

Journal of Electrochemistry

Volume 19
Issue 5 *Special Issue of Environmental
Electrochemistry (II)* (Editor: Professor LIN Hai-
bo)

2013-10-28

Basic Principles and Applications of SECM in Metal Corrosion

Fa-he CAO

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; nelson_cao@zju.edu.cn

Yan XIA

Wen-juan LIU

Lin-rong CHANG

Jian-qing ZHANG

Recommended Citation

Fa-he CAO, Yan XIA, Wen-juan LIU, Lin-rong CHANG, Jian-qing ZHANG. Basic Principles and Applications of SECM in Metal Corrosion[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(5): 393-401.

DOI: 10.61558/2993-074X.2128

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

SECM 基本原理及其在金属腐蚀中的应用

曹发和^{1*}, 夏 妍¹, 刘文娟¹, 常林荣¹, 张鉴清^{1,2}

(1. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027; 2. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 扫描电化学显微镜(SECM)是一种具有较高空间分辨率的化学显微镜,在成像和动力学研究已经广泛应用. 本文简要介绍 SECM 基本原理,综述 2009 年以来 SECM 在腐蚀方面的应用,包括扫描成像和异相电子转移化学活性的研究,并简要介绍了作者课题组在 SECM 方面的研究工作,展望 SECM 在腐蚀研究的应用.

关键词: 扫描电化学显微镜; 金属; 腐蚀

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

自 20 世纪 80 年代末 Allen Bard 教授提出扫描电化学显微镜(Scanning Electrochemistry Microscope, SECM)并进行了系列深入研究^[1-2]后,20 几年的发展使 SECM 在电化学的多个领域有着广泛的应用. 因 SECM 较扫描参比电极技术(Scanning Reference Electrode Technique, SRET)等电化学方法具有较高的空间分辨率和多种应用模式^[3],而腐蚀作为固液界面电荷转移,并具有高度局部化特征的一种典型电化学现象,SECM 能有效提供局域化微区图像和电荷转移特征,因此在腐蚀领域也备受关注. 自 1999 年,国内林昌健^[4]、陈慎豪^[5]和李晓刚^[6-7]等就扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)技术在腐蚀,尤其在局部腐蚀的应用均有详细评述,2007 年国外 Wittstock^[8]和 Mirkin^[9]分别发表综述性评述,详细地介绍了 SECM 的应用和展望. 本文简要介绍 SECM 的基本原理及特点,并综述 SECM 在腐蚀领域应用的最新进展,特别是关于腐蚀动力学研究的最新进展,同时介绍本课题组在 SECM 腐蚀应用的部分工作,最后提出 SECM 在腐蚀领域应用的建议和展望.

1 扫描电化学显微镜基本原理及特点

1.1 基本原理

扫描电化学显微镜的基础是超微电极(Ultramicroelectrodes, UME)^[10]. 由超微电极作探针与样品置于电化学池中,溶液含电化学活性物质,如二

茂铁甲醇等. 采用双恒电位仪连接探针、基底样品、参比电极和辅助电极. 超微电极(一般是 Pt, Au, 直径 1~25 μm)置于毛细玻璃管中,端面密封后,抽真空,加热玻璃管,固定 Pt 或者 Au 于玻璃管中,通过银树脂(Silver Epoxy)引出导线,最后打磨抛光端面和侧面至玻璃半径与 Pt 或 Au 半径一定比值(该比值记为 RG,一般 1.5~10,最小可以达到 1.1). 当双恒电位仪施加在探针的电位足够负或足够正时(取决于溶液中的电活性物质性质, Ox 氧化性电活性物质、Re 还原性电活性物质),Ox 在超微电极表面被还原为 Re, 并产生探针电流 i_T (如图 1A) 稳态的探针电流 $i_{T,\infty}$:

$$i_{T,\infty} = 4nFCDa \quad (1)$$

式中, Pt 或 Au 直径 a 、Ox 浓度 C 以及扩散系数 D 、法拉第常数 F 和电子转移数 n .

当超微电极离基底电极足够远(大于几个探针半径), 探针电流等于稳态极限电流(图 1A). 当探针逼近基底, 外测电流将不同于稳态极限电流. 逼近绝缘体时, 由于 Ox 扩散至超微电极部分受到阻止, $i_T < i_{T,\infty}$. 当探针与基底非常接近, i_T 趋于 0, 称之为负反馈(Negative Feedback, 如图 1B 所示). 逼近导体时, 超微电极产生的 Re 扩散至基底电极而被进一步氧化至 Ox, 并扩散至超微电极, $i_T > i_{T,\infty}$, 称之为正反馈(Positive Feedback, 如图 1C 所示). $i_T/i_{T,\infty}$ 与基底电极的性质、探针与基底的距离 d 有关, 属

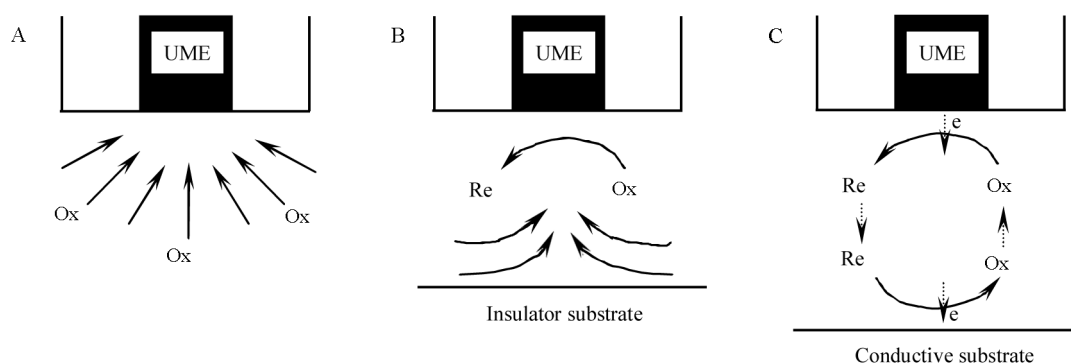


图 1 SECM 的基本原理

A. UME 远离基底, 稳态扩散电流 $i_{T,\infty}$; B. UME 逼近绝缘体, 扩散受到抑制, $i_T < i_{T,\infty}$, 负反馈; C. UME 逼近导体, 氧化还原媒介在导体再生, $i_T > i_{T,\infty}$, 正反馈

Fig. 1 Basic principles of SECM

A. With UME far from a substrate, diffusion leads to a steady-state current $i_{T,\infty}$; B. UME near an insulating substrate. Hindered diffusion leads to $i_T < i_{T,\infty}$; C. UME near a conductive substrate. Positive feedback leads to $i_T > i_{T,\infty}$.

SECM 中最重要的参数之一. $RG=10, 25 \mu\text{m}$ 的 Pt 超微电极正负反馈电流的理论公式如下:

$$i_T^{\text{ins}} = \frac{1}{0.40472 + \frac{1.60185}{L} + 0.58819 \exp\left(\frac{-2.37294}{L}\right)} \quad (2)$$

$$i_T^{\text{con}} = 0.72627 + \frac{0.76651}{L} + 0.26015 \exp\left(\frac{-1.41332}{L}\right) \quad (3)$$

式中 $L = d/a$, 上标 con 和 ins 分别代表导体上扩散控制和绝缘体, 即正反馈和负反馈. 需要说明的是, 对应不同的 RG , 式(2)和(3)中的常数有所变化.

1.2 扫描成像

超微电极由压电陶瓷或者步进马达控制, 可以在 x, y 和 z 轴三维移动, 通过计算机记录 i_T 随 $x-y$ 位置的变化, 并转化为三维灰度图, 即 SECM 成像 (SECM Mapping). 成像的精度在很大程度上取决于超微电极的直径以及探针与基底的距离 d . 理论上, 探针足够细、距离足够近, 极限分辨率可达几十纳米, 更高的分辨率则因量子隧道效应及加工的难度而难以达到. 除了恒高成像模式外, 恒电流模式也是提高精度的方式之一. 通过反馈放大电路控制压电陶瓷 z 轴位置调整 d , 保持 i_T 恒定. 该模式可以有效避免探针碰触基底. 若基底同时含有两种不同性质的导体和绝缘体, 需要控制探针在 z 轴的运动并记录 di_T/dz . 目前, 后两种模式仍无商业化仪器, 需自行搭配相应组件完成既定功能. 如果研究

体系不能加入氧化还原电活性物质或者电活性物质改变系统的化学环境, 1993 年 Bard 还提出在探针施加高频交流电位信号, 测量探针和辅助电极间的溶液电阻, 继而精确控制探针与基底的距离^[1]. 2001 年 Wipf 等应用阻抗反馈控制模式, 这也属恒距离模式, 即通过施加高频交流偏压测定探针阻抗, 经 RC 滤波分离高频交流信号^[2]. 也就是所谓的 AC-SECM 模式, Vivier 在这方面已作较好的综述^[3]. 该模式不需要添加电活性物质, 特别适用于腐蚀研究.

1.3 表面反应活性研究

导体或者绝缘体成像研究本质上是一种极限情况, 即电活性物质在基底再次生成的速率趋于零 (绝缘体) 或者非常快 (导体, 扩散控制), 即图 1B 和 1C 所示的两种状态. 实际上, 可控制基底电极电位致使该电荷转移反应处于电化学控制, 即图 1C 导体的再生反应具有有限的速率常数. 此时反馈电流介于上述两种极限之间, 其大小与基底电极表面电荷转移反应速率常数 k 有关. 通过分别控制基底和探针的电位, 记录电活性物质在基底电极表面的翻转活性 (Turnover Activity) 变化, 即可用于研究表面反应活性. 该模式对电极表面或者显著钝化区寻找催化活性点位尤为有用 (如腐蚀体系)^[4]. 一个典型的例子是将 Au 植入玻碳电极, 在 Fe^{3+} 溶解于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液时该 Au 有更高的活性, SECM 图像可清晰地显示出 Au 和玻碳对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电荷转移反应速率的影响^[5], 该速率也是电极电位

的函数.

1.4 动力学测量

基底电极上的再生反应处于电化学控制时,若该反应遵循一级反应速率方程,SECM实验的逼近曲线中的归一化电流 $i(i = i_T/i_{T,\infty})$ 与氧化还原媒介物质的浓度无关,该曲线已经理论计算^[16]并通过实验加以验证^[14]. 1995年 Bard 课题组给出了 $RG = 10$, 归一化的距离 $0.1 \leq L \leq 1.5$ 的公式^[17]:

$$i_T^k = i_T^{\text{ins}} + i_s^k (1 - i_T^{\text{ins}}/i_T^{\text{con}}) \quad (4)$$

$$i_s^k = \frac{0.78377}{L(1 + \frac{1}{kL})} + \frac{0.68 + 0.3315 \exp(\frac{-1.0672}{L})}{1 + \frac{7.5 + \frac{11}{kL}}{110 - 40L}} \quad (5)$$

式中,下标 T 为探针, S 为基底电极,上标 k 为动力学控制,参数 $k = k_{\text{eff}} \frac{a}{D}$ 无量纲速率常数. 通过实验和拟合模拟逼近曲线,可以获得一阶异相电子转速率常数 k_{eff} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). 图 2 给出样品电极不同反应速率的逼近曲线^[8],该曲线对于理解异相电子转移速率对 SECM 逼近曲线的影响及 SECM 的应用具有重要的意义,因为计算结果清楚显示了不同异相速率常数对逼近曲线形状的影响. 同属导体,但逼近曲线是从正反馈逐步过渡到负反馈模式. 此外,控制探针在样品上方的不同位置记录逼近曲线可获得局部区域的动力学速率. 基底电极的电化学

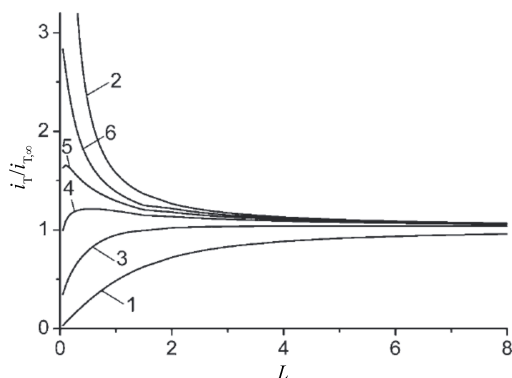


图 2 理论的逼近曲线,探针 $RG=10$. 曲线 1 为完全抑制扩散(公式(2)),曲线 2 扩散控制(公式(3)),曲线 3 ($k=0.3$), 4 ($k=1.0$), 5 ($k=1.8$) 和 6 ($k=3.6$) 动力学控制(公式(4)和(5))^[8]

Fig. 2 Calculated current distance curves of a tip ($RG=10$) for hindered diffusion (Eq. (2), Curve 1), diffusion-controlled recycling of the mediator (Eq. (3), Curve 2), and kinetically limited mediator recycling (Eqs. (4) and (5)) with $k=0.3$ (3), 1.0 (4), 1.8 (5), 3.6 (6)^[8]

反应控制是 SECM 实验的一个重要内容.

2 SECM 在腐蚀中的应用

2.1 SECM 成像

Mattos 等应用 SECM, 并结合 EIS, SEM 和 XPS 等技术研究了钼酸锌转化膜^[18]. SECM 技术测量并记录不同 pH 值下的溶液电阻, SECM 成像直接再现了成膜过程中反应活性的变化, 转化处理一定时间后, 表面变得更加均匀, 转化膜促进表面均匀化分布. 溶液电阻的变化体现电极性质, 低 pH 值溶液有较低的溶液电阻增加基底反应活性. Maciejewska 等应用 AC-SECM 技术研究不同表面特性的电化学差异, 其成像精度与探针和基底的距离以及外加交流信号的频率密切相关, 并用高分子涂层优化了频率, 三维图像清楚地显示了基底的电化学活性差异和变化^[19]. Zhang 等应用 SECM 成像功能研究了交变电压处理的镁合金耐蚀性能, 处理样品呈现局部导电性的差异. 更大电流值对应更高的阳极区, 交变电压处理的样品有效抑制了点蚀的发生^[20]. Niu 等应用 SECM 研究 304 不锈钢在中性 NaCl 溶液中的局部腐蚀、孔蚀的局部成核和钝化膜的缺陷等^[21]. 该研究辅以 CCD 以精确控制探针与基底距离, 但受光学镜头和商业探针的限制, 该距离仅控制于 $30 \mu\text{m}$. 浸泡时间、极化电流和电位对孔蚀的发生发展有重要的影响. SECM 成像本质属超微电极法拉第电流对位置与距离的响应值. Li 等^[22]应用 SECM 研究了 1060 铝合金在 Na_2SO_4 溶液中的电位分布, 结果表明, 随浸泡时间延长, 腐蚀区域增加, 电位变负, 但文中并未给出如何测量局部电位, 以及探针在测量电位的作用. Luo 等应用 SECM 成像和线扫描同时研究拉应力和压应力下 800 合金的表面活性变化, 拉应力和压应力均增加局部反应活性, 加速腐蚀敏感性^[23]. Wang 等应用 SECM 研究充氢条件下 X70 管线钢的点蚀, 氢加速了点蚀的诱导和发展, 促进点蚀的发生^[24].

SECM 在涂层失效过程中也有重要的应用. Souto 等应用 SECM 成像技术研究缺陷有机涂层的界面行为^[25-27], 需要特别指出的是, 其采用溶解氧气作为氧化还原媒介(电活性物质)^[28], 还用 SECM 的反馈模式原位研究不同阴离子的腐蚀表面形貌. 观察到氯离子引起的金属/涂层鼓泡的形成和生长^[29-30]及早期失效^[26], 考察了腐蚀过程中探针与基底电极距离的变化, 以及这种变化对测量结果的影

响. González-García 等则用 SECM 技术研究涂层修复过程的微观形貌^[31].

2.2 腐蚀动力学

Malik 小组应用 SECM 反馈模式监测了 $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{79.5}\text{Si}_1\text{B}_6$ 永磁体的表面反应活性和局部腐蚀过程^[32]. SECM 成像清楚地显示出永磁体表面早期的反应活性区域. 铁夹杂物为反应活性区域, 而材料本体表面实际上不活泼, 铁夹杂物活性随浸泡时间延长而降低, 最终整个永磁体表面变成绝缘体. 不同位置和时间的逼近曲线 (Approach Curves) 表明, 基底电活性物质再生反应属于电化学控制, 并计算了不同位置 $i_T/i_{T,\infty}$ 比值, 表明基底永磁体表面性质影响着溶解动力学. Walsh 等最近应用 $\text{RG}=2$ 的 $5\ \mu\text{m}$ Pt 探针研究了热喷涂涂层的局部电化学活性差异, 并实现了可视化^[33]. 探针逼近基底至 $2\ \mu\text{m}$ 时, SECM 扫描图清楚地显示热喷涂涂层的活性差异, 热喷涂涂层存在不同程度局部高活性点, 其尺度在几微米至十几微米不等. 缺陷处的逼近曲线偏离理想的正反馈或者负反馈的电流响应, 缺陷处的电化学过程为非传质控制, 而属电化学控制, 其速率常数可以通过拟合逼近曲线得到. 其特点是更小的探针和 RG , 提高了测量精度. Vivier 等结合 SECM 和电化学石英微晶天平 (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) 研究 Al/Cu 电偶对的腐蚀行为^[34], SECM 主要用于定位, 控制液膜, 从而获得详尽的 Cu 溶解动力学数据. 该研究的主要特点是 SECM 探针采用复合型, 除了 Pt 超微电极外, 还内置 Al 环微电极, 与基底 Cu 形成电偶对, 并将 EQCM 与 SECM 复合研究. Wittstock 等^[35]将 Au 复合到 Si 扫描力显微镜 (Scanning Force Microscopy, SFM) 探针上, 通过 SFM 和 SECM 分别实现空间定位和电化学反应活性检测, 实现了微探针的 UME 直径达到 $100\ \text{nm}$ 级以及更近的探针基底工作距离, 大大提高了 SECM 分辨率, 可实现更宽范围的动力学数据测量.

2.3 作者课题组的工作

作者课题组在 SECM 应用研究包括镁合金和碳钢耐候钢局部腐蚀过程, 以微区溶解机制和阴极氧去极化过程为重点, 开展了镁合金及其氧化膜活性点的形成、转化, 探讨了时间、 Cl^- 浓度的影响等^[36-37]. 主要研究方法为逼近曲线和扫描成像, SECM 模式有反馈和产生/收集两种.

1) 镁合金方面

图 3 为镁合金基体和聚四氟乙烯 (PTFE) 上的逼近曲线. 镁合金基体的反馈模式与 PTFE 基体上的反馈模式相同, 均为负反馈模式. 这说明镁合金原始表面膜是良好的绝缘体, 腐蚀初期该膜对镁合金基体有一定的保护作用.

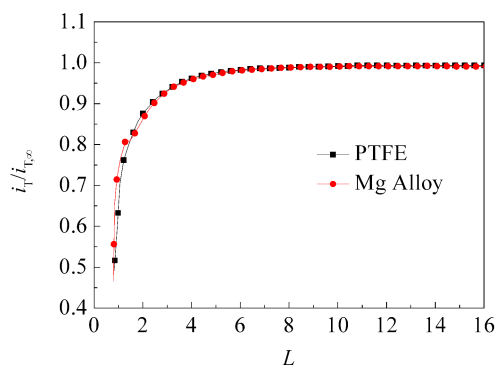


图 3 在 $1.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FcMeOH + $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 水溶液中, $10\ \mu\text{m}$ Pt 探针在 PTFE 基体和镁合金基体上的逼近曲线, 探针电压为 $0.5\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl)

Fig. 3 Approaching curves above the PTFE substrate and magnesium alloy substrate recorded in $1.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FcMeOH + $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl aqueous solutions with $10\ \mu\text{m}$ Pt tip at a biased potential of $0.5\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl

图 4 为 AM60 镁合金在 $1.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FcMeOH + $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中的 SECM 成像 (扫描面积为 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$, 探针电位为 $0.5\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl, 探针与基体距离约 $5\ \mu\text{m}$). 由图 4A 可知, 浸泡 $0.5\ \text{h}$ 后, 扫描范围内, AM60 镁合金表面并没有出现明显的高活性点. 在 X 轴附近存在 2 处峰值较大的电流突跃, 电流 $0.9 \sim 1.3\ \text{nA}$, 这应归因于表面膜破裂, 在无膜区发生镁合金的部分溶解, 形成了细小的活性点, 同时生成的腐蚀产物有一定的保护作用, 此时活性点的电流峰值不强, 没有表现出导体的性质. 浸泡 $1.5\ \text{h}$ 后, 如图 4B, 0.5 时内在 X 轴附近的 2 个电流峰已经消失, 该活性点失去活性, 生成的腐蚀产物对镁合金基体的保护性增强, 抑制了镁合金的进一步腐蚀. 浸泡时间的进一步延长至 $3.5\ \text{h}$ 后 (图 4C), 镁合金表面原有的电流峰值逐渐减小, 此外镁合金表面出现部分细小的电流峰在, 而整体电化学形貌变化不大, 其电流 $0.6\ \text{nA}$ 左右, 这反映镁合金表面微观粗糙度的变化. 腐蚀初期, 在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 AM60

镁合金表面膜 1.5 h 已达到相对稳定, 并提供较强的保护作用, 活性点的孕育和扩展受到抑制. 与宏观电化学测试结果一致, 此时, 其 AM60 镁合金表面膜已相对稳定, 局部腐蚀的孕育时间很长, 表面膜钝化在腐蚀初期占主导作用, 抑制了腐蚀的进一步发生. 不同 Cl^- 浓度的 SECM 研究表明镁合金表面膜和腐蚀产物的性质受到 Cl^- 浓度的影响, Cl^- 浓度升高促进镁合金表面高活性点的孕育和发展, 加速了表面膜的破裂和腐蚀产物的水化, 镁合金耐蚀性下降. 稀土镁合金的活性点电流峰值相对下降(图略), 浸泡 0.5 h 活性点出现, 电流峰值 1.0 nA 和 0.7 nA, 分别低于 AM60 在浸泡 0.5 h 后的活性点电流峰值 1.3 nA 和 0.9 nA. 浸泡时间延长, 活性点逐渐消失, 稀土镁合金表面没有明显的活性点再生, SECM 成像反映的是镁合金表面微观形貌的变化. 稀土元素合金化后镁合金表面膜的保护性增强, 点蚀的孕育和发展过程受到抑制.

典型的镁合金划痕上线性扫描曲线如图 5 所示, 结合其腐蚀形貌可知, Cl^- 浓度升高加速了表面膜的溶解, 促进了镁合金腐蚀. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$

溶液中, AM60 镁合金表面膜相对致密完整, 划痕处的表面膜很快修复, 没有明显的蚀点产生. 在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液, AM60 镁合金表面呈现了蚀点, 划痕处表面膜溶解严重, 腐蚀扩展, 腐蚀产物逐渐累积, 表面膜逐渐从绝缘体向导体转化. 与 AM60 相比, 稀土镁合金划痕线性扫描曲线随时间的变化不大, 划痕处电流峰值和宽度受 Cl^- 的影响相对较小. 结合划痕处腐蚀形貌可知, 稀土镁合金表面膜更加致密, 对镁合金的保护性相对较强, 因而 Cl^- 浓度的影响不大.

2) 碳钢和耐候钢

碳钢和耐候钢锈层下的微区阳极溶解行为和氧还原过程可通过 SECM 的产生收集模式研究. 探测 Fe^{2+} 浓度, 采用 SG/TC 模式, 探针施加 0.6 V 电压, 可将收集到的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ; 检测 O_2 时, 探针施加电压为 -0.7 V, O_2 可被还原为 OH^- ^[38-39]. 图 6 为碳钢和耐候钢随干湿循环周期铁阳极溶解和氧消耗的曲线, 其纵坐标探针电流是 SECM 线扫描的峰电流(扣除背景电流), 横坐标为循环周期. 由图 6 可知, 随着循环周期的增加, 碳钢的 Fe^{2+} 浓

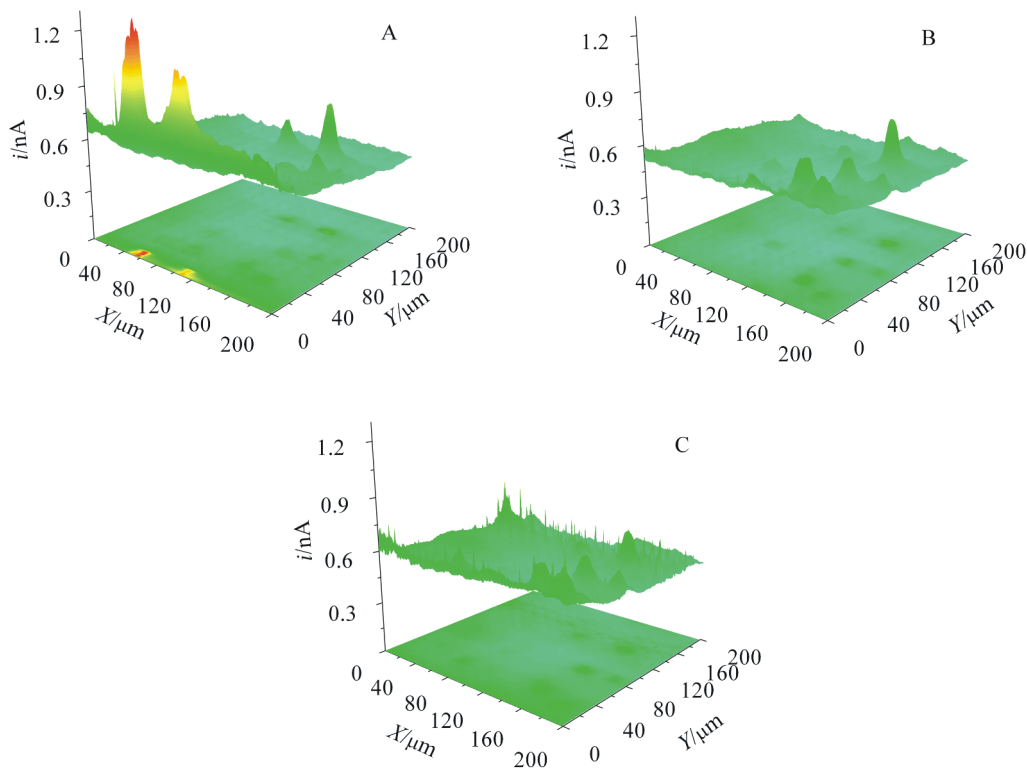


图 4 AM60 镁合金在 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FcMeOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液中的 SECM 成像图
浸泡时间: A. 0.5 h; B. 1.5 h; C. 3.5 h

Fig. 4 SECM images of magnesium alloy AM60 immersed in $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FcMeOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ solutions for 0.5 h (A), 1.5 h (B) and 3.5 h (C)

度先减后增,18 循环周期其值又减小. 研究证明, 钢腐蚀的阳极反应只有铁阳极溶解,说明阳极反应速率也是先减后增. 氧消耗基本处于增大的过程^[9]. 碳钢 Fe 的溶解和氧消耗量在腐蚀初期变化趋势不同,而腐蚀后期的趋势相似.耐候钢曲线表明,Fe²⁺ 的浓度始于减小,6 次循环周期其值持续增加,表明其阳极反应速率先减后增. 氧消耗量始于增大,12 次循环周期略有减小,随之继续增大. 碳钢与耐候钢相比,Fe 的阳极溶解电流在不同循环周期电流差异较小,其变化规律也较一致,表明在腐蚀周期内锈层对碳钢和耐候钢的阳极溶解影响较为一致,而耐候钢的氧还原电流较碳钢的大,其锈层促进氧的还原反应,继而本身也促进耐候钢锈层的生

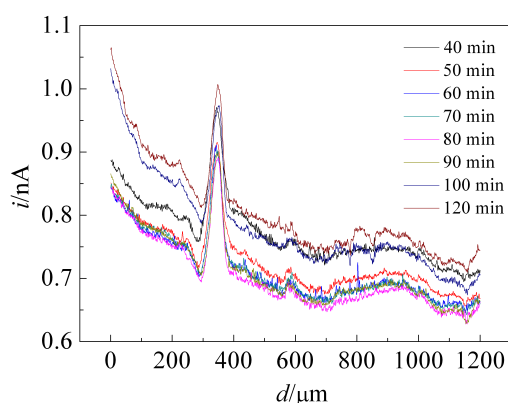


图 5 在 1.0 mmol·L⁻¹ FeMeOH + 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液不同浸泡时间对镁合金 AM60 划痕上线性扫描曲线
Fig. 5 Line scans across a scratch of magnesium alloy AM60 immersed in 1.0 mmol·L⁻¹ FeMeOH + 0.1 mol·L⁻¹ NaCl solutions for different time

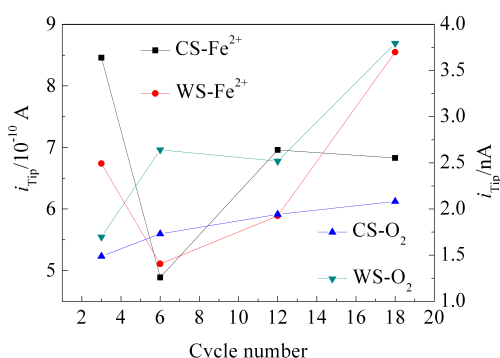


图 6 碳钢和耐候钢不同循环周期锈层下铁溶解和氧消耗曲线
Fig. 6 The tendency of iron dissolution and oxygen consumption on carbon steel and weather steel substrate with rust as cycle time increases

成,这可能是耐候钢长期腐蚀得锈层较碳钢的有更强保护性的原因^[36].

碳钢浸泡于硼酸缓冲溶液施加不同偏压制备的钝化膜,采用 SECM 的逼近曲线研究基底碳钢电极的异相电子转移动力学如图 7 所示. 0.3 V 和 0.7 V 电位下制备的两种钝化膜在不同基底电极电位下均呈现为负反馈特征,即归一化电流随归一化距离 L 减小而急剧降低,表明其钝化膜具有较弱的导电性,降低了电化学反应活性. 而 0.1 V 制备的钝化膜不够致密,逼近曲线在 L 介于 2~5 之间呈现正反馈. 基底碳钢处于不同极化电位下极化电位正移,相同位置下的探针电流下降,且 0.3 V 制备的钝化膜下降的幅度较 0.7 V 的大,表明不同电位制备的钝化膜有不同的活性,据文献^[40]和此前的讨论,应用数学拟合,异相电子转移速率常数 k_{eff} 如图 8 所示. 该拟合结果清楚地表明不同电位制备的钝化膜影响电子转移速率常数,0.3 V 制备的钝化膜速率常数范围更宽,电位敏感性高,反应活性更高^[37].

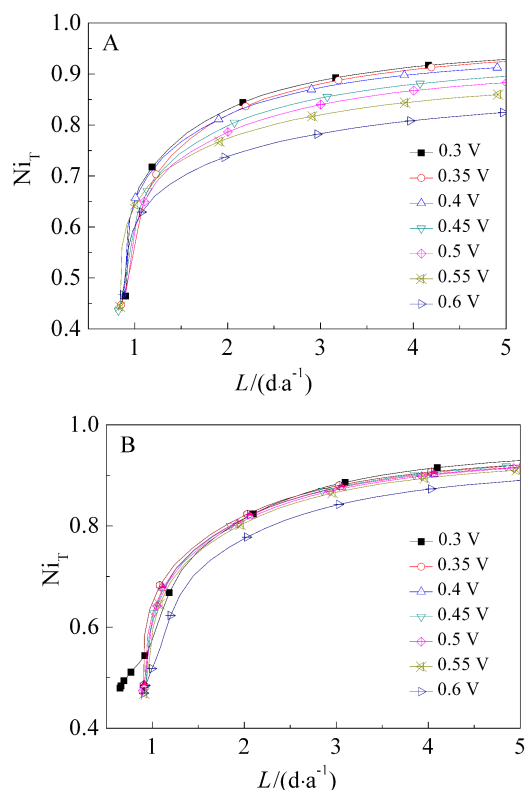


图 7 0.3 V(A)和 0.7 V(B)制备的碳钢钝化膜在不同偏压下的逼近曲线
Fig. 7 Approaching curves for passive films formed at (A) 0.3 and (B) 0.7 V on carbon steel substrate by applied different potentials

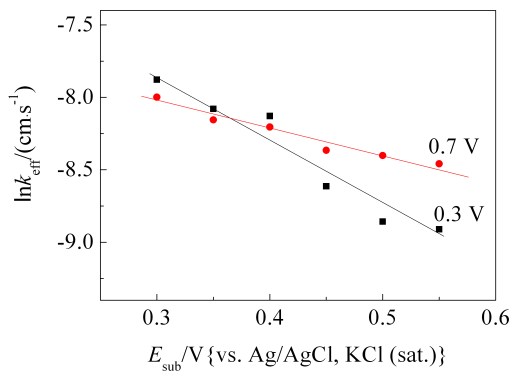


图8 碳钢异相动力学速率常数 k_{eff} 与基底电极的电位曲线

Fig. 8 The fitting result of k_{eff} as a function of the substrate potential

3 展 望

SECM 作为一种扫描探针电化学技术,其关键应用是原位、微区和动力学. 与传统的 AFM、SEM 和 STM 等相比,SECM 成像功能无论分辨率,还是操作的难易度都不能相提并论. 尤其在环境扫描显微镜(Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM)、电化学原子力显微镜(Electrochemical Atomic Force Microscope, EC-AFM) 等商用仪器出现,必将对 SECM 成像的应用形成有力的竞争. 但是传统的电化学技术(如电化学阻抗谱、动电位扫描等)只能提供整个电极全部平均信息,而物理表征通常也是非现场、离线的. 因此,作为原位微区电化学动力学研究的有力工具,SECM 在腐蚀中的应用仍有很大的优势,特别对局部腐蚀的研究,

1) SECM 的精度和分辨率. 提高精度的常用方法可降低超微探针直径和 RG. 目前商用的探针直径是 10 和 25 μm , RG10 左右. 这对腐蚀研究不甚合适,较大的直径和 RG 导致其探针容易碰触基底电极,造成损坏. 孔蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀萌生初期空间尺度仅为微米级,乃至更小,故必须提高 SECM 的分辨率,以满足局部腐蚀研究需求.

2) 新 SECM 模式. 反馈和产生/收集模式是目前腐蚀研究中应用较多的模式,也是 SECM 研究最常用的模式,而这两种模式均需在溶液中添加氧化还原媒介. 采用快速高频测定探针阻抗和溶液电阻等电化学性质进行探针精确定位以及成像与动力学研究是 SECM 在腐蚀研究重要内容之一.

3) 复合技术. 不同测量模式的空间分辨电化学

实验和相同位置(难度较大)的复合应用(SECM 和 AFM 等) 是表面结构测量和动力学研究的有效方法. 已有研究 SECM 和近场扫描光学显微镜、电化学石英微晶天平、荧光光谱、电致化学发光等的结合,但在腐蚀领域应用仍较欠缺.

4) 腐蚀动力学研究. 这本是 SECM 在腐蚀中应用的重点,也是 SECM 的优势所在. 腐蚀反应的非平衡动力学特征、并多存在后置转化过程(如腐蚀产物的生成)均属腐蚀动力学研究的难点.

参考文献(References):

- [1] Bard A J, Fan F R F, Pierce D T, et al. Chemical Imaging of surfaces with the scanning electrochemical microscope [J]. *Science*, 1991, 254(5028): 68-74.
- [2] Bard A J, Fan F R F, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(2): 132-138.
- [3] Isaacs H S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1989, 29(2/3): 313-323.
- [4] Lin C J(林昌健), Li Y(李彦), Lin B(林斌), et al. Developments of scanning electrochemical probes and their applications in studying of localized corrosions[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(2): 121-128.
- [5] Niu L, Yin Y H, Guo W K, et al. Application of scanning electrochemical microscope in the study of corrosion of metals [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44 (17): 4511-4521.
- [6] Luo H(骆鸿), Wei D(魏丹), Dong C F(董超芳) et al. Development of electrochemical studies in microzone of metallic corrosion(1) scanning electrochemical microscopy [J]. *Corrosion and Protection(腐蚀与防护)*, 2009, 30(7): 437-441.
- [7] Wang L W(王力伟), Li X G(李晓刚), Du C W(杜翠微), et al. Recent advances in local electrochemical measurement techniques and applications in corrosion research [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*, 2010, 30(6): 498-504.
- [8] Wittstock G, Burchardt M, Pust S E, et al. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46(10): 1584-1617.
- [9] Sun P, Laforge F O, Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(7): 802-823.
- [10] Kwak J, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy. Apparatus and two-dimensional scans of conductive and

- insulating substrates[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(17): 1794-1799.
- [11] Horrocks B R, Schmidtke D, Heller A, et al. Scanning electrochemical microscopy. 24. Enzyme ultramicroelectrodes for the measurement of hydrogen-peroxide at surfaces[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(24): 3605-3614.
- [12] Alpuche-Aviles M A, Wipf D O. Impedance feedback control for scanning electrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(20): 4873-4881.
- [13] Keddam M, Portail N, Trinh D, et al. Progress in scanning electrochemical microscopy by coupling with electrochemical impedance and quartz crystal microbalance [J]. *Chemphyschem*, 2009, 10(18): 3175-3182.
- [14] Wipf D O, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy. 7. Effect of heterogeneous electron-transfer rate at the substrate on the tip feedback current[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(2): 469-474.
- [15] Wipf D O, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy. 10. High-resolution imaging of active-sites on an electrode surface[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(5): L4-L6.
- [16] Bard A J, Mirkin M V, Unwin P R, et al. Scanning electrochemical microscopy .12. theory and experiment of the feedback mode with finite heterogeneous electron-transfer kinetics and arbitrary substrate size[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(4): 1861-1868.
- [17] Wei C, Bard A J, Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy. 31. Application of SECM to the study of charge-transfer processes at the liquid-liquid interface[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(43): 16033-16042.
- [18] da Silva C G, Margarit-Mattos I C P, Mattos O R, et al. The molybdate-zinc conversion process [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 151-158.
- [19] Eckhard K, Schuhmann W, Maciejewska M. Determination of optimum imaging conditions in AC-SECM using the mathematical distance between approach curves displayed in the impedance domain[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(7): 2125-2130.
- [20] Liu X L, Zhang T, Shao Y W, et al. Effect of alternating voltage treatment on the corrosion resistance of pure magnesium[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1772-1779.
- [21] Yin Y H, Niu L, Lu M, et al. *In situ* characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 9193-9199.
- [22] Zhou H R, Li X G, Dong C F, et al. Corrosion behavior of aluminum alloys in Na₂SO₄ solution using the scanning electrochemical microscopy technique[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2009, 16(1): 84-88.
- [23] Zhu R K, Luo J L. Investigation of stress-enhanced surface reactivity on Alloy 800 using scanning electrochemical microscopy[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(12): 1752-1755.
- [24] Yuan Y, Li L, Wang C, et al. Study of the effects of hydrogen on the pitting processes of X70 carbon steel with SECM[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(12): 1804-1807.
- [25] Gonzalez-Garcia Y, Santana J J, Gonzalez-Guzman J, et al. Scanning electrochemical microscopy for the investigation of localized degradation processes in coated metals[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(2): 110-117.
- [26] Souto R M, Gonzalez-Garcia Y, Izquierdo J, et al. Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 748-753.
- [27] Santana J J, Gonzalez-Guzman J, Izquierdo J, et al. Sensing electrochemical activity in polymer-coated metals during the early stages of coating degradation by means of the scanning vibrating electrode technique[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(12): 3924-3931.
- [28] Souto R M, Fernandez-Merida L, Gonzalez S. SECM imaging of interfacial processes in defective organic coatings applied on metallic substrates using oxygen as redox mediator[J]. *Electroanalysis*, 2009, 21(24): 2640-2646.
- [29] Souto R M, Gonzalez-Garcia Y, Gonzalez S. Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(4): 435-439.
- [30] Souto R M, Gonzalez-Garcia Y, Gonzalez S, et al. Imaging the origins of coating degradation and blistering

- caused by electrolyte immersion assisted by SECM[J]. *Electroanalysis*, 2009, 21(23): 2569-2574.
- [31] Gonzalez-Garcia Y, Mol J M C, Muselle T, et al. SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(2): 169-173.
- [32] Malik M A, Kulesza P J, Pawlowska G. Surface analysis with scanning electrochemical microscopy in the feedback mode: Monitoring of reactivity and pitting precursor sites on the Nd-Fe-B-type magnet[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(23): 5537-5543.
- [33] Walsh D A, Li L E, Bakare M S, et al. Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(20): 4647-4654.
- [34] Blanc C, Pebere N, Tribollet B, et al. Galvanic coupling between copper and aluminium in a thin-layer cell[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 991-995.
- [35] Pust S E, Salomo M, Oesterschulze E, et al. Influence of electrode size and geometry on electrochemical experiments with combined SECM-SFM probes[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(10): 105709-105720.
- [36] Xia Y, Cao F H, Chang L R, et al. Corrosion micro- and macro-electrochemical behavior of rusted carbon steel and weathering steel[J]. *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 2013, 34(5): 1246-1253.
- [37] Xia Y, Cao F H, Liu W J, et al. The formation of passive films of carbon steel in borate buffer and their degradation behavior in NaCl solution by SECM[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 3057-3073.
- [38] Souto R M, Gonzalez-Garcia Y, Gonzalez S. *In situ* monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(12): 3312-3323.
- [39] Volker E, Inchauspe C G, Calvo E J. Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(1): 179-183.
- [40] Cornut R, Lefrou C. New analytical approximation of feedback approach curves with a microdisk SECM tip and irreversible kinetic reaction at the substrate[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 621(2): 178-184.

Basic Principles and Applications of SECM in Metal Corrosion

CAO Fa-he^{1*}, XIA Yan¹, LIU Wen-juan¹, CHANG Lin-rong¹, ZHANG Jian-qing^{1,2}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. State key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Scanning electrochemical microscopy (SECM) is chemical microscopy with higher spatial resolution. After 24 years of development, SECM has been widely applied in mapping and kinetics study of heterogeneous electron transfer in localized processes at solid-liquid or liquid-liquid interfaces. The fundamentals and recent advances of SECM in corrosion applications are described, including SECM mapping and kinetics on localized corrosion of metal or coating. Research work of SECM in corrosion by our group is also introduced. Future applications of SECM in corrosion are highlighted.

Key words: scanning electrochemical microscopy; metal; corrosion