

北 京 科 技 大 学

硕士学位研究生 选题报告及文献综述

论文题目：微区腐蚀电化学高通量表征技术研究



指导教师：金莹 研究员

单 位：国家材料服役安全科学中心

学 号：S20161187

作 者：毕鹏

专业名称：材料科学与工程

入学时间：2016年9月

2017年7月7日

目录

1 课题来源、研究目的及意义.....	1
1.1 课题来源.....	1
1.2 研究目的及意义.....	1
2 文献综述.....	3
2.1 材料基因组计划概述.....	3
2.2 高通量实验.....	4
2.2.1 高通量的定义.....	4
2.2.2 高通量实验的基本特征.....	4
2.2.3 高通量制备技术.....	5
2.2.4 高通量表征技术.....	7
2.3 微区电化学表征技术.....	10
2.3.1 微区电化学和传统电化学的区别和优势.....	10
2.3.2 基于微参比电极的扫描技术.....	10
2.3.3 基于电化学微液池的微区技术.....	13
2.3.4 目前存在的不足与改进方案.....	22
3 研究方案.....	24
3.1 研究内容.....	24
3.2 研究方法.....	24
3.3 技术路线.....	25
3.4 创新点.....	25
3.5 预期目标.....	25
3.6 进度安排.....	26
参考文献.....	27

1 课题来源、研究目的及意义

1.1 课题来源

国家重点研发计划：基于同步辐射光源和先进中子源的高通量材料表征技术与装置(项目号：2017YFB0701900)。

1.2 研究目的及意义

材料基因组技术是近年来兴起的材料研究新方法和新理念，是材料科学研究方法的一次革命与飞跃，是当今世界材料科学与工程领域的最前沿。其灵魂是通过“多学科融合”实现“高通量材料设计与试验”，其核心目标在于通过“高通量计算、实验和大数据分析”技术加速材料“发现-研发-生产-应用”全过程，缩短材料研发周期，降低材料研发成本，引发新材料领域的科技创新和商业模式的变革^[1]。

材料基因组技术包括高通量材料计算模拟、高通量材料实验和材料数据库三大组成要素。高通量材料试验起着承上启下的角色，既可以为材料模拟计算提供海量的基础数据和实验验证，也可以充实材料数据库，并为材料信息学提供分析素材，同时还可以针对具体应用需求，直接快速筛选目标材料^[2]。

腐蚀是材料与环境介质之间发生化学和电化学反应而引起的变质和破坏，其中局部腐蚀如点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀等、常常在沉淀、夹杂、裂纹等微米或亚微米级的区域内发生。传统电化学方法难以测量局部的电化学特性，微区电化学技术通过减小电极尺寸或材料测试面积，可以研究局部腐蚀过程^[3]。材料内部不同成分和组织结构的微区其耐蚀性能差别较大，因此有必要系统的研究试样内不同微区的电化学性能，得到一般性的腐蚀规律和结论。

高通量实验技术包括高通量制备及高通量表征技术，目前，高通量制备装备研发已经取得了一系列进展，而高通量表征技术，特别是微区电化学高通量表征技术还处于探索阶段。高通量技术制备的材料若得不到快速的高通量表征和筛选，高通量制备将毫无意义。因此，将微区电化学技术与材料的高通量表征相结合，开发出一种微区电化学高通量表征方法并使之实现自动化，对加快材料的微区电化学性能测试和筛选、明晰材料成分-组织结构-电

化学性能之间关系，探究材料腐蚀机理，建立材料腐蚀电化学性能数据库具有重要意义。

2 文献综述

2.1 材料基因组计划概述

纵观人类发展史，每一次变革都伴随着新材料的产生和应用，可以说材料推动了人类社会的发展。材料科学是一门以实验为基础的系统科学。传统材料科学研究主要依赖“试错”实验方法，按照“提出假设-实验验证”的方式顺序迭代，不断逼近目标材料，这种方法耗时费力，通常一种新材料从研发到应用需要 10~20 年^[1]，已无法满足工业快速发展对新材料的需求。因此，急需通过变革研究方法推进材料科学的加速发展，材料基因组计划应运而生。

高通量实验是材料基因组计划的一部分，材料基因组计划最早由美国提出，美国总统奥巴马于 2011 年在卡耐基·梅隆大学的演讲中宣布“材料基因组计划”(The Materials Genome Initiative, MGI)，旨在缩短材料研发周期，提高材料使用寿命。

材料基因组计划包括三大平台：计算工具平台、实验工具平台和数字化数据(数据库及信息学)平台。其总目标是将先进材料的发现、开发、制造和使用的速度提高一倍。



图 1 材料基因组计划中创新基础设施的内涵^[4]

2012 年 12 月 21 日，《材料科学系统工程发展战略研究—中国版材料基因组计划》重大项目启动会在中国工程院召开，中国的材料基因工程计划由此拉开序幕，一大批科研工作者迅速投入到了材料基因工程建设的行列，在材料计算模拟，高通量制备、表征和大数据分析等方面展开研究，并且在美国材料基因组计划基本内容的基础上增加了材料服役行为评价的部分。

此前,早在 20 世纪 90 年代中期,美国劳伦斯国家实验室项晓东和 Schultz 发展和完善了现代高通量组合材料试验方法^[5],在多种材料体系上进行了应用示范与推广;中国科学院王海舟院士团队在材料高通量表征方法上做了一系列探索,对材料在较大尺度内的性能进行了原位统计分布分析^[6];近几年,电子科技大学向勇研究团队研发了一系列高通量制备装备,包括离子束溅射、磁控溅射、超声喷涂三种组合材料芯片制备系统,并在高安全/高密度凝胶固态锂电池等领域形成材料基因组技术研究演示示范,取得了行业领先的技术指标^[7]。

材料基因组技术是近年来兴起的材料研究新理念和新方法,是当今世界材料科学与工程领域的最前沿。材料基因组计划的核心是材料的高通量实验,即高通量制备和表征技术。当前普遍采用组合的思想在单个试样上制备不同组分的样品集群,形成材料库,进而通过高通量表征方法对组合材料进行表征和筛选,以实现缩短材料研发周期,加速材料研发进程的目的。

2.2 高通量实验

2.2.1 高通量的定义

通量是指单位时间内流经某单位面积的某属性量;高通量是提高材料制备及性能测试效率,加速研发进程的一种方法。“材料高通量实验”是在短时间内完成大量样品的制备与表征,其核心思想是将传统材料研究中心采用的顺序迭代方法改为并行处理,从而以量变引起材料研究效率的质变^[2]。

2.2.2 高通量实验的基本特征

(1) 高通量合成制备,即一次实验完成多组分目标材料体系的高速、自动化合成;

(2) 快速分析测试,即采用自动化的串行或并行方法对集成样品进行扫描式、自动化、表征和筛选(通常 1 天制备的样品 1 天完成测试,即材料表征速度要和材料制备速度相匹配);

(3) 大数据处理和分析,即对材料制备、表征过程中产生的海量数据进行分类存储、提取和分析,为新材料的研发提供有力的计算支持^[8]。

它除保持传统特征外,还具有若干重要的新特点,如:1)强调实验设计的重要性,合理的实验设计减少工作量,提高筛选速度和成功率;2)明确材

料数据库在流程中的轴心位置，材料数据库兼具实验管理、数据处理、信息存储、数据挖掘等多项功能；3)注重材料计算模拟与实验的互动，相互验证，便于及时优化方向，快速收敛^[9]。

高通量试验和传统方法的区别在于，传统方法基于顺序迭代思想，每次只能制备、表征一个试样，按照材料设计—制备—表征—分析—评价的线性过程对材料进行筛选，材料研发效率低；高通量实验采用并行合成的方法，围绕材料数据库进行材料的计算模拟—实验设计—材料库制备—高通量表征—数据挖掘，形成反馈式的闭环设计，可以在一个试样上测量大量不同组分样品的单一或多种性能，大大提高材料研发效率。

2.2.3 高通量制备技术

高通量材料样品按照维度从低到高可分为粉体材料、薄膜材料和块体材料，其制备过程通常可概括为“组合”和“成相”两步^[10]，其中前者实现了高通量样品的成分可控分布，后者实现了高通量样品的物相结构可控分布。

基于薄膜形态的组合材料样品是目前发展最为成熟的高通量材料制备技术，该技术可基于磁控溅射、电子束蒸发、磁控溅射等传统薄膜制备方法实现。其“组合”步骤按照分布可控程度由低至高可分为共沉积法和物理掩模法，物理掩模法又可以分为分立掩模法和连续掩模法。

(1) 共沉积法

共沉积法是指利用多个沉积源同时工作，共同完成单一样品的制备，所形成的样品材料成分渐变连续分布，且通过改变沉积源的出射角度或相对位置等制备参数，可调整高通量样品的成分分布^[11]。该方法无需额外的物理掩模即可获得不同成分的连续分布，并可实现不同材料原子级的均匀混合，而无需额外扩散热处理，可直接对样品进行高温结晶成相，材料制备工艺和制备装备相对简单，但该方法无法实现多元材料组合的精确可控分布和多元成分空间的完整覆盖，限制了该方法的应用范围。

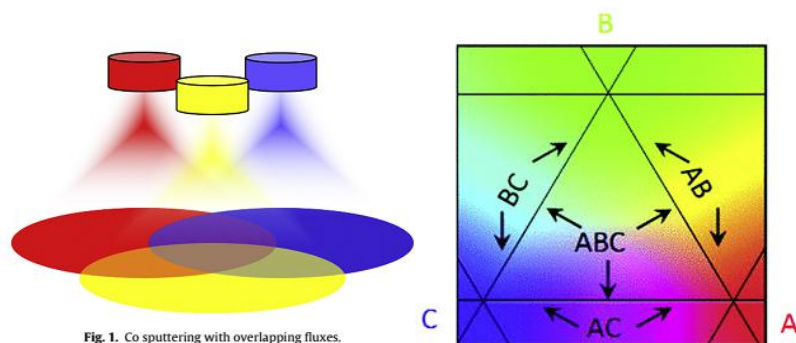


图 2 磁控溅射法（左）和蒸发镀膜法（右）示意图^[8]

(2) 物理掩模法^[2,9-10]

物理掩模法是实现高通量样品可控“组合”的方法，可分为分立掩模法和连续掩模法。分立掩模法将物理掩模技术和薄膜材料沉积技术相结合，单层材料沉积使用一块掩模板和一种沉积源，并多次组合和更换不同的掩模板和沉积源，在薄膜均匀沉积的前提下，实现叠层薄膜的依次沉积、多元材料的组合和样品单元的空间可控分布。

连续掩模法是指在薄膜沉积速率均匀可控的前提下，利用由电机控制下可连续移动的掩模板实现薄膜厚度梯度沉积的方法，可用于三元连续相图组合材料芯片的制备。

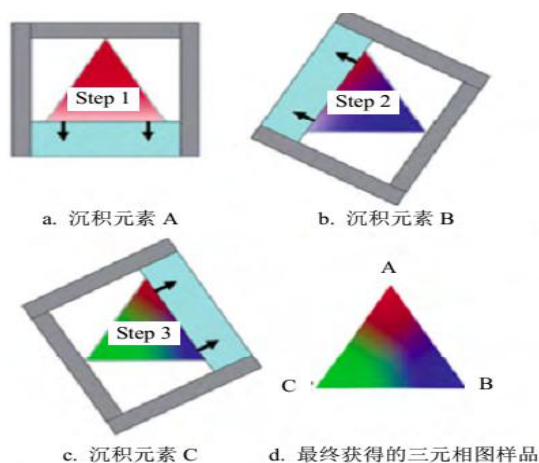


图 3 三元连续掩膜法制备过程图^[2]

上述基于物理掩模技术制备的叠层薄膜只实现了材料堆叠，还需要低温扩散热处理过程方可实现多元材料的均匀“扩散”，此外还需“原位”或“离位”热处理“成相”过程才可实现组合材料芯片的制备。

2.2.4 高通量表征技术

高通量筛选作为一种发现和优化材料的先进技术,近 15 年来在材料科学的诸多领域得到了广泛应用。高通量表征手段的要求是:高灵敏、空间分辨、定量和快速,由材料库自身的特点(微量、密集排列、样品数目众多)决定。基于本课题的研究重点,本文将高通量表征技术分为电化学表征和非电化学表征两大类。

高通量非电化学表征主要包括样品的微区成分、结构表征(通常采用 X 射线,紫外、红外等电磁波谱学方法以及同步辐射光源等);微区电磁学性能表征(采用衰减微波探针显微镜);微区力学、磁学、催化性能表征以及原位跨尺度表征。

高通量电化学表征技术按形态可分为并行和串行两大类^[8]:

并行表征是通过平行测量或多通道测量的方法,使系统材料库上所有样品同时被表征,一个样品表征完成,则所有样品表征同时完成;单个样品表征时间不短,但增加样品数量后不增加表征时间,因此适合大批量的样品快速筛选。

串行表征是通过连续测量,自动控制测量路径,使样品先后被表征,总表征时间等于在各个样品上停留的时间总和,因此要求每个样品停留时间必须足够短,才能维持实用的保证速度。

常见的并行、串行表征方法如下:

(1) 电化学活性的光学检测并行表征

光学检测手段具有快速,简便,易于实施,可批量筛选多组分化合物的特点。通常基于荧光指示器来标记在电催化剂表面附近的扩散层中是否存在离子。这种方法对于块体和薄膜材料均适用,Smotkin 和 Mallouk 等^[12]开创性的用奎宁作为荧光指示剂筛选对甲醇电氧化活性化合物进行了筛选,其在 $\text{pH} < 5$ 时发荧光,因此也可作为活性电极催化剂产 H^+ 的指示剂。此种方法还被广泛应用于寻找促进氧化还原反应的电催化剂(如图 4 所示),光催化,电化学发光,筛选潜在的水氧化电催化剂等领域^[13-14]。

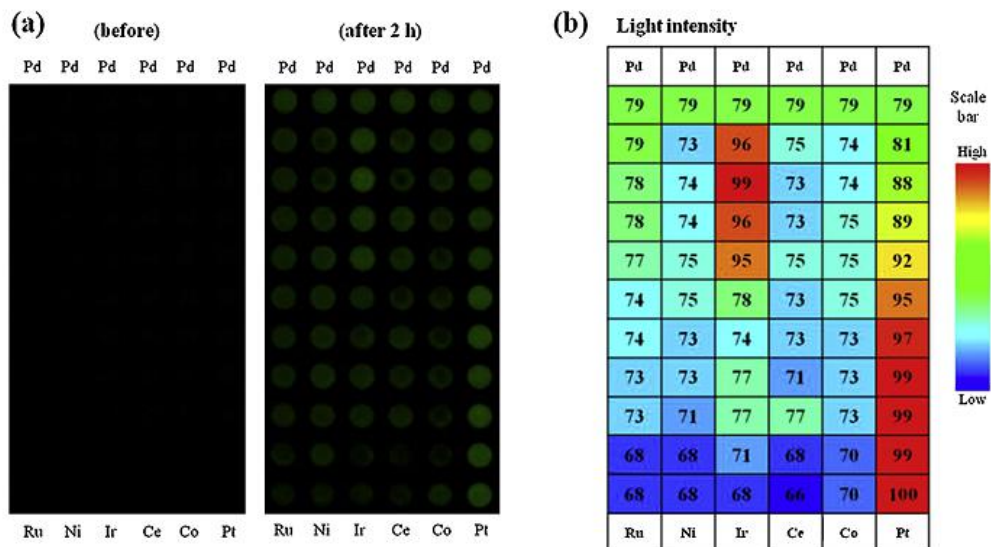


图 4 (a)在 0.8V (vs RHE) 的恒电位下对 Pd 基阵列进行光学筛选 2h 前后的图像；
(b)催化剂斑点的亮度程度^[13]

(2) 多通道电化学液池中的并行表征

虽然通过诸如荧光检测的技术进行光学筛选电化学活性相当快，通过采用多通道恒电位测量来筛选电化学活性可以提供更好的量化。在平行方法中，可同时监测多个液池中的电化学反应。这些平行液池可以是隔离的，也可以共用同一个电解液。如果多通道阵列的电极同时和对应的多通道恒电位仪相连，则可同时并行测量电流信号，进行更加快速的分析。

Jiang^[15]开发了一种廉价的电化学电池阵列，采用共同的空气电极阴极，适用于筛选使用聚合物电解质膜的燃料电池或采用隔膜和液体电解质的金属/空气燃料电池。在两种情况下，使用在石墨棒周围设计的可移动探针对油墨基颗粒样品进行连续表征。

研究者设计了特殊的液池以适应特定的沉积或表征, Symyx 研发人员开发了一种多电极微阵列^[16]如图 5 所示, 由在石英晶片上平版印刷的 64 个钛焊盘(每个 1.7 mm 直径)组成, 利用移动快门将薄膜催化剂组合物沉积在厚度楔形物中, 使用液池同时监测甲醇电解液中 Pt-Ru-M(M = Co, Ni, W)三元组成的性能。

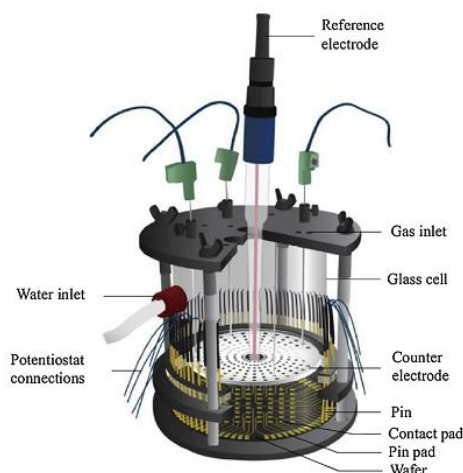


图 5 用于 64 通道并行筛选的装置设计示意图^[16]

(3) 利用扫描电化学显微镜的串行表征

扫描电化学显微镜(SECM)由 XYZ 定位系统和超微电极(UME)尖端组成。SECM 表征是通过使样品浸没于电解液当中，控制 UME 尖端与样品表面保持一定距离，在扫描过程中得到电化学信号。因此，它容易适用于表征材料库。SECM 已被用来筛选用于 PEM 燃料电池应用的氧还原反应(ORR)^[17]和析氢反应(HOR)^[18]的潜在电催化剂，以及用于研究太阳能燃料应用的析氧反应(OER)^[19]。

(4) 利用扫描微液滴进行的串行表征

扫描微液滴(Scanning droplet cell)或微毛细管液池(Microcapillary cell)的主要特征是它利用了在任何时间只与小表面区域接触的微升体积标准 3 电极体系^[20]。像 SECM 一样，它依赖于微区单元的 XYZ 定位。然而，与 SECM 相比，扫描液滴池技术为高通量筛选工作带来极大帮助，因为在实验过程中，任何时候只有样品的特定限制位置暴露于电解液，电解液可以更新，甚至可以在下游进行原位分析^[21-22]。对于具有数百个样本的大型样本库来说，这是一种很好的方法。

并行表征由于其将多个微区样品集成于同一块基板上，并将每个微区构成一个独立的测试单元，需要多通道的测试系统并且制样过程比较繁琐，不易于实现。因此本课题拟采用串行表征的方法，通过对同一样品不同微区的连续测试，得到试样尺寸范围内不同成分、组织的批量微区电化学数据，进而分析材料成分-组织-电化学性能之间的相关性。

无论是串行表征还是并行表征，都是基于微区电化学技术进行测试的，下面一节将详细介绍微区电化学测试方法。

2.3 微区电化学表征技术

2.3.1 微区电化学和传统电化学的区别和优势

近 30 年来，金属腐蚀机理过程的宏观电化学测量与研究取得了长足的进展。有关宏观电化学极化曲线、交流阻抗和噪声技术对金属腐蚀过程和电化学机理进行了大量的表征。但材料的腐蚀往往由点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀等局部腐蚀引起，这些过程常常在沉淀、夹杂、裂纹等微米或亚微米级的区域内发生^[3]。这就需要通过更加微观的电化学测试以研究局部腐蚀机理。

传统的电化学测试方法是以整个电极为研究对象，以电信号为激励和检测手段，获得有关电极过程间接、统计和面积平均的研究信息，局限于探测整个样品的宏观变化，测试结果只反映样品的不同局部位置的整体统计结果，不能反映出局部的腐蚀及材料与环境的作用机理与过程。传统电化学方法将试样整体暴露于腐蚀环境中，厘米/毫米级的测试尺度难以定域测量电极表面不同位置的电化学特性，从而限制了对许多复杂腐蚀体系的深入研究。

微区电化学技术通过减小电极的尺寸或减小试样实际暴露面积，可实现毫米以下尺度的测量，能够区分材料不同区域电化学特性差异，并能够探测材料溶液界面的电化学反应过程^[23]。

目前常用的微区电化学技术分为两类：一类是基于微参比电极的扫描技术，包括扫描电化学显微镜(SECM)、扫描振动电极(SVET)、扫描开尔文探针(SKPF)、局部电化学阻抗谱(LEIS)等。另一类是基于电化学液池微型化的微区技术，主要通过微细管减小样品与电解液实际接触面积。

2.3.2 基于微参比电极的扫描技术

扫描微区测量技术(Scanning techniques)通过把参比电极做小，利用样品表面上方的微参比电极测得电位/电流梯度。该方法通常在稀溶液下测量，可达到几个纳米级别的高分辨率，但由于样品整体浸没在溶液中，记录的是整个浸没表面的电流，因此不能得到材料局部的腐蚀电流。

扫描技术常用的方法有：扫描电化学显微镜(SECM)、扫描参比电极(SRET)、扫描振动电极(SVET)、局部电化学阻抗谱(LEIS)、扫描开尔文探针

(SKP)等。

(1) 扫描电化学显微镜(SECM)

扫描电化学显微镜(SECM)是 20 世纪 80 年代末,由电分析化学家 Brad A J 研究小组借鉴扫描隧道显微镜(STM)的技术原理并结合超微电极在电化学研究中的特点,提出和发展起来的一种扫描探针显微技术。SECM 在溶液中可检测电流或施加电流于微电极与样品之间。SECM 的空间分辨率介于普通光学显微镜与 STM 之间,是一种原位空间高分辨的电化学测试方法,其最大特点是在溶液体系中对研究系统进行实时、原位和三维空间观测。SECM 与 STM、AFM(原子力显微镜)具有互补性,STM 和 AFM 是对溶液中样品表面进行原子级和纳米级的成像分析,STM 和 AFM 更多地展现了电化学过程的表面物理图像,而 SECM 则用于检测、分析或改变样品在溶液中的表面和界面化学性质。SECM 的主要装置包括双恒电位仪、压电控制仪、压电位置仪、电解池和计算机等。

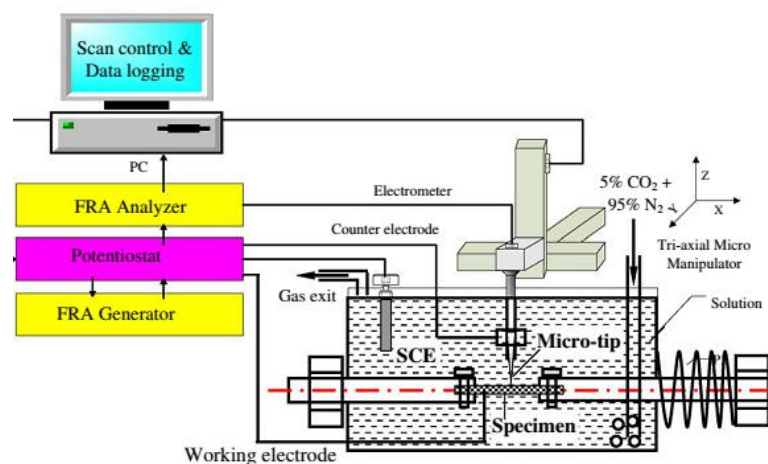


图 6 扫描电化学装置示意图^[24]

SECM 适用于研究金属的腐蚀过程。用 SECM 可以原位测量腐蚀电极表面的空间形貌、电化学均一性等,研究腐蚀电极的动态过程;还可研究金属表面钝化膜的局部破坏、消长、局部腐蚀的早期过程机理。从微米或纳米空间分辨率上对腐蚀发生、发展的机理进行深入研究,使得腐蚀研究整体水平深入到微米或纳米空间的水平。

Bastos A C 等^[25]应用 SECM 对活性金属表面有机涂层的腐蚀行为进行研

究,并用 SECM 方法估计出局部氧浓度的变化情况。

Simes A M 等^[26]联合 SECM 和 SVE T 等微区技术研究了铝基富 Mg 涂层的阴极保护机理,结果表明 Mg 涂层提供的阴极保护能够有效抑制点蚀的形核,同时在点蚀形成前能降低阳极活性。

Ye Chenqing 等^[24]运用自制的微区扫描电化学系统测得了不锈钢局部腐蚀过程中电极表面薄液膜的垂直电位分布,观察到潜在的腐蚀活性位点和被动位点的垂直剖面明显不同,并从局部腐蚀造成电场分布和电极表面附近薄液层中 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 浓度变化的角度,讨论了产生这种差异的原因。

(2) 扫描振动电极(SVET)

扫描振动电极(SVET)技术是使用扫描振动探针在不接触待测样品表面的情况下,测量局部电流、电位随远离被测电极表面位置的变化,检定样品在液下局部腐蚀电位的一种先进技术。系统具有高灵敏度、非破坏性、可进行电化学活性测量的特点。它可进行局部腐蚀如点蚀和应力腐蚀的产生、发展等和表面涂层及缓蚀剂的评价等方面的研究。测量原理为电解质溶液中的金属材料由于表面存在局部阴阳极在电解液中形成离子电流,从而形成表面电位差,通过测量表面电位梯度和离子电流探测金属的局部腐蚀性能^[27]。

20 世纪 70 年代 SVET 开始应用于腐蚀科学,近几年其用于有机涂层腐蚀防护作用和材料局部腐蚀方面的研究较多。McMurray^[28]等用微观组织分析和 SVET 技术相结合研究了镀锌钢板切割边缘的局部腐蚀机理,通过对不同冷却速率下镀锌钢板不同区域的空间扫描图像的对比,建立了涂镀层成分与材料抗腐蚀性能之间的联系,并有效的区分了涂层表面和切割边缘之间的腐蚀性差异。

Zhang G A 和 Cheng Y F ^[29]将 SVET 和 LEIS 技术相结合,研究了预处理的 X70 管线钢在浓缩碳酸盐/碳酸氢盐溶液中的腐蚀的微电化学特性。

Tang 等^[30]等用 SVET 和 LEIS 技术相结合研究了含有划痕、机械孔洞和腐蚀孔等表面缺陷的管线钢的局部电化学溶解行为。在碱性溶液中对材料进行阳极极化,极化到点蚀电位以上后材料表面产生腐蚀孔。扫描图像显示在孔蚀处出现很高的局部溶解电流峰,与测试结果一致,说明高溶液中孔蚀处的局部溶解速度很快。

(3) 扫描开尔文探针(SKPF)

开尔文探针是一种无接触、无破坏性的仪器，可以用于测量导电的、半导电的或涂覆的材料与试样探针之间的功函差。这种技术是用一个振动电容探针来工作的，通过调节一个外加的前级电压可以测量出样品表面和扫描探针的参比针尖之间的功函差。功函和表面状况有直接关系的理论的完善使成为一种很有价值的仪器，它能在潮湿甚至气态环境中进行测量的能力使原先不可能的研究变为现实^[27]。

Jonsson 等^[31]用与传统电化学测试方法、扫描开尔文力显微技术和场发射环境扫描电子显微镜相结合研究了航空航天材料镁合金中不同的金属间化合物对材料腐蚀性的影响。

(4) 局部电化学阻抗谱(LEIS)

电化学阻抗谱(EIS)是用小幅度交流信号扰动电解池，并观察体系在稳态时对抗动的跟随情况，同时测量电极的交流阻抗，进而计算电极的电化学参数。由于电极过程可以用电阻 R 和电容 C 组成的电化学等效电路来表示。因此 EIS 实质上是研究 RC 电路在交流电作用下的特点和规律。然而，EIS 反映的是所测试样面积整体的平均信息，对局部信息如点蚀、涂层降解以及腐蚀反应的微区难以真实展现。在 20 世纪 80 年代，Isaacs H S^[32]等用局部电化学阻抗谱(LEIS)对材料进行研究。到 90 年代 Lillard R S 和 Isaacs H S 等^[33]将扫描技术和 LEIS 结合并研究出能够定量描述 LEIS 的新方法，用于检测金属表面的局部阻抗变化，同时进一步提高了该技术的空间分辨率。

局部电化学阻抗谱(LEIS)或局部电化学阻抗成像(LEIM)，采用铂微电极测量电极溶液界面(AC)信号，除提供与测试和界面有关的局部电阻、电容、电感等信息外，还能给出局部电流和电位的线、面分布以及二维、三维彩色阻抗或导纳图像。

2.3.3 基于电化学微液池的微区技术

微区技术(Small area techniques)是通过减小暴露在电解液中的材料面积，选择性的表征样品表面感兴趣的区域，从而得到局部电化学信息。采用的方法主要有细嵌线、掩膜和玻璃微细管技术，可以实现对样品表面微区的恒电位、动电位、恒电流及电化学阻抗谱测试。微区测量范围在 1-1000 μm 之间。在微区技术的方法中，通过微细管在电化学微液池/微液滴(Electrochemical micro cell)中实现微区电化学信号的测量是目前普遍采用的方法。本节将重点介绍微液滴技术的产生、发展、实现过程及典型应用，并给出现有研究中存

在的不足之处与改进方向。

(1) 微液滴技术的产生及发展

电化学微液滴技术最早是由 Suter T 等人在 20 世纪 90 年代发明的^[34], 他们设计了一套电化学微液滴装置并对不锈钢中的 MnS 夹杂物进行了研究^[35](见图 7), 发现诱发点蚀的是具有活性的夹杂物而非活性夹杂物对点蚀影响较小, 并讨论了不同夹杂物大小与点蚀电位之间的关系。

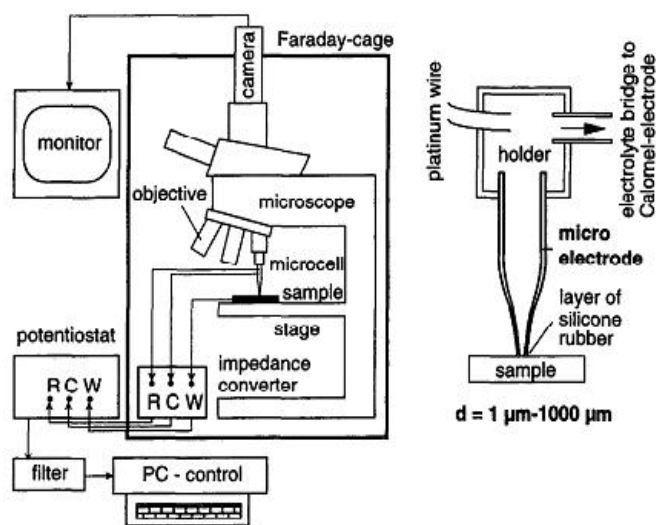


图 7 电化学微液滴装置示意图^[35]

电化学微液滴装置主要包括光学显微镜观察系统, 微细管系统及电化学测试系统, 计算机测试控制系统, X-Y-Z 三维移动平台以及法拉第屏蔽箱。

光学显微镜观察系统包括光学显微镜、放置样品的载物台及 CCD 相机;

微细管测试系统安装在光学显微镜转换器下方的物镜镜筒处, 可以实现光学模式下的材料维管组织观察以及液滴模式下的实验测试。微细管系统包括自制的玻璃毛细管、布置在毛细管内部的参比电极(饱和甘汞电机)及对电极(Pb 丝)、电解液进出通道以及微细管出尖端的 O 型硅胶密封垫圈;

电化学测试系统主要是电化学工作站及其控制软件。

实验过程中, 首先在光学显微镜的光学模式下观察样品找到感兴趣的研究区域, 再将转换器转到微细管的液滴模式, 通过移动 X-Y-Z 三维移动台使微细管尖端与试样表面良好接触, 开始电化学测试。由于测试的微区很小, 实验过程中的轻微振动和噪声都会对电化学测试有影响, 因此整个实验在法

拉第屏蔽箱内进行。

三电极体系的实现：微细管尖端的电解液与待测样品表面接触的微区作为工作电极；内置于微细管内部的饱和甘汞电机作为参比电极；内置于微细管内部的 Pt 丝作为对电极。实验过程中，待测样品下表面连接铜导线，三电极分别于电化学工作站相连实现电化学信息的测量。

此后，若干研究小组开始在该领域开展实验研究，对不锈钢中的 MnS 夹杂物和 S 元素对耐蚀性的影响进行了评价，并结合扫描振动电极(SVET)技术进行了电化学研究^[36]。研究的重点集中于测量微尺寸的缩小以及将微液滴技术结合其他表征手段如原子力显微镜(AFM)、X 光电子能谱(XPS)、聚焦离子束(EBS)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等，研究合金不同组织、成分、晶粒取向对其耐蚀性能的影响。

Szklarz Z 等^[37]结合电化学微液池与 X 射线衍射分析方法，研究了晶体取向对纯铝腐蚀行为的影响。Homazava N 等人^[38]开发了一种结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的微液池设备，用于腐蚀过程的原位研究。随后，Kollender J P 等^[39]将这一概念在流动式扫描液滴显微镜(FT-SDCM)中进一步发展，用于局部研究 Hf-Ta 合金的电化学溶解。

具体的研究体系、内容、方法及微区尺度详见表 1。

表 1 微液滴技术研究进展

年份 文献	作者	研究体系	研究方法	研究内容	微区 尺度
1993 [34]	Suter T	不锈钢	自制微液滴测试 装置	MnS 夹杂	毫米/ 百微米
1995 [35]	Bohni B Suter T	不同成分不锈 钢 1M Na ₂ SO ₄	自制微液滴测试 装置	原位观测单个活性/ 非活性夹杂	20-1000 μ m
1998 [40]	Suter T	高钼不锈钢 1M Na ₂ SO ₄	微毛细管 噪声测试	MnS 夹杂 物大小和微细管孔 径与点蚀电位关系	150 μ m

2005 [41]	Birbilis N	316 不锈钢, 纯 Al, 纯 Zn NaCl pH6	改变扫速和 扰动时间, 微细管形状大小	微液滴技术和电化 学瞬变对获得微区 阻抗的局限性	74 μm 737 μm
2007 [36]	Vignal V	不锈钢 1M NaClO ₄ 1M NaCl pH=3 1M HCl+H ₂ O ₂	结合 SVET, XPS, SIMS(次级 离子质谱)	钝化膜, 微结构 MnS 夹杂 (5-40 μm) 合金元素局部腐蚀	50 μm
2007 [42]	Lohrengel M M	99.99%纯铁 250g NaNO ₃ /L	微液滴技术结合 EBSD, AFM	单晶铁晶体取向对 阳极行为的影响	85 μm
2008 [34]	Krawiec H	316 不锈钢 1.7MNaCl pH3 1.7MNaClO ₄	动态、静态扫描、 微液滴实验、 有限元模拟	封闭/开放系统中物 质运输和分布参数 评估, 数值模拟(几 何形状间距)	50 μm
2012 [44]	Arjmand F	304 不锈钢 NaCl	微液滴技术 9*6 矩阵(54 次测量) 绘制腐蚀缺陷点 确切位置	Tafel 图和电化学阻 抗谱对比 304L 在 氯化钠溶液中局部 腐蚀和宏观腐蚀	100 μm 600 μm
2015 [45]	Mardare A I	共溅射 Ha-Ta 组合材料芯片 硝酸	薄膜样品 电化学溶解 FT-SDCM ICP-MS	随 Hf-Ta 成分变化 引起的晶体结构演 化, 溶解速率	1.91mm
2016 [46]	Lohrengel M M	中性 NaNO ₃	大电流电化学 加工高质量 金属/合金	电化学加工 - 阳极 溶解机理	10 ⁻³ cm ²

(3) 微液滴技术的实现过程与存在的不足

微液滴技术实现的核心在于微液滴的形成及控制。

微液滴的形成主要取决于微细管, 其局部放大图如图 8。不同材料的微细管制备技术不同, 当前用于微液滴实验的玻璃微细管通常由实验室用鲁金玻璃毛细管制成, 并在其尖嘴处涂有硅胶垫圈。具体制备过程如下^[47]: 首先加热毛细管至其达到玻璃熔点, 借助于特殊的设备将其缓慢拉细到需要的孔

径大小，用不同型号的砂纸将管口磨平；将拉好的微细管尖端浸没在单组份硅胶树脂中，使其开口处密封，再用微量吸液管吸取乙醇溶液，在一定压力下用乙醇冲掉毛细管口处的硅胶而不破坏尖端形态(这一过程也可用氮气流实现)，硅胶在缓慢硬化过程中依靠自身表面张力使其能量最小化，最终微细管尖端处包裹一圈光滑致密的硅胶涂层(即硅胶垫圈)。

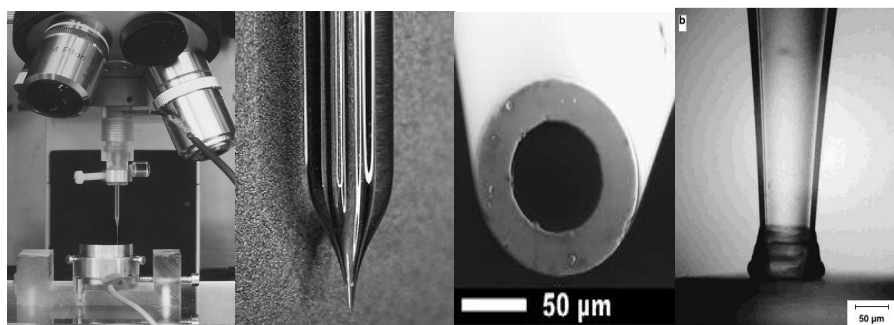


图 8 微细管结构及细节放大图^[47-48]

微细管的几何形状会影响其内部电解液的浓度分布，微细管的孔径大小直接决定了与试样的接触面积，即工作电极的尺寸。

常见的几种微细管如图 9 所示，图中参比电极均置于微细管内部，图 9(a)和(c)的对电极置于微细管内部的 Pt 丝，图 9(b)由金属外壳制成微细管，同时充当对电极，图 9(a)中液滴受到硅胶垫圈限定，图 9(b)和(c)为依靠表面张力形成的自由液滴^[48]。

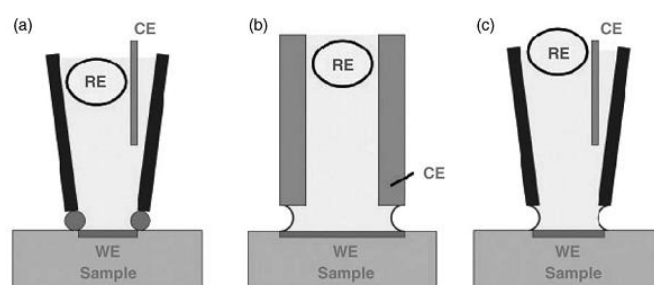


图 9 常见的几种微细管结构^[48]

微液滴控制的重点和难点在于对微区位置进行精确定位，并控制一定大小的微液滴在电化学测试过程中稳定存在，这需要微细管尖端处和样品表面良好接触，因为其接触面积的大小直接决定了工作电极的大小。

当前研究者主要通过硅胶垫圈控制微细管尖端与试样表面的接触状态，

硅胶垫圈具有一定的疏水性，可以阻碍微细管内部电解液向微细管外部渗透，进而在一定程度上限定了液滴的大小；硅胶垫圈也具有一定的弹性，可以在一定范围内发生变形以抵消微细管对试样的作用力，并弥补试样表面不平整所引起的电解液从缝隙处泄漏现象^[47]。

现有的微细管结构存在以下不足^[49]:

1)自由液滴靠其自身表面张力往往不够稳定，容易发生液滴变大或漏液现象，因此当前普遍采用硅橡胶垫圈限制液滴范围，维持液滴稳定；2)微细管尖端的平整度和硅橡胶垫圈的形状影响液滴状态，硅胶垫圈表面不平、厚度不一致会造成漏液、氧扩散、缝隙腐蚀等；3)在长时间的电化学测试过程中，腐蚀产物可能在测试微区聚集并发生堵塞，使得测试过程不能继续进行；4)传统微细管中电解液为静置状态，在不同点的顺序测试过程中电解液会发生成分和浓度变化，影响实验结果的可靠性和重复性。

针对于微细管内电解液不可流动的问题，Lohrengel M M 等人^[50-51]研制了一种 θ -微细管，其结构如图 10 所示。

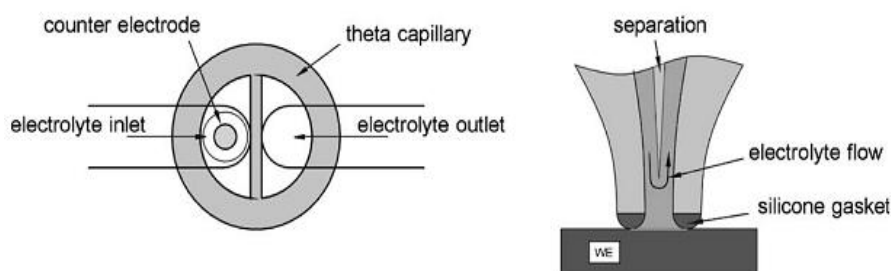


图 10 θ -微细管的俯视图和截面图^[51]

双通道 θ -微细管通过在外层微细管内插入隔离片，可实现玻璃微毛细管内部电解液的流动。通过中间的隔离片实现电解液进/出液分离，隔离片伸向毛细管尖端处采用部分刻蚀处理，从而实现电解液在于试样接触微区处的流通，微细管尖端涂有硅胶垫圈，进一步限定工作电极的大小。

(4) 微液滴技术的实例

实例 1：2205 双相不锈钢焊接接头微区耐点蚀性能分析

包晔峰等人^[52]采用自制的微电化学系统研究了双相不锈钢焊接接头微区耐点蚀性能。首先通过光学显微镜观察了 2205 双相不锈钢焊接接头的组织

形貌(如图 11 所示)。

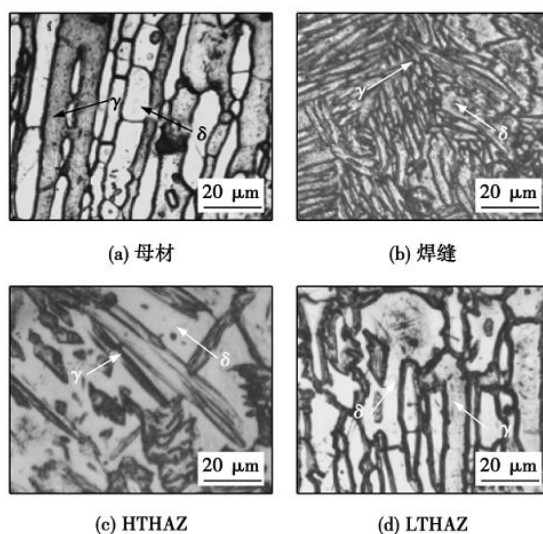


图 11 焊接接头不同区域的显微组织形貌^[52]

2205 双相不锈钢焊接接头的组织为铁素体+奥氏体，焊缝中铁素体含量约为 48%，与母材相当，热影响区(HAZ)中铁素体平均含量高于 50%。HAZ 宽度非常小，约 100μm，故自制微探针端头直径控制在 80μm，能对 HAZ 进行精确测量。采用自制的微电化学测试系统(如图 12 所示)测量了母材焊缝和热影响区(HAZ)的微区循环伏安曲线。

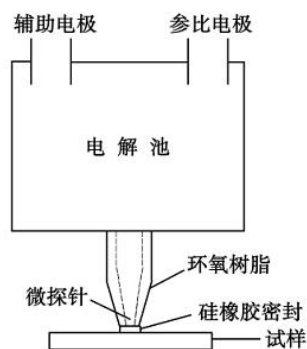


图 12 微区腐蚀单元示意图^[52]

测试结果表明，在 3.5%的 NaCl 溶液中 2205 双相不锈钢焊接接头焊缝微区的耐点蚀性能与母材趋于一致，但其自修复能力不及母材，HAZ 微区的耐点蚀性能最差，自修复能力最弱，此耐点蚀性能上的差异与接头中两相比例和合金元素在两相中的分配差异有关。

但是,从显微组织图 11(c)和(d)可以看出,其热影响区又可细分为高温热影响区(HTHAZ)和低温热影响区(LTHAZ),其组织形貌存在明显差异,故可推测其耐蚀性能差异很大,但微探针直径为 $80\mu\text{m}$,超过 HTHAZ 宽度范围,不能进一步区分 HAZ 的两个微区的电化学性能;并且对于焊接区而言,单个晶粒仅有几微米,对单个晶粒的电化学测试更无法实现。

实例 2: 一种用于电催化材料筛选的扫描流动液池系统

Schuppert A K 等^[53]研发了一种新型的流动式液池,以多晶铂片上的氧还原反应为例,研究了其电催化性能。流动式液池结构如图 13 所示,包含进液和出液两个通道,以实现液体的流动。第一个通道将供应电解质的储存器饱和和到管道中;第二通道用于在尖端的外部连续吹氩气,以避免空气通过透气硅胶密封而扩散;通过将该通道分成位于电池前部和后部的两个管作为气体屏蔽来产生外部气氛。

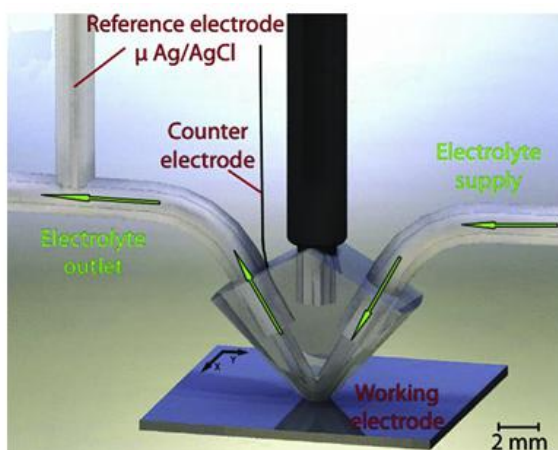


图 13 流动式扫描微液池设计示意图^[53]

该系统的优势在于,液池在与空气接触的悬空状态时仍能保持液体的稳定流动并且不发生漏液现象,并且通过出液端可以原位测试反应过程中产生的副产物,电解液不断更新也可以降低交叉样品污染。

为了测定液池可研究的微区尺度,采用 Ta 试样做阳极氧化,通过光学显微镜下观察测量其被氧化的面积来测定液池大小,并且在三个不同的区域做了相同测试以验证该装置的可重复性(如图 14 所示)。

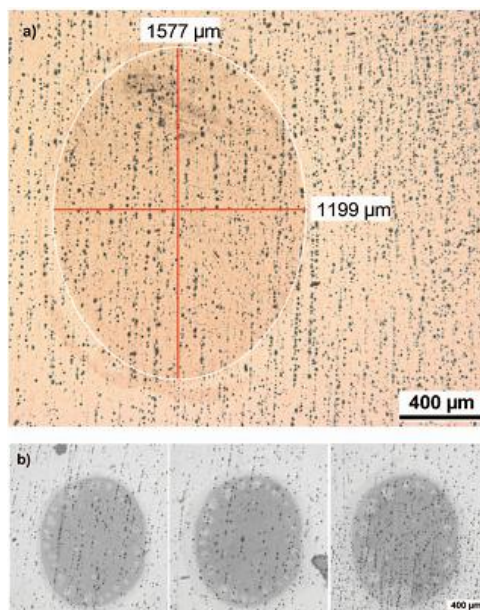


图 14 用于计算微液池几何面积的钽样品上的氧化区域的光学图像

(a)通过椭圆近似确定面积; (b)3 个不同位置的重复性^[53]

由图 14 可知，氧化区域椭圆形的面积近似代表了微液滴的大小，由此可知，微液池的微探针端头直径大于 1mm，因此该装置也不能用于测量夹杂、第二相等更小微区。

实例 3：并行高通量电化学实验多通道扫描微液滴系统^[45,54]

Schuppert A K 和 Kollender J P 等通过使用 3D 打印，实现了对液池进行定制，以在液池设计中提供优化的流体动力学。Schuppert A K 等研发了如图 15 所示的一种 8 通道测试探头，探头可测量微区直径为 1.5mm，探头间距 5mm，每个探头都有其独立的三电极体系，可以在不同探头上施加不同的电位，达到并行测试的目的。

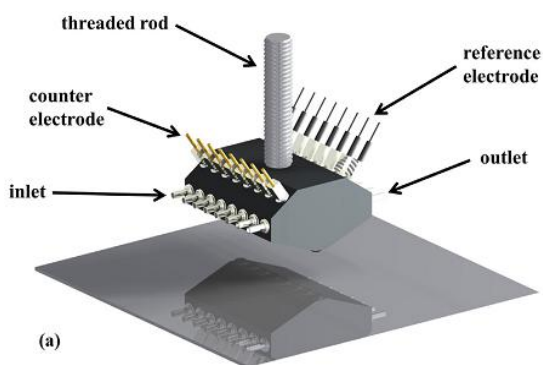


图 15 新型 8 通道测试探头^[54]

实例 4：微区电化学实验和有限元模拟相结合

H.Krawiec 等^[55]将微区电化学实验和有限元模拟相结合，分别研究了动态和静态液滴模式下 316 不锈钢单相区的电化学过程。对封闭和开放系统中的物质运输和分布的参数进行了评估，二者阴极电流差异很大；并用数值模拟研究了在 1.7M NaCl 溶液中，微细管尖端硅胶垫圈的厚度对物质传输和电流密度的影响，以及不同开口角度的微细管其倾角对电化学参数的影响。随硅胶垫圈厚度增加，电流密度降低；随倾角增大，电流密度升高(如图 16 所示)。数值模拟结果表明，硅胶垫圈的质量、厚度和微细管几何外形是得到准确、可重复性电化学数据的最重要因素，在此基础上将微液池和传统宏观测量方法相比较才有意义。

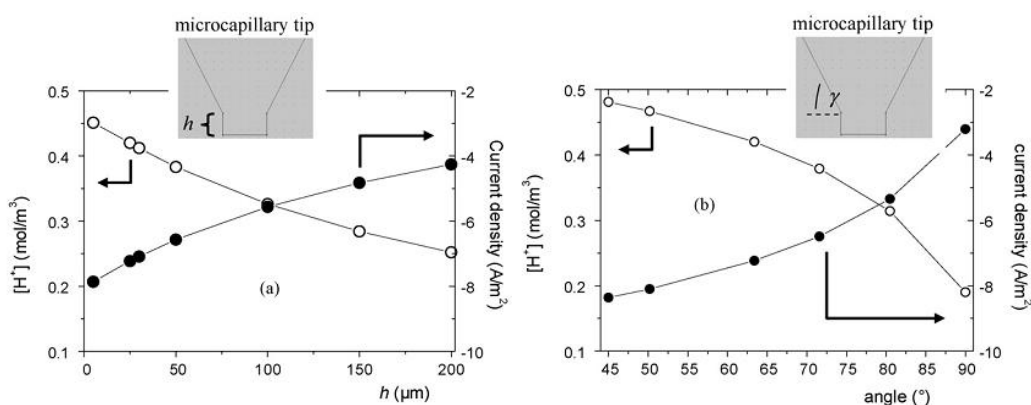


图 16 硅胶垫圈厚度及微细管几何与质子浓度及电流密度的关系^[55]

2.3.4 目前存在的不足与改进方案

(1) 微区测试尺寸较大(毫米/几百微米)

可通过改进微细管结构，进一步减小微区尺寸；

(2) 微区电解液堵塞、浓度梯度变化

可通过流动液池，使电解液实现流动；

(3) 试验后电解液残留在样品表面，不易分析观察

需要采取一定措施及时清理表面；

(4) 当前方法大多对于单个微区的测量，缺乏系统性的批量测试数据

可通过结合高通量思想，在样品不同微区批量式检测，获得更全面数据；

(5) 微区电化学测试各系统相对分散，实验繁琐

可自行设计一套自动化微区高通量电化学测试系统，提高实验效率。

3 研究方案

3.1 研究内容

(1) 高通量电化学表征自动化平台构建;

对自动化平台的硬件、软件进行设计,通过代加工对装置个组件进行制作。硬件方面主要涉及核心测试组件即微液滴系统的设计制作;软件方面主要实现通过计算机对各子系统的自动化控制。

(2) 典型材料高通量电化学及其他表征测试

表征样品材料的形貌(光学显微镜、扫描电镜、椭圆轮廓仪),微区电化学性能(开路电位、交流阻抗测试及动电位极化测试)及腐蚀产物成分表征(EDS 能谱分析、表面增强拉曼光谱)。

(3) 腐蚀机理研究及典型材料腐蚀数据积累

通过对样品不同微区的高通量电化学测试及形貌表征,研究材料微区腐蚀机理,得到不同成分-相结构-腐蚀形貌的相关性,积累典型材料的腐蚀数据。

3.2 研究方法

微区电化学表征方法是一种可用于高通量电化学表征技术中的先进方法。其可达到的微区尺寸在几十~上百微米级,这有助于研究材料内部的夹杂物、沉淀、晶界和第二相等对材料腐蚀行为的作用规律,进一步明确腐蚀机理。

高通量表征方法是一种对于不同组分材料进行的批量、高效的表征手段,有助于全面理解材料不同微区成分、相结构对腐蚀行为的影响。

本课题将微区电化学实验方法与高通量表征方法相结合,通过减小待测试样与电解液接触面积实现微区(单一相、夹杂物)电化学测试,得到局部腐蚀信息。进而对得到的批量信息进行筛选、处理,总结特征材料微区电化学腐蚀的一般性规律,积累金属材料微区腐蚀性能数据。

3.3 技术路线

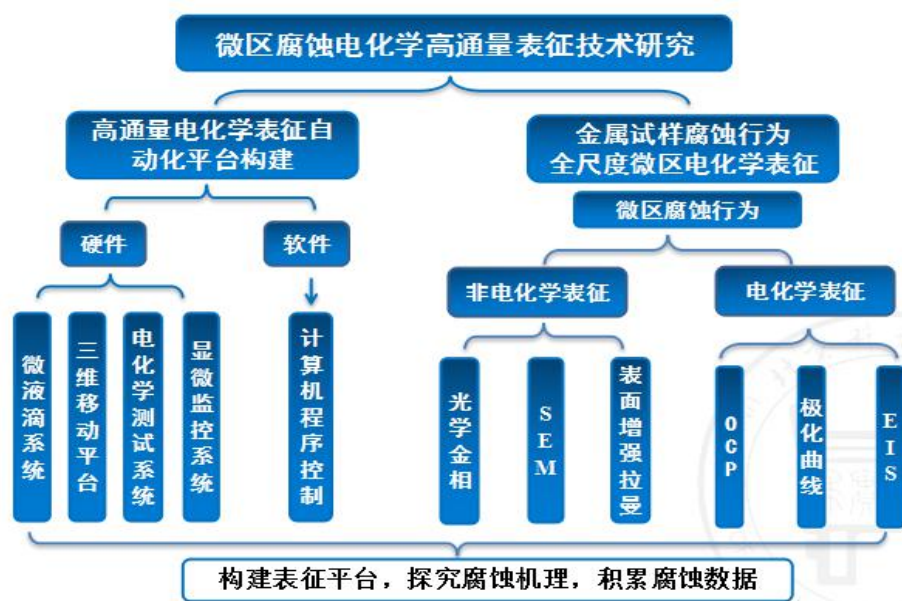


图 17 技术路线图

3.4 创新点

(1) 技术创新

将微液滴测试方法实现自动化，探索快速、批量微区电化学测试方法；进一步缩小微区电化学测试尺寸，扩大其应用领域。

(2) 内容创新

将微区腐蚀电化学表征技术从低效地测试单一样品发展到快速批量测试样品不同成分-结构微区，探索材料成分-相结构-电化学性能的相关性。

3.5 预期目标

(1) 开发出一套全自动微液滴电化学测试系统，优化微区表征尺度范围；

(2) 选取一至两种典型材料进行腐蚀电化学高通量表征，获取材料成分-结构-微区电化学性能之间的构效关系，充实特征材料微区结构的腐蚀电化学性能数据。

3.6 进度安排

第一阶段：2017 年 6 月—2017 年 8 月

撰写开题报告、制定实验方案，进一步调研、查阅相关文献；

第二阶段：2017 年 9 月—2018 年 12 月

高通量电化学表征自动化平台搭建，典型金属待测样品的准备与形貌表征；

第三阶段：2018 年 1 月—2018 年 4 月

基于搭建的高通量电化学表征自动化平台，开展典型材料的高通量电化学测试，腐蚀产物成分形貌表征；

第四阶段：2018 年 5 月—2018 年 8 月

构建材料电化学和形貌表征数据库，探究材料微观组织结构与电化学性能之间的相关性，对实验装置进一步优化改进；

第五阶段：2018 年 9 月—2018 年 12 月

针对存在的问题进行补充研究，撰写学位论文并完成论文答辩。

参考文献

- [1] White A. The materials genome initiative: One year on[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(8): 715-716.
- [2] 王海舟, 汪洪, 丁洪, 等. 高通量材料实验与表征[J]. 科技导报, 2015, 33(10): 31-49.
- [3] 骆鸿, 魏丹, 董超芳, 等. 金属腐蚀微区电化学研究进展(1)扫描电化学显微镜技术[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(7): 437-441.
- [4] Materials Genome Initiative for Global Competitiveness [EB/OL]. 2001. http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/materials_genome_initiative-final.pdf.
- [5] Senkan S M. Combinatorial heterogeneous catalysis: A new path in an old field[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(2): 312-329.
- [6] 王海舟. 原位统计分布分析—材料研究及质量判据的新技术[J]. 中国科学(B辑), 2012, 32(6): 481-485.
- [7] 向勇, 闫宗楷, 朱焱麟, 等. 材料基因组技术前沿进展[J]. 电子科技大学学报, 2016, 45(4): 634-649.
- [8] Paul J M. Combinatorial electrochemistry-processing and characterization for materials discovery[J]. Materials Discovery, 2015, 1, 38-53.
- [9] Potyrailo R A, Mirsky V M. Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: The first 10 years[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(2): 770-813.
- [10] Yoo Y, Xiang X D. Combinatorial material preparation[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14: 49-78.
- [11] Kennedy K, Stefanskey T, Davy G, et al. Rapid method for determining Ternary Alloy phase diagrams[J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36: 3808.
- [12] Baeck S H, Jaramillo T F, Brandli C, et al. Combinatorial electrochemical synthesis and characterization of tungsten-based mixed-metal oxides[J]. Journal of Combinatorial Chemistry, 2002, 4, 563-568.
- [13] Jun Y J, Park S H, Woo S I, Combinatorial high-throughput optical screening of high performance Pd alloy cathode for hybrid Li-air battery[J]. ACS Combinatorial Science, 2014, 16: 670-677.
- [14] Gerken J B, Chen J Y C, Masse R C, et al. Development of an O₂-sensitive fluorescence-quenching assay for the combinatorial discovery of electrocatalysts for water oxidation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 124(27): 6676-6680.
- [15] Jiang R Z. Combinatorial electrochemical cell array for high throughput

- screening of micro-fuel-cells and metal/air batteries[J]. Review of Scientific Instruments, 2007, 78(7): 1738.
- [16]Falch A, Lates V, Kriek R J. Combinatorial plasma sputtering of Pt_xPd_y thin film electrocatalysts for aqueous SO₂ electro-oxidation[J]. Electrocatalysis, 2015, 6: 322-330.
- [17]Lu G J, Cooper J S, McGinn P J, et al. SECM imaging of electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction on thin film materials[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 5172-5181.
- [18]Jayaraman S, Hillier A C. Construction and reactivity mapping of a platinumcatalyst gradient using the scanning electrochemical microscope[J]. Langmuir, 2001, 17: 7857-7864.
- [19]Ye H, Lee J, Jang J S, et al. Rapid screening of BiVO₄-based photocatalysts by scanning electrochemical microscopy (SECM) and studies of their photoelectrochemical properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 13322-13328.
- [20]Lohrengel M M, Moehring A, Pilaski M. Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000, 367: 334-339.
- [21]Klemm S O, Topalov A A, Laska C A, et al. Coupling of a high throughput microelectrochemical cell with online multielemental trace analysis by ICP-MS[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13: 1533-1535.
- [22]Klemm S O, Schauer J C, Schuhmacher B. , et al. A microelectrochemical scanning flow cell with downstream analytics[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 4315-4321.
- [23]骆鸿, 魏丹, 董超芳, 等. 金属腐蚀微区电化学研究进展(1)扫描电化学显微镜技术[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(7): 437-441.
- [24]Ye C Q, Hu R G, Li Y, et al. Probing the vertical profiles of potential in a thin layer of solution closed to electrode surface during localized corrosion of stainless steel[J]. Corrosion Science, 2012(61): 242-245.
- [25]Bastos A C, Simes A M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on: metallic substrates[J]. Progressin Organic Coatings, 2005(53): 177-182.
- [26]Simes A M, Battocchi D, Tallman D E, et al. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminum by a Mg- rich coating [J]. Corrosion Science, 2007(49): 3838-3849.
- [27]王力伟, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 微区电化学测量技术进展及在腐蚀领域的应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 498-512.

- [28]Worsley D A, McMurray H N, Belghazi A. Determination of localized corrosion mechanisms using a scanning vibrating reference electrode technique[J]. Chemical Communication, 1997, 33: 2369-2370.
- [29]Zhang G A, Cheng Y F. Micro-electrochemical characterization of corrosion of pre-cracked X70 pipeline steel in a concentrated carbonate/bicarbonate solution[J]. Corrosion Science, 2010, (52): 960-968.
- [30]Tang X, Cheng Y F. Localized dissolution electrochemistry at surface irregularities of pipeline steel[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(16): 5199-5205.
- [31]Jonsson M, Thierry D, Lebozec N, et al. The influence of microstructure on the corrosion behavior of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe[J]. Corrosion Science, 2006, 48(5): 1193-1208.
- [32]Isaacs H S , Kending M W. Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique[J]. Corrosion, 1980,(36): 269-274.
- [33]Lillard R S , Moran P J , Isaacs H S. A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, (139): 1007-1012.
- [34]Suter T, BGhn H. Proceedings of 12th International Corrosion Congress[C], Houston (TX),1993.
- [35]Bohni H, Suter T, Schreyer A. Micro- and nanotechniques to study localized corrosion[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(10): 1361-1368.
- [36]Vignal V, Krawiec H, Heintz O, et.al, The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels[J]. Electrochimica Acta, 2007 (52): 4994.
- [37]Szklarz Z, Krawiec H, Wrobel M. Influence of crystallographic orientation of grains and plastic deformation on the electrochemical behavior of pure aluminum in sodium chloride solution[J]. Solid State Phenomena, 2015, 227: 19-22.
- [38]Homazava N, Suter T, Schmutz P, et al. Online hyphenation of potentiostat to a microflow-capillary FI-ICP-MS for simultaneous in situ electrochemical, time and element resolved characterization of local corrosion processes—an application for Zr-bulk metallic glass[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(9): 1161-1169.
- [39]Kollender J P, Voith M, Schneiderbauer, et al. Highly customisable scanning droplet cell microscopes using 3D-printing[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 740: 53-60.
- [40]Suter T, Bohni H. Microelectrodes for studies of localized corrosion

- processes[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(19): 2843-2849.
- [41] Birbilis N, Padgett B N, Buchheit R G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3536-3544.
- [42] Schreibe A, Rosenkranz C, Lohrengel M M. Grain-dependent anodic dissolution of iron[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7738-7745.
- [43] Krawieca H, Vignalb V, Akid R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 5252-5259.
- [44] Farzin Arjmand, Annemie Adriaens. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 222-227.
- [45] Mardare A I , Kollender J P , Hafner M, et al. In situ quantification of electrochemical dissolution of hafnium-tantalum alloys in acidic media[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 59: 5-8.
- [46] Lohrengel M M, Rataj K P, Münninghoff T. Electrochemical Machining-mechanisms of anodic dissolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 348-353.
- [47] Suter T, Ghni H B. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 191-199.
- [48] Lohrengel M M, Heiroth S, Kluger K, et al. Microimpedance-Localized material analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51: 1431-1436.
- [49] Birbilis N, Padgett B N, Buchheit R G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 3536-3544.
- [50] Lohrengel M M, Moehring A, Pilaski M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 137-141.
- [51] Lohrengela M M, Rosenkranza C, Klüppe I, et al. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2863-2870.
- [52] 包晔峰, 胡网勤, 蒋永锋, 等. 2205 双相不锈钢焊接接头微区耐点蚀性能分析[J]. *焊接学报*, 2011, 32(11): 81-85.
- [53] Schuppert A K, Topalov A A, Katsounaros I, et al. A scanning flow cell

- system for fully automated screening of electrocatalyst materials[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(11): F670-F675.
- [54]Kollender J P, Mardare A I. Multi-scanning droplet cell microscopy (multi-SDCM) for truly parallel high throughput electrochemical experimentation[J]. Electrochimica Acta, 2015, 179: 32-37.
- [55]Krawiec H, Vignal V, Akid R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based technique[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 5252-5259.