

نویسندگان

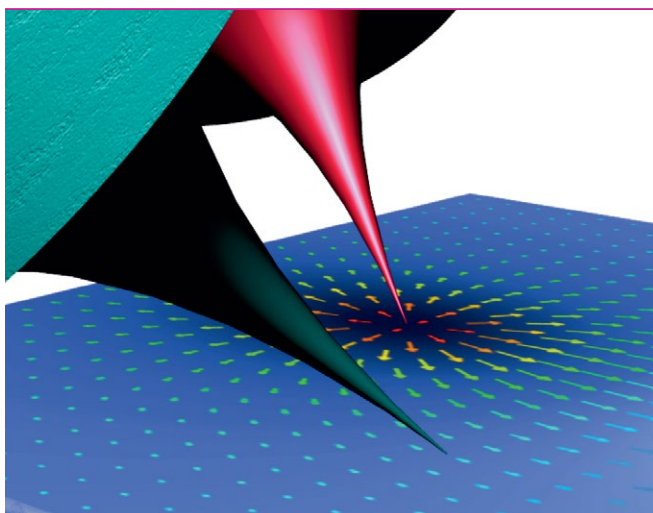
فاطمه خاکراه^{۱*}، زهرا زارع^۲صدیقه صادق حسنی^۳مهديه فصاحت^۴

*pkhakrah@yahoo.com

حالت‌های عملکردی میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی در مطالعات خوردگی

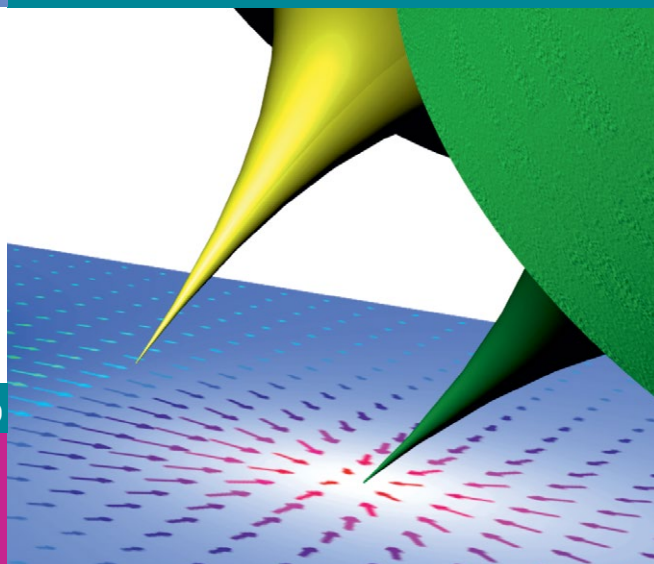
چکیده

یکی از روش‌های پروبی روبشی، میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی بوده که روشی قدرتمند برای مطالعه فرآیند خوردگی است. این میکروسکوپ امکان بررسی هم‌زمان توپوگرافی و فعالیت خوردگی موضعی در محدوده میکرومتر و زیر میکرومتر را فراهم می‌کند. طیف گسترده‌ای از حالت‌های عملکردی، با یا بدون واسطه اکسایش و کاهش، امکان جمع‌آوری اطلاعات تحلیلی و فرآیندهای خوردگی موضعی را امکان‌پذیر می‌کند. در این مقاله، بررسی مختصری از روش میکروسکوپی الکتروشیمیایی و کاربردهای آن در اندازه‌گیری، توصیف و ارزیابی سیستم‌های خوردگی ارائه شده است.



واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی، خوردگی موضعی، بازخورد، رقابت اکسایش و کاهش، تولید - جمع‌آوری، پتانسیل سنج، جریان متناوب.



مقدمه

میکروسکوپی الکتروشیمیایی روبشی^۱، یک روش پروبی روبشی است که در اواخر دهه ۱۹۸۰ توسط آلن بارد^۲ و رویس انگستروم^۳ به‌عنوان وسیله‌ای برای بررسی واکنش موضعی سطح با تفکیک‌پذیری فضایی (سه بعدی) بالا طراحی شده است [۱ و ۲]. SECCM در حالت‌های مختلفی عمل می‌کند، که براساس کاربرد مورد نظر، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در خوردگی، حالت‌های بازخورد، رقابت اکسایش و کاهش، جمع‌آوری - تولید و غیره مورد بحث قرار می‌گیرند.

SECCM توانایی تهیه تصویر از توپوگرافی سطح و تغییرات موضعی بستر با وضوح بالا را دارد. از زمان اختراع آن، طیف گسترده‌ای از تحقیقات در حوزه‌های زیست‌شناسی، خوردگی، انرژی، سینتیک، اصلاح سطح و موارد متعدد دیگر با استفاده از آن انجام شده است.

اجزای تشکیل دهنده میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی

خوردگی و انواع آن

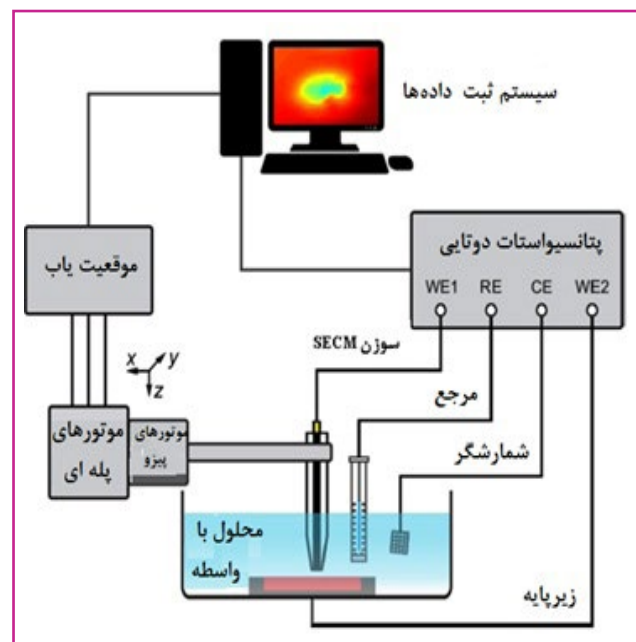
خوردگی یک ماده، واکنش غیرقابل برگشت آن با محیط اطراف تعریف شده که به‌طور معمول منجر به تخریب مواد و یا خواص آن می‌شود. برای فلزات خالص و آلیاژهای فلزی، این واکنش‌ها، واکنش‌های اکسایش - کاهش^{۱۴} هستند که شامل اکسیداسیون یک یا چند فلز از آلیاژ با کاهش یک یا چند اکسیدکننده (مانند اکسیژن، یون هیدروژن و یا آب) است. خوردگی را می‌توان به‌عنوان تعامل بین یک ماده و محیط اطراف آن توصیف کرد. با توجه به بسترهای فلزی، پدیده‌های مختلفی در طی این فرآیند رخ می‌دهد که شامل اکسیداسیون فلز، کاهش یک گونه در الکترولیت، تجزیه و یا تشکیل یک لایه مقاوم است. این واکنش‌ها به شدت وابسته به فلز مورد نظر، ناهمگنی‌های سطحی و زمان غوطه‌وری هستند. با توجه به ناهمگنی‌های موجود در سطح بسیاری از آلیاژها (نقص در سطح)، فرآیندهای خوردگی در اطراف ناهمگنی‌های سطح متمرکز می‌شوند؛ زیرا آنها پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوتی را ایجاد می‌کنند. در نمونه‌های پوشش داده شده، فرآیندهای خوردگی مختلف می‌تواند در نقاط نقص فلز زیرین رخ دهد. در این نقاط فعال، گونه‌های مختلفی نظیر یون‌های فلزی (Mn^{+}) و گونه‌های فعال اکسایش و کاهش (R) و (O) که به‌طور معمول H_2O ، O_2 یا H_2 است، به سمت سطح / از سطح خوردگی جریان می‌یابد. به‌طور مشخص، شناسایی این گونه‌ها برای هر فلز متفاوت است و همه گونه‌ها از لحاظ الکتروشیمیایی فعال نیستند، بنابراین راهبردهای تشخیص استفاده شده با SECM باید متناسب با فلز مورد نظر و مقیاس طول ناهمگنی سطحی باشد. تفکیک‌پذیری فضایی به حالت کاری انتخاب شده و اندازه میکروالکترودها بستگی دارد [۶].

پروفیسور بارد رابطه بین اندازه بستر و پاسخ SECM را بررسی نمود و نتیجه‌گیری کرد که حداقل ویژگی که می‌تواند با استفاده از یک سوزن بررسی شود، ۱۰ تا ۲۰ برابر کوچک‌تر از قطر میکروالکتروده است [۶]. به‌عنوان مثال، نمونه‌ای با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌تواند با استفاده از میکروالکترودهایی با قطر ۱ میکرومتر بررسی شود. SECM برای مطالعه انواع فرآیندهای خوردگی از جمله تشکیل حفره، زوال گالوانیک و خوردگی ناشی از استرس استفاده شده‌است. فلزات آهنی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و کارهای زیاد و رو به رشدی برای تحقیق درباره منیزیم، آلومینیوم و تیتانیوم وجود دارد. خوردگی، فرآیندی مساعد از نظر ترمودینامیکی است که با آن، فلز به شکل اکسید آن تبدیل می‌شود. در نتیجه، به‌صورت تقریبی غیرممکن است که چنین فرآیند مطلوب ترمودینامیکی را به‌طور کامل متوقف کرد. بنابراین، کنترل خوردگی برای کاهش سرعت خوردگی با کاهش سرعت اکسیداسیون فلز، سرعت احیا اکسیدکننده، سرعت حرکت یون بین محل اکسیداسیون و کاهش (مانند حرکت یونی مورد نیاز برای حفظ

میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی متشکل از چهار جزء اصلی است (شکل (۱)):

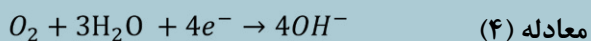
۱. پتانسیواستات دوتایی جریان کم برای اندازه‌گیری و کنترل دقیق جریان و پتانسیل پروب و زیرپایه؛
۲. سامانه موقعیت‌یابی سه بعدی با توان تفکیک بالا برای حرکت دقیق پروب و زیرپایه در جهت x, y, z با موتورهای پله‌ای و پیزوالکتریک^{۱۵} به ترتیب برای حرکات درشت و ریز؛
۳. پروب با ابعاد میکرومتر تا نانومتر به‌عنوان سوزن SECM؛
۴. دریافت کننده اطلاعات (به‌عنوان مثال، رایانه) برای هم‌زمان‌سازی و هماهنگی هر بخش برای انجام یک اندازه‌گیری کارآمد [۳].

میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی شامل یک میکروالکتروده به عنوان الکتروده کار^{۱۶} که به‌طور معمول یک سیسم پلاتین است، در یک لوله مویین شیشه‌ای متصل به یک سامانه موقعیت‌یابی سه محوری و یک پتانسیواستات دوتایی (دوطرفه) همراه با الکترودهای مرجع^{۱۷} و کمکی^{۱۸} قرار گرفته است. سه الکتروده در یک محلول الکترولیتی با سوزن میکروالکتروده واقع در بالای زیرپایه مورد نظر قرار می‌گیرند. یک گونه فعال الکتروشیمیایی نیز که به‌عنوان یک واسطه اکسایش و کاهش^{۱۹} شناخته می‌شود، می‌تواند در ابتدا درون محلول الکترولیتی وجود داشته باشد و یا با بستر مورد نظر تولید شود [۴]. برای مطالعه محلول‌های مختلف نظیر یک محلول ساده نمک تا محلول‌های پیچیده مانند مایعات زیستی، حجم‌های کم در مقیاس فمتولیتتر استفاده شده‌است [۵].



شکل (۱): نمایی از دستگاه SECM [۳].

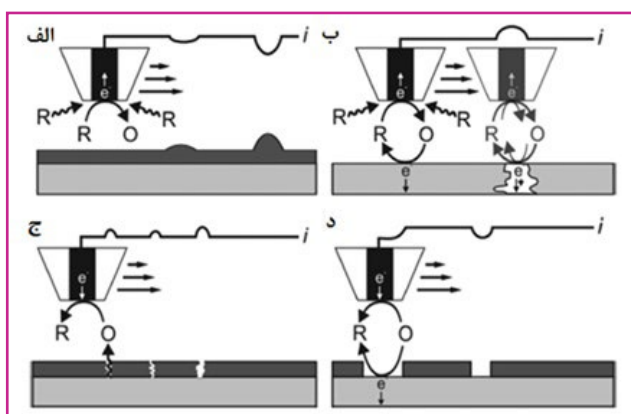
اکسیدی (به‌عنوان مثال، در آند) می‌شود [۳]. متداول‌ترین اکسیدکننده‌ها (برای خوردگی محیطی) عبارتند از O_2 ، H^+ و H_2O و واکنش‌های کاهش مربوط به آن‌ها به‌صورت زیر است:



هر یک از این واکنش‌های کاهش باعث افزایش موضعی pH در کاتد می‌شود. یک آند و کاتد موضعی همراه با الکترولیت سل خوردگی را تشکیل می‌دهد. الکترون‌ها از آند به کاتد از طریق زیرپایه فلزی جریان می‌یابد، در حالی که کاتیون از آند به کاتد (آنیون در جهت مخالف) از طریق الکترولیت برای حفظ توازن بار کلی مهاجرت می‌کند [۷].

حالت‌های کاری مورد استفاده SECM در مطالعات خوردگی

SECM در حالت‌های مختلفی عمل می‌کند که مناسب‌ترین آن براساس دستگاه موردنظر انتخاب می‌شود. مهم‌ترین عواملی که بر این انتخاب تأثیر می‌گذارند، شامل رسانایی زیرپایه و فعالیت الکتروشیمیایی محصول یا واکنش‌دهنده در زیرپایه است. در زمینه خوردگی، حالت‌های بازخورد، رقابت اکسایش و کاهش، جمع‌آوری - تولید، جریان پتانسیومتریک و متناوب مورد بحث قرار می‌گیرند (شکل (۲)).



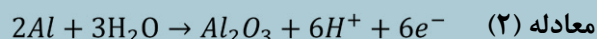
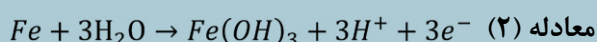
شکل (۲): حالت‌های کاری مختلف مورد استفاده برای بررسی خوردگی و پاسخ جریان متناظر با آن‌ها در میکروالکتروود. (الف): اندازه‌گیری بازخورد منفی SECM برای ثبت تغییرات در مورفولوژی پوشش‌ها با استفاده از واسطه اکسایش و کاهش. (ب): اندازه‌گیری بازخورد مثبت در یک فلز با ترکیب ناهمگن. (ج): اندازه‌گیری تولید در زیرپایه و جمع‌آوری در سوزن یون / مولکول‌های تولیدی از سطوح فلزی با / بدون پوشش. (د): نظارت بر خوردگی حفره‌ای با استفاده از حالت رقابت اکسایش و کاهش [۳].

تعادل بار کلی) و یا ترکیبی از روش‌ها طراحی شده‌اند [۷]. خوردگی در اشکال مختلف، از جمله خوردگی یکنواخت (سراسری)، خوردگی گالوانیکی (دوفلزی) [۱۵]، خوردگی موضعی [۱۶] مانند خوردگی حفره‌ای [۱۷]، خوردگی شکافی (شیاری) [۱۸]، خوردگی بین‌دانه‌ای [۱۹]، خوردگی رشته‌ای [۲۰] و تعدادی دیگر مانند خسارت هیدروژنی [۲۱]، جدایش انتخابی [۲۲] یا آلیاژدایی [۲۳] (مانند زدایش روی)، خوردگی سایشی [۲۴]، خوردگی فرسایشی [۲۵]، خوردگی تنشی [۲۶] و خسارت حبابی اتفاق می‌افتد [۷].

خوردگی یکنواخت برای فلزاتی که ترکیبات و متالورژی یکسانی دارند در یک محیط خورنده همگن که به همه سطح فلز دسترسی یکسان دارد، رخ می‌دهد. این شکل از خوردگی با تغییر سریع موضع‌های آندی و کاتدی در سطح فلز است که منجر به از هم پاشیدگی یکنواخت و قابل پیش‌بینی فلز می‌شود. خوردگی یکنواخت به راحتی با تعدادی از روش‌های الکتروشیمیایی مانند طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [۲۷]، روش‌های نوین الکتروشیمیایی [۲۸] و روش‌های پتانسیودینامیک [۲۹] مانند روش مقاومت قطبشی (پلاریزاسیون) [۳۰] و روش برون‌یابی تافل [۳۱] مورد مطالعه قرار می‌گیرد. این روش‌های الکتروشیمیایی پاسخی مناسب برای خوردگی یکنواخت ارائه می‌دهد. شکل‌های خوردگی موضعی زمانی که سطح فلز از نظر ترکیب، یکسان نیست یا هنگامی که سطح فلز به‌طور یکنواخت در معرض محیط خورنده قرار ندارد، به‌وجود می‌آیند. این شکل‌های خوردگی منجر به توزیع غیریکسان تراکم جریان در سطح فلز و همچنین توزیع غیریکسان غلظت گونه‌ها (مانند H^+ و O_2) می‌شود. برای این فرم‌های موضعی خوردگی، میکروسکوپ پروبی روشی اطلاعات ارزشمند فضایی را ارائه می‌دهد [۷].

اساس خوردگی

خوردگی فلز در محیط آبی، نیاز به حضور الکترولیت در سطح فلز دارد. یون‌ها از طریق این الکترولیت برای حفظ تعادل بار حرکت می‌کنند (یا مهاجرت می‌کنند) و واکنش‌های اکسایش و کاهش روی سطح فلز رخ می‌دهد. اکسیداسیون فلز ممکن است منجر به تشکیل گونه‌های فلزی محلول و یا نامحلول شود (واکنش‌های زیر).



شکل‌های خاص اکسیدهای فلزی تحت تأثیر پتانسیل کشش سطحی، pH و دیگر ترکیبات الکترولیتی هستند. واکنش‌های اکسیدی بیشتر منجر به کاهش موضعی pH در موضع‌های

فاصله تبدیل شوند. توان تفکیک SECM در اندازه‌گیری توپوگرافی سطح به شدت به شعاع سوزن (a) وابسته است [۹].

حالت بازخورد

حالت بازخورد SECM رایج‌ترین حالت استفاده شده است و نیاز به حضور یک گونه فعال الکتروشیمیایی یا یک واسطه اکسایش و کاهش (R) موجود در محلول دارد [۸]. در منطقه محلول جامد (به دور از زیرپایه فلزی)، می‌توان جریان پایداری را از انتشار واسطه اکسایش و کاهش به سطح الکتروود اندازه گرفت (شکل (۳-الف))، که آن می‌تواند بسته به واسطه اکسایش و کاهش خاص، اکسید شود (معادله (۷)) و یا برعکس کاهش یابد.



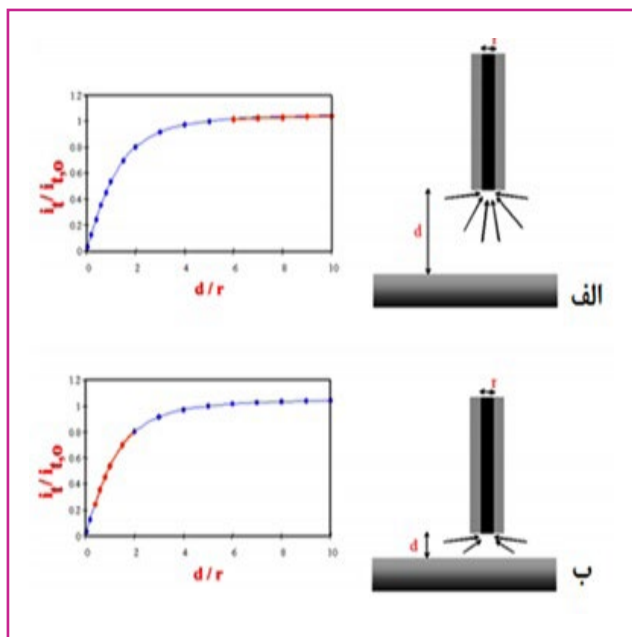
به‌طور کلی، حالت کاری بازخورد نیاز به یک گونه اکسایش پذیر / قابل احیا (واسطه اکسایش و کاهش) دارد که به فاز محلول برای عملیات SECM اضافه می‌شود. زوج‌های اکسایش و کاهش به‌عنوان واسطه‌های الکتروشیمیایی دستخوش یک واکنش سریع، تک‌الکترونی و ناهمگون در نوک سوزن می‌شوند. جریان فارادی مربوط به تبدیل اکسایش و کاهش واسطه، با تنظیم پتانسیل نوک سوزن، اندازه‌گیری می‌شود. در این حالت نوک سوزن SECM در سطح X-Y نمونه درون یک سل الکتروشیمیایی کشیده می‌شود.

حالت بازخورد منفی

اگر اولترامیکروالکتروود^{۳۳} به مجاورت یک زیرپایه عایق برسد، جریان پایدار i_T کوچک‌تر از $i_{T\infty}$ ایجاد می‌شود (شکل (۳)). این جریان کوچک بدلیل مسدود شدن جزئی انتشار O از زیرپایه عایق به سمت نوک سوزن است. جریان در سوزن وقتی نوک به زیرپایه نزدیک‌تر است، کوچک‌تر می‌شود و هنگامی که فاصله بین سوزن و زیرپایه d، نزدیک به صفر است جریان به صفر نزدیک می‌شود [۹].

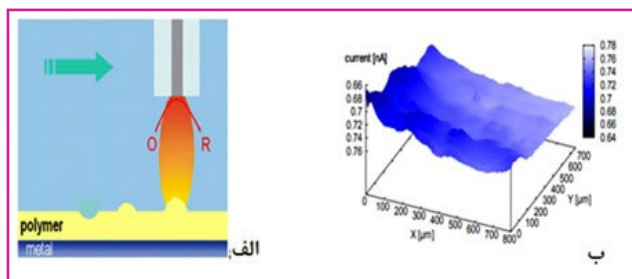
در حالت ارتفاع ثابت، سوزن در یک ارتفاع ثابت از زیرپایه عایق پایین آورده شده و سطح روبش می‌شود. تغییرات در جریان فارادی سوزن اندازه‌گیری شده و سپس به تغییرات فاصله بین سوزن و زیرپایه مربوط می‌شود. اگر روبش میکروالکتروود در امتداد سطح باشد، جریان‌های اندازه‌گیری شده فقط به توپوگرافی سطح بستگی دارند.

جریان‌های فارادی کوچک‌تر نشان‌دهنده برجستگی سطح (فاصله کمتر بین سوزن و زیرپایه) و جریان‌های فارادی بالاتر نشان‌دهنده فرورفتگی سطح (فاصله بیشتر بین سوزن و زیرپایه) است. جریان‌های اندازه‌گیری شده در سوزن می‌توانند به سرعت به مقیاس ارتفاع یا



شکل (۳): حالت کاری بازخورد منفی SECM و تاثیر آن بر نمودار نزدیک شدن^{۳۴} هنگام روبش سوزن روی زیرپایه عایق (الف): دور از سطح و (ب): نزدیک به سطح [۹].

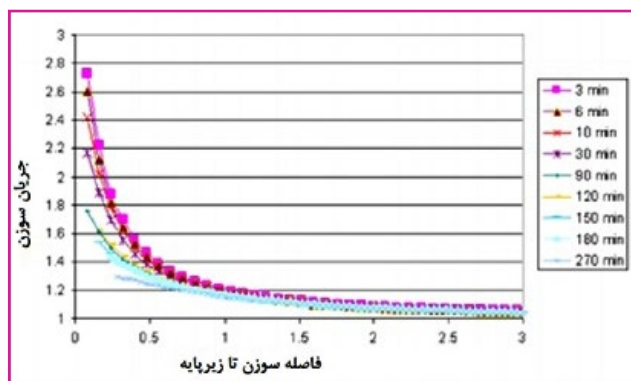
حالت کاری بازخورد منفی SECM برای اولین بار برای تشخیص مراحل ایجاد تاول در فلزات پوشش داده شده با پلیمر استفاده شده است. یون‌های کلرید در بسیاری از سیستم‌ها، زبری قابل توجهی در سطح پلیمر تولید می‌کنند که ناشی از توزیع ناهمگن الکتروولیت در فصل مشترک پلیمر - فلز است. همچنین با استفاده از منحنی‌های نزدیک شدن با ارتباط بین مقدار جریان و فاصله بین سوزن - زیرپایه می‌توان بر رشد تاول‌های منفرد نظارت کرد. شکل (۴) تصویر SECM یک فولاد گالوانیزه با پوشش PVC در محلول آبی ۰/۵ مولار NaCl حاوی فروسن - متانول به‌عنوان واسطه الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد [۹].



شکل (۴): تصویر سطح زیرپایه عایق با SECM در حالت کاری بازخورد منفی، (الف): نمایشی از برجستگی و فرورفتگی‌های سطح لایه پلیمری نشاندهنده شده روی فلز و تاثیر آن بر جریان اندازه‌گیری شده در سوزن، (ب): تصویر SECM نمونه پوشش داده شده با PVC غوطه‌ور در محلول ۰/۵ مولار NaCl + ۵ میلی مولار فروس - متانول [۹].

حالت بازخورد مثبت^{۳۵}

همچنین برای مشخص کردن تأثیر عوامل شیمیایی و الکتریکی در این فرآیند استفاده می‌شود. حالت بازخورد برای تشخیص تشکیل لایه غیرفعال با استفاده از بازدارنده خوردگی روی مس استفاده می‌شود. شکل (۶) تغییرات منحنی‌های نزدیک شدن سطح مس در معرض محلول آبی بنزوتریازول، که به‌طور گسترده‌ای برای بازدارندگی خوردگی مس استفاده می‌شود، را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌ها در محلول حاوی فروسن متانول به‌عنوان واسطه الکتروشیمیایی و Na_2SO_4 به‌عنوان الکترولیت پایه انجام شدند. مقدار اثر بازخورد مثبت مشاهده شده، نشانه مشخصی از سرعت بازسازی واسطه در زیرپایه است که با گذشت زمان کاهش می‌یابد. بنابراین، هدایت سطح مس به انتقال الکترون در فصل مشترک فلز / الکترولیت با پیشرفت برهم‌کنش شیمیایی بین مولکول آلی بازدارنده و فلز کاهش یافته است [۹].



شکل (۶): نمودارهای نزدیک شدن سطح مس در محلول ۰/۶۷ میلی مولار فروسن-متانول + ۰/۳۳ میلی مولار BTAH + ۰/۰۶۷ میلی مولار Na_2SO_4 با الکتروود ۲۵ میکرومتری پلاتین [۹].

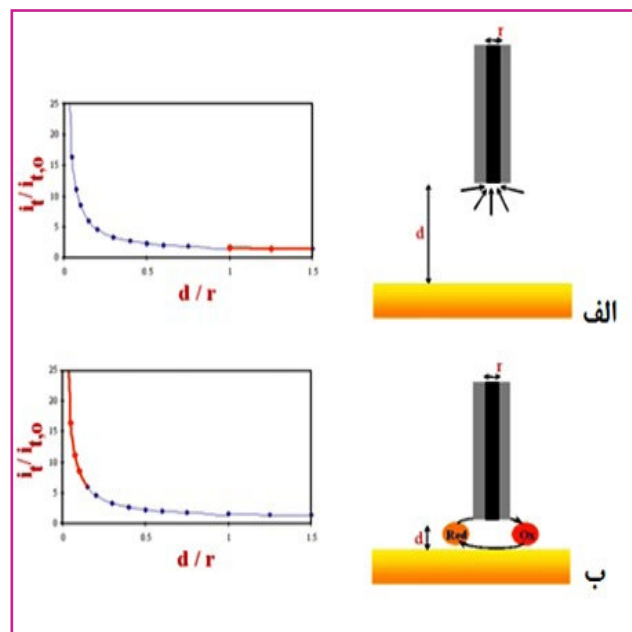
برای بررسی خوردگی یک ماده در حالت کاری بازخورد، دستگاه SECM دارای قابلیت‌های متعددی است. به‌عنوان مثال، به‌دلیل وجود ناهمگنی در آلیاژها از یک واسطه اکسایش و کاهش برای بررسی تفاوت در واکنش‌های ذاتی فازهای مختلف تشکیل‌دهنده یک آلیاژ استفاده می‌شود [۳].

مواد خوردنده‌ای که کمتر رایج هستند مانند اورانیوم نیز با SECM بررسی شدند. شواسمیت^{۳۶} و همکارانش اورانیوم اکسید (تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۷-الف)) و اثر آن بر واکنش‌پذیری موضعی مواد را بررسی کردند. از آنالیز رامان^{۳۷} نمونه برای مشخص کردن استوکیومتری موضعی مواد مورد مطالعه استفاده شد. نقشه‌های جریان SECM (شکل (۷-ب)) و نمودار نزدیک شدن پروب (شکل (۷-ج)) زمانی که نمونه اورانیوم در یک محلول واسطه اکسایش و کاهش فروسن - متانول غوطه‌ور شده بود، ثبت شدند. تحلیل تقریبی نمودار نزدیک شدن پروب به نمونه که در موقعیت‌های خاص ثبت شده است و انطباق یک معادله غیرخطی بر آن، به تعیین سرعت کاهش واسطه کمک می‌کند؛ در نتیجه بالاترین استوکیومتری دارای بالاترین واکنش‌پذیری است [۳].

برای یک بستر رسانا، اثر بازخورد مثبت می‌تواند به دلیل بازسازی واسطه اکسایش و کاهش (بازدارنده) (معادله (۸)) در سطح مشاهده شود. روبش شطرنجی الکتروود روی سطح، سیگنالی متأثر از توپوگرافی و واکنش‌پذیری سطح ایجاد می‌کند.



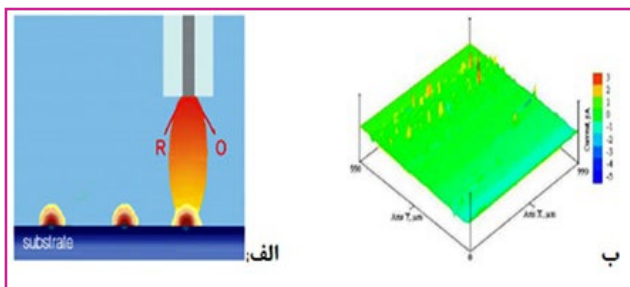
اگر سوزن به یک زیرپایه رسانا نزدیک شود، واکنش اکسیداسیون روی آن رخ می‌دهد و شار O از زیرپایه به سوزن همراه با شاری از محلول به سمت آن جاری می‌شود. این اثر منجر به افزایش جریان در سوزن I_T می‌شود، که بالاتر از $I_{T\infty}$ است (شکل (۵)). زمانی که d کاهش می‌یابد، شار O از زیرپایه به سوزن سبب افزایش I_T می‌شود. در این مورد، زمانی که فاصله بین سوزن و زیرپایه نزدیک به صفر است، جریان I_T به بی‌نهایت می‌رود و اکسیداسیون R در زیرپایه، کنترل‌کننده نفوذ است. این اثر بازخورد مثبت نامیده می‌شود [۹].



شکل (۵): حالت کاری بازخورد مثبت SECM و تأثیر آن بر نمودار نزدیک شدن اندازه‌گیری شده در زمان نزدیک شدن سوزن به زیرپایه رسانا. (الف): دور از زیرپایه، (ب): نزدیک به زیرپایه [۹].

دستگاه SECM می‌تواند یک ابزار الکتروشیمیایی برای مطالعه فرآیندهای الکتروود و واکنش‌های همگن آن باشد. SECM برای بررسی لایه‌های نازک بازدارنده تشکیل شده روی فلزات واکنش‌پذیر به‌منظور بررسی سینتیک تشکیل لایه‌ها و

هیچ واکنش اولیه‌ای در میکروالکتروود وجود ندارد، می‌توان از این حالت برای بررسی شار گونه‌هایی که در طی یک فرآیند الکتروشیمیایی در زیرپایه تولید می‌شوند، استفاده کرد. در حالت تولید در زیرپایه - جمع‌آوری در سوزن، جریان میکروالکتروود ناشی از یک گونه تولید شده در سطح در شکل (۸) نشان داده شده‌است و سوزن در داخل لایه ضخیم نفوذ ایجاد شده با استفاده از زیرپایه حرکت می‌کند [۹].

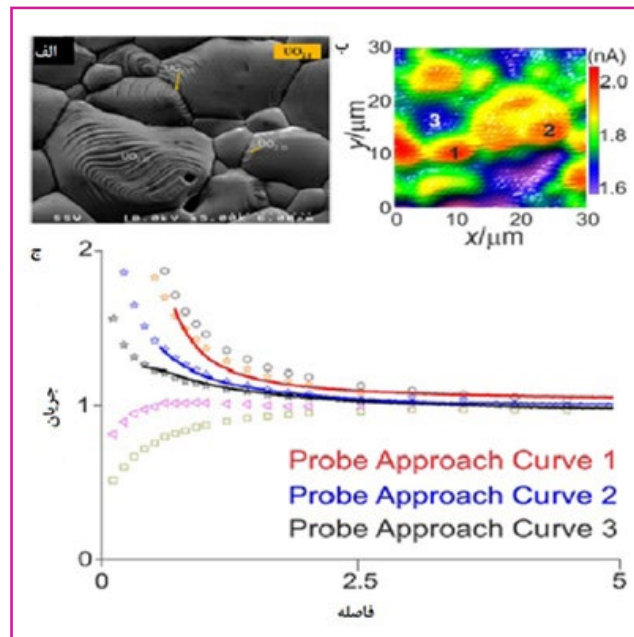


شکل (۸): تصویر SECM در حالت کاری تولید در زیرپایه و جمع‌آوری در سوزن از خوردگی سطح ماده. (الف): نمایی از منابع موضعی یون‌های فلز در سطح و تأثیر آن در جریان اندازه‌گیری شده. (ب): تصویر SECM فولاد ضد زنگ ۳۰۴ غوطه‌ور در محلول ۰/۵ مولار HCl [۹].

واکنش در سوزن ممکن است لایه نفوذ در زیرپایه را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، برای به حداقل رساندن اثرات همرفتی، عوامل روبش باید به دقت انتخاب شوند زیرا سوزن، لایه نفوذ در زیرپایه را آشفته می‌کند و بازده جمع‌آوری کم شده و تجزیه و تحلیل کمی را مشکل می‌کند. این حالت کاری در مطالعه فرآیندهای خوردگی موضعی، کاربرد گسترده‌ای دارد [۹].

بازده جمع‌آوری را می‌توان با استفاده از سوزن‌های اصلاح شده با مواد شیمیایی، یعنی با نشان دادن جیوه یا بیسموت بهبود بخشید که امکان جمع‌آوری گونه‌های اکسایش و کاهش آزاد شده در طول روبش را فراهم می‌کند. این کاربرد در شکل (۹) نشان داده شده‌است که مربوط به مطالعه خوردگی خودبه‌خودی جفت گالوانیکی Fe-Zn در محلول حاوی کلرید با استفاده از سوزن میکروالکتروود جیوه‌ای با نوک کروی است [۹].

از حالت تولید در زیرپایه - جمع‌آوری در سوزن می‌توان برای تشخیص حفره‌دار شدن نیمه‌پایدار در فولاد زنگ‌نزن استفاده کرد. از این روش برای اولین بار به‌منظور تصویربرداری از حفره‌دار شدن نیمه‌پایدار یک زیرپایه فلزی غیرفعال استفاده شده‌است. تصویر SECM شکل (۹) نشانگر حفره‌های نیمه‌پایدار روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به‌دست آمده در محلول کلرید و در پتانسیل خوردگی مدار باز است. این تصویر نشان‌دهنده اکسیداسیون Fe^{2+} ناشی از حفره‌های نیمه‌پایدار در هنگام عبور سوزن پروب است. به راحتی می‌توان نتیجه گرفت که طول عمر حفره‌های شناسایی شده بیشتر از چند ثانیه بود زیرا در روبش‌های خطی^{۴۰} بعدی مشاهده نشد [۹].



شکل (۷): تعیین خواص مختلف سطح $UO_2.1$. (الف): میکروگراف الکترونی از مورفولوژی دانه‌ها. (ب): تصویر ESCM از جریان بازخورد ثبت شده در شرایط خوردگی طبیعی و مناطق انتخابی برای اندازه‌گیری نمودارهای نزدیک شدن پروب. (ج): مشخص کردن سینتیک خوردگی در دانه‌های انتخاب شده با انطباق نمودارهای نزدیک شدن آزمایشگاهی (خطوط توپر) با نمودارهای شبیه‌سازی شده (خطوط توخالی) [۳].

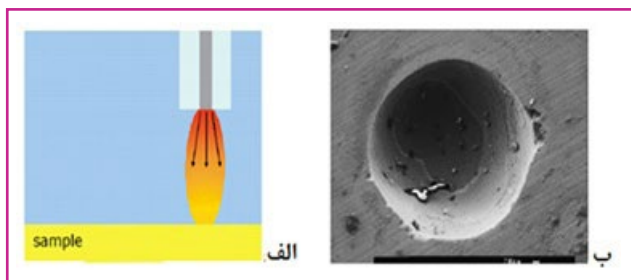
حالاتی جمع‌آوری تولید

دو نوع حالت جمع‌آوری تولید وجود دارد: تولید در زیرپایه - جمع‌آوری در سوزن و حالت تولید در سوزن - جمع‌آوری در زیرپایه. در حالت تولید - جمع‌آوری، یک جریان فارادی در سوزن ناشی از یک گونه تولید شده در سطح موادی که تصویربرداری (حالت تولید در زیرپایه - جمع‌آوری در سوزن) می‌شوند و یا از یک گونه تولید شده در سوزن (حالت تولید در سوزن - جمع‌آوری در زیرپایه) اندازه‌گیری می‌شود. نسبت شار در سوزن و در زیرپایه بهره‌وری جمع‌آوری^{۳۸} تعریف می‌شود و به شدت تحت تأثیر اندازه نسبی سوزن و زیرپایه و فاصله سوزن - زیرپایه است [۹].

حالت کاری تولید در

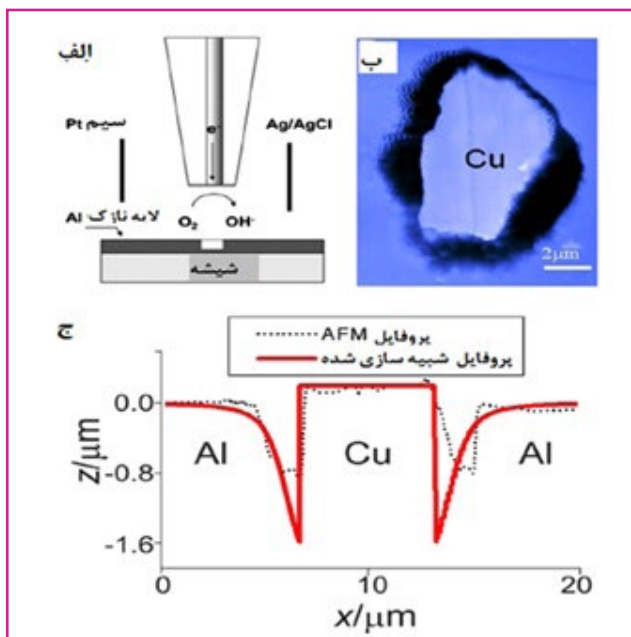
زیرپایه و جمع‌آوری در سوزن^{۳۹}

این حالت شامل تشکیل یک واسطه اکسایش و کاهش در زیرپایه است که برای تولید جریان، در میکروالکتروود در معرض اکسیداسیون (یا کاهش) قرار می‌گیرد [۴]. با توجه به این که

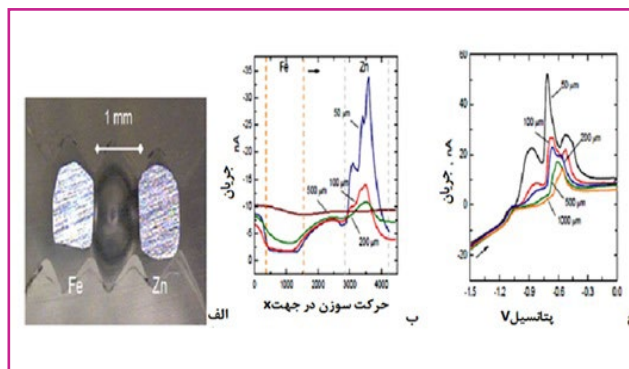


شکل (۱۰): حالت کاری تولید در سوزن و جمع آوری در زیرپایه SECM: (الف): نمایی از روش کار، (ب): SEM یک حفره منفرد روی آهن با روش های SECM در محلول ۰/۵ مولار H_2SO_4 [۹].

یک مثال بسیار قوی برای استفاده از SECM در مطالعات خوردگی در کار سورینانو^{۴۳} و همکارانش مشاهده شد که خوردگی ریزساختاری آلیاژهای آلومینیوم را با استفاده از مدل عددی اجزای محدود به منظور اعتبارسنجی نتایج بررسی کردند. این آزمایش شامل استفاده از حالت کاری TG/SC است که در آن اکسیژن به یون های هیدروکسیل کاهش پیدا می کند که توانایی حل کردن موضعی یک لایه نازک آلومینیوم را دارد (شکل (۱۱-الف)). محققان توانستند خسارت (خرابی) ناشی از وجود ذرات مس کاتدی که به طور معمول در طول تولید آلیاژ تشکیل می شود را با نقشه توپوگرافی دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی نمایش دهند. این مورد قبلاً به عنوان محل شروع خوردگی معرفی شده بود (شکل (۱۱-ب)). مطابق با معادله نرنست- پلانک^{۴۴}، از هم پاشیدگی موضعی ایجاد شده با سوزن SECM با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^{۴۵} اندازه گیری و تایید شد (شکل (۱۱-ج)). بدین ترتیب این رویکرد توانایی شبیه سازی خوردگی آلیاژهای آلومینیوم در سطح میکرومتری را دارد [۳].



شکل (۱۱): (الف): ماده خورنده قلیایی منجر به انحلال موضعی لایه نازک Al می شود. (ب): نقشه توپوگرافی دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از ذرات مس در زمینه آلومینیوم خالص. (ج): تصویر دوبعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه در مقایسه با پروفایل شبیه سازی شده [۳].



شکل (۹): تجسم واکنش های خوردگی برای زوج آهن - روی غوطه ور در ۰/۱ مولار NaCl. (الف): تصویر نوری نمونه. (ب): روبش خطی میکروالکتروود روی Fe-Zn. (ج): نمودار ولتاژ در الکتروود جیوه در طی اندازه گیری روبش خطی در شکل (الف). نمودارها متناظر با فاصله زیرپایه و سوزن رسم شده اند [۹].

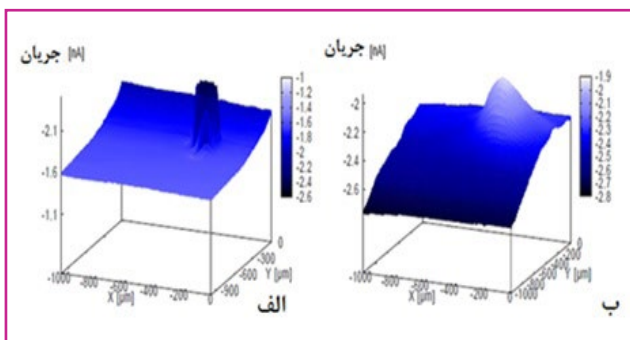
حالت کاری تولید در سوزن و جمع آوری در زیرپایه^{۴۱}

تولید در سوزن - جمع آوری در زیرپایه (TG-SC) شامل تولید گونه های فعال اکسایش و کاهش در میکروالکتروود، مشابه شرایط حالت باز خورد است. اما هنگامی که گونه ها در بستر واکنش نشان می دهند، محصول P نمی تواند در میکروالکتروود احیا شود و از تشکیل یک حلقه باز خورد جلوگیری می کند. این حالت کاری براساس تولید یک گونه شیمیایی در سوزن است که در زیرپایه حس می شود (شکل (۱۰)) [۹]. در بیشتر موارد، پس از غوطه وری فلز حل شده، یون ها و مولکول هایی را تولید می کند که می تواند در نزدیکی میکروالکتروودها جمع شود. به طور مثال، شار یون های آهن و مولکول های دیگر مثل اکسیژن پس از غوطه وری یک نمونه فولادی برای مشخص کردن سرعت موضعی خوردگی قابل مشاهده است. علاوه بر این، با اعمال پتانسیل آندی مشخص به زیرلایه مورد نظر، خوردگی حفره ای به صورت موضعی شروع می شود و می توان آن را از طریق جمع شدن یون های آهن مشاهده کرد. یک زیر مجموعه از حالت های مختلف در حالت کاری GC، که به عنوان ASV-SECM^{۴۲} شناخته شده است به کمک یک الکتروود نیم کره ای جیوه ای، برای مشاهده یون هایی که در پتانسیل بسیار کم کاهش پیدا می کنند، به کار گرفته شده است [۳]. برخلاف آنچه که در حالت SG/TC اتفاق می افتد، به علت اندازه نسبی زیرپایه و سوزن، برای یک گونه پایدار، بازده جمع آوری در حالت TG/SC نزدیک به ۱۰۰ درصد است. به علت بالا بودن بازده جمع آوری این روش، از آن برای تولید موضعی حفره های خوردگی استفاده می شود. چون حفره دار شدن، یک پدیده تصادفی است و پیش بینی موقعیت و زمان وقوع آن بسیار دشوار است. SECM می تواند برای تولید یک حفره تنها در سطوح غیرفعال به کار گرفته شود. سینتیک رشد حفره را می توان از اندازه گیری جریان فارادی در زیرپایه بررسی کرد. تصویر SEM از یک حفره منفرد روی آهن خالص در نتیجه آزادسازی یون های کلرید در سوزن SECM در شکل (۱۰) نشان داده شده است [۹].

حالت رقابت اکسایش و کاهش

برخی از آنها شامل بازدارنده‌های خوردگی، پوشش‌های پلیمری و عملیات سطحی مثل تنش‌های مکانیکی است.

اخیراً پلیمر رسانای ۳ و ۴- اتیلن دی اکسیتینوفن^{۴۹} روی آلیاژ منیزیم با استفاده از محلول مایع یونی نشانده شده‌است. سپس قابلیت جلوگیری از خوردگی با استفاده از چندین روش تصویربرداری الکتروشیمیایی از قبیل روش تصویربرداری الکترودهای ارتعاشی^{۵۰} و SECM با حالت‌های کاری پتانسیل‌سنج و TG/SC بررسی شد. مازرول^{۵۱} و همکارانش نشان دادند که تولید هیدروژن که با میکروالکتروود Pt اندازه‌گیری شده بود، به‌طور قابل توجهی در سطح بدون پوشش آلیاژ منیزیم بیشتر است (مطابق با شکل (۱۳-الف)). فعالیت کاتدی ثبت شده در سمت بدون پوشش آلیاژ منیزیم که با SVET اندازه‌گیری شده بود نیز با pH موضعی اندازه‌گیری شده تایید شد. pH با استفاده از میکروالکتروود اکسید Pt-Ir تحت کنترل پتانسیل‌سنج اندازه‌گیری شد (شکل (۱۳-ج)). در زمان‌های غوطه‌وری طولانی، پلیمر رسانا مقاومت خوردگی مؤثری را از خود نشان نداد به‌طوری‌که pH و تولید هیدروژن به‌صورت قابل توجهی در سمت پوشش داده شده نمونه افزایش یافت (شکل (۱۳-ب)) [۳].



شکل (۱۲): تصویر نمونه کربن استیل بعد از غوطه‌وری در محلول ۰/۱ مولار Na_2SO_4 ، (الف): ۵ دقیقه، (ب): ۴۵۰ دقیقه [۹].

حضور باکتری‌ها برای کاهش خوردگی روی یک ماده فولاد کم کربن برای ظروف زباله‌های رادیواکتیو مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از حالت کاری TG/SC، ویویر^{۵۲} و همکارانش، تولید هیدروژن در فولاد کربنی خورده شده را در محیط بی‌هوازی بررسی کردند. محققان نشان دادند که ۱۵ درصد از H_2 تولید شده از مواد، با حضور باکتری‌ها مصرف می‌شود [۳].

مثال‌های موجود نشان می‌دهد که توسعه روش‌های تشخیصی سریع به بررسی‌های خوردگی با SECM کمک خواهد کرد. ایجاد پروب‌های چند منظوره که قادر به ثبت هم‌زمان بیش از یک شار در زمان ثبت تغییرات توپوگرافی سطح است، برای ردیابی بهتر شکل‌های پوشش مفید خواهد بود [۳].

حالت رقابت اکسایش و کاهش SECM به یک واسطه اکسایش و کاهش در محلول الکترولیت نیاز دارد که در میکروالکتروود و زیرپایه مورد نظر واکنش می‌دهد [۱۰]. با استفاده از الگوی انتشار نیمکره اولیه به دور از زیرپایه، نزدیک شدن الکتروود به زیرپایه باعث کاهش جریان اندازه‌گیری شده می‌شود، زیرا زیرپایه برای اکسیداسیون (یا کاهش) الکتروشیمیایی واسطه‌ای که در میکروالکتروود اتفاق می‌افتد رقابت می‌کند. این روش می‌تواند برای مطالعه موضعی توانایی زیرپایه در مصرف گونه‌های واکنشی خاص مانند اکسیژن محلول مورد استفاده قرار گیرد. این گونه‌ها می‌توانند به‌طور طبیعی در محیط ایجاد شوند و یا در محل به روش الکتروشیمیایی براساس استفاده از یک سری پالس‌های پتانسیواستات^{۴۶} ساخته شوند. حالت دوم امکان کنترل غلظت گونه‌هایی که به‌صورت موضعی تولید می‌شوند را فراهم می‌کند و مزیت حالت اول این است که می‌توان از شرایط طبیعی مانند فرآیندهای خوردگی بدون اصلاح شیمیایی سیستم استفاده کرد [۹].

خوردگی فولاد به وجود اکسیژن نیز بستگی دارد که بسته به غلظت آن می‌تواند در سطح، حفره‌های موضعی را ایجاد کند. شدت این پدیده با استفاده از حالت کاری RC در دستگاه SECM با ردیابی اکسیژن به‌عنوان یک واسطه بررسی می‌شود [۳].

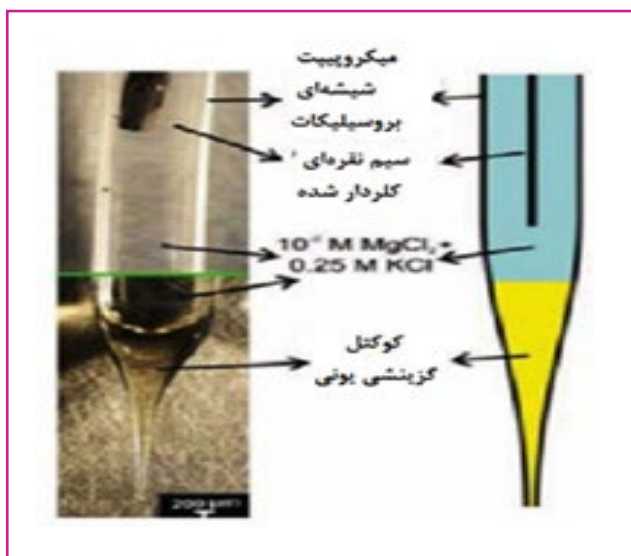
به‌طور معمول، اکسیژن حل شده در الکترولیت، گونه‌های اکسایش و کاهش هستند که در حالت کاری RC مورد استفاده قرار می‌گیرند. چون آن‌ها یک مولکول الکترواکتیو^{۴۷} هستند، نیاز به اضافه کردن یک واسطه اکسایش و کاهش برای عملیات SECM کم می‌شود.

استفاده از اکسیژن به‌عنوان واسطه اکسایش و کاهش برای SECM، امکان تهیه تصویر توپوگرافی از فرآیندهای فصل مشترک پوشش‌های آلی روی بستری فلزی را فراهم می‌کند. در این حالت، هنگامی که فلز بدون پوشش در محیط پایدار است، تنها اطلاعات توپوگرافی را ارائه می‌دهد ولی در حالتی که فلز به راحتی خورده می‌شود اطلاعات به‌دست آمده، ترکیبی از توپوگرافی و واکنش‌پذیری الکتروشیمیایی نمونه است. یک نمونه زیرپایه فولاد کربنی با یک لایه اپوکسی-پلی‌آمین^{۴۸} پوشش داده شده و در آن به کمک یک مته، نقیصی دایره‌ای شکل ایجاد و در یک محلول حاوی سولفات غوطه‌ور شده‌است که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود [۹].

در حالی که مقالات متعددی راجع به SECM تمرکز بر بررسی سازوکارهای خوردگی داشته‌است، کاهش میزان خوردگی به وفور مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. روش‌های مختلف جلوگیری از خوردگی با استفاده از SECM مورد مطالعه قرار گرفته‌است که

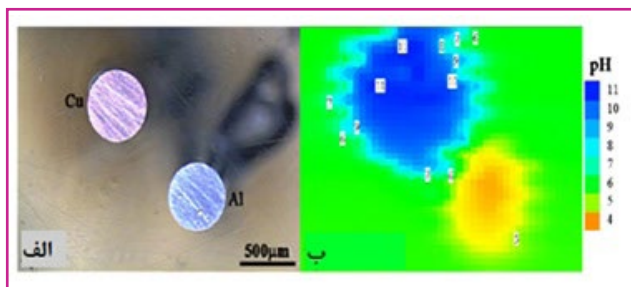
سوزن باید قبل و بعد از اندازه‌گیری فعالیت یون، کالیبره شود. به‌طور کلی، پتانسیل سوزن گزینشی یونی، E_i ، به فعالیت یک یون خاص در محلول، a_i ، بستگی دارد که با معادله نرنست^{۵۵} (معادله (۹)) ارائه می‌شود [۹].

$$E_i = \text{const} + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i \quad \text{(معادله (۹))}$$

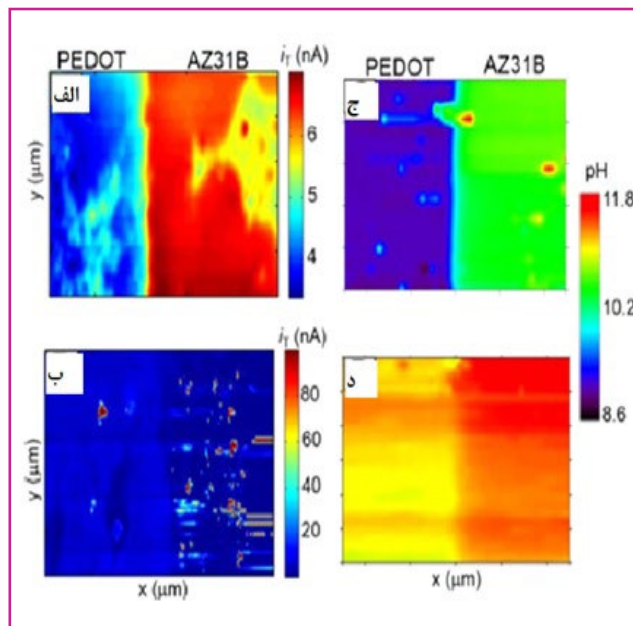


شکل (۱۴): مثالی از یک سوزن گزینشی یونی [۱۲].

تنوع فرآیندهای خوردگی به میزان زیادی به سبب پیچیدگی واکنش‌های اسیدی - بازی همراه با تبدیل اکسایش و کاهش است. تجزیه و تحلیل برهم‌کنش‌های اسیدی - بازی در فرآیندهای خوردگی، شایع‌ترین نوع اندازه‌گیری‌های پتانسیل‌سنجی موضعی است. شکل (۱۵) یک نمونه از نقشه‌برداری pH با میکروالکترودهای شیشه‌ای - مویرگی^{۵۶} روی سیم‌های Al و Cu را نشان می‌دهد. قطر سوزن $2 \mu\text{m}$ بود. انحلال آندی آلومینیوم همراه با هیدرولیز کاتیون‌های Al^{3+} منجر به اسیدیته موضعی در طول سیم Al و کاهش کاتدی اکسیژن در محلول Cu باعث خاصیت قلیایی موضعی می‌شود [۹].



شکل (۱۵): مثالی از اندازه‌گیری pH روی سیم‌های Al و Cu. (الف): میکروگراف نوری از سیم‌های Al و Cu. (ب): توزیع pH متناظر ثبت شده در محلول ۰/۰۵ مولار NaCl [۹].



شکل (۱۳): تشخیص آزادسازی هیدروژن در فصل مشترک AZ31B پوشش داده شده با PEDOT و بدن پوشش. تصویر جریان سوزن SECM (الف): بعد از ۳۰ دقیقه، (ب): بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول آبی ۰/۰۱ مولار NaCl. تصویر pH با میکروپروب Pt/IrOx در حالت کاری پتانسیل‌سنجی SECM، (ج): بعد از ۳۰ دقیقه، (د): بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول آبی ۰/۰۱ مولار NaCl [۲].

حالت پتانسیومتری (پتانسیل‌سنجی):

حالت پتانسیومتری، به‌عنوان روش الکترودهای انتخابی یونی روبشی^{۵۳} نیز شناخته می‌شود و متفاوت از حالت‌های آمپرومتری است که قبلاً ذکر شده‌است؛ زیرا هیچ جریان فارادی در میکروالکترودها وجود نداشته و پتانسیل، بستگی به فعالیت یون موردنظر دارد [۱۱].

در بعضی موارد، حلالیت کم باعث جلوگیری از مشاهده یون‌های خاص تولید شده در حین خوردگی می‌شوند. برای رفع این مشکل، حالت کاری پتانسیل‌سنجی SECM، قابلیت مشاهده تشکیل یون‌های خاص تولید شده در سطح فلزی مانند Zn^{2+} را نشان می‌دهد. تعیین موقعیت و غلظت الکترولیت‌های روی سطح فلزات (مانند Na^+ و Cl^-) برای فهم سازوکار خوردگی بسیار حیاتی است. حالت کاری پتانسیل‌سنجی می‌تواند بدین منظور استفاده شود [۳].

در حالت پتانسیل‌سنجی، اختلاف پتانسیل بین سوزن گزینشی یونی^{۵۴} و یک الکتروده مرجع در شرایط جریان صفر اندازه‌گیری می‌شود (شکل (۱۴)). بنابراین، سوزن یک حسگر غیرفعال است که هیچ‌گونه یونی را نه تولید و نه جمع‌آوری می‌کند. سوزن گزینشی یونی به‌طور قابل توجهی در رویدادهای خوردگی موضعی تأثیر نمی‌گذارد و تغییرات فعالیت یون خاص در مجاورت محل خوردگی را تشخیص می‌دهد.

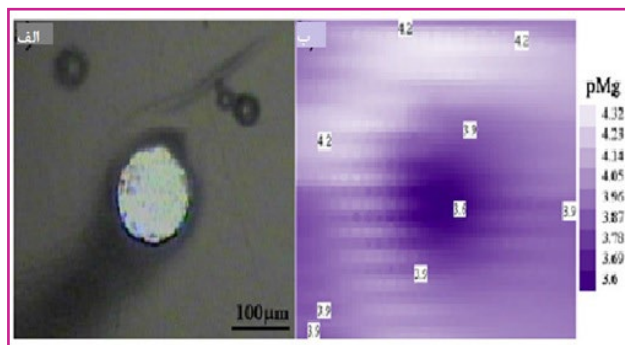
نتیجه‌گیری

SECM ابزاری مناسب برای مطالعه فرآیندهای خوردگی است زیرا امکان توصیف توپوگرافی و فعالیت خوردگی موضعی را در محدوده میکرومتر و کمتر از آن را فراهم می‌کند. خوردگی، نتیجه انتقال ناهمگن الکترون بین یک فلز و محیط اطراف آن است و بستگی به ترکیب آن ماده (به‌عنوان مثال، آلیاژها) یا محیط اطراف دارد. SECM قابلیت ثبت این انتقال ناهمگن الکترون با تفکیک‌پذیری فضایی بالا را دارد و ابزاری سودمند در درک سازوکارهای خوردگی و راهبردهای کاهش خوردگی است. براساس هدف آزمایش و امکانات در دسترس، از یکی از چهار حالت SECM می‌توان در بررسی خوردگی استفاده نمود.

حالت بازخورد به دلیل سادگی تنظیم و انجام آزمایش، بیشتر کاربرد دارد؛ به رسانی نمونه نیاز ندارد، واسطه مورد استفاده نیاز به واکنش در زیرپایه و سوزن ندارد [۱۴].

حالت‌های جمع‌آوری - تولید نیز برای نشان دادن منحنی‌های غلظت و شار محلی گونه‌ها استفاده می‌شود؛ از آنجا که هیچ حلقه بازخوردی در این حالت وجود ندارد، لازم نیست واکنش واسطه برگشت‌پذیر باشد؛ بنابراین، طیف وسیعی از واسطه‌ها در دسترس است. حالت پتانسیومتری به‌طور معمول برای نمایش پروفایل‌های PH استفاده می‌شود. رقابت اکسایش و کاهش، AC-SECM و دیگر روش‌های SECM مورد بحث، کمتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما برخی مزایای منحصر به فرد را ارائه می‌دهند. رقابت اکسایش و کاهش حساسیت بالاتری نسبت به حالت TG-SC نشان می‌دهد زیرا جریان در میکروالکتروود به جای زیرپایه اندازه‌گیری می‌شود، در حالی که AC-SECM می‌تواند از محلول‌های الکتروولیت غیرفعال تری استفاده کند و نیازی به واسطه اکسایش و کاهش ندارد. با توجه به خوردگی، فروسن متانول محبوب‌ترین گزینه برای حالت بازخورد است در حالی که هالیدها و کاتیون‌های فلزی استفاده مکرر را برای حالت‌های جمع‌آوری تولید نشان می‌دهند.

مدلسازی فرآیندهای خوردگی و پیش‌بینی خوردگی نیاز به یک پایگاه داده گسترده از داده‌های ورودی، از جمله توزیع pH وابسته به زمان و کاتیون‌های فلزی حل شده (Mg^{2+} ، Al^{3+} ، Zn^{2+} ، Fe^{3+}) و غیره) دارد. فعالیت یک یون خاص را می‌توان با استفاده از سوزن انتخابی مربوط به آن یون خاص اندازه‌گیری کرد. شکل (۱۶) نقشه توزیع کاتیون‌های Mg^{2+} را بر سیم Mg نشان می‌دهد. داده‌ها با استفاده از یک سوزن شیشه‌ای - مورگی با غشاء مایع‌گزینشی نسبت به Mg^{2+} ثبت شد [۹].



شکل (۱۶): (الف): میکروگراف نوری سیم ۰/۱۲۵ میلی‌متری Mg خالص. (ب): توزیع یون Mg^{2+} ($pMg = -\log_{10} [Mg^{2+}]$) متناظر ثبت شده در محلول ۰/۰۵ مولار NaCl [۹].

حالت جریان متناوب

میکروسکوپ الکتروشیمیایی جریان متناوب^{۵۷} شامل استفاده از یک موج ولتاژ متناوب به میکروالکتروود در روشی مشابه با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای اندازه‌گیری امپدانس موضعی از طریق ثبت شکل موج جریان سینوسی است [۱۳]. اگر فرکانس بالا استفاده شود، هیچ فرآیند فارادی رخ نمی‌دهد و سیگنال حاصل با مقاومت، توان سوزن و زیرپایه مشخص می‌شود. واکنش سطحی و توپوگرافی هر دو می‌توانند در امپدانس اندازه‌گیری شده تاثیر بگذارند که با بررسی این واکنش‌ها، میزان واکنش سطح می‌تواند به‌طور موضعی اندازه‌گیری شود.

۱. کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد
۲. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت
۳. دکترای شیمی تجزیه، پژوهشکده کاتالیست پژوهشگاه صنعت
۴. کارشناس ارشد مهندسی مواد، آزمایشگاه مرجع مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران
۵. عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ پروبی روبشی
6. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM)
7. Allen Bard
8. Royce Engstrom
9. piezoelectric
10. Working electrode (WE)
11. reference electrode (RE)
12. counter electrode (CE)
13. redox mediator (R)
14. redox
15. galvanic corrosion
16. localized corrosion
17. pitting corrosion
18. crevice corrosion
19. intergranular corrosion
20. filament corrosion
21. hydrogen damage
22. selective leaching
23. dealloying
24. fretting corrosion
25. erosion corrosion
26. stress corrosion
27. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
28. electrochemical noise methods (ENM)
29. potentiodynamic
30. polarization resistance
31. Tafel extrapolation
32. Negative feedback mode
33. Ultramicroelectrode (UME)
34. approach curve
35. Positive feedback mode
36. Shoesmith
37. Raman
38. collection efficiency
39. sample generation – tip collection mode (SG/TC)
40. Line scan
41. Tip generation – sample collection mode (TG/SC)
42. anodic stripping voltammetry-scanning electrochemical microscopy
43. Sorriano
44. Nernst-Planck
45. Atomic force microscopy
46. potentiostatic
47. electroactive
48. epoxy-p olyamine
49. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))PEDOT(
50. scanning vibrating electrode (SVET)
51. Mauzeroll
52. Vivier
53. Scanning Ion-Selective Electrode Technique (SIET)
54. ion-selective tip
55. Nernst
56. glasscapillary
57. Alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM)

- [1] H. Liu, F. Fan, C. Lin, A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 13 (1986): p. 3838–3839.
- [2] R. Engstrom, M. Weber, *Anal. Chem.* 58, 4 (1986): p. 844–848.
- [3] Polcari, D., P. Dauphin-Ducharme, and J. Mauzeroll, *Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015*. *Chem Rev*, 2016. 116(22): p. 13234–13278.
- [4] Nicholas A. Payne, Lisa I. Stephens, Janine Mauzeroll, *The Application of Scanning Electrochemical Microscopy to Corrosion Research*, *CORROSION*. 2017;73(7):759–780.
- [5] D. Yang, L. Han, Y. Yang, L.-B. Zhao, C. Zong, Y.-F. Huang, D. Zhan, Z.-Q. Tian, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50, 37 (2011): p. 8679–8682.
- [6] W. Wang, L. Xu, H. Sun, X. Li, S. Zhao, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A* 3, 10 (2015): p. 5599–5607.
- [7] Application of SECM to Corrosion Studies, in *ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY A Series of Advances* A.J.B.a.C. Zoski, Editor. 2012. p. 171–273.
- [8] J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.* 61, 11 (1989): p. 1221–1227.
- [9] Souto, R.M., Lamaka, S. V., & González, S. , *Uses of Scanning Electrochemical Microscopy in Corrosion Research*. *Microscopy: Science, technology, applications and education*, 2010. 3: p. 1769–1780.
- [10] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 45 (2006): p. 5359–5365.
- [11] G. Denuault, M.H.T. Frank, L.M. Peter, *Faraday Discuss.* 94 (1992): p. 23–35.
- [12] Jadhav, N. and V.J. Gelling, *Review—The Use of Localized Electrochemical Techniques for Corrosion Studies*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. 166(11): p. C3461–C3476.
- [13] B.B. Katemann, A. Schulte, E.J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* 4, 2 (2002): p. 134–138.

[۱۴] خاکراه، فاطمه، صدیقه صادق‌حسینی، سمانه سادات حسینی و پری‌سیما بهبهانی، ۱۳۹۵، میکروسکوپ الکتروشیمیایی روشی، فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی، سال چهارم شماره ۴.