu startowego dla pomiaru po 1 godzinie oraz około 1.2 mm dla pomiaru po 24 godzinach. Brak wyraźnego przejścia spowodowany jest niską rozdzielczością przestrzenną oferowaną przez komercyjnie dostępne sondy LEIS. Rozdzielczość ta zależy od wymiarów obu elektrod wchodzących w skład sondy oraz od ich odległości pomiędzy sobą. W celu osiągnięcia wyższej rozdzielczości przestrzennej niezbędne jest wytworzenie sond samodzielnie, wykonując je z platyny o niższej średnicy.

Z drugiej strony należy zaznaczyć, że stosunkowo niska rozdzielczość przestrzenna prezentowanych wyników nie powinna być traktowana jako ograniczenie techniki, a jedynie ograniczenie wynikające z zastosowanego układu pomiarowego. Korzystając z samodzielnie skonstruowanych sond możliwe są pomiary o znacznie wyższej rozdzielczości. Dodatkowo w literaturze można znaleźć metody pozwalające wykorzystywać sondy o rozmiarach kilkudziesięciu mikrometrów, które do tej pory były uważane za niemożliwe do stosowania z uwagi na występowanie prądów błądzących [132]. Aplikacja sond charakteryzujących się rozmiarami elektrod na poziomie kilkudziesięciu mikrometrów jest możliwa do pomiarów lokalnej impedancji jednakże otrzymane widma impedancyjne należy skorygować w oparciu o narzędzia matematyczne.

Istotnym aspektem, który ma wpływ na rozdzielczość przestrzenną pomiarów lokalnej impedancji elektrochemicznej jest odległość sonda-próbka. Teoretyczne



obliczenia wpływu odległości potwierdzone wynikami doświadczalnymi można znaleźć w literaturze [41,133]. Na rysunku 6.7 zostały zaprezentowane widma impedancyjne otrzymane techniką dynamiczną w trakcie oddalania sondy od próbki. W punkcie początkowym sonda znajdowała się 25  $\mu\text{m}$  nad miedzią, a następnie z prędkością 1  $\mu\text{m s}^{-1}$  była oddalana do wysokości 1 mm. Na potrzeby tego pomiaru zakres częstotliwości został poszerzony do 14.5 kHz. Takie postępowanie zostało podyktowane faktem, że wyższe częstotliwości w trakcie oddalania sondy w coraz większym stopniu opisywały pętlę o charakterze pojemnościowym.



**Rysunek 6.7** Chwilowe lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi w trakcie zwiększania odległości sonda-próbka otrzymane techniką dynamiczną.

W trakcie zwiększania odległości pomiędzy sondą a próbką widma impedancyjne charakteryzują się wyższą wartością części rzeczywistej impedancji (wzrost od 8  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  do 12  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Analogiczne zmiany są obserwowane dla składowej urojonej. Podobne charakterystyki impedancyjne w trakcie zmiany odległości pomiędzy próbką a sondą prezentowane są w literaturze, jednakże z uwagi na statyczny tryb prowadzonych pomiarów prezentują jedynie wybrane widma impedancyjne na paru wysokościach [41,134]. W celu poprawy czytelności prezentowanych wyników na potrzeby publikacyjne powstał plik wideo prezentujący widma impedancyjne w projekcji Nyquista co 10  $\mu\text{m}$  przebytej drogi w trakcie oddalania sondy [123]. Na wizualizacji została wyróżniona czerwonym kolorem odpowiedź impedancyjna dla częstotliwości równej

31 Hz, aby ułatwić obserwację zmian poszczególnych częstotliwości. Dodatkowo plik wideo został utrwalony na płycie CD załączonej do niniejszej pracy na ostatniej stronie.

Należy zaznaczyć, że w przypadku pomiarów lokalnej impedancji nie istnieją metody służące do pozycjonowania sondy nad materiałem badanym. W wielu elektrochemicznych technikach SPM takie rozwiązania zostały opracowane. W technice AFM mierzony jest kąt odbicia wiązki lasera od sondy, a w technice SECM pomiar prądu jonowego będącego wynikiem reakcji utleniania lub redukcji. Sprawia to, że w lokalnych pomiarach impedancyjnych sonda pozycjonowana jest manualnie na podstawie wartości znalezionych w literaturze lub modelowania.

Z drugiej strony dynamiczne pomiary zapewniają możliwość ciągłej rejestracji lokalnego widma impedancyjnego. Dodatkowo dokonując obserwacji on-line widma impedancyjnego możliwe jest śledzenie jego zmian na ekranie monitora praktycznie w czasie rzeczywistym. Dopracowanie proponowanej techniki w aspekcie zbliżania sondy do elektrody w połączeniu z modelowaniem może okazać się obiecującym narzędziem służącym do pozycjonowania sondy. Wykorzystanie wyżej wymienionego podejścia może prowadzić do zamodelowania widma impedancyjnego na żądanej wysokości roboczej, wprowadzenie charakterystycznych punktów widma do oprogramowania i następnie rozpoczęcie procedury zbliżania. Odpowiednio zaprojektowana procedura pomiarowa pozwoli na automatyczne zatrzymanie zbliżania w momencie, gdy chwilowe lokalne widmo impedancyjne będzie spełniało określony poziom korelacji z widmem modelowym. W perspektywie czasu lokalne dynamiczne pomiary impedancyjne wydają się mieć wystarczający potencjał, który może być wykorzystany do rozwoju i powstania przejrzystej oraz precyzyjnej procedury zbliżania sondy.

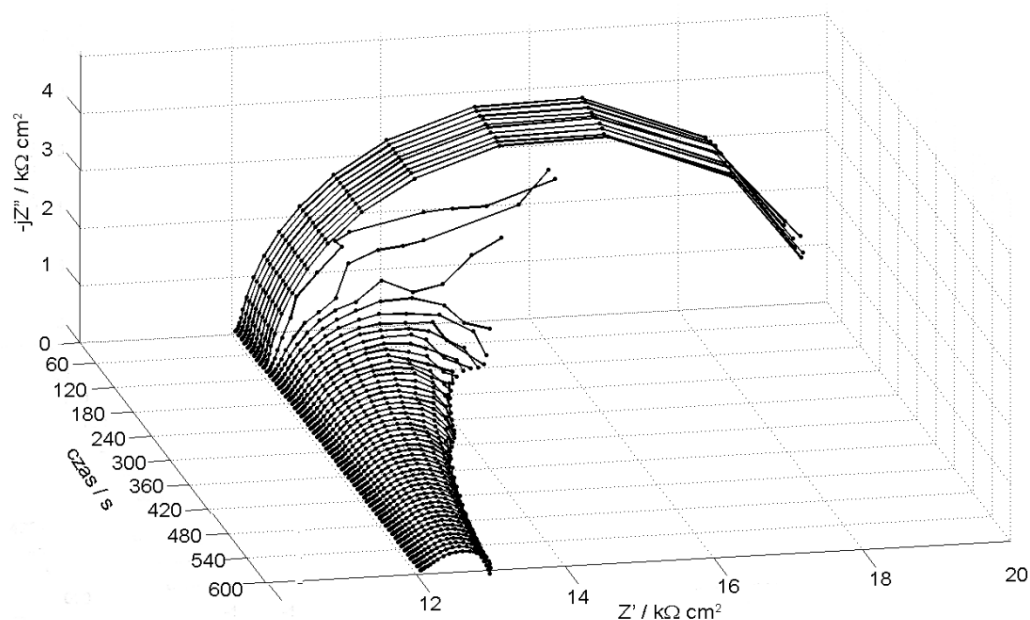
## 6.5. Lokalna impedancja w układach dynamicznie zmiennych

Poprzednie podrozdziały przedstawiają zalety dynamicznych pomiarów lokalnej impedancji, do których należy pełna charakterystyka impedancyjna w znacznie krótszym czasie niż w przypadku standardowych pomiarów. Dodatkowo dzięki skróceniu czasu pomiaru, stacjonarność układu rozpatruje się w czasie zbliżonym do pojedynczej sekundy, co niewątpliwie wpływa pozytywnie na jakość widm impedancyjnych. Kolejną zaletą przedstawionej techniki jest możliwość przeprowadzenia lokalnych pomiarów układów, które podlegają dynamicznym zmianom. Spośród wielu takich możliwości można wymienić:

- Rejestrację lokalnych widm impedancyjnych od momentu uzupełniania celki elektrolitem i obserwacje zmian w trakcie dążenia układu do stanu równowagi.
- Rejestrację zmian lokalnych widm impedancyjnych w trakcie polaryzacji liniowej materiału badanego.
- Rejestrację zmian lokalnych widm impedancyjnych na skutek wprowadzenia do układu substancji wyprowadzającej go ze stanu równowagi.

Ostatnia z wymienionych możliwości została wykorzystana i zaprezentowana w niniejszej pracy. Najprostszym sposobem wywołania gwałtownej zmiany warunków równowagowych jest dodanie do elektrolitu w trakcie pomiaru nawet niewielkiej ilości stężonego kwasu lub zasady. Jednakże taka zmiana będzie miała wpływ również na potencjał równowagowy. W takim przypadku należałoby przeprowadzić pomiar w trybie galwanostatycznym [28]. Gwałtowną zmianą bez znaczącego wpływu na potencjał równowagowy jest zmiana natleniania roztworu. Jednym z lepiej nadających się do tego odczynników jest dodatek niewielkiej objętości nadtlenu wodoru.

W związku z powyższym przeprowadzono doświadczenie, w którym rejestrowano lokalne widma impedancyjne dla miedzi w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Po określonym czasie do układu wprowadzono wspomniany nadtlenek wodoru powodujący gwałtowną zmianę stanu równowagi termodynamicznej. Analogiczne doświadczenie przeprowadzono wykorzystując klasyczną metodę LEIS.

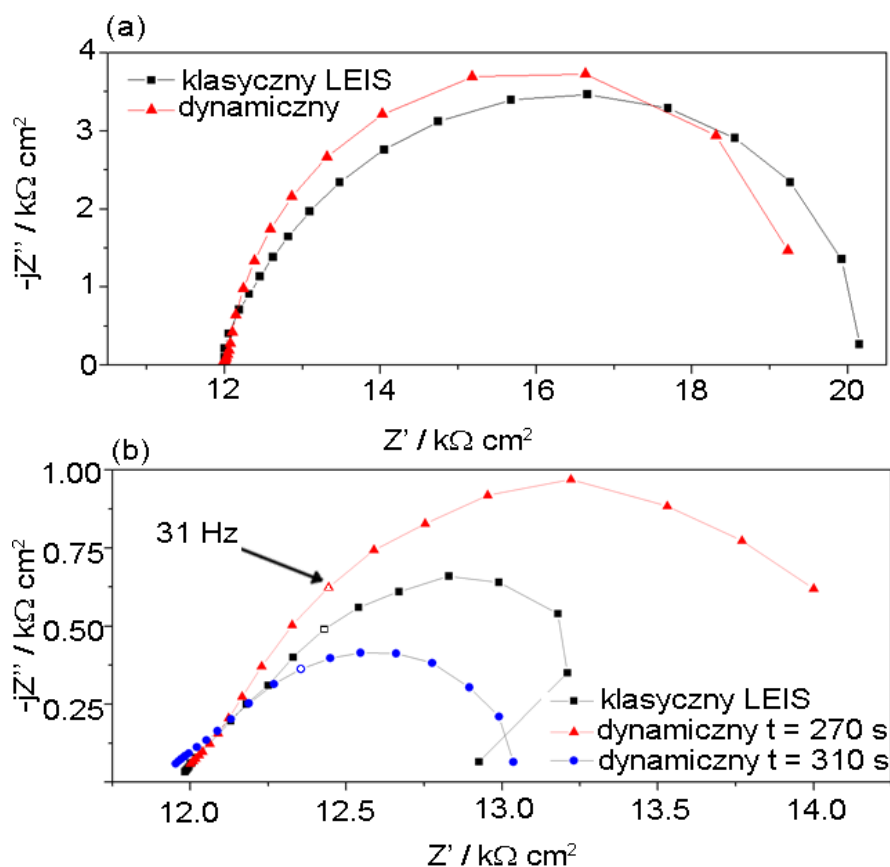


**Rysunek 6.8** Lokalne widma impedancyjne dla miedzi zarejestrowane w roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  otrzymane techniką dynamiczną. Dodatek  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  w 100-tnej sekundzie pomiaru.

Lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi otrzymane techniką dynamiczną w trakcie 600 sekund ekspozycji zostały zaprezentowane na rysunku 6.8. Przed pomiarem próbka była kondycjonowana i dopiero po ustaleniu się stanu równowagowego rozpoczęto właściwy eksperyment. Przez pierwsze 100 sekund zarejestrowane lokalne widma impedancyjne charakteryzuje wysoki poziom korelacji potwierdzając stacjonarność układu. W 100-tnej sekundzie pomiaru do elektrolitu został punktowo wstrzyknięty  $H_2O_2$  o objętości równej  $0.5\text{ cm}^3$ . Dodatek nadtlenu wodoru o stężeniu 3% spowodował gwałtowne natlenienie roztworu roboczego w trakcie trwania pomiaru. Na omawianym wykresie reprezentuje to drastyczny spadek wartości impedancji niezwłocznie po dodaniu nadtlenu wodoru. Dodatkowo wartości impedancji maleją w pozostałym prezentowanym czasie. Pojedyncze widma impedancyjne, niezwłocznie po dodaniu  $H_2O_2$  są zniekształcone, jednakże prezentują trend zmian analogiczny do oczekiwanego. Sugeruje to, że 1 sekundowe okno czasowe było za długie, aby zarejestrować dynamiczne zmiany z wyższą precyzją w momencie dodawania nadtlenu wodoru. Brak zmiany wartości rezystancji elektrolitu, która w trakcie pomiaru utrzymuje się na poziomie  $12\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$  sugeruje, że dodatek niewielkiej objętości  $H_2O_2$  nie wpłynął znacząco na przewodnictwo roztworu.

W celu bezpośredniej korelacji techniki dynamicznej ze standardowymi lokalnymi pomiarami impedancji eksperyment powtórzono z wykorzystaniem klasycznego podejścia. Do pobudzenia sekwencyjnego wykorzystywanego w LEIS kluczowe parametry każdego sygnału sinusoidalnego zostały ustawione na takie same wartości jak w przypadku pomiaru dynamicznego (częstotliwość oraz amplituda). Wyniki otrzymane za pomocą obu technik przed dodaniem nadtlenu wodoru zostały zaprezentowane na wykresie 6.9 (a). Prezentują one stosunkowo wysoki poziom korelacji pomiędzy dwoma podejściami. Sytuacja diametralnie się zmienia po punktowym dodaniu  $H_2O_2$ . W przypadku dynamicznych pomiarów obserwujemy kilka zakłóconych widm impedancyjnych, niemniej wykazujących tendencję spadkową wartości impedancji (wyniki z rysunku 6.8). Wykorzystując klasyczną technikę, rejestracja widm impedancyjnych tuż po dodaniu związku była niemożliwa przez dłuższy czas. Pomimo kilkukrotnego powtarzania eksperymentu, w najlepszym wypadku odpowiedź układu prezentująca charakter półkolisty została zarejestrowana około 270 sekundy, to jest 170 sekund po dodaniu nadtlenu wodoru. Wcześniejsze widma impedancyjne były zakłócone, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Na rysunku 6.9 (b) zestawiono widmo impedancyjne otrzymane techniką klasyczną zarejestrowane od około 270 do 310 sekundy. Wyniki zestawiono z widmami wyekstrahowanymi z pomiarów dynamicznych dla analogicznych okresów. Można zauważyć, że podejście

klasyczne w dużym stopniu ukazują uśrednioną wartość impedancji zarejestrowanej techniką dynamiczną dla 270 oraz 310 sekundy. Czas trwania klasycznego pomiaru wynoszący 40 sekund był zdecydowanie za długi w porównaniu do dynamiki procesu, dlatego przedstawione widma impedancyjne nie można uznać za reprezentatywne. Świadczy o tym zwłaszcza odpowiedź układu w przypadku niskich częstotliwości. Podobne rezultaty ukazujące korzyści wynikające z aplikacji techniki DEIS w porównaniu do EIS można znaleźć w literaturze [84].



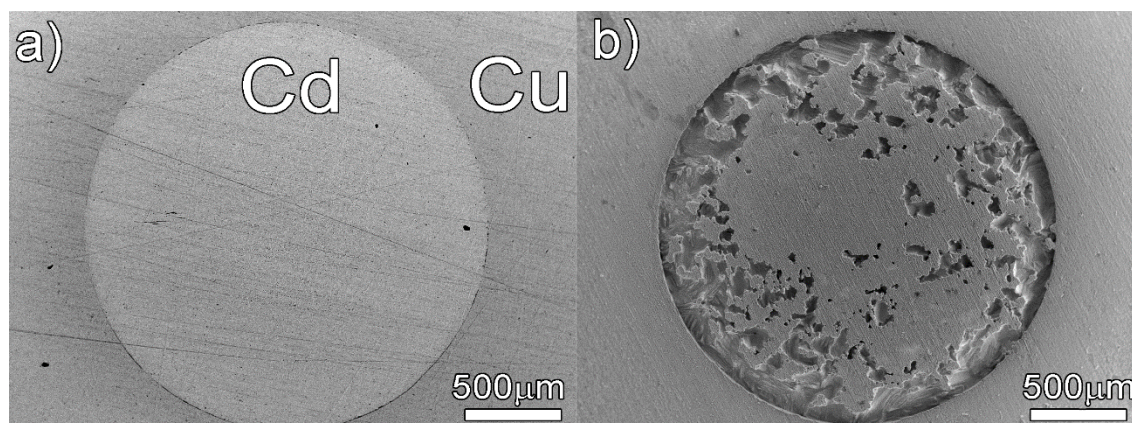
**Rysunek 6.9** Porównanie lokalnych widm impedancyjnych otrzymanych dla miedzi techniką dynamiczną oraz klasyczną przed dodatkiem  $H_2O_2$  (a), po dodaniu  $0.5 cm^3 H_2O_2$  (b).

Przedstawiony przykład prezentuje, że aplikacja dynamicznych pomiarów lokalnej impedancji pozwala na zastosowanie dotychczas niespotykanej w pomiarach klasycznych zmiennej. Wynika to głównie z możliwości wykonania lokalnych pomiarów w przypadku układów zmieniających się dynamicznie. Obserwowana utrata części danych w przypadku pomiarów jest nieporównywalnie mniejsza niż przy użyciu klasycznej metody. Wprowadzenie dodatkowej zmiennej do badanego układu otwiera wiele nowych możliwości. Taką zmienną może być zmiana stężenia reagenta (liniowa

lub skokowa), liniowa polaryzacja stałoprądowa, liniowa zmiana temperatury czy jakiegokolwiek innego czynnika wpływającego stopniowo na zmianę stanu fizykochemicznego materiału badanego. Niektóre z wyżej wymienionych zmiennych zostały skutecznie wykorzystane w przypadku globalnych pomiarów DEIS [28,117,118].

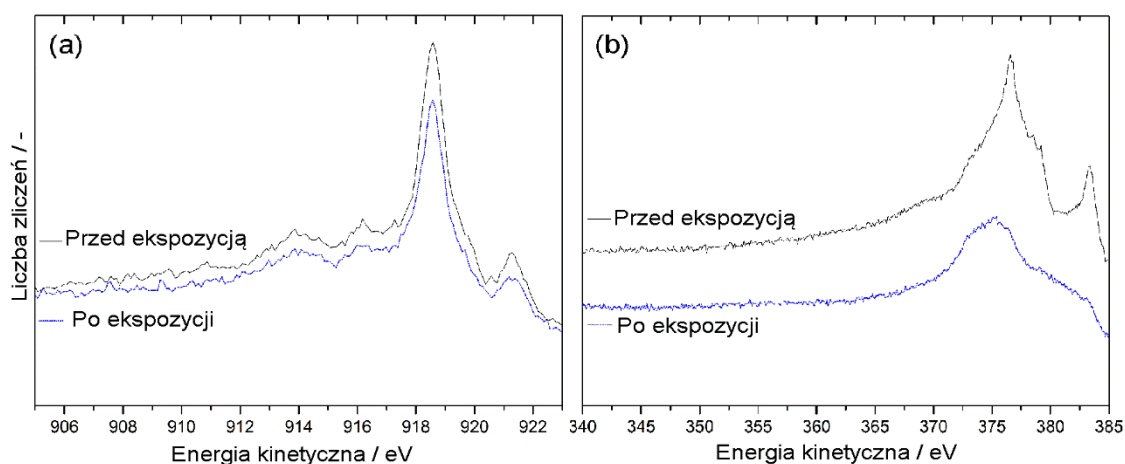
## 6.6. Analiza powierzchni połączenia kadm/miedź po ekspozycji

Ocena stanu powierzchni badanego materiału została wykonana dla połączenia kadm/miedź. We wcześniejszych podrozdziałach został opisany wzrost impedancji elektrody badanej na skutek 24-godzinnej ekspozycji w porównaniu do pomiaru po 1 godzinie. Dokładniejsza analiza powierzchni materiału została dokonana technikami SEM oraz XPS/AES. Topografia powierzchni próbki, wykonana za pomocą techniki SEM została zaprezentowana na rysunku 6.10. Po lewej stronie znajduje się mikrofotografia przygotowanego materiału przed ekspozycją. Walec wykonany z kadmu znajduje się w miedzianym pierścieniu. Podczas procesu umieszczania kadmu w miedzi oraz późniejszej obróbki ścierniej nie doszło do widocznych defektów połączenia. Dla porównania po prawej stronie została umieszczona mikrofotografia tego samego materiału po 24-godzinnej ekspozycji. Na mikrofotografii widoczne są lokalne ubytki korozyjne kadmu, głównie zlokalizowane blisko krawędzi w obszarze ogniwa galwanicznego, jednocześnie środek materiału pozostaje w znacznie mniejszym stopniu zdegradowany korozyjnie. Na podstawie przedstawionego zdjęcia można stwierdzić, że materiał po ekspozycji charakteryzuje się wyższą wartością pola powierzchni w porównaniu do pierwotnej formy. Skutkuje to obniżeniem niekorzystnego stosunku pola powierzchni anody do katody, który dla próbki przed ekspozycją wynosił 1:24.



**Rysunek 6.10** Mikrofotografie wykonane techniką SEM prezentujące stan powierzchni połączenia galwanicznego pomiędzy kadmem a miedzią przed ekspozycją (a) oraz po 24 godzinnej ekspozycji (b).

Mikrofotografie wykonane techniką SEM pozwoliły zaobserwować zmiany, które zaszły na powierzchni próbki na skutek ekspozycji. W celu oceny stanu chemicznego materiału wykonano analizę XPS/AES. Badanie przeprowadzono zarówno dla materiału przed oraz po ekspozycji w miejscu gdzie znajdował się walec z kadmu oraz pierścien z miedzi. W przypadku obu metali przesunięcie między różnymi stopniami utlenienia jest niewielkie, dlatego też w celu określenia stanu chemicznego zaleca się rejestrację sygnału Augera odpowiednio dla miedzi  $Cu_{LMM}$  oraz kadmu  $Cd_{MNN}$  [135,136]. Dla sygnału Augera obserwuje się większe przesunięcia energetyczne oraz charakterystyczne pod względem kształtu widma. Zarejestrowane widma dla materiału przed oraz po ekspozycji zostały zaprezentowane na rysunku 6.11. Sygnał prezentowany na rysunku 6.11 (a) dla obszaru  $Cu_{LMM}$  jest charakterystyczny dla metalicznej miedzi  $Cu^0$ . Takie wnioski wynikają z analizy energii kinetycznej, która dla metalicznej miedzi powinna wynosić około 918.6 eV (dla najwyższego pików, co pozostaje w zgodzie z zarejestrowanym sygnałem) [136]. Dodatkowo sygnał jest złożony z pięciu składowych, co również charakteryzuje metaliczną miedź. Ekspozycja materiału w warunkach eksperymentalnych nie doprowadziła do zmiany stanu chemicznego, co można zaobserwować na omawianym rysunku. Dla porównania na rysunku 6.11 (b) został zaprezentowany sygnał Augera odpowiadający obszarowi  $Cd_{MNN}$ . W przypadku kadmu można zauważyć, że sygnał przed oraz po ekspozycji zdecydowanie różni się od siebie. Dla metalicznego kadmu najwyższa wartość energii kinetycznej powinna wynosić około 376.8 eV [137], co jest zgodne z zarejestrowanym sygnałem dla próbki przed ekspozycją. Dodatkowo podobnie jak w przypadku miedzi, można zaobserwować charakterystyczny kształt widma, który odpowiada za metaliczny kadm. Z drugiej strony kształt widma zarejestrowany na powierzchni materiału po ekspozycji zdecydowanie różni się kształtem jak i obserwowane jest przesunięcie sygnału w stronę niższych energii kinetycznych. Zmiana kształtu widma oraz przesunięcie energetyczne sugeruje zmianę stanu chemicznego pierwiastka. W przypadku częściowego utleniania powierzchni kadmu obserwuje się przesunięcie energetyczne wynoszące do 1.3 eV [138,139]. Dodatkowo kształt charakterystycznego sygnału dla metalicznego kadmu ulega zmianie [140,141]. Obie przesłanki wskazują, że na wskutek ekspozycji powierzchnia kadmu uległa częściowemu utlenieniu. Zmianę stanu chemicznego powierzchni można odnieść do pomiarów impedancyjnych, gdzie na wskutek ekspozycji po 24 godzinach zaobserwowano spadek impedancji. Prawdopodobnie utlenienie powierzchni kadmu jest jednym z czynników mających wpływ na obniżenie tej wartości na wskutek ekspozycji.

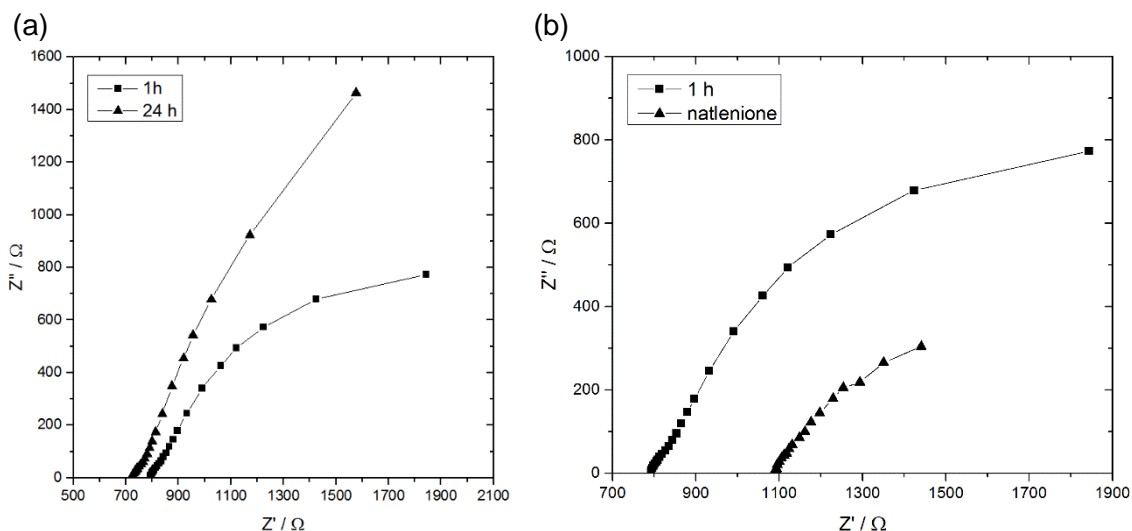


**Rysunek 6.11** Widma wysokorozdzielczościowe sygnału Auger dla regionu charakterystycznego dla miedzi (a) oraz kadmu (b).

## 6.7. Pomiar impedancji globalnej

Stworzone stanowisko poza możliwością pomiarów lokalnych gradientów potencjału umożliwia jednoczesną rejestrację globalnej wartości prądu. Dzięki temu możliwa jest jednoczesna analiza lokalnej oraz globalnej impedancji. Możliwość wyznaczania obu charakterystyk jest zdecydowanie wartością dodaną przedstawionej techniki. Wedle posiadanej wiedzy takie możliwości były już poruszane wcześniej m.in. przez Huang i współpracowników [46]. Podobnie jak w pracach Huang i współpracowników, takie rozwiązanie jest możliwe dzięki samodzielnemu stworzeniu systemu generacji oraz akwizycji danych i wedle posiadanej wiedzy jest niedostępne dla systemów komercyjnych.





**Rysunek 6.12** Globalne widma impedancyjne zarejestrowane równoległe do pomiarów lokalnych. Porównanie globalnego widma impedancyjnego po 1 godzinie ekspozycji z widem po 24 godzinach ekspozycji dla połączenia kadm/miedź (a). Porównanie globalnego widma impedancyjnego po 1 godzinie ekspozycji z widmem w natlenionym elektrolicie po 1 godzinie dla połączenia kadm/miedź (b).

Analiza globalnych widm impedancyjnych została zaprezentowana na podstawie wyników otrzymanych dla połączenia kadm/miedź. Na rysunku 6.12 (a) przedstawiono globalne widma impedancyjne po 1 oraz 24-godzinnej ekspozycji. Rezultaty zostały zarejestrowane w trakcie tej samej ekspozycji. Impedancja po 24 godzinach jest zdecydowanie wyższa, co reprezentuje większy rozmiar półokręgu. W obu przypadkach można zaobserwować dwie stałe czasowe. Globalna impedancja wzrosła ponad dwukrotnie w trakcie ekspozycji. Analogiczny trend zmian został zaobserwowany w przypadku lokalnych pomiarów, zwłaszcza dla miedzi. Z drugiej strony na skutek ekspozycji rezystancja elektrolitu uległa obniżeniu. Jak już zostało wcześniej zaznaczone, przewodnictwo elektrolitu uległo zwiększeniu na skutek ekspozycji, dlatego przesunięcie w stronę niższych rezystancji należy między innymi wiązać bezpośrednio z tym aspektem. Kolejne porównanie zamieszczono na rysunku 6.12 (b), zestawiając ze sobą globalne widma impedancyjne po 1 godzinie w elektrolicie uspokojonym oraz natlenionym. Dla procesu kontrolowanego katodowo, dostarczenie większej ilości tlenu do układu powinno przyspieszyć procesy korozji i zarazem obniżyć wartość impedancji. Porównując oba wyniki można stwierdzić, że taki właśnie efekt prezentują widma: niższa globalna impedancja dla połączenia kadm/miedź występuje, gdy próbka znajduje się w natlenionym elektrolicie.

Jak już zostało wspomniane wcześniej, globalne widma impedancyjne charakteryzują się występowaniem dwóch stałych czasowych. Z uwagi na fakt, że proces redukcji oraz utleniania zachodzi równolegle do siebie, przypisanie poszczególnych stałych czasowych do konkretnych procesów byłoby wielce ryzykowne i w praktyce niemożliwe.

Największą korzyścią jednoczesnej rejestracji obu sygnałów jest możliwość porównywania lokalnych oraz globalnych widm impedancyjnych pomiędzy sobą, tak długo jak odpowiedź globalna jest wypadkową odpowiedzią wszystkich lokalnych. Niestety korelacja wyników może być wielce problematyczna [124]. Tak jest w przypadku połączeń galwanicznych, w których z uwagi na wyraźnie zdefiniowane dwa obszary – anodowy oraz katodowy – lokalne widma impedancyjne w żadnym miejscu pomiarowym nie odpowiadają charakterystyce globalnej.

## 7. Wyniki lokalnej analizy harmonicznej

Zasady teoretyczne pomiarów harmonicznych zostały omówione w rozdziale 2. Jak już zostało wspomniane, dotychczas analiza harmoniczna nie była wykorzystywana do pomiarów lokalnych w układach elektrochemicznych. Dlatego niezbędne było określenie sposobów prowadzenia pomiaru oraz stworzenie dedykowanego stanowiska pomiarowego.

W trakcie analizy harmonicznej niezmiernie ważnymi aspektami są częstotliwość oraz amplituda sygnału pobudzenia. Ich prawidłowy dobór ma znaczny wpływ na rzetelność pomiarów. Wynika to z faktu, że wyprowadzenia matematyczne prowadzące do zależności określającej gęstości prądu korozyjnego jak i współczynników Tafela zakładają m.in. stacjonarność układu oraz brak składowej prądu pojemnościowego. Dlatego w trakcie pomiarów sygnałów harmonicznych istotne jest, aby zarówno częstotliwość jak i amplituda pobudzenia były możliwie najniższe. W przypadku nieodpowiednio dobranych wartości, finalne wyniki będą niemiarodajne z uwagi na obecność składowej prądu pojemnościowego oraz niestacjonarność układu.

### ▪ **Częstotliwość**

Pierwszym z podstawowych parametrów determinujących poprawność analizy harmonicznej jest częstotliwość sygnału pobudzenia. Jak już zostało wspomniane, z reguły stosuje się częstotliwości możliwie jak najniższe, co w praktyce oznacza wartości poniżej 1 Hz. Warunek ten jest spowodowany składową prądu pojemnościowego związanego z cyklem ładowania oraz rozładowywania podwójnej warstwy elektrycznej w zakresie wysokich częstotliwości. Należy zaznaczyć, że nie można określić uniwersalnej maksymalnej częstotliwości, przy której należy prowadzić analizę harmoniczną obejmującą wszystkie możliwe układy elektrochemiczne. Spowodowane jest to ich różnorodnością, dlatego też częstotliwość pomiarowa powinna być dobierana każdorazowo indywidualnie do analizowanego przypadku.

Niekorzystnym aspektem niskich częstotliwości jest ich znaczny wpływ na czas pomiaru. Im niższa częstotliwość, tym dłuższy czas rejestracji sygnału odpowiedzi. W odniesieniu do pomiarów lokalnych niższa częstotliwość będzie wydłużała czas, jaki sonda musi znajdować się w danym punkcie. Dodatkowo zbyt niska częstotliwość może prowadzić do rezultatów, gdzie pierwszy oraz ostatni punkt pomiarowy na płaszczyźnie będzie zarejestrowany przy zupełnie innym stanie fizykochemicznym badanego materiału.

Z poprzedniego akapitu wynika, że dobór częstotliwości do pomiarów lokalnych powinien być zawsze rozpatrywany wraz z założoną szybkością skanowania. Skorelowanie obu wartości staje się wielce istotne zwłaszcza, że w celu uzyskania miarodajnych pomiarów oczekuje się, co najmniej 3 pełnych okresów odpowiedzi układu dla poszczególnego punktu pomiarowego. Z tego punktu widzenia, w trakcie pomiarów lokalnych, im wyższa częstotliwość pobudzenia tym dokładniejszy rezultat, dzięki uśrednieniu większej ilości danych. Niestety jest to rozbieżny warunek w porównaniu z założeniami analizy harmonicznego. Dlatego należy przeprowadzić optymalizację w celu pogodzenia obu warunków.

W literaturze aspekt doboru maksymalnej częstotliwości stosowanej w analizie harmonicznego w celu uniknięcia składowej pojemnościowej był niejednokrotnie poruszany. I tak, optymalną częstotliwość można określić na podstawie analizy widma impedancyjnego [63,64,72]. W zakresie niskich częstotliwości należy wybrać częstotliwość, dla której wartość części urojonej jest znacznie niższa od wartości części rzeczywistej, zgodnie z nierównością  $| \text{Im}Z | \ll | \text{Re}Z |$ . Z drugiej strony, znając rezystancję przeniesienia ładunku  $R_{ct}$  oraz pojemność podwójnej warstwy  $C_{dl}$  w celu określenia maksymalnej wartości częstości kątowej ( $\omega_{max}$ ) można skorzystać z nierówności:

$$R_{ct} < \frac{1}{C_{dl}\omega_{max}} \quad (16)$$

Jeżeli rezystancja przeniesienia ładunku będzie mniejsza od odwrotności iloczynu pojemności podwójnej warstwy oraz częstości kątowej, można uznać, że prąd pojemnościowy nie występuje w odpowiedzi układu dla danej częstotliwości. Wartość maksymalnej częstotliwości można też otrzymać wykorzystując równanie przedstawione przez Jankowskiego [69]:

$$f_{max} = \frac{R_s + R_{ct}}{2\pi R_{ct} C_{dl}} \sqrt{\frac{\Delta i_1}{R_s R_{ct} - \Delta i_1 R_s^2}} \quad (17)$$

gdzie:  $f_{max}$  określa maksymalną częstotliwość,  $R_s$  rezystancję omową,  $\Delta i_1$  jest błędem względnym występującym przy pomiarze pierwszej harmonicznego.

Równanie (17) zawiera dodatkowo jeden istotny element, mianowicie błąd względny wyznaczenia amplitudy pierwszej harmonicznego. Wykorzystując ten fakt,

można przekształcić równanie w celu wyznaczenia zależności opisującej błąd względny, następnie wykorzystać częstotliwości będącą wynikiem równania (16) i wyznaczyć, jaki błąd względny będzie występował w przypadku amplitudy pierwszej harmonicznej.

- **Amplituda**

Kolejnym istotnym parametrem jest amplituda sygnału pobudzenia. Wielkość amplitudy ma wpływ na stacjonarność układu, dlatego też powinna być możliwie jak najniższa. Sprawia to, że z reguły prowadzi się pomiary z zastosowaniem wartości do 30 mV. Jednakże im niższa wartość amplitudy pobudzenia, tym większe wyzwanie stanowi rejestracja sygnału odpowiedzi. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że efektywny sygnał napięciowy nie jest równy generowanemu. Spowodowane jest to spadkiem omowym towarzyszącym rezystywności elektrolitu. Różnica pomiędzy obiema wartościami wzrasta, gdy rezystywność elektrolitu jest niska w porównaniu do rezystancji polaryzacyjnej. Ogranicza to stosowanie metody w przypadku roztworów rozcieńczonych.

Wielkość amplitudy poszczególnych harmonicznym zależy od właściwości konkretnego układu elektrochemicznego, w tym rezystywności środowiska [142]. Z tego powodu amplituda sygnału pobudzenia powinna być dobrana w kontekście zapewnienia warunków stacjonarnych układu oraz wystarczającej wielkości amplitudy poszczególnych harmonicznym. W przypadku wyznaczania wartości gęstości prądu korozyjnego oraz współczynników Tafela zgodnie z równaniami (7-9) istotne jest wyznaczanie amplitudy pierwszej, drugiej oraz trzeciej składowej harmonicznym. Harmoniczne wyższych rzędów mogą zostać pominięte. Każdy wyższy sygnał harmonicznym charakteryzuje się niższą wartością amplitudy od poprzedniego. Dlatego skoro najwyższym sygnałem do rejestracji jest trzecia harmonicznym, istotne jest, aby amplituda pobudzenia była dobrana w taki sposób, aby umożliwić jednoznaczną detekcję właśnie tej składowej. W przypadku za niskiej amplitudy pobudzenia detekcja trzeciej harmonicznym może być niemożliwa z uwagi na rezystywność elektrolitu lub rozdzielczość urządzenia pomiarowego. W najgorszym przypadku trzecia harmonicznym może zostać pomyłkowo zinterpretowana, jako tło pomiarowe występujące w postaci szumu, prowadząc do nieprawidłowych wyników. W celu uniknięcia problemów ze zbyt niską odpowiedzią amplitudy trzeciej harmonicznym, w pracy stosowano program do rejestracji sygnału napisany w środowisku LabView, który monitorował, czy amplituda trzeciej harmonicznym jest mierzalna i wyższa od szumu tła. Podobne rozwiązania były dotychczas stosowane w przypadku techniki DEIS [118,128].

## 7.1. Lokalne harmoniczne dla stali wysokostopowej

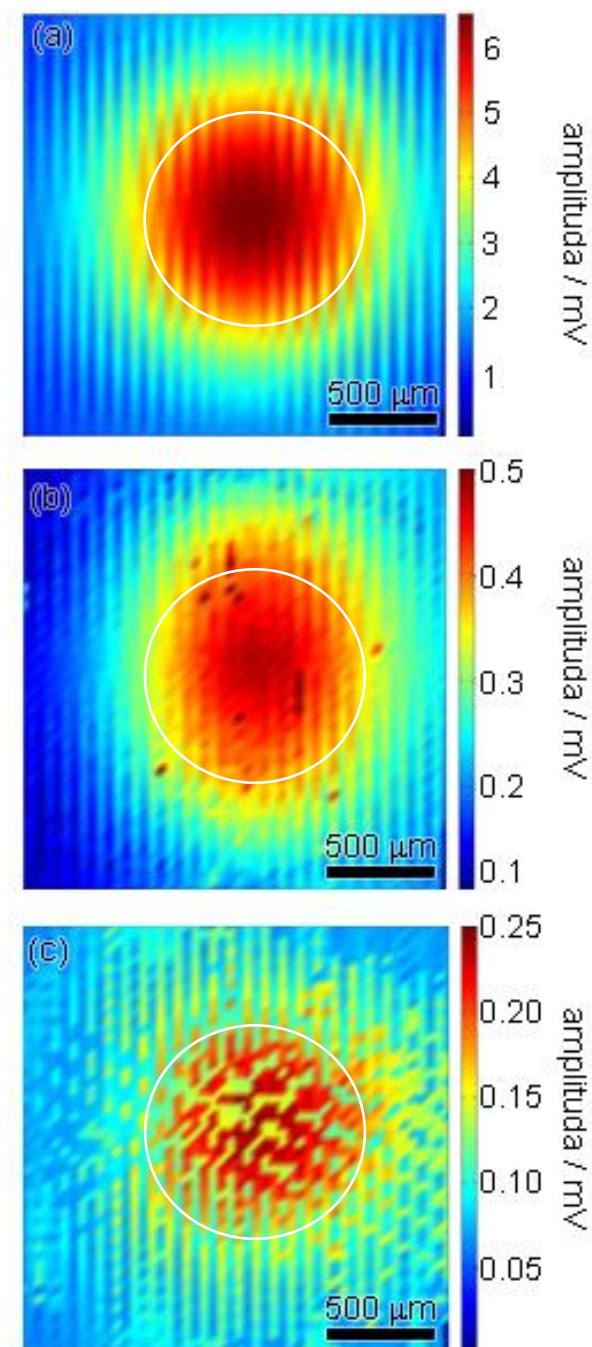
Materiałem, dla którego pierwszy raz we wstępnych próbach zarejestrowano lokalne harmoniczne była stal AISI 304. Próbka w kształcie walca o średnicy 1 mm została zatopiona w żywicy epoksydowej. Przygotowanie materiału przed pomiarem obejmowało szlifowanie za pomocą papieru ściernego o rosnącej gradacji do poziomu 2500. Materiał po mechanicznym przygotowaniu oczyszczano za pomocą płuczki ultradźwiękowej wypełnionej acetonem.

Elektrolitem wypełniającym celkę elektrochemiczną był wodny roztwór NaCl o stężeniu  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Układ był pobudzany sygnałem napięciowym o częstotliwości równej 10 Hz oraz amplitudzie 30 mV. Podczas doboru częstotliwości nie uwzględniano wpływu składowej prądu pojemnościowego, ponieważ doświadczenie miało na celu walidację możliwości rejestracji lokalnych składowych harmonicznych. Do pomiaru gradientu potencjału wykorzystano komercyjnie dostępną sondę. Skanowanie obejmowało obszar w kształcie kwadratu o długości boku równym 2 mm. W centralnym punkcie obszaru znajdowała się próbka ze stali otoczona żywicą. Krok skanowania wynosił  $40 \text{ }\mu\text{m}$ , co przekładało się na macierz wyników o wymiarach 50 na 50 punktów. Szybkość skanowania wynosiła  $40 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . Pomiar został przeprowadzony za pomocą prototypowego układu zaprezentowanego na rysunku 5.1.

Podczas skanowania prowadzono ciągłą rejestrację sygnału i zapis w postaci szeregu Taylora. Następnie sygnał był przekształcany za pomocą krótkookresowej transformaty Fouriera STFT. Na podstawie sygnału po przekształceniach możliwe było określenie amplitudy napięciowej poszczególnych składowych harmonicznych. W wyniku powyższej operacji otrzymano wartości amplitudy pierwszej, drugiej oraz trzeciej harmonicznej wraz z przypisaną koordynatą na płaszczyźnie  $x - y$ .

Przeprowadzone operacje matematyczne na zarejestrowanych wartościach pozwoliły na zaprezentowanie ich w postaci map na rysunku 7.1. Zaprezentowane mapy ukazują amplitudę pierwszej, drugiej oraz trzeciej harmonicznej zarejestrowane nad stalą wysokostopową AISI 304. Pierwsza harmoniczna dokładnie odwzorowała kształt materiału, nad którym została zarejestrowana, wykazując znacznie wyższą amplitudę nad obszarem w kształcie koła o średnicy zbliżonej do 1 mm. Kolejne składowe sygnału zgodnie z oczekiwaniami charakteryzowały się niższą amplitudą. W przypadku wszystkich trzech sygnałów zdecydowanie wyższa amplituda była rejestrowana nad powierzchnią metalu. Amplituda nad metalem w odniesieniu do żywicy była z reguły

pięciokrotnie wyższa. Dodatkowo można zauważyć stopniowy spadek amplitudy w okolicach krawędzi metal/żywica.



**Rysunek 7.1** Mapy o rozmiarze 2 x 2 mm przedstawiające pierwszą (a), drugą (b) oraz trzecią (c) lokalną amplitudę składowej harmonicznej zarejestrowaną nad próbką o średnicy 1 mm wykonanej ze stali AISI 304 w roztworze  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ . Białym okręgiem o średnicy 1 mm zaznaczono przybliżone położenie materiału badanego.

Z uwagi na zastosowanie stosunkowo wysokiej częstotliwości nie przeprowadzono kolejnych operacji matematycznych prowadzących do wyznaczenia konkretnych wartości gęstości prądu korozyjnego. Podyktowane jest to wysokim prawdopodobieństwem obecności składowej prądu pojemnościowego w sumarycznej odpowiedzi prądowej. Niemniej omawiany przykład prezentuje po raz pierwszy zarejestrowane lokalne składowe harmoniczne w środowisku elektrolitycznym. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że zaprezentowane doświadczenie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem prototypowego układu pomiarowego. Dowodzi to o możliwości stworzenia narzędzia mikroskopowego z wykorzystaniem niedrogich elementów, bez konieczności angażowania znacznie droższych komercyjnych rozwiązań.

## 7.2. Lokalna analiza harmoniczna dla połączeń galwanicznych

Po zarejestrowaniu pierwszych lokalnych harmonicznych dla stali wysokostopowej podjęto się prób wykonania pomiarów na bardziej złożonym układzie. Wytypowano do tego celu dwa połączenia galwaniczne kadm/miedź oraz cynk/miedź - analogicznie jak w przypadku pomiarów lokalnej impedancji. Przygotowanie materiałów, ich późniejsza obróbka oraz wymiary były tożsame do tych opisanych we wstępie do rozdziału 6. Do pomiaru gradientu potencjału wykorzystano komercyjnie dostępną sondę. Obszar objęty pomiarem jest zgodny z tym zaprezentowanym na rysunku 6.1 z jedną różnicą: skanowanie kończono po osiągnięciu odległości równej 2 mm. W powyższej sytuacji łączenie obu metali było oddalone o 1 mm od punktu, w którym zaczynano pomiar.

Główna różnica pomiędzy lokalnymi pomiarami impedancyjnymi a harmonicznymi polegała na zastosowaniu jednoczęstotliwościowego pobudzenia oraz zapisu sygnału w postaci szeregu Taylora. Dodatkowo zmianie uległ również elektrolit. W przypadku elektrochemicznej analizy harmonicznej z reguły wymagane jest zapewnienie odpowiednio wysokiego przewodnictwa elektrolitu roboczego. Jest to znaczna zmiana w porównaniu do techniki LEIS, gdzie przewodnictwo utrzymywane jest na możliwie niskim poziomie w celu zapewnienia możliwie wysokiej rozdzielczości przestrzennej.

Pomiary prowadzono w wodnym roztworze KCl o stężeniu równym  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Roztwór każdorazowo przed pomiarem był natleniany w celu niwelacji występowania kontroli dyfuzyjnej. Przewodnictwo przygotowanego roztworu wynosiło około  $10 \text{ mS cm}^{-1}$ . Materiał badany był pobudzany sygnałem napięciowym o częstotliwości



4 Hz oraz amplitudzie na poziomie 30 mV. Podczas doboru częstotliwości wspomagano się równaniem (16) oraz (17).

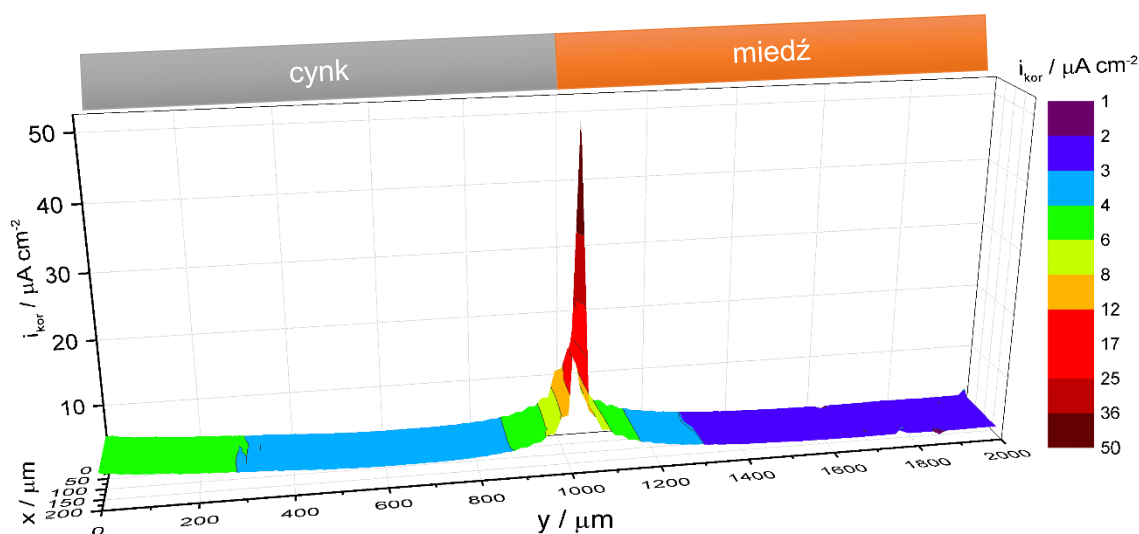
Skan był prowadzony na obszarze prostokątnym o wysokości 200  $\mu\text{m}$  oraz szerokości 2000  $\mu\text{m}$ . Poszczególne punkty pomiarowe były oddalone od siebie o 10  $\mu\text{m}$ , co w efekcie tworzyło macierz składającą się z 4000 punktów pomiarowych. Szybkość skanowania wynosiła 10  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Pomiar prowadzony był w warunkach potencjostatycznych przy potencjale obwodu otwartego. Rejestrowany sygnał był zapisywany w postaci szeregu Taylora a następnie przekształcany za pomocą krótkookresowej transformaty Fouriera STFT. Na podstawie otrzymanego widma możliwa była detekcja poszczególnych harmonicznnych oraz określenie ich amplitud. Następnie otrzymane wartości zostały przeliczone na wartości lokalnej gęstości prądu zgodnie z równaniem (2). W wyniku skanowania otrzymano wartości gęstości prądu wszystkich trzech harmonicznnych przypisane do konkretnych punktów pomiarowych. Ostatni etap polegał na zastosowaniu równania (7) w celu obliczenia lokalnej wartości gęstości prądu korozyjnego.

### 7.2.1 Połączenie cynk/miedź

Lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymane dla połączenia cynk/miedź zostały zaprezentowane na rysunku 7.2. Wyznaczone wartości dla cynku są stosunkowo jednolite i oscylują na poziomie 3 – 4  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Wartości te systematycznie zaczynają wzrastać dla obszarów zlokalizowanych w pobliżu krawędzi cynku. Najwyższe zarejestrowane wartości gęstości prądu korozyjnego wynoszą nawet 50  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , i zostały przypisane okolicom bezpośredniego kontaktu obu metali. Obszar bezpośrednio nad łączeniem obu metali charakteryzuje się stosunkowo wąskim sygnałem o wyraźnie zlokalizowanym maksimum. W dalszym etapie, gdy sonda znajdowała się nad miedzią, następował sukcesywny spadek gęstości prądu korozyjnego, aby ostatecznie ustabilizować się na stałym poziomie.

Interesującym aspektem jest różnica gęstości prądu korozyjnego dla cynku (3 – 4  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) i miedzią (2 – 3  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), które wedle oczekiwań powinny być zbliżone. Zaprezentowane pomiary nie pozwoliły jednoznacznie przypisać konkretnych przyczyn takiego zachowania. Prawdopodobne, że przyczyną takiego rezultatu jest stosunek pola powierzchni anody do katody, który był różny od 1 do 1. Dodatkowo wpływ na przedstawione wyniki może być spowodowany lokalną różnicą w przewodnictwie nad materiałem anodowym [143,144]. Lokalny wzrost przewodnictwa może prowadzić do zawyżenia lokalnych wartości gęstości prądu korozyjnego. W celu rozwiania wątpliwości

należałoby jednocześnie z pomiarem gradientu potencjału prowadzić rejestrację lokalnego przewodnictwa.



**Rysunek 7.2** Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymane za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia cynk/miedź.

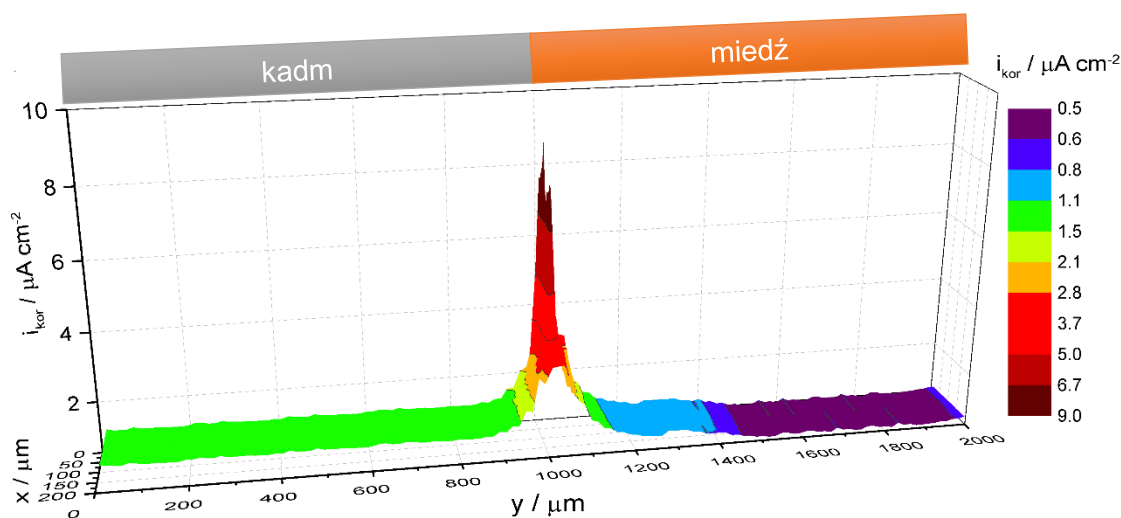
Kolejnym tematem, który należy poruszyć jest wyraźnie określone maksimum sygnału zlokalizowane nad łączeniem obu metali w porównaniu do pomiarów impedancyjnych. Biorąc pod uwagę jedynie aspekt przewodnictwa elektrolitu można wnioskować, że w przypadku analizy harmonicznej rozdzielczość przestrzenna powinna być niższa z uwagi na wyższą konduktywność elektrolitu. Jednakże jak zostało to poruszone we wstępie do rozdziału, wykorzystywana częstotliwość w analizie harmonicznej powinna być możliwie niska z uwagi na składową prądu pojemnościowego. Dlatego również należy rozpatrzyć linie pola elektrycznego dla wysokich oraz niskich częstotliwości zgodnie z rysunkiem 1.1. W przypadku wysokich częstotliwości pobudzenia, linie gradientu potencjału są znacznie bardziej jednorodne dla całej powierzchni materiału badanego. Z drugiej strony linie gradientu dla pobudzenia o niskiej częstotliwości charakteryzują się wysokim zróżnicowaniem, dla dowolnie wybranych dwóch punktów odniesienia. Dlatego ograniczenie w analizie harmonicznej dotyczące wykorzystywania niskich częstotliwości ma pozytywny wpływ na rozdzielczość przestrzenną mapowania.

Podsumowując wyniki można stwierdzić, że technika lokalnej analizy harmonicznej bardzo dobrze nadaje się do zróżnicowania obszarów pod względem wyższych oraz niższych wartości gęstości prądu korozyjnego. Niemniej należy pamiętać, że wyniki otrzymywane za pomocą bi-elektrody pomijają wysokość słupa cieczy

pomiędzy materiałem badanym a dolną częścią sondy znajdującą się z reguły od kilkunastu do kilkuset  $\mu\text{m}$  nad powierzchnią próbki.

### 7.2.2 Połączenie kadm/miedź

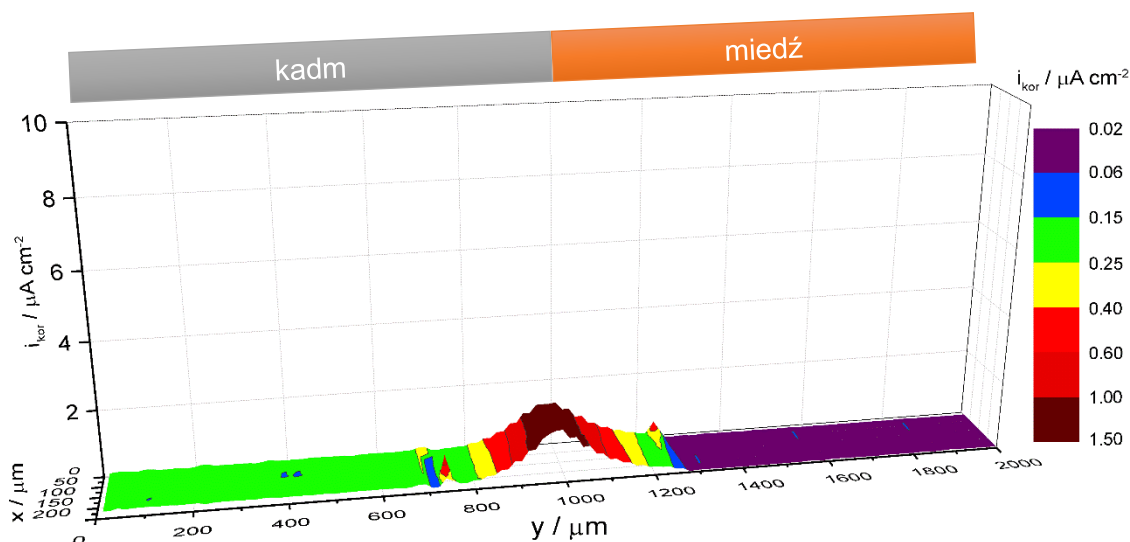
Kolejny pomiar przeprowadzono dla połączenia bimetalicznego kadm/miedź. Na rysunku 7.3 został zaprezentowany wynik lokalnych wartości gęstości prądu korozyjnego dla próbki. Zgodnie z kierunkiem skanowania miejsce styku obu metali znajdowało się 1 mm od punktu, w którym zaczynano pomiar. Lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego w tym miejscu były około dziesięciokrotnie wyższe niż nad pozostałymi obszarami materiału. W trakcie zbliżania sondy do krawędzi pomiędzy metalami wartości gęstości prądu korozyjnego stopniowo wzrastały. Z drugiej strony zarejestrowano stosunkowo jednolite wartości dla kadmu oraz miedzi z dala od wspólnej krawędzi. Na podstawie zarejestrowanego sygnału, obliczone wartości gęstości prądu korozyjnego dla kadmu oraz miedzi były na zbliżonym poziomie, w okolicach pojedynczych  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Jednakże podobnie jak w przykładzie dotyczącym połączenia cynk/miedź, wartości dla obszaru anodowego były wyższe niż dla obszaru katodowego.



**Rysunek 7.3** Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymana za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia kadm/miedź.

Analogiczny pomiar powtórzono po 24 godzinach ciągłej ekspozycji. Wynik doświadczenia został umieszczony na rysunku 7.4. Lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego zmalały w porównaniu do pomiaru przeprowadzonego po 1 godzinie. Same wartości lokalnych prądów są średnio dziesięciokrotnie niższe w porównaniu do

wcześniejszego pomiaru, niemniej stosunek pomiędzy wartościami uzyskanymi nad miejscem wspólnej krawędzi obu metali oraz poszczególnymi metalami utrzymał się na poziomie dziesięciokrotności, czyli podobnie do pomiaru początkowego. Dodatkowo można zauważyć znacznie subtelniejsze zmiany w miejscu łączenia metali. Stopniowy wzrost wartości gęstości prądu korozyjnego następuje już od około 800  $\mu\text{m}$  na zaprezentowanej mapie. Zmiana występuje zdecydowanie wcześniej niż w poprzednim pomiarze, czyli o ponad 100  $\mu\text{m}$ . Analogiczny efekt obserwowany jest, gdy wartość gęstości prądu korozyjnego zaczyna maleć nad materiałem katodowym. Wynika z tego, że po 24 godzinach ekspozycji strefa o podwyższonych wartościach gęstości prądu korozyjnego jest znacznie szersza niż podczas wcześniejszego pomiaru. Skutkuje to mniej wyraźnym oraz łagodniejszym przejściem pomiędzy obszarem anodowym a katodowym, niemniej maksymalne wartości wciąż zlokalizowane są bezpośrednio nad miejscem łączenia obu metali.



**Rysunek 7.4** Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymana za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia kadm/miedź po 24 godzinach ekspozycji.

Analogiczny układ przedstawiono w poprzednim rozdziale dotyczącym lokalnej impedancji. Na początku ekspozycji impedancja połączenia kadm/miedź była na poziomie znacznie niższym niż po 24-godzinnej ekspozycji. Wzrost impedancji oznacza spadek aktywności elektrochemicznej, co przejawia się niższymi wartościami gęstości prądu korozyjnego. Taki spadek został zaobserwowany przy pomocy lokalnych pomiarów harmonicznych. Dodatkowo zmiany widm impedancyjnych po 24 godzinach zależnie od położenia sondy zachodziły w mniejszym stopniu niż wcześniej. Sugeruje to bardziej jednorodny rozkład pola elektrycznego nad materiałem. Taki sam efekt sprawił,

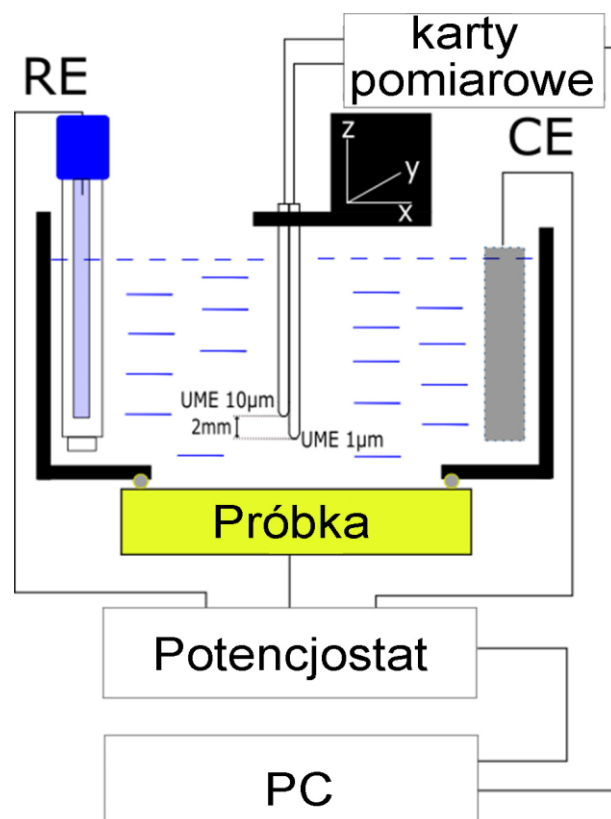
że mapa gęstości prądu korozyjnego po 24 godzinach charakteryzuje się szerszą strefą zmian bezpośrednio nad łączeniem. Lokalne wyniki impedancyjne oraz lokalna analiza harmoniczna prowadzą do analogicznych wniosków, co potwierdza zasadność oraz prawidłowość obu podejść mikroskopowych.

### 7.3. Analiza harmoniczna mosiądzu dwufazowego

W rezultacie obiecujących wyników przedstawionych we wcześniejszych podrozdziałach, postanowiono sprawdzić czy technika jest zdolna do detekcji rozkładu obszarów o różnej aktywności korozyjnej przy wyższej rozdzielczości przestrzennej. Jako materiał badany do następującej części pomiarowej został wybrany mosiądz dwufazowy M58. Analiza składu materiału przed badaniami została potwierdzona techniką EDX, wykazując zawartość miedzi na poziomie 58.9% oraz cynku 41.1% wyrażonych w procentach wagowych. Przed każdym pomiarem próbka była przygotowana mechanicznie za pomocą papieru ściernego o rosnącej gradacji do poziomu 2000. Kolejny etap mający na celu usunięcie z powierzchni pozostałości po obróbce ścierniej prowadzony był w płuczce ultradźwiękowej wypełnionej acetonem. W celu ujawnienia struktury mosiądzu przeprowadzono trawienie chemiczne przez 60 sekund w roztworze złożonym z 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 30 cm<sup>3</sup> HCl oraz 5 cm<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> [145]. Następnie próbkę płukano w wodzie destylowanej i osuszano. Ocena efektywności działania roztworu trawiącego prowadzona była na bieżąco za pomocą techniki SEM.

Z uwagi na chęć zobrazowania stanu elektrochemicznego materiału z wyższą rozdzielczością, posłużono się zmodyfikowanym stanowiskiem pomiarowym. Różnica w odniesieniu do poprzednich doświadczeń wynika głównie z zastosowania sondy pomiarowej, jak zostało to zaprezentowane na rysunku 7.5. W tej części pracy posłużono się dwiema ultramikroelektrodami UME (*ang. Ultramicroelectrode*) o różnych średnicach. Zastosowane UME wykonane były z platyny o średnicy drutu odpowiednio 1 oraz 10 μm zatopionych w szkło. UME o niższej średnicy umieszczona była około 5 μm nad powierzchnią materiału, natomiast druga o większej średnicy około 2 mm powyżej pierwszej, w głębi roztworu. Takie rozwiązanie konstrukcyjnie przypomina sondy dostępne komercyjnie. Dobór obu średnic został dokonany na podstawie zdolności do detekcji sygnału, a w szczególności trzeciej harmonicznej. Doświadczalnie sprawdzono, że górna UME powinna mieć średnicę, co najmniej 10 μm, aby w założonym środowisku elektrolitycznym możliwa była detekcja trzeciej harmonicznej. Ograniczenie to nie dotyczyło dolnej UME, dzięki czemu wykorzystano elektrodę o średnicy 1 μm w celu poprawienia rozdzielczości przestrzennej.





**Rysunek 7.5** Poglądowy schemat stanowiska pomiarowego składającego się z sondy w postaci dwóch ultramikroelektrod.

Skanowanie było prowadzone przy stałej wysokości sondy pomiarowej. Określenie wysokości roboczej odbywało się przed pomiarem, bezpośrednio przed wprowadzeniem elektrolitu do celki pomiarowej. W tym celu stosowano kamerę CCD, z obiektywem, na którym znajdowała się mikroskala. W pierwszej kolejności prowadzona była kalibracja mikroskali, a następnie zbliżanie sondy do podłoża. Tak przygotowany układ uzupełniany był elektrolitem roboczym.

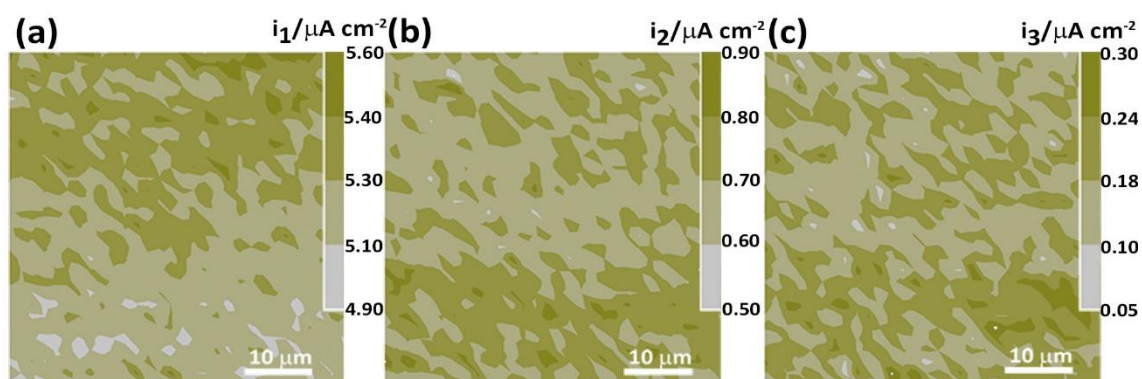
Skanowany obszar był kwadratem o boku równym  $50\ \mu\text{m}$ . Długość pojedynczego kroku w trakcie skanowania wynosiła  $1\ \mu\text{m}$ , co skutkowało powstaniem macierzy złożonej z 2500 punktów. Szybkość skanowania była ustalona na poziomie  $1\ \mu\text{m}\ \text{s}^{-1}$ . Powierzchnia mosiądku poddana ekspozycji wynosiła  $2\ \text{cm}^2$ . Środowiskiem korozyjnym wytypowanym do pomiarów był wodny roztwór KCl o stężeniu  $0.1\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ . Przewodnictwo roztworu przed pomiarem wynosiło około  $10\ \text{mS}\ \text{cm}^{-1}$ . Roztwór przed każdym pomiarem był natleniony i następnie po osiągnięciu potencjału równowagowego utrzymywany przy jego wartości ( $E_{\text{OCP}} = -0.19\ \text{V}$  vs Ag|AgCl).

Częstotliwość sygnału pobudzenia została wyznaczona za pomocą nierówności (16). Według obliczeń po przeliczeniu z częstości kołowej, częstotliwość powinna być

niższa od 5.5 Hz. Dodatkowo wykorzystano przekształcone równanie (17) pozwalające na określenie względnego błędu popełnionego przy pomiarze pierwszej harmonicznej przez zastosowanie częstotliwości pobudzenia na poziomie 5.5 Hz. Wartość ta wynosiła niespełna 0.1 %, co uznano za satysfakcjonujący rezultat. Ostatecznie do pomiarów wykorzystano częstotliwość poniżej wyznaczonego maksymalnego progu wynoszącą 5 Hz oraz amplitudę sygnału napięciowego na poziomie 30 mV. Wartość amplitudy została ustalona na drodze doświadczalnej, przy dwóch założeniach. Po pierwsze trzecia harmoniczna musiała być wyraźnym sygnałem, o amplitudzie wyższej od szumu. Drugie założenie określało, że moc sygnału trzeciej harmonicznej powinna stanowić, co najmniej 0.1 % sumy wszystkich składowych harmonicznych.

### 7.3.1. Wyniki lokalnej analizy harmonicznej mosiądzu dwufazowego

Mosiądz dwufazowy wytypowany do badań jest materiałem niejednorodnym strukturalnie. Tworzą go dwie fazy: faza- $\alpha$  oraz faza- $\beta$ . Główną różnicą pomiędzy obiema formami jest zawartość cynku. Faza- $\beta$  jest fazą bogatszą w cynk w porównaniu do fazy- $\alpha$  [146]. Jeżeli mosiądz dwufazowy jest ekspozycjonowany w środowisku elektrolitycznym różnica w zawartości cynku obu faz skutkuje powstaniem naturalnych mikroogniw korozyjnych, w których faza- $\alpha$  stanowi katodę, natomiast faza- $\beta$  anodę.



**Rysunek 7.6** Mapy prezentujące wartości gęstości prądu poszczególnych harmonicznych: pierwszej (a), drugiej (b) oraz trzeciej (c).

Nad powierzchnią próbki przeprowadzono skanowanie rejestrując poliharmoniczny sygnał odpowiedzi na pobudzenie. Zmierzony sygnał przekształcono za pomocą STFT w celu analizy amplitudowej poszczególnych składowych harmonicznych. Następnie wartości napięcia poszczególnych składowych zostały przeliczone na gęstość prądu. Do każdego punktu pomiarowego przypisano konkretną

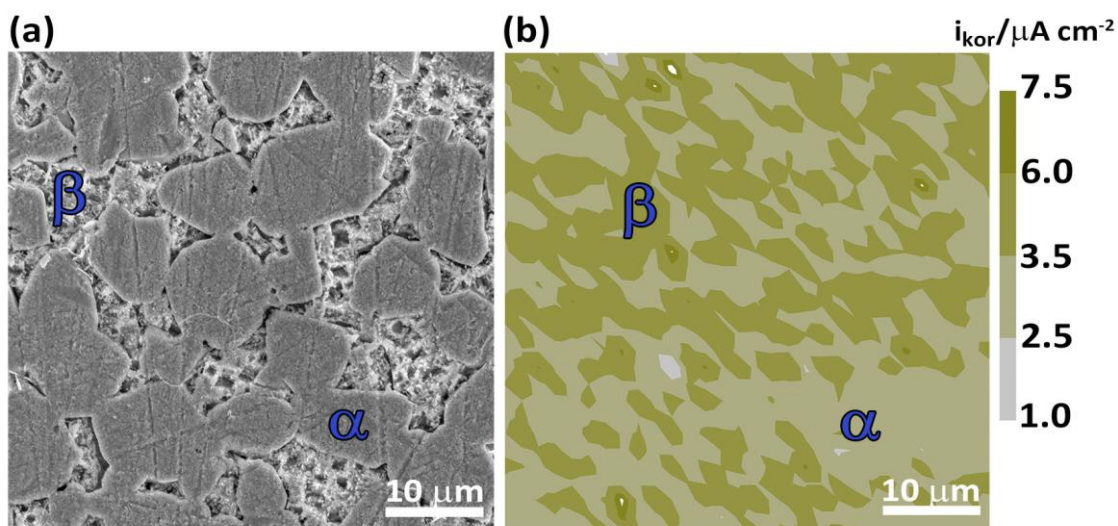


wartość gęstości prądu pierwszej, drugiej oraz trzeciej harmonicznej. Powstałe w ten sposób macierze posłużyły do stworzenia map prezentujących powierzchniowe rozmieszczenie konkretnych wartości. Mapy trzech zarejestrowanych harmonicznych zostały przedstawione na rysunku 7.6. Każda wyższa harmoniczna charakteryzuje się niższą amplitudą od poprzedniej. Dodatkowo można zaobserwować wysoki poziom korelacji pomiędzy mapą drugiej oraz trzeciej harmonicznej. Jednocześnie odpowiedź pierwszej harmonicznej prezentuje wręcz odwrotną tendencję.

Na rysunku 7.7 (a) przedstawiono zdjęcie mikroskopowe przedstawiające strukturę wytrawionej powierzchni mosiądku przed pomiarem. Greckimi literami rozrózniono obie fazy składające się na jego strukturę. Przedstawiony obszar ukazuje reprezentatywny fragment powierzchni materiału o wymiarach 50 x 50  $\mu\text{m}$ . Widoczne są dwie fazy, z czego faza- $\beta$  występuje w postaci nieregularnych obszarów o rozmiarach od pojedynczych do dziesiątek  $\mu\text{m}$ . Na podstawie wartości zaprezentowanych na mapach pierwszej, drugiej oraz trzeciej harmonicznej możliwe było obliczenie wartości lokalnej gęstości prądu korozyjnego mosiądku. Obliczenia wykonano zgodnie z równaniem (7). Wynik obliczeń ukazujący rozkład obszarów o różnej wartości gęstości prądu korozyjnego został zamieszczony na rysunku 7.7 (b) w postaci mapy. Wyniki wskazują, że wartości gęstości prądu korozyjnego dla materiału w prezentowanym obszarze zawierały się w przedziale od 1 do 7.5  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Analizując eksperymenty stwierdzono, że wzrost wartości gęstości prądu korozyjnego odpowiada obszarom fazy- $\beta$  natomiast obszary o niższych wartościach fazy- $\alpha$ . Takie stwierdzenie pozostaje w korelacji ze stanem wiedzy na temat mosiązków dwufazowych, które wskazywałyby na wyższe wartości gęstości prądu korozyjnego w przypadku obszarów anodowych, czyli o wyższej zawartości cynku (faza- $\beta$ ).

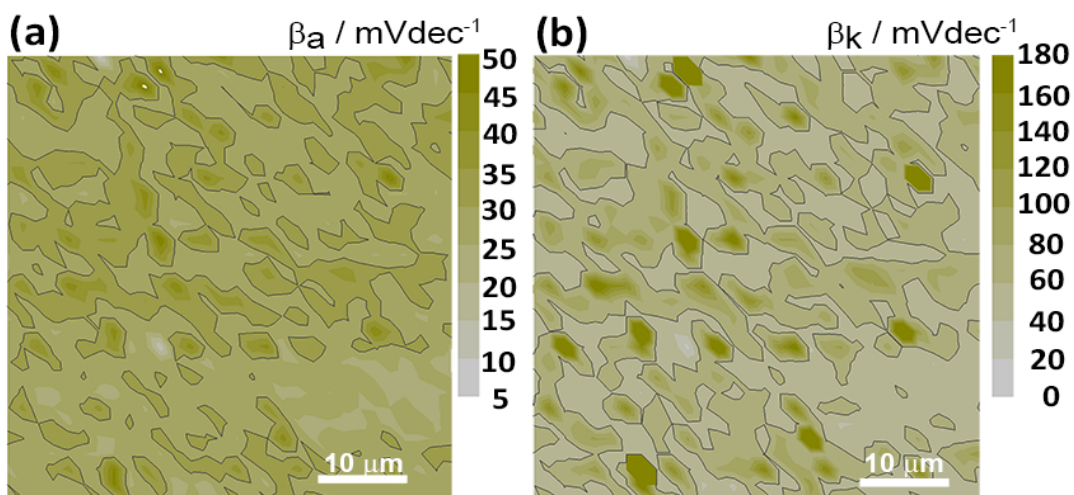
Należy zaznaczyć, że oba obrazy na rysunku 7.7 nie przedstawiają tego samego obszaru próbki. Jednakże rozmiar i kształt obszarów o wyższej wartości gęstości prądu korozyjnego pozostaje zbieżny z obszarami występowania fazy- $\beta$ .





**Rysunek 7.7** Zdjęcie wykonane techniką SEM przedstawiające strukturę powierzchni mosiądzu M58 (a), lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego mosiądzu dwufazowego (b).

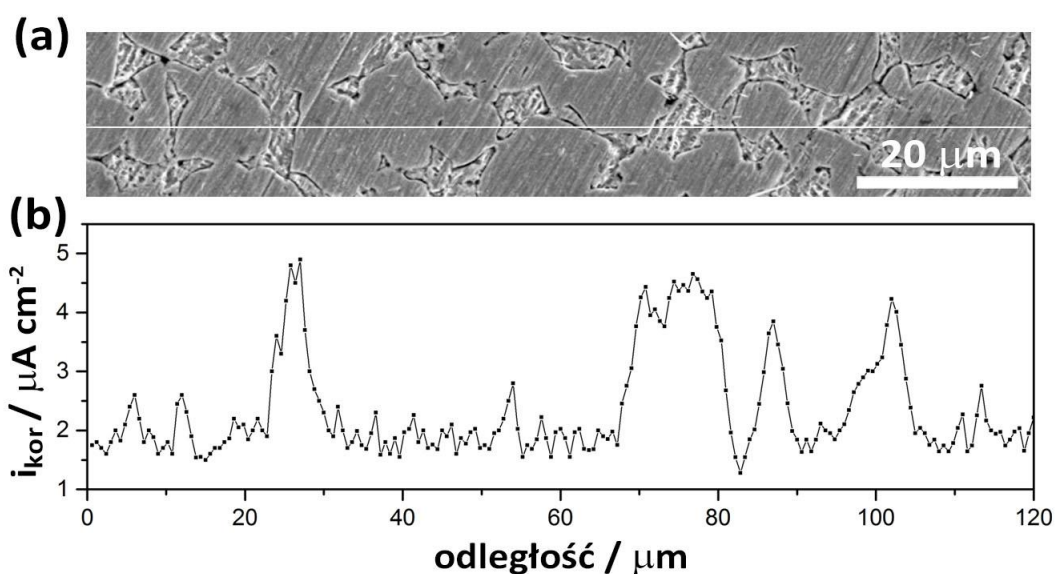
Zgodnie z równaniami (8-9), możliwe było obliczenie obu współczynników Tafela  $\beta_a$  oraz  $\beta_k$  na podstawie lokalnej analizy harmonicznej. Przestrzenne rozmieszczenie obu współczynników zostało przedstawione na rysunku 7.8. W przypadku współczynnika anodowego na rysunku 7.8 (a) można wyodrębnić dwa główne obszary: z wartościami powyżej oraz poniżej  $35 \text{ mV dec}^{-1}$ . Obszary te reprezentują te same rejony, gdzie na podstawie wartości gęstości prądu korozyjnego przypisano je fazom- $\alpha$  oraz - $\beta$  mosiądzu. W związku z tym można stwierdzić, że współczynnik  $\beta_a$  dla reakcji anodowej jest lokalnie wyższy dla obszarów występowania fazy- $\beta$ . Analogiczne wnioski można wysunąć na podstawie katodowego współczynnika Tafela przedstawionego na rysunku 7.8 (b). Wartości współczynnika  $\beta_k$  wzrastają dla obszarów przypisanych fazie- $\beta$  mosiądzu. Dodatkowo w kilku miejscach zarejestrowano stosunkowo wysokie wartości współczynnika katodowego  $\beta_k$ , na poziomie  $160 - 180 \text{ mV dec}^{-1}$ . Taki stan rzeczy sugeruje, że kinetyka reakcji katodowej (depolaryzacja tlenowa w środowisku neutralnym) jest lokalnie zróżnicowana w znacznie wyższym stopniu niż kinetyka reakcji anodowej utleniania cynku i w pewnym stopniu miedzi. Istnieje kilka możliwych przyczyn takiego zachowania. Między innymi może to być spowodowane lokalnymi różnicami, w których poszczególne mikroobszary cechują się różnym zapotrzebowaniem na tlen. Kolejną możliwością jest lokalnie różna adsorpcja tlenu w centrach aktywnych. Zmiany wartości katodowego współczynnika Tafela prowadzą do zmiany wartości gęstości prądu korozyjnego. Gdy współczynnik nachylenia rośnie, wzrastają również wartości gęstości prądu korozyjnego, co zostało zarejestrowane na mapie z rysunku 7.7 (b).



**Rysunek 7.8** Lokalne wartości współczynnika beta dla reakcji anodowej (a) oraz katodowej (b).

W celu bezpośredniego porównania zmian wartości gęstości prądu korozyjnego z topografią materiału badanego wykonano dodatkowy pomiar. Jego głównym celem była bezpośrednia korelacja zmian prądowych z fazami występującymi na powierzchni mosiądzu. Przed pomiarem powierzchnia mosiądzu została ograniczona przez pokrycie izolatorem elektrycznym. Niezasłonięty został tylko wąski pas o długości równej średnicy próbki oraz wysokości około 20  $\mu\text{m}$ . Na tak przygotowanej powierzchni przeprowadzono serię pomiarów. Następnie cały obszar został poddany analizie SEM w celu dokumentacji fotograficznej. Zestawiając ze sobą oba rezultaty możliwa była korelacja wyników lokalnej analizy harmonicznej wraz z mikrofotografii SEM.

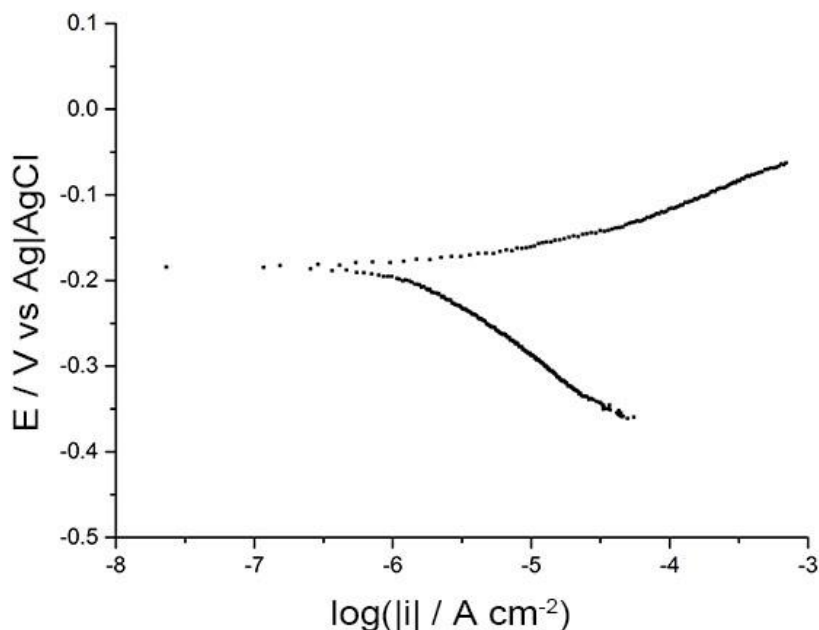
Wynik został zaprezentowany na rysunku 7.9. Zdjęcie SEM prezentuje obszar objęty skanowaniem, gdzie białą linią został zaznaczony przybliżony obszar, nad którym przemieszczano sondę. Porównując zdjęcie SEM z lokalnymi wartościami gęstości prądu korozyjnego można zauważyć, że wartości rosły, gdy sonda znajdowała się nad fazą- $\beta$  natomiast malały nad fazą- $\alpha$ . Należy zaznaczyć, że biała linia na fotografii niekoniecznie musi wskazywać precyzyjnie miejsce pomiaru. Z uwagi na pole dyfuzji oraz gradient linii pola elektrycznego pomiar mógł zostać wykonany zarówno kilka  $\mu\text{m}$  powyżej jak i poniżej zaznaczonej linii.



**Rysunek 7.9** Zdjęcie wykonane techniką SEM fragmentu powierzchni mosiądzu (a) oraz wykres przedstawiający zmiany obliczonych wartości gęstości prądu korozyjnego na podstawie lokalnej analizy harmonicznej (b). Biała linia na mikrofotografii SEM oznacza przybliżony obszar nad którym poruszano sondę w trakcie pomiaru.

### 7.3.2. Weryfikacja wyników

W celu weryfikacji wyników na próbkach z mosiądzu M58 przeprowadzono serię badań krzywych polaryzacyjnych mających za zadanie dostarczyć niezależne wyniki porównawcze. Krzywe polaryzacyjne zostały przeprowadzone w zakresie  $\pm 250$  mV w odniesieniu do potencjału obwodu otwartego zmierzonego względem elektrody Ag|AgCl. Szybkość zmian polaryzacji została ustalona na poziomie  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Współczynniki Tafela oraz wartość gęstości prądu korozyjnego wyznaczono wykorzystując program Nova 1.11 dostarczony przez producenta wykorzystywanego potencjostatu. Pomiarów prowadzono niezależnie od pomiarów harmonicznych, każdorazowo na nowej próbce.



**Rysunek 7.10** Wybrany wykres krzywej polaryzacyjnej dla mosiądzu M58 w natlenionym roztworze chlorku potasu o stężeniu  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Przykładowy przebieg krzywej polaryzacyjnej został zamieszczony na rysunku 7.10. W pierwszej kolejności krzywe polaryzacyjne posłużyły do określenia rodzaju kontroli procesu elektrochemicznego. Analizując nachylenie gałęzi anodowej i katodowej można stwierdzić, że oba procesy kontrolowane są aktywacyjnie zgodnie z założeniami. W drugiej kolejności wyznaczono wartości gęstości prądu korozyjnego oraz obu współczynników Tafela dla wszystkich przeprowadzonych doświadczeń polaryzacyjnych. Wyznaczone średnie wartości wraz z odchyleniami standardowymi zostały zestawione w tabeli 4. Dodatkowo w ostatniej kolumnie zaprezentowano obliczone średnie wartości na podstawie map otrzymanych na drodze lokalnej analizy harmonicznej (wartość średnia reprezentująca całą powierzchnię przedstawioną na rysunku 7.7 (b) oraz obu map na rysunku 7.8). Wyniki dostarczone za pomocą krzywych polaryzacyjnych są zbieżne z uśrednionymi wynikami pochodzącymi z lokalnej analizy harmonicznej. Na podstawie porównania można stwierdzić, że technika lokalnej analizy harmonicznej pozwala na stosunkowo wysokim poziomie zgodności wyznaczyć omawiane wartości. Dodatkową wartością dodaną analizy harmonicznej jest możliwość przestrzennego zróżnicowania obszarów, gdzie wartości gęstości prądu korozyjnego oraz obu współczynników Tafela są wyższa, a gdzie niższe.

**Tabela 4** Zestawienie wyników pomiarowych otrzymanych z wykorzystaniem lokalnej analizy harmonicznej oraz krzywych polaryzacyjnych.

Parametr	Polaryzacja liniowa		Wartość średnia z mapy harmonicznej
	Wartość średnia	Odchylenie standardowe	
$i_{kor} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	3.1	0.6	3.6
$\beta_a / \text{mVdec}^{-1}$	30.8	11.9	29.5
$\beta_k / \text{mVdec}^{-1}$	60.4	18.6	73.1

Powyższe wyniki dowodzą, że możliwe jest stosowanie lokalnych pomiarów harmonicznych w środowiskach elektrolitycznych. Z uwagi na fakt, że przedstawione dane posłużyły do opracowania artykułu naukowego, który jako pierwszy przedstawił możliwości nowego narzędzia mikroskopowego, wprowadzono akronim HAM (*ang. Harmonic Analysis Microscopy*) określający technikę pomiarową [26].

## 8. Podsumowanie

Rozwój technik mikroskopowych jest nieodłącznym aspektem rozwoju nauki determinującym postęp technologiczny. Nowe narzędzia mikroskopowe zapewniają niespotykane dotychczas możliwości detekcji analizowanych właściwości. W ramach pracy skupiono się na nowatorskich narzędziach służących do lokalnych pomiarów elektrycznych w warunkach elektrochemicznych. Jako główne źródło informacji wykorzystano liniowość układów korozyjnych lub jej brak.

W ramach pracy stworzono podstawy niezbędne do powstania stanowisk pomiarowych, które dotyczyły zarówno aspektów technicznych jak i teoretycznych dokonywania pomiarów. Ważnym aspektem było stworzenie lub modyfikacja zaplecza w postaci oprogramowania. Zoptymalizowane układy do lokalnych pomiarów były poddawane walidacji przy wykorzystaniu prostych układów badawczych. Kluczową rolę we wspomnianym aspekcie pełniły połączenia galwaniczne pomiędzy dwoma metalami. Zastosowanie połączeń galwanicznych do walidacji metod wynikało z wysokiej przewidywalności wspomnianych par metali. Każdorazowa identyfikacja metalu anodowego oraz katodowego jak i stosunek obu obszarów do siebie był jednoznacznie zdefiniowany, prezentując skuteczność metod na prostym, modelowym układzie można było zweryfikować ich poprawne działanie.

Pierwsze z narzędzi opierało się na dynamicznych pomiarach lokalnej impedancji. Dotychczas stosowane podejście opiera się na statycznym pomiarze gradientu potencjału, w wyniku czego możliwe jest otrzymanie pojedynczego widma impedancyjnego. Z drugiej strony prowadzone są badania polegające na lokalnym mapowaniu impedancyjnym, zapewniające odwzorowanie powierzchni materiału przy pojedynczej częstotliwości. Oba te podejścia są stosunkowo czasochłonne. Zaproponowany dynamiczny charakter pomiaru pozwala na rejestracje znacznie większej ilości danych w krótszym czasie. Jest to zarazem połączenie techniki LEIS oraz LEIM, które może przysłużyć się do znacznie dokładniejszej charakteryzacji powierzchni materiału będącego w kontakcie z elektrolitem.

W pierwszej kolejności przeprowadzono dynamiczne pomiary lokalnej impedancji na wytypowanych połączeniach bimetalicznych: kadm/miedź oraz cynk/miedź. W trakcie liniowego skanu otrzymano pełną charakterystykę impedancyjną, z płynnymi przejściami pomiędzy poszczególnymi widmami. Dodatkowe pomiary przeprowadzono natleniając środowisko korozyjne. Otrzymane wyniki porównano z literaturowymi źródłami, dzięki czemu możliwa była ocena poprawności zaprezentowanych wyników. Poza lokalną

impedancją przedstawiono równolegle zarejestrowane globalne widma impedancyjne. Doniesienia o rejestracji obu sygnałów są bardzo rzadkie w literaturze. Ocenę stanu materiału po ekspozycji wykonano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Skład oraz stan chemiczny materiału został stwierdzony przez rejestrację sygnału Augera techniką spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X.

Dodatkowo lokalne pomiary impedancyjne zostały wykorzystane do pomiaru systemu ulegającego gwałtownym zmianom. Do tego celu wybrano miedź oraz roztwór  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , który po określonym czasie został natleniony. Stosując dynamiczne pomiary lokalnej impedancji możliwa była rejestracja zmian zachodzących w układzie ze stosunkowo wysoką dokładnością. Pomiar powtórzono wykorzystując klasyczną technikę LEIS. Przed dodaniem substancji zmieniającej poziom natlenienia wyniki otrzymywane obiema technikami nie różniły się znacząco. Jednakże po natlenieniu układu otrzymanie wyników klasyczną metodą było przez długi czas niemożliwe. Przykład ten wyraźnie ukazuje zalety wynikające z prowadzenia pomiaru w sposób dynamiczny.

Technika dynamicznych pomiarów impedancyjnych może w niedalekiej przyszłości posłużyć do otrzymywania map poszczególnych właściwości materiału takich jak lokalne wartości pojemności podwójnej warstwy elektrycznej czy rezystancji przeniesienia ładunku. Dodatkowo możliwa jest adaptacja techniki do pomiarów lokalnych w układach o znacznie wyższej dynamice jak w klasycznych pomiarach. Takie możliwości wynikają głównie ze znacznego skrócenia czasu pomiaru. W perspektywie czasu lokalne dynamiczne pomiary impedancyjne wydają się mieć wystarczający potencjał, który może być wykorzystany do rozwoju i powstania przejrzystej oraz precyzyjnej procedury zbliżania sondy.

Druga teza niniejszej pracy opierała się na lokalnych pomiarach harmonicznym w środowiskach elektrolitycznych. W ramach pracy opracowano technikę zdolną do rejestracji lokalnych harmonicznym. Zarejestrowany sygnał poliharmoniczny poddawany był krótkookresowej transformacji Fouriera. Na potrzeby pomiarowe przeprowadzono analizę amplitudową widma w celu ekstrakcji poszczególnych składowych harmonicznym.

Pierwsze rezultaty ukazujące obecność lokalnych składowych harmonicznym w sygnale odpowiedzi został zarejestrowany dla stali wysokostopowej AISI 304. Pozwoliły one przypisać sygnały harmoniczne bezpośrednio do konkretnych lokalizacji dla materiału, ukazując wyraźnie wyższe wartości dla obszaru o średnicy 1 mm. Kolejne pomiary przeprowadzono dla połączeń galwanicznych. Dokonując obliczeń możliwe było

wyznaczanie lokalnych wartości gęstości prądu korozyjnego połączeń bimetalicznych. Na przedstawionych mapach rozkładu gęstości prądu korozyjnego można wyraźnie zaobserwować wzrost wartości bezpośrednio nad miejscem styku metali. Ostatnie pomiary przeprowadzono na próbce mosiądzu dwufazowego. Wykazano, że technika jest zdolna do pracy przy znacznie wyższej rozdzielczości. Za pomocą techniki możliwe było wyznaczenie wartości lokalnych gęstości prądów korozyjnych oraz obu współczynników Tafela. Zmiany wartości zestawiono z poszczególnymi fazami występującymi w strukturze mosiądzu. Dodatkowo wprowadzono nowy skrót *HAM* (ang. *harmonic analysis microscopy*). Mianem tym zdefiniowano technikę mikroskopową zdolną do lokalnych pomiarów harmonicznym w środowisku elektrolitycznym.

Podsumowując obie metody zostały zweryfikowane pod kątem poprawności działania. Pozwalają na przestrzenną detekcję linii pola elektrycznego i dostarczają rzetelnych wyników. Dodatkowo wykazano, że możliwe jest samodzielne stworzenie stanowiska pomiarowego do elektrochemicznych pomiarów SPM.



## 9. Literatura

- [1] C. Gerhard, Optics manufacturing: components and systems, CRC Press, Boca Raton, 2018.
- [2] Arystofanes, Chmury, tłum. Edmund Cięglewicz, 423AD.
- [3] T.M. Murphy, Pliny the Elder's natural history: the empire in the encyclopedia, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2004.
- [4] J.L. Santos, F. Farahi, eds., Handbook of optical sensors, CRC Press, Boca Raton London New York, 2015.
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57–61. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178–180. doi:10.1063/1.92999.
- [7] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930–933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [8] S.V. Kalinin, ed., Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale, Springer, New York, NY, 2007.
- [9] R. Garcia, A.W. Knoll, E. Riedo, Advanced scanning probe lithography, Nat. Nanotechnol. 9 (2014) 577–587. doi:10.1038/nnano.2014.157.
- [10] Y.K. Ryu, R. Garcia, Advanced oxidation scanning probe lithography, Nanotechnology. 28 (2017) 142003. doi:10.1088/1361-6528/aa5651.
- [11] D. Wouters, U.S. Schubert, Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 2480–2495. doi:10.1002/anie.200300609.
- [12] [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/) dostęp online 04.04.2018.
- [13] [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/) dostęp online 04.04.2018.
- [14] R. Oltra, ed., Local probe techniques for corrosion research, CRC Press [u.a.], Boca Raton, Fla., 2007.
- [15] C.K. Walker, G.C. Maddux, Corrosion-Monitoring Techniques and Applications, CORROSION. 45 (1989) 847–852. doi:10.5006/1.3584992.
- [16] L. Yang, ed., Techniques for corrosion monitoring, CRC Press, Boca Raton, Fla, 2008.
- [17] H.J. De Bruyn, Current corrosion monitoring trends in the petrochemical industry, Int. J. Press. Vessels Pip. 66 (1996) 293–303. doi:10.1016/0308-0161(95)00103-4.
- [18] Y. Li, Y. Zhang, S. Jungwirth, N. Seely, Y. Fang, X. Shi, Corrosion inhibitors for metals in maintenance equipment: introduction and recent developments, Corros. Rev. 32 (2014) 163–181. doi:10.1515/corrrev-2014-0002.
- [19] P.B. Raja, S. Ghoreishiamiri, M. Ismail, NATURAL CORROSION INHIBITORS FOR STEEL REINFORCEMENT IN CONCRETE — A REVIEW, Surf. Rev. Lett. 22 (2015) 1550040. doi:10.1142/S0218625X15500407.
- [20] S. Szabo, I. Bakos, Cathodic Protection with Sacrificial Anodes, Corros. Rev. 24 (2006) 231–280. doi:10.1515/CORRREV.2006.24.3-4.231.
- [21] K.M. Usher, A.H. Kaksonen, I. Cole, D. Marney, Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes, Int. Biodeterior. Biodegrad. 93 (2014) 84–106. doi:10.1016/j.ibiod.2014.05.007.
- [22] G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 2. Ferrous metals, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 85–100. doi:10.1007/s100080100211.

- [23] Y.I. Kuznetsov, Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions, *Russ. Chem. Rev.* 73 (2004) 75–87. doi:10.1070/RC2004v073n01ABEH000864.
- [24] K.D. Ralston, N. Birbilis, Effect of Grain Size on Corrosion: A Review, *Corrosion*. 66 (2010) 075005-075005–13. doi:10.5006/1.3462912.
- [25] J. Verma, R.V. Taiwade, Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review, *J. Manuf. Process.* 25 (2017) 134–152. doi:10.1016/j.jmapro.2016.11.003.
- [26] L. Burczyk, K. Darowicki, Determination of Local Corrosion Current from Individual Harmonic Components, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C796–C800. doi:10.1149/2.1001713jes.
- [27] V. Randle, Grain boundary engineering: an overview after 25 years, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 253–261. doi:10.1179/026708309X12601952777747.
- [28] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring, *Electrochimica Acta*. 258 (2017) 1463–1475. doi:10.1016/j.electacta.2017.12.017.
- [29] V. Maurice, P. Marcus, Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales, *Prog. Mater. Sci.* 95 (2018) 132–171. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.03.001.
- [30] N. Sridhar, Local Corrosion Chemistry—A Review, *CORROSION*. 73 (2017) 18–30. doi:10.5006/2246.
- [31] K. Eckhard, W. Schuhmann, Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM), *The Analyst*. 133 (2008) 1486–1497. doi:10.1039/b806721j.
- [32] A.S. Ordeñana-Martínez, M.E. Rincón, M. Vargas, A. Estrada-Vargas, N. Casillas, M. Bárcena-Soto, E. Ramos, Carbon nanotubes/carbon xerogel-nafion electrodes: a comparative study of preparation methods, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3777–3782. doi:10.1007/s10008-012-1819-z.
- [33] A. Baranski, P. Diakowski, Application of AC impedance techniques to Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 683–692. doi:10.1007/s10008-004-0533-x.
- [34] C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, The origin of the complex character of the Ohmic impedance, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6313–6321. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.036.
- [35] J.S. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, 3rd ed, J. Wiley, Hoboken, N.J, 2004.
- [36] Sumariyah, Kusminarto, A. Hermanto, P. Nuswantoro, Z. Muhlisin, E. Setiawati, Modeling of Electric Potential Distribution in EHD Flow Zone Utilizing Pin-Multi Ring Concentric Electrodes, *Procedia Environ. Sci.* 23 (2015) 260–265. doi:10.1016/j.proenv.2015.01.039.
- [37] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 337–347. doi:10.1007/s100080050164.
- [38] R. Montoya, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance, *Electrochem. Commun.* 15 (2012) 5–9. doi:10.1016/j.elecom.2011.11.011.
- [39] A.M. Mierisch, S.R. Taylor, V. Celli, Understanding the Degradation of Organic Coatings Through Local Electrochemical Impedance Methods, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B309–B315. doi:10.1149/1.1576224.
- [40] D.W.M. Arrigan, Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications, *The Analyst*. 129 (2004) 1157–1165. doi:10.1039/b415395m.

- [41] I. Frateur, V.M. Huang, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, Experimental Issues Associated with Measurement of Local Electrochemical Impedance, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C719–C727. doi:10.1149/1.2789292.
- [42] I. Frateur, V.M.-W. Huang, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 7386–7395. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.012.
- [43] J.F. Pagotto, M.F. Montemor, F.J. Recio, A.J. Motheo, A.M. Simões, P. Herrasti, Visualisation of the Galvanic Effects at Welds on Carbon Steel, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 667–675. doi:10.5935/0103-5053.20150024.
- [44] G. Baril, C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère, Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B488–B493. doi:10.1149/1.1602080.
- [45] R.S. Lillard, P.J. Moran, H.S. Isaacs, A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1007–1012. doi:10.1149/1.2069332.
- [46] V.M. Huang, S.-L. Wu, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 8048–8057. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.018.
- [47] J.V. Ferrari, H.G. De Melo, M. Keddam, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Influence of normal and radial contributions of local current density on local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 60 (2012) 244–252. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.053.
- [48] R. Gravina, N. Pébère, A. Laurino, C. Blanc, Corrosion behaviour of an assembly between an AA1370 cable and a pure copper connector for car manufacturing applications, *Corros. Sci.* 119 (2017) 79–90. doi:10.1016/j.corsci.2017.02.022.
- [49] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 1473–1479. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [50] E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle, H. Takenouti, A Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance Using A Single Vibrating Probe, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L87–L90. doi:10.1149/1.1837562.
- [51] E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle, H. Takenouti, Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode, *Electrochimica Acta.* 44 (1999) 4117–4127. doi:10.1016/S0013-4686(99)00126-7.
- [52] M. Khobaib, A. Rensi, T. Matakis, M. Donley, Real time mapping of corrosion activity under coatings, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 266–272. doi:10.1016/S0300-9440(01)00141-2.
- [53] M. Mouanga, F. Andreatta, M.-E. Druart, E. Marin, L. Fedrizzi, M.-G. Olivier, A localized approach to study the effect of cerium salts as cathodic inhibitor on iron/aluminum galvanic coupling, *Corros. Sci.* 90 (2015) 491–502. doi:10.1016/j.corsci.2014.03.026.
- [54] A.C. Bastos, M.C. Quevedo, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C973–C990. doi:10.1149/2.0431714jes.
- [55] H.S. Isaacs, Limitations of *In Situ* Current Density Mapping for Vibrating Electrodes Close to Metal Surfaces, *CORROSION.* 46 (1990) 677–679. doi:10.5006/1.3585167.
- [56] H. Krawiec, V. Vignal, J. Banas, Local electrochemical impedance measurements on inclusion-containing stainless steels using microcapillary-based techniques, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6070–6074. doi:10.1016/j.electacta.2008.12.022.
- [57] H. Krawiec, V. Vignal, H. Amar, P. Peyre, Local electrochemical impedance spectroscopy study of the influence of ageing in air and laser shock processing on the micro-electrochemical behaviour of AA2050-T8 aluminium alloy, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 9581–9587. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.091.

- [58]H. Krawiec, S. Stanek, V. Vignal, J. Lelito, J.S. Suchy, The use of microcapillary techniques to study the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy at the microscale, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3108–3113. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.054.
- [59]M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M.M. Lohrengel, Impedance spectroscopy in micro systems, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 2127–2134. doi:10.1016/S0013-4686(02)00085-3.
- [60]J.-B. Jorcin, H. Krawiec, N. Pébère, V. Vignal, Comparison of local electrochemical impedance measurements derived from bi-electrode and microcapillary techniques, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 5775–5781. doi:10.1016/j.electacta.2009.05.029.
- [61]E.M. Stein, T.S. Murphy, *Harmonic analysis: real-variable methods, orthogonality, and oscillatory integrals*, Princeton University Press, Princeton, N.J, 1993.
- [62]F.-Y. Maeda, *Dirichlet Integrals on Harmonic Spaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980. doi:10.1007/BFb0093376.
- [63]J. Dévay, L. Mészáros, Study of the rate of corrosion of metals by faradaic distortion method, I, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 100 (1979) 183–202.
- [64]L. Mészáros, B. Lengyel, F. Janáczik, Study of the Rate of Underpaint Corrosion by Faradaic Distortion Method, *Mater. Chem.* 7 (1982) 165-182.
- [65]L. Mészáros, Application of Harmonic Analysis in the Measuring Technique of Corrosion, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2068-2071. doi:10.1149/1.2055062.
- [66]A. Pirnát, L. Mészáros, B. Lengyel, A comparison of electrochemical and analytical chemical methods for the determination of the corrosion rate with very efficient inhibitors, *Corros. Sci.* 37 (1995) 963–973. doi:10.1016/0010-938X(95)00007-7.
- [67]R.W. Bosch, Harmonic Analysis of Corroding Systems Considering Diffusion Phenomena, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 4033-4039. doi:10.1149/1.1837332.
- [68]W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, Harmonic analysis of carbon dioxide corrosion, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1213–1221. doi:10.1016/S0010-938X(01)00136-6.
- [69]J. Jankowski, Harmonic Synthesis: A Novel Electrochemical Method for Corrosion Rate Monitoring, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B181. doi:10.1149/1.1559065.
- [70]J.J. Kim, Y.M. Young, Study on the Frequency Dependence of Harmonic Current, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 6949–6961.
- [71]U.M. Angst, B. Elsener, Measuring corrosion rates: A novel AC method based on processing and analysing signals recorded in the time domain, *Corros. Sci.* 89 (2014) 307–317. doi:10.1016/j.corsci.2014.09.013.
- [72]K. Darowicki, J. Majewska, Harmonic Analysis Of Electrochemical and Corrosion Systems - A Review, *Corros. Rev.* 17 (1999) 383-400. doi:10.1515/CORREVE.1999.17.5-6.383.
- [73]J.S. Gill, L.M. Callow, J.D. Scantlebury, Corrosion Measurements Derived from Small Perturbation Non-Linearity—Part 1: Harmonic Analysis, *CORROSION.* 39 (1983) 61–66. doi:10.5006/1.3580816.
- [74]R. Vedalakshmi, S. Manoharan, H.-W. Song, N. Palaniswamy, Application of harmonic analysis in measuring the corrosion rate of rebar in concrete, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2777–2789. doi:10.1016/j.corsci.2009.07.014.
- [75]B. Rosborg, D. Eden, O. Karnland, J. Pan, L. Werme, The Corrosion Rate of Copper in a Test Parcel at the Äspö Hard Rock Laboratory, *MRS Proc.* 807 (2003) 13-15. doi:10.1557/PROC-807-489.
- [76]J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11-19. doi:10.1039/df9470100011.
- [77]M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley, Hoboken, N.J, 2008.
- [78]E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd edition, Wiley-Interscience, Hoboken (New Jersey), 2005.
- [79]A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, in: B.E. Conway, J.O. Bockris, R.E. White (Eds.), *Mod. Asp. Electrochem.*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002: pp. 143–248. doi:10.1007/0-306-46916-2\_2.

- [80] K. Darowicki, Theoretical description of fundamental-harmonic impedance of a two-step electrode reaction, *Electrochimica Acta*. 40 (1995) 767–774. doi:10.1016/0013-4686(94)00335-X.
- [81] V.F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*, Wiley, Hoboken, N.J, 2012.
- [82] S. Krause, *Impedance Methods*, in: A.J. Bard (Ed.), *Encycl. Electrochem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007. doi:10.1002/9783527610426.bard030206.
- [83] J. Ryl, J. Wysocka, M. Jarzynka, A. Zielinski, J. Orlikowski, K. Darowicki, Effect of native air-formed oxidation on the corrosion behavior of AA 7075 aluminum alloys, *Corros. Sci.* 87 (2014) 150–155. doi:10.1016/j.corsci.2014.06.022.
- [84] J. Orlikowski, J. Ryl, M. Jarzynka, S. Krakowiak, K. Darowicki, Instantaneous Impedance Monitoring of Aluminum Alloy 7075 Corrosion in Borate Buffer with Admixed Chloride Ions, *CORROSION*. 71 (2015) 828–838. doi:10.5006/1546.
- [85] A.J. Bard, M.V. Mirkin, eds., *Scanning electrochemical microscopy*, 2nd ed, CRC Press, Boca Raton, Fla, 2012.
- [86] H.S. Isaacs, M.W. Kendig, Determination of Surface Inhomogeneities Using a Scanning Probe Impedance Technique, *CORROSION*. 36 (1980) 269–274. doi:10.5006/0010-9312-36.6.269.
- [87] J. Kubisztal, *Elektrochemiczne metody skaningowe i ich zastosowanie w inżynierii korozyjnej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2013.
- [88] V.M.-W. Huang, V. Vivier, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C81–C88. doi:10.1149/1.2398882.
- [89] V.M.-W. Huang, V. Vivier, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C99–C107. doi:10.1149/1.2398894.
- [90] C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, On the Origin of the Imaginary Part of the Ohmic Impedance, in: *ECS*, 2009: pp. 11–22. doi:10.1149/1.3244211.
- [91] V.M.-W. Huang, V. Vivier, I. Frateur, M.E. Orazem, B. Tribollet, The Global and Local Impedance Response of a Blocking Disk Electrode with Local Constant-Phase-Element Behavior, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C89–C98. doi:10.1149/1.2398889.
- [92] I. Annergren, D. Thierry, F. Zou, Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying Pitting Corrosion on Stainless Steels, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1208–1215. doi:10.1149/1.1837574.
- [93] V. Shkirskiy, P. Volovitch, V. Vivier, Development of quantitative Local Electrochemical Impedance Mapping: an efficient tool for the evaluation of delamination kinetics, *Electrochimica Acta*. 235 (2017) 442–452. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.076.
- [94] F. Zou, D. Thierry, Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 3293–3301. doi:10.1016/S0013-4686(97)00180-1.
- [95] S.R. Taylor, Incentives for using local electrochemical impedance methods in the investigation of organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 141–148. doi:10.1016/S0300-9440(01)00183-7.
- [96] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach, *Corros. Sci.* 101 (2015) 66–74. doi:10.1016/j.corsci.2015.09.002.
- [97] G. Boisier, N. Portail, N. Pébère, Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6182–6189. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.080.

- [98] X. Zheng, Q. Liu, H. Ma, S. Das, Y. Gu, L. Zhang, Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy, *Surf. Coat. Technol.* 347 (2018) 286–296. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.010.
- [99] M.C.S.S. Macedo, I.C.P. Margarit-Mattos, F.L. Fragata, J.-B. Jorcin, N. Pébère, O.R. Mattos, Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1322–1327. doi:10.1016/j.corosci.2009.03.016.
- [100] X. Liu, Y. Shao, M. Liu, S. Chen, F. Wang, L. Wang, LEIS study of the protection of zinc phosphate/epoxy coatings under cathodic protection, *RSC Adv.* 6 (2016) 46479–46486. doi:10.1039/C6RA06377B.
- [101] G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1789–1794. doi:10.1016/j.corosci.2009.05.005.
- [102] A.S. Nguyen, N. Pébère, A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy, *Electrochimica Acta.* 222 (2016) 1806–1817. doi:10.1016/j.electacta.2016.11.152.
- [103] K. Darowicki, Theoretical description of the measuring method of instantaneous impedance spectra, *J. Electroanal. Chem.* 486 (2000) 101–105. doi:10.1016/S0022-0728(00)00110-8.
- [104] K. Darowicki, P. Ślepski, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy of the first order electrode reaction, *J. Electroanal. Chem.* 547 (2003) 1–8. doi:10.1016/S0022-0728(03)00154-2.
- [105] K. Darowicki, A. Zielinski, P. Ślepski, Continuous-Frequency Method of Measurement of Electrode Impedance, *Instrum. Sci. Technol.* 31 (2003) 53–63. doi:10.1081/CI-120018407.
- [106] P. Ślepski, K. Darowicki, Sprawozdanie merytoryczne z wykonania projektu rozwojowego N R05 0065 06/2009, Gdańsk, 2012.
- [107] J. Ryl, K. Darowicki, Impedance Monitoring of Carbon Steel Cavitation Erosion under the Influence of Corrosive Factors, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) P44–P49. doi:10.1149/1.2840619.
- [108] J. Ryl, J. Wysocka, P. Ślepski, K. Darowicki, Instantaneous impedance monitoring of synergistic effect between cavitation erosion and corrosion processes, *Electrochimica Acta.* 203 (2016) 388–395. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.216.
- [109] J. Ryl, K. Darowicki, P. Ślepski, Evaluation of cavitation erosion–corrosion degradation of mild steel by means of dynamic impedance spectroscopy in galvanostatic mode, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1873–1879. doi:10.1016/j.corosci.2011.02.004.
- [110] H. Gerengi, K. Darowicki, P. Ślepski, G. Bereket, J. Ryl, Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 897–902. doi:10.1007/s10008-009-0923-1.
- [111] K. Darowicki, S. Krakowiak, P. Ślepski, Evaluation of pitting corrosion by means of dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 49 (2004) 2909–2918. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.070.
- [112] A. Arutunow, Instantaneous impedance evaluation of dissolution of AISI 304 stainless steel during intergranular corrosion, *Anti-Corros. Methods Mater.* 59 (2012) 220–224. doi:10.1108/00035591211265451.
- [113] K. Darowicki, P. Ślepski, M. Szociński, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 52 (2005) 306–310. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.06.007.
- [114] K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 352–359. doi:10.1007/s10008-003-0470-0.

- [115] P. Slepski, K. Darowicki, E. Janicka, G. Lentka, A complete impedance analysis of electrochemical cells used as energy sources, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3539–3549. doi:10.1007/s10008-012-1825-1.
- [116] J. Ryl, A. Zielinski, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, T. Ossowski, K. Darowicki, Chemical-Assisted Mechanical Lapping of Thin Boron-Doped Diamond Films: A Fast Route Toward High Electrochemical Performance for Sensing Devices, *Electrochimica Acta.* 242 (2017) 268–279. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.027.
- [117] J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepski, M. Sobaszek, K. Darowicki, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) as a Tool for Analyzing Surface Oxidation Processes on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) H359–H364. doi:10.1149/2.016406jes.
- [118] J. Ryl, L. Burczyk, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, K. Darowicki, Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by means of dynamic impedance technique, *Carbon.* 96 (2016) 1093–1105. doi:10.1016/j.carbon.2015.10.064.
- [119] A. Arutunow, M.T. Tobiszewski, K. Darowicki, Electrical and mechanical characterization of two-phase alloys by means of scanning probe microscopy in dynamic impedance spectroscopy mode, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 172–176. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.214.
- [120] M.T. Tobiszewski, A. Arutunow, K. Darowicki, Application of Dynamic Impedance Spectroscopy to Scanning Probe Microscopy, *Microsc. Microanal.* 20 (2014) 582–585. doi:10.1017/S1431927613013974.
- [121] A. Zieliński, R. Bogdanowicz, J. Ryl, L. Burczyk, K. Darowicki, Local impedance imaging of boron-doped polycrystalline diamond thin films, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 131908. doi:10.1063/1.4897346.
- [122] D.J. Miller, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination?, *Surf. Interface Anal.* 33 (2002) 299–305. doi:10.1002/sia.1188.
- [123] L. Burczyk, K. Darowicki, Local electrochemical impedance spectroscopy in dynamic mode of galvanic coupling, *Electrochimica Acta.* 282 (2018) 304–310. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.192.
- [124] L.V.S. Philippe, G.W. Walter, S.B. Lyon, Investigating Localized Degradation of Organic Coatings, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B111–B119. doi:10.1149/1.1554913.
- [125] M. Mouanga, M. Puiggali, B. Tribollet, V. Vivier, N. Pébère, O. Devos, Galvanic corrosion between zinc and carbon steel investigated by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 88 (2013) 6–14. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.002.
- [126] J.-B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C46–C51. doi:10.1149/1.2803506.
- [127] L. Lacroix, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Localized Approach to Galvanic Coupling in an Aluminum–Magnesium System, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C259–C265. doi:10.1149/1.3148833.
- [128] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, K. Darowicki, Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 778 (2016) 126–136. doi:10.1016/j.jelechem.2016.08.028.
- [129] S.-L. Wu, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, Impedance of a Disk Electrode with Reactions Involving an Adsorbed Intermediate: Local and Global Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C28–C38. doi:10.1149/1.3009226.
- [130] S.-L. Wu, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, Impedance of a Disk Electrode with Reactions Involving an Adsorbed Intermediate: Experimental and Simulation Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C214–C221. doi:10.1149/1.3123193.

- [131] B. Lovreček, N. Marinčič, Kinetics of electrode processes of dissolution and deposition of cadmium, *Electrochimica Acta*. 11 (1966) 237–249. doi:10.1016/0013-4686(66)80011-7.
- [132] C.P. de Abreu, C.M. de Assis, P.H. Suegama, I. Costa, M. Keddad, H.G. de Melo, V. Vivier, Influence of probe size for local electrochemical impedance measurements, *Electrochimica Acta*. 233 (2017) 256–261. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.017.
- [133] B. Losiewicz, M. Popczyk, A. Smolka, M. Szklarska, P. Osak, A. Budniok, Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying the Corrosion Processes in a Nanoscale, *Solid State Phenom.* 228 (2015) 383–393. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.228.383.
- [134] R.M. Souto, J.J. Santana, A.G. Marques, A.M. Simões, Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of Corrosion Inhibitor Films on Copper, in: *ECS Trans.*, 2012: pp. 227–235. doi:10.1149/1.3697592.
- [135] J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of cadmium- and silver-oxygen surfaces, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2193–2199. doi:10.1021/ac60363a019.
- [136] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1325–1334. doi:10.1002/sia.6239.
- [137] B.E. Jewell, N.C. Halder, W.E. Swartz, X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectra of Cadmium Thin Films, *Phys. Status Solidi B.* 130 (1985) 699–709. doi:10.1002/pssb.2221300233.
- [138] C. Jardin, M. Ghamnia, M. Bouslama, B. Khelifa, The oxygen O - KLL Auger spectra of cadmium oxide, *Vacuum.* 42 (1991) 983–986. doi:10.1016/0042-207X(91)90004-3.
- [139] S. Ciampi, V. Di Castro, C. Furlani, G. Polzonetti, Cadmium oxidation in different environments: an XPS study, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 60 (1992) 375–383. doi:10.1016/0368-2048(92)80030-C.
- [140] S. Aksela, H. Aksela, M. Vuontisjärvi, J. Väyrynen, E. Lähteenkorva, Solid state effects in the M4,5N4,5N4,5 Auger electron spectrum of cadmium, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 11 (1977) 137–145. doi:10.1016/0368-2048(77)85104-9.
- [141] V. Di Castro, G. Polzonetti, G. Contini, XPS study of the oxidation of a Cu-Cd thin film, *Surf. Sci.* 251–252 (1991) 814–818. doi:10.1016/0039-6028(91)91104-6.
- [142] K. Darowicki, Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode process, *J. Electroanal. Chem.* 394 (1995) 81–86. doi:10.1016/0022-0728(95)04065-V.
- [143] B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L.C. Dufour, E. Finot, SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1143–1159. doi:10.1016/S0010-938X(02)00222-6.
- [144] R. Zlatev, B. Valdex Salas, M. Stoytcheva, R. Ramos, S. Kiyota, Solution Conductivity Influence on Pitting Corrosion Studies by SVET, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2746-2757.
- [145] P. Walker, W.H. Tarn, eds., *CRC handbook of metal etchants*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [146] Z. Wendorf, *Metaloznawstwo z obróbką cieplną*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1964.



## Indeks rysunków

<b>Rysunek 1.1</b> Wyniki modelowania za pomocą równania różniczkowego Laplace'a przedstawiające rozkład lokalnych potencjałów oraz linii pola elektrycznego nad połączeniem galwanicznym magnez/aluminium umieszczonym w materiale izolującym elektrycznie dla częstotliwości pobudzenia równej 100 kHz (a), oraz 2 mHz (b) [34]. ...16	16
<b>Rysunek 1.2</b> Schematyczne zobrazowanie linii pola elektrycznego dla elektrody z planarną dyfuzją (a) oraz dyfuzją na elektrodzie cofniętej (b). ....17	17
<b>Rysunek 1.3</b> (a) Bi-elektroda wykorzystana podczas jednego z pierwszych literaturowych doniesień ukazujących LEIS [45], (b) bi-elektroda składająca się z dwóch platynowych drutów zatopionych w szkłe [46], (c) zdjęcie makroskopowe bi-elektrody dostępnej komercyjnie, (d) powiększenie mikroskopowe platynowego pierścienia, (e) powiększenie mikroskopowe zakrzywionej platynowej końcówki.....19	19
<b>Rysunek 1.4</b> Schemat ideowy pomiaru lokalnego potencjału za pomocą wibrującej elektrody (a). Układ składający się z mikrokapilary (b). ....20	20
<b>Rysunek 3.1</b> Schematyczny rysunek definiujący składowe lokalnej impedancji. $Z_e(r)$ określa lokalną impedancję omową, $Z_c(r)$ lokalną impedancję pojemnościową, $i(r)$ wartość lokalnej gęstości prądu, $V$ potencjał elektrody badanej, $\Phi_o$ potencjał w zewnętrznym punkcie podwójnej warstwy, $\Phi_\infty$ potencjał w głębi roztworu. ....30	30
<b>Rysunek 3.2</b> Schemat operacji na częstotliwościach prowadzący do pobudzenia wieloczęstotliwościowego będącego superpozycją wielu częstotliwości. ....34	34
<b>Rysunek 4.1</b> Poglądowy schemat idei pomiarowej. Wykorzystanie gradientu potencjału nad materiałem badanym, następane obliczenie gęstości prądu i linearyzacja wyniku lub analiza harmoniczna szeregu Taylora. ....37	37
<b>Rysunek 4.2</b> Schemat prezentujący standardowe podejście do techniki LEIM (a) oraz lokalne dynamiczne pomiary impedancyjne (b). ....38	38
<b>Rysunek 5.1</b> Zdjęcie prototypowego układu służącego do pomiarów SPM w środowiskach elektrolitycznych.....40	40
<b>Rysunek 5.2</b> Uproszczony schemat układu pomiarowego wykorzystującego bi-elektrodę. ....42	42
<b>Rysunek 6.1</b> Schemat próbki połączenia galwanicznego. Przerwana linia prezentuje obszar objęty lokalnymi pomiarami impedancyjnymi, natomiast strzałka prezentuje kierunek skanowania. ....44	44
<b>Rysunek 6.2</b> Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego cynk/miedź otrzymane techniką dynamiczną. ....47	47
<b>Rysunek 6.3</b> Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną. ....49	49

<b>Rysunek 6.4</b> Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną. Wyniki po 24 godzinnej ekspozycji.....	51
<b>Rysunek 6.5</b> Porównanie lokalnych widm impedancyjnych w projekcji Nyquista dla kadmu po 1 oraz 24 godzinach ekspozycji (a), dla miedzi po 1 oraz 24 godzinach ekspozycji (b). Strzałką zaznaczono składową impedancyjną dla częstotliwości 31 Hz. ....	52
<b>Rysunek 6.6</b> Lokalne widma impedancyjne dla połączenia galwanicznego kadm/miedź otrzymane techniką dynamiczną. Wyniki po jednogodzinnej ekspozycji dla roztworu natlenionego.....	53
<b>Rysunek 6.7</b> Chwilowe lokalne widma impedancyjne zarejestrowane dla miedzi w trakcie zwiększania odległości sonda-próbka otrzymane techniką dynamiczną. ....	55
<b>Rysunek 6.8</b> Lokalne widma impedancyjne dla miedzi zarejestrowane w roztworze $\text{Na}_2\text{SO}_4$ o stężeniu $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ otrzymane techniką dynamiczną. Dodatek $0.5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ w 100-tnej sekundzie pomiaru. ....	57
<b>Rysunek 6.9</b> Porównanie lokalnych widm impedancyjnych otrzymanych dla miedzi techniką dynamiczną oraz klasyczną przed dodatkiem $\text{H}_2\text{O}_2$ (a), po dodaniu $0.5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (b).....	59
<b>Rysunek 6.10</b> Mikrofotografie wykonane techniką SEM prezentujące stan powierzchni połączenia galwanicznego pomiędzy kadmem a miedzią przed ekspozycją (a) oraz po 24 godzinnej ekspozycji (b). ....	60
<b>Rysunek 6.11</b> Widma wysokorozdzielczościowe sygnału Auger dla regionu charakterystycznego dla miedzi (a) oraz kadmu (b).....	62
<b>Rysunek 6.12</b> Globalne widma impedancyjne zarejestrowane równoległe do pomiarów lokalnych. Porównanie globalnego widma impedancyjnego po 1 godzinie ekspozycji z widmem po 24 godzinach ekspozycji dla połączenia kadm/miedź (a). Porównanie globalnego widma impedancyjnego po 1 godzinie ekspozycji z widmem w natlenionym elektrolicie po 1 godzinie dla połączenia kadm/miedź (b). ....	63
<b>Rysunek 7.1</b> Mapy o rozmiarze $2 \times 2 \text{ mm}$ przedstawiające pierwszą (a), drugą (b) oraz trzecią (c) lokalną amplitudę składowej harmonicznej zarejestrowaną nad próbką o średnicy $1 \text{ mm}$ wykonanej ze stali AISI 304 w roztworze $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ . Białym okręgiem o średnicy $1 \text{ mm}$ zaznaczono przybliżone położenie materiału badanego...	69
<b>Rysunek 7.2</b> Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymane za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia cynk/miedź. ....	72
<b>Rysunek 7.3</b> Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymana za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia kadm/miedź.....	73

<b>Rysunek 7.4</b> Mapa przedstawiająca lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego otrzymana za pomocą analizy harmonicznej dla połączenia kadm/miedź po 24 godzinach ekspozycji. ....	74
<b>Rysunek 7.5</b> Poglądowy schemat stanowiska pomiarowego składającego się z sondy w postaci dwóch ultramikroelektrod. ....	76
<b>Rysunek 7.6</b> Mapy prezentujące wartości gęstości prądu poszczególnych harmonicznych: pierwszej (a), drugiej (b) oraz trzeciej (c). ....	77
<b>Rysunek 7.7</b> Zdjęcie wykonane techniką SEM przedstawiające strukturę powierzchni mosiądzu M58 (a), lokalne wartości gęstości prądu korozyjnego mosiądzu dwufazowego (b). ....	79
<b>Rysunek 7.8</b> Lokalne wartości współczynnika beta dla reakcji anodowej (a) oraz katodowej (b).....	80
<b>Rysunek 7.9</b> Zdjęcie wykonane techniką SEM fragmentu powierzchni mosiądzu (a) oraz wykres przedstawiający zmiany obliczonych wartości gęstości prądu korozyjnego na podstawie lokalnej analizy harmonicznej (b). Biała linia na mikrofotografii SEM oznacza przybliżony obszar nad którym poruszano sondę w trakcie pomiaru. ....	81
<b>Rysunek 7.10</b> Wybrany wykres krzywej polaryzacyjnej dla mosiądzu M58 w natlenionym roztworze chlorku potasu o stężeniu $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . ....	82

## Indeks tabel

<b>Tabela 1</b> Zestawienie laureatów nagrody Nobla w dziedzinie chemii oraz fizyki za osiągnięcia związane z mikroskopią [12,13]. .....	11
<b>Tabela 2</b> Charakterystyka wykorzystanych silników .....	41
<b>Tabela 3</b> Zestawienie potencjałów obwodu otwartego OCP (ang. Open Circuit Potential) dla wybranych połączeń galwanicznych w 1 mmol dm <sup>-3</sup> roztworze Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> po ustabilizowaniu się potencjału. ....	45
<b>Tabela 4</b> Zestawienie wyników pomiarowych otrzymanych z wykorzystaniem lokalnej analizy harmonicznej oraz krzywych polaryzacyjnych.....	83

# Dorobek naukowo – technologiczny

## Publikacje

- Zieliński, R. Bogdanowicz, J. Ryl, **L. Burczyk**, K. Darowicki; Local impedance imaging of boron-doped polycrystalline diamond thin films; Applied Physics Letters 105 (2014) 131908. doi:10.1063/1.4897346
- J. Ryl, **L. Burczyk**, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, K. Darowicki; Study on surface termination of boron-doped diamond electrodes under anodic polarization in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by means of dynamic impedance technique; Carbon 96 (2016) 1093-1105. doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.064
- J. Ryl, A. Zieliński, **L. Burczyk**, R. Bogdanowicz, T. Ossowski, K. Darowicki; Chemical-Assisted Mechanical Lapping of Thin Boron-Doped Diamond Films: A Fast Route Toward High Electrochemical Performance for Sensing Devices; Electrochimica Acta 242 (2017) 268-279. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.027
- K. Grochowska, K. Siuzdak, L. Macewicz, F. Skiba, M. Szkoda, J. Karczewski, **L. Burczyk**, G. Sliwinski; Nanostructuring of thin Au films deposited on ordered Ti templates for applications in SERS; Applied Surface Science 418 (2017) 472-480. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.163
- **L. Burczyk**, K. Darowicki; Determination of Local Corrosion Current from Individual Harmonic Components; Journal of the Electrochemical Society 164 (2017) C796-C800. doi:10.1149/2.1001713jes
- **L. Burczyk**, K. Darowicki; Local electrochemical impedance spectroscopy in dynamic mode of galvanic coupling; Electrochimica Acta 282 (2018) 304-310. doi:10.1016/j.electacta.2018.05.192
- J. Ryl, **L. Burczyk**, A. Zieliński, R. Bogdanowicz, K. Darowicki; Heterogeneous oxidation of highly-boron doped diamond electrodes and its influence on surface electrochemical activity; w recenzji.

## Wystąpienia konferencyjne

- L. Golunski, N. Kwietniewski, P. Plotka, R. Bogdanowicz, M. Bockrath, **L. Burczyk**; Electrical Characterization of Diamond/Boron Doped Diamond Nanostructures for Use in Harsh Environment Applications; MRS Fall Meeting, Boston, Stany Zjednoczone, 2014. Poster – bez uczestnictwa.
- J. Ryl, **L. Burczyk**, R. Bogdanowicz, K. Darowicki; Determination of termination kinetics of BDD electrodes under anodic polarization in sulfuric acid by means of

Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy; 20 Hasselt Diamond Workshop, Hasselt, Belgia, 2015. Poster – bez uczestnictwa.

- **L. Burczyk**, K. Darowicki; Mathematical analysis of local harmonic over constructing materials, 7th Kurt-Schwabe-Symposium, 2016, Mittweida, Niemcy. Poster – uczestnictwo czynne.
- J. Ryl, **L. Burczyk**, A. Zieliński, A. Franczak, M. Sobaszek, R. Bogdanowicz; The influence of anodic polarization on electrochemically active surface area heterogeneity of highly boron-doped diamond electrodes; 23<sup>rd</sup> Hasselt Diamond Workshop, Hasselt, Belgia, 2018. Poster – bez uczestnictwa.
- **L. Burczyk**, K. Darowicki; Local electrochemical impedance spectroscopy in dynamic mode; EMCR 2018, Cambridge, Anglia. Poster - uczestnictwo czynne

#### Udział w projektach grantowych

- Kierownik projektu grantowego: Preludium 2015/19/N/ST5/02659 pt.: „Określenie kinetyki procesów korozji lokalnej za pomocą nowego zmiennoprądowego trybu Elektrochemicznej Mikroskopii Skaningowej” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.
- Wykonawca projektu grantowego: Sonata 2015/17/D/ST5/02571 pt.: „Elektrochemiczna modyfikacja elektrod z cienkowarstwowego diamentu domieszkowanego borem (BDD)” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

#### Prace dla przemysłu

- „Ocena warunków pracy instalacji destylacji atmosferycznej DRW-4” 2015, *PKN ORLEN SA, Płock*.
- „Stworzenie systemu czujników wykorzystanych w sieci wodociągów” 2015, *Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*.
- „Analysis of the chemical composition” 2016, *Damen Shipyard S.A, Gdynia*.
- “Badanie składu powierzchni próbki osadu z wymiennika 04E102 instalacji Krakingu Katalitycznego II” 2016, *PKN ORLEN, Płock*.
- „Wdrożenia procedury Risk Based Inspection na wybranych instalacjach wchodzących w skład Rafinerii Lotos na terenie” 2016, *LOTOS, Gdańsk*.
- „Opracowanie systemu monitorowania korozji instalacji podstawowej Alkilacji HF w celu bieżącej oceny zagrożenia korozyjnego instalacji” 2016, *PKN ORLEN, Płock*.
- „Kontrola zagrożenia korozyjno-osadowego instalacji Olefiny II w latach 2015-2017” *PKN ORLEN, Płock*.

- „Kontrola zagrożenia korozyjno-osadowego instalacji FKK II i OBK w latach 2015-2017” *PKN ORLEN, Płock.*
- „Kontrola zagrożenia korozyjno-osadowego instalacji HOG i HONH w latach 2015-2017” *PKN ORLEN, Płock.*
- „Badanie mikroskopowe stali Duplex: określenie składu chemicznego oraz średniej zawartości ferrytu” 2017, *WNS Pomorze Sp. Z o.o., Gdańsk*
- „Wyjaśnienie przyczyn korozji rur kotła, wytwornicy pary technologicznej instalacji Olefiny” 2017, *PKN ORLEN, Płock.*

Dodatkowo poza wymienionymi główny wykonawca 24 ekspertyz dla przemysłu głównie z branży petrochemicznej obejmujących analizy spektroskopowe oraz mikroskopowe.

**Projekt realizowany był ramach grantu Preludium 2015/19/N/ST5/02659 pt.: „Określenie kinetyki procesów korozji lokalnej za pomocą nowego zmiennoprądowego trybu Elektrochemicznej Mikroskopii Skaningowej” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.**