

11.09.2023, ESSLINGEN

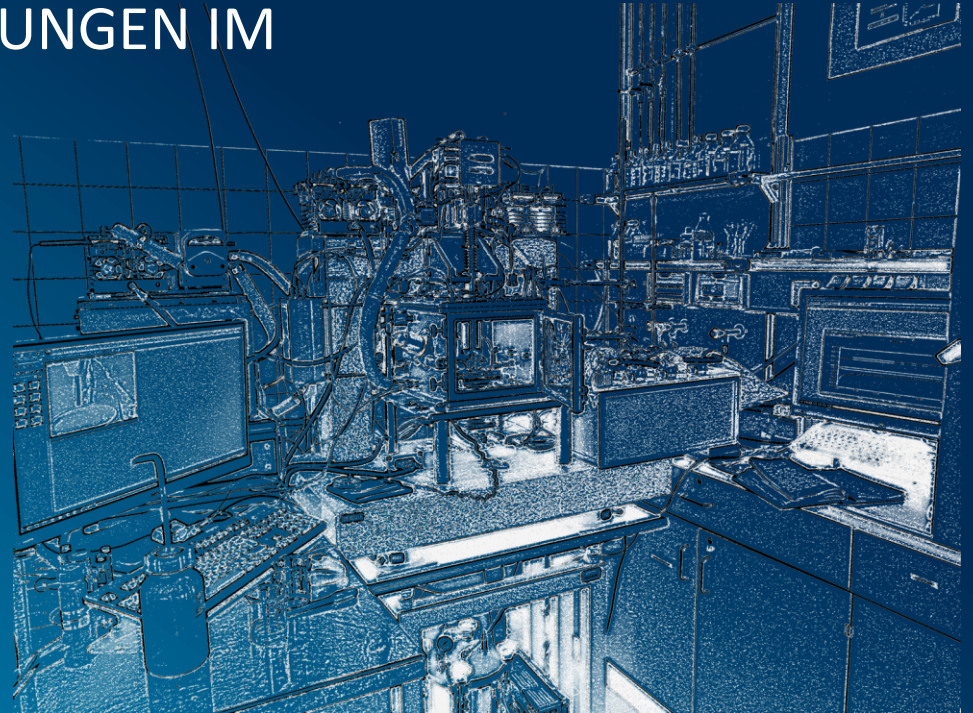
HOCHSCHULE ESSLINGEN

NAH AN MENSCH UND TECHNIK

07-08.11.2023, GFKORR JAHRESTAGUNG

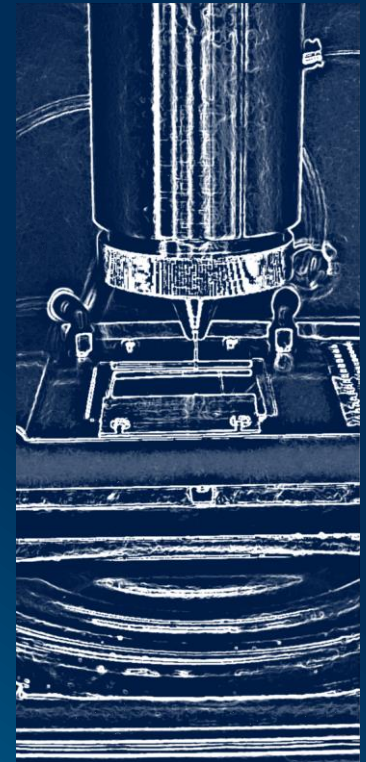
RASTERKELVINSONDE- GRUNDLAGEN UND ANWENDUNGEN IM KORROSIONSSCHUTZ

MSC. LEA SEEGER



GLIEDERUNG

- 1 Grundlagen
- 2 Kalibrierung
- 3 Anwendungen
- 4 Fehlerquellen

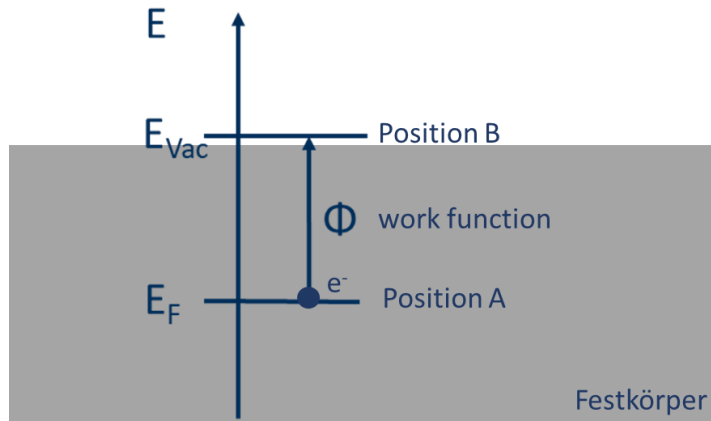


1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Wichtige Größen

I Work function Φ / eV

I „Die work function Φ ist die minimale Arbeit um ein Elektron aus dem Inneren (A) einer Probe zu einer Position (B) direkt außerhalb der Probe zu befördern“



$$\Phi = -\eta_e + e \chi$$

Chemisches Potential Elementarladung Dipol- oder Oberflächenpotential

Für ungeladene Festkörper gilt:

$$\Phi = E_{vac} - E_F$$

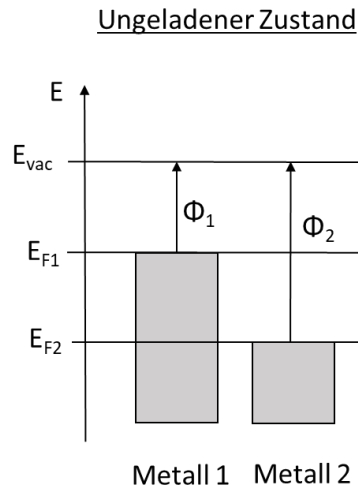
Vakuumlevel Fermineau

Literatur: **M. Rohwerder, F. T.** (2007). *High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)*. *Electrochimica Acta* 53, S. 290-299

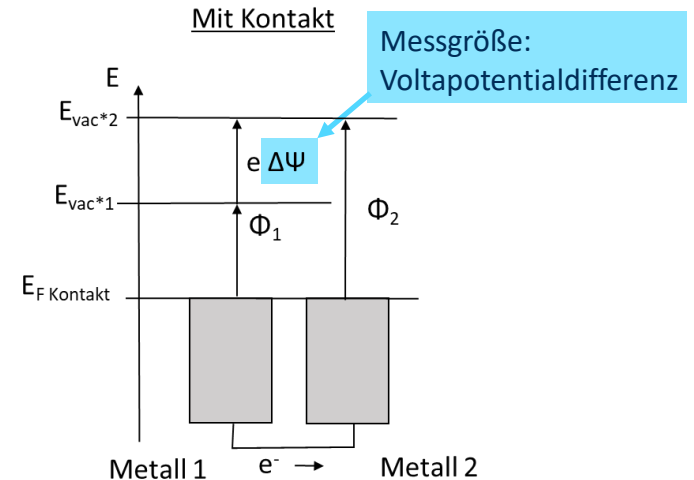
1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Wichtige Größen

Die Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi$:



- Ferminiveau gleicht sich an: $E_{F1} = E_{F2}$
- Elektronenfluss von Metall 1 zu Metall 2
- Entgegengesetzte Aufladung der Metalle
- Energiedifferenz $e \Delta\Psi$ der Vacuumlevel E_{vac*1} und E_{vac*2}



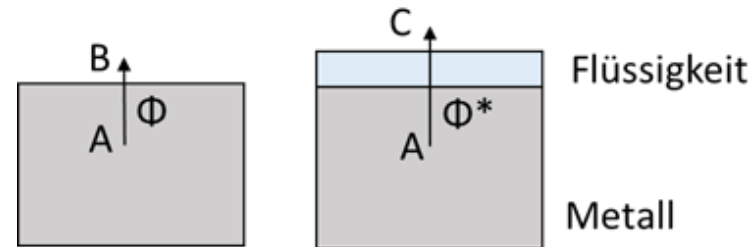
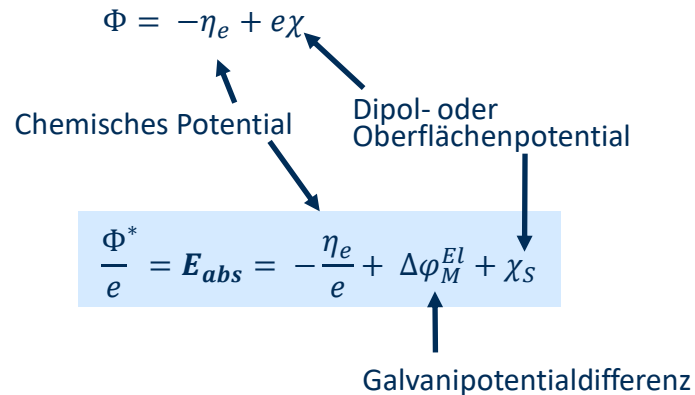
1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Wichtige Größen

Allgemeine work function Φ^* und absolutes Elektrodenpotential E_{abs} :

I Definition einer allgemeineren work function Φ^* für eine **Probe mit Flüssigkeitsfilm**:

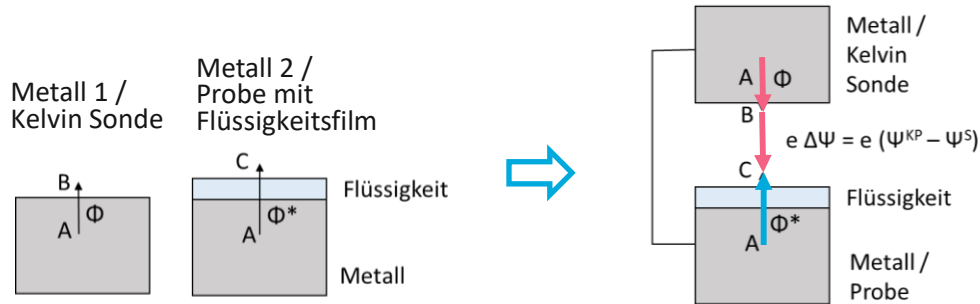
Φ^* ist die Arbeit, die benötigt wird um ein Elektron aus dem Inneren einer Probe am Fermi-niveau E_F (A) durch die Phasengrenze fest/flüssig, durch die Flüssigkeit selbst und deren Oberfläche zu einer Position direkt außerhalb der Flüssigkeitsoberfläche (C) zu transportieren.



1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Zusammenhang zwischen E_{abs} , E_{korr} und $\Delta\Psi$:

- I Durch eine leitende Verbindung zwischen Metall 1 und Metall 2 mit Flüssigkeitsfilm entsteht eine Voltpotentialdifferenz $\Delta\Psi$.



Weg 1: $A \rightarrow B \rightarrow C$:

$$E_{Weg\ 1} = \frac{\Phi^{KP}}{e} + (\Psi^{KP} - \Psi^S)$$

Weg 2: $A \rightarrow C$:

$$E_{Weg\ 2} = E_{abs} = \frac{\Phi^*}{e} = -\frac{\eta_e}{e} + \Delta\varphi_M^{El} + \chi_S$$

Die Wege $A \rightarrow C$ und $A \rightarrow B \rightarrow C$ sind energetisch gleichwertig (wegen leitender Verbindung):

$$E_{abs} = \frac{\Phi^*}{e} = -\frac{\eta_e}{e} + \Delta\varphi_M^{El} + \chi_S = \frac{\Phi^{KP}}{e} + (\Psi^{KP} - \Psi^S)$$

$$E_{korr} = E_{abs} - E_{ref}$$

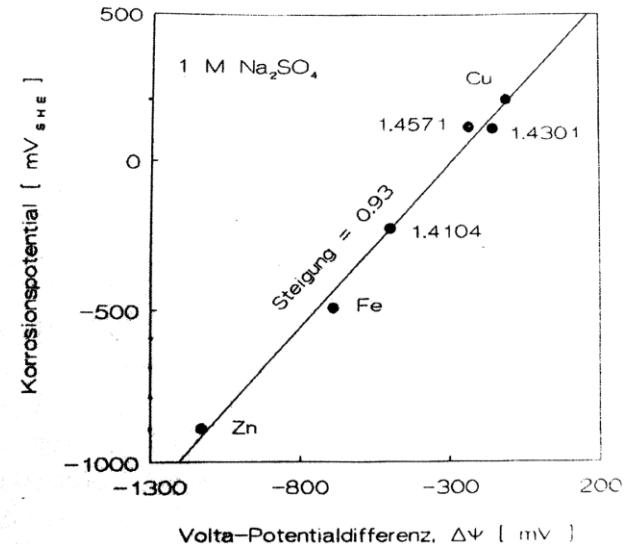
$$E_{korr} = \frac{\Phi^{KP}}{e} - E_{ref} + (\Psi^{KP} - \Psi^S) = const. + (\Psi^{KP} - \Psi^S)$$

1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Experimentelle Belege:

- I **M. Stratmann (1991)**. Habilitationsschrift: *Die Korrosion von Metalloberflächen unter dünnen Elektrolytfilmen*. eingereicht bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf.
 - I verschiedene Metalle mit einem 1 mm dicken Elektrolytfilm aus 1 M Na₂SO₄ Lösung
 - I Zeitgleiche Messung von $\Delta\Psi$ gegen das Referenzmetall Au und E_{korr} gegen eine konventionelle Referenzelektrode.
- I Ergebnis bestätigt durch:
 - I **S. Yee, M. Stratmann, R.A. Oriani (1991)**. *Application of a Kelvin Microprobe to the Corrosion of Metals in Humid Atmospheres*. Journal of the Electrochemical Society 138, 55
 - I Steigung = 1,006

$$E_{\text{korr}} = \text{const.} + (\Psi^{KP} - \Psi^S)$$



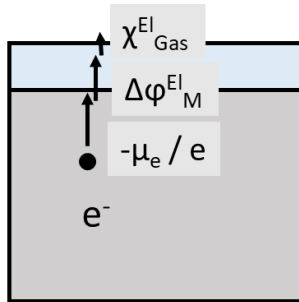
M. Stratmann (1991). Habilitationsschrift: *Die Korrosion von Metalloberflächen unter dünnen Elektrolytfilmen*. eingereicht bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf.

1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Unterwanderte Beschichtungen

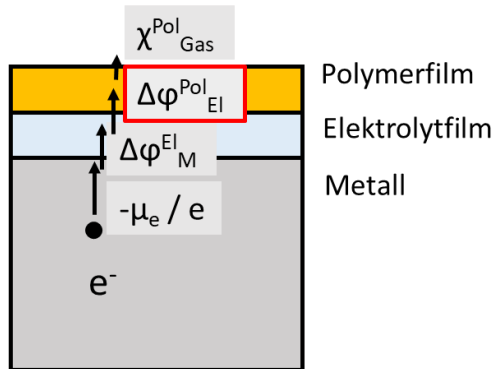
- I Zusätzliche Grenzfläche Elektrolyt/Polymer
- I → zusätzliche Potentialdifferenz $\Delta\varphi^{\text{Pol}}_{\text{El}} = \Delta\varphi_{\text{D}}$ **Donanpotential**

Metall mit Elektrolytfilm



$$E_{\text{korr}} = \text{const.} + (\Psi^{\text{KP}} - \Psi^{\text{S}})$$

Metall mit unterwandelter Beschichtung



$$E_{\text{korr}} = \text{const.} + \Delta\varphi_{\text{D}} + (\Psi^{\text{KP}} - \Psi^{\text{S}})$$

Donanpotential:

- Resultiert aus selektiver Aufnahme von Ionen aus dem Elektrolyt ins Polymer
- $\Delta\varphi_{\text{D}}$ steigt mit der Dichte an fixierter Ladung im Polymer (funktionelle Gruppen)
- $\Delta\varphi_{\text{D}}$ sinkt mit steigender Elektrolytkonzentration
- Wichtig bei Polymeren mit hoher Dichte an fixierten funktionellen Gruppen (z.B. Ionenaustauscher-Membranen)
- **Vernachlässigbar bei typischen Beschichtungen (Lacke) mit hoher Elektrolytkonzentration (z.B. kath. Delamination)**

Literatur: **A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann**, (1999). *The delamination of polymeric coatings from Steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism*. Corrosion Science 41 (S. 547-578).

Literatur: **M. Rohwerder**, (2018). *Passivity of Metals and the Kelvin Probe Technique*. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry (S. 414-422).

1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

I Das Messprinzip

- I Kelvinsonde und Probe bilden einen Kondensator.
- I Durch periodische Veränderung des Abstands d wird ein Wechselstrom I_{ac} induziert:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{\bar{d} + \Delta d \sin(\omega t)} \quad \text{Mit } Q = \Delta \Psi_{Probe}^{KP} C$$

$$I_{ac} = \Delta \Psi_{Probe}^{KP} \frac{dC}{dt} = \Delta \Psi_{Sample}^{KP} \epsilon_0 \epsilon_r A \Delta d \omega \frac{\cos(\omega t)}{(\bar{d} + \Delta d \sin(\omega t))^2}$$

Für $\Delta d \ll d$

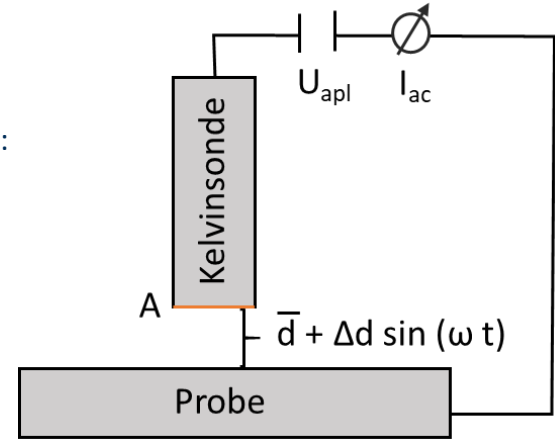
$$I_{ac} \approx (\Delta \Psi_{Probe}^{KP} - U_{apl}) \epsilon_0 \epsilon_r A \Delta d \omega \frac{\cos(\omega t)}{\bar{d}^2}$$

- I Bestimmung von $\Delta \Psi$ z.B. durch die Nullungsmethode:

$$\text{Für } I_{ac} = 0 \text{ gilt } U_{apl} = \Delta \Psi_{Probe}^{KP}$$

Unser System: Off-Null-Methode mit Höhenkontrolle:

Literatur: **G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski**, (2007). *Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe*. Corrosion Science 49, S. 2021-2036.



C = Kapazität des Kondensators

ϵ_r = Dielektrizitätskonstante der Luft

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

A = Kondensatoroberfläche

\bar{d} = mittlerer Abstand zwischen Sonde und Probe

Δd = Schwingungsamplitude der Sonde

U_{apl} = äußere angelegte Spannung

ω = Schwingungsfrequenz der Sonde

Literatur: **M. Rohwerder, F. T. (2007)**. *High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)*. Electrochimica Acta 53, S. 290-299

1. GRUNDLAGEN ZUR KELVIN SONDE

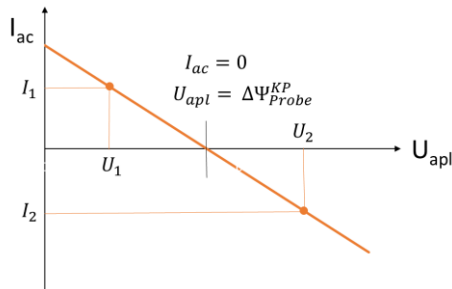
I Off-Null-Methode und Höhenkontrolle

I Nachteil der Nullungsmethode:
I Messung von sehr kleinen Strömen I_{ac} notwendig



Off-Null-Methode

Extrapolation auf $I_{ac} = 0$



Off-Null-Methode mit Höhenkontrolle:
Literatur: **G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski**, (2007). *Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe*. *Corrosion Science* 49, S. 2021-2036.

Sinusförmige Variation von U_{apl}

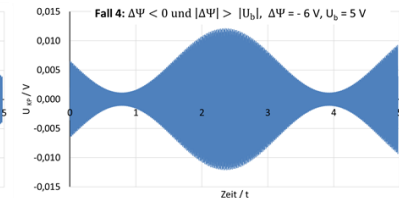
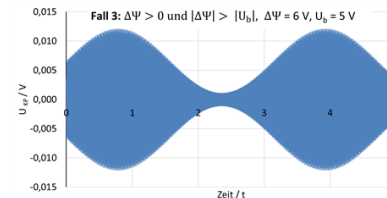
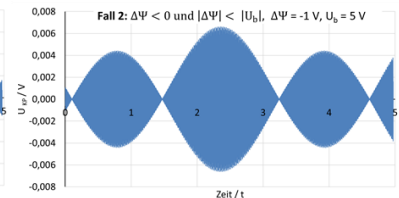
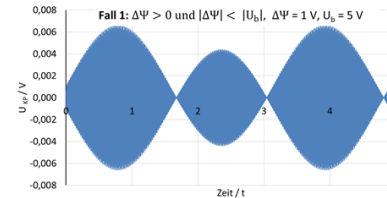
$$I_{ac} \approx (U_{apl} \sin(\omega_2 t) + \Delta\Psi_{Probe}^{KP}) \epsilon_0 \epsilon_r A \Delta d \omega_1 \frac{\cos(\omega_1 t)}{\bar{d}^2}$$

- I_{ac} als Überlagerung zweier Wellen
- Signalform ist abhängig vom Betrag von U_{apl} und $\Delta\Psi$ (Fall 1-4)
- Bestimmung von $\Delta\Psi$ und eines **Skalierungsfaktors k** durch Hoch und Tiefpunkte
- k ist ein Maß für den Probenabstand d

→ Höhenkontrolle



→ Topographie



2. KALIBRIERUNG

I Bestimmung der Konstanten $const.$ durch eine Referenz mit bekanntem E_{korr}

$$E_{korr} = \frac{\Phi^{KP}}{e} - E_{Ref.} + (\Psi^{KP} - \Psi^S) = const. + \Delta\Psi$$

Konstante
Messgröße

I **Beispiele für Kalibrierproben:**

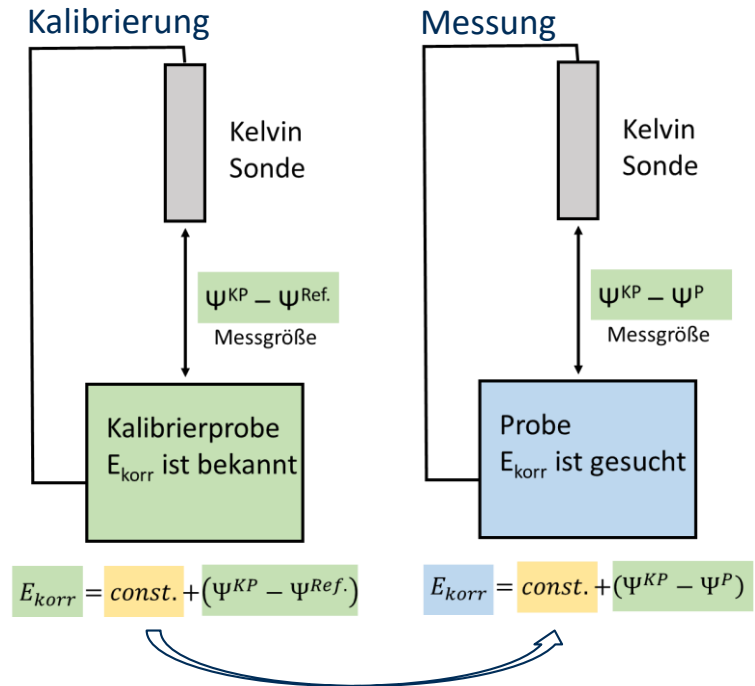
I Möglichst inerte Metalle: Edelstahl, Ni, Pt, Au, ...

I hochorientierter pyrolytischer Graphit HOPG

I Elektrochemische Halbzelle: ges. Ag/AgCl-Halbzelle,
häufig ges. Cu/CuSO₄-Halbzelle

I **Achtung: Die Kalibrierung ist nur valide, wenn E_{korr} und Φ^{KP} konstant sind !**

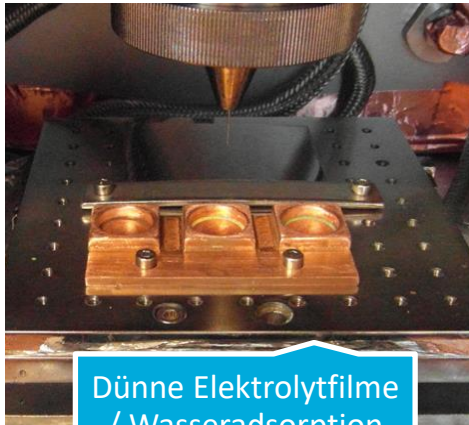
I Näheres unter Fehlerquellen



3. ANWENDUNGEN

I Vorteile der Kelvin-Methode

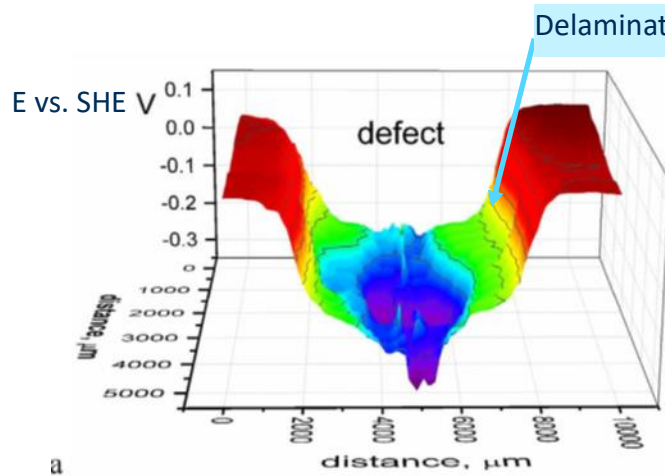
- I berührungslose E_{korr} Messungen
- I Hohe laterale Auflösung möglich
- I wichtige Anwendungen besonders im Bereich atmosphärischer Korrosion (ohne bulk-Elektrolyt):



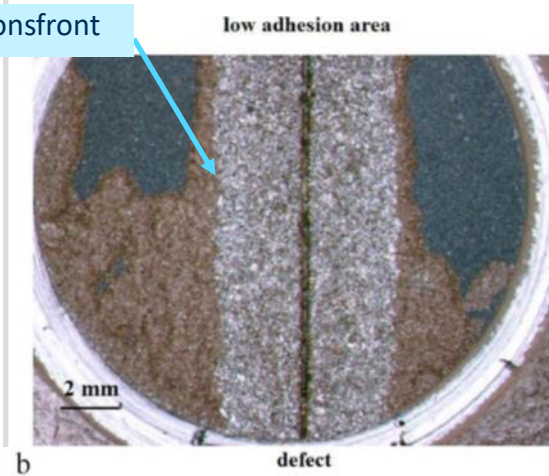
3. ANWENDUNGEN - BESCHICHTUNGEN

I Kathodische Delamination

SKP-Scan



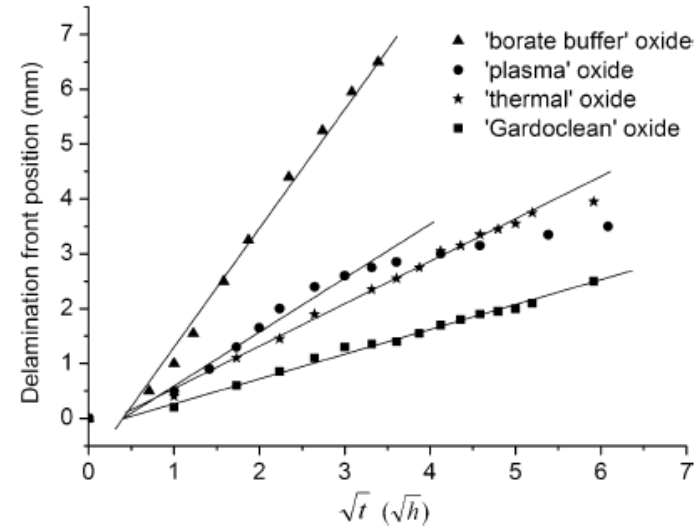
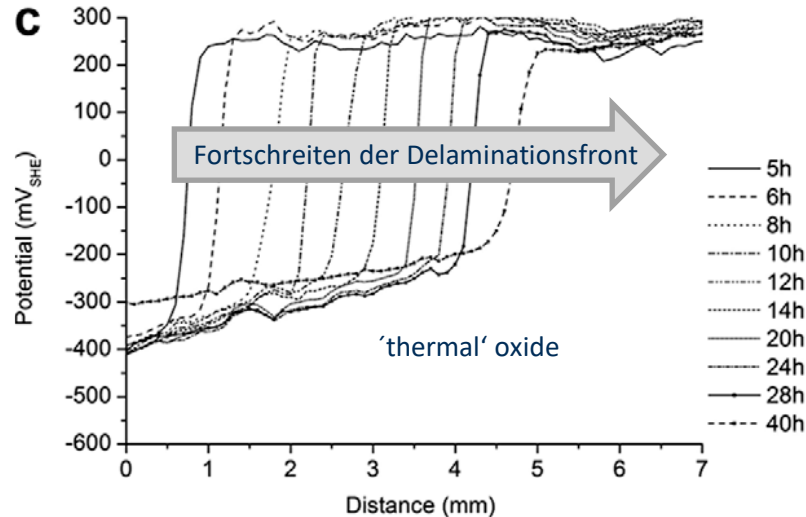
Fotographie nach Pull-Off-Test



- **Quelle:** A. Nazarov; N. Le Bozec, D. Thierry, *Assessment of steel corrosion and deadhesion of epoxy barrier paint by scanning Kelvin probe*, Progress in Organic Coatings 114 (2018) 123–134
- **Probe:** 300 μm EP-Beschichtung auf Stahl, nach 23 Tagen Immersion in 3% iger NaCl-Lösung bei 22 °C
- **SKP-Messbedingungen:** Cr-Ni Sonde, Durchmesser: 100 bzw. 150 μm , kalibriert gegen Cu/CuSO₄-Elektrode, Luft mit 95 % r.F., 22 °C

3. ANWENDUNGEN - BESCHICHTUNGEN

I Kathodische Delamination - Delaminationsgeschwindigkeit

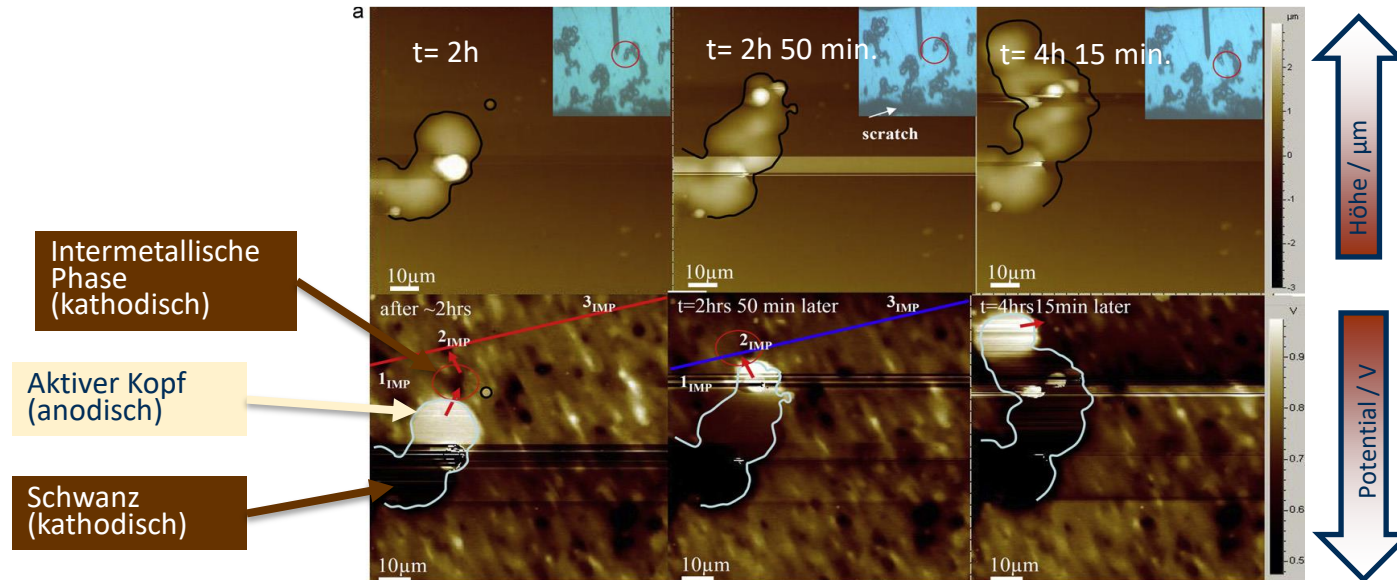


- **Quelle:** J. Wielant, R. Posner, R. Hausbrand, G. Grundmeier, H. Terryn, *Cathodic delamination of polyurethane films an oxide covered steel – Combined adhesion and interface electrochemical studies*, Corrosion Science 51 (2009) 1664–1670
- **Probe:** 60 μm Polyurethan-Beschichtung auf oxidiertem Stahl mit unterschiedlichen Oxidationsmethoden
- **SKP-Messbedingungen:** kalibriert gegen Cu/CuSO₄-Elektrode, feuchte Luft mit 95 % r.F., Raumtemperatur, Defekt gefüllt mit 0,5 M NaCl

3. ANWENDUNGEN - BESCHICHTUNGEN

I Filiform-Korrosion

Was bestimmt die Wachstumsrichtung der Filamente?



- **Quelle:** C. Senöz, M. Rohwerder, *Scanning Kelvin probe force microscopy for the in situ observation of the direct interaction between active head and intermetallic particles in filiform corrosion an aluminium alloy*, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9588– 9595
- **Probe:** 340 nm Plasmapolymer auf einer Al-Legierung, 10 mm Kratzer, 1 M HCl-Lösung
- **Messbedingungen:** SKPFM, Pt beschichtete Spitze, $\phi < 25\text{ nm}$, nicht kalibriert, Luft mit 85 % r.F., Raumtemperatur

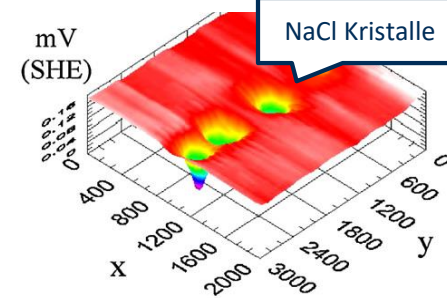
3. ANWENDUNGEN - BESCHICHTUNGEN

I Osmotische Blasenbildung mit NaCl-Kristallen

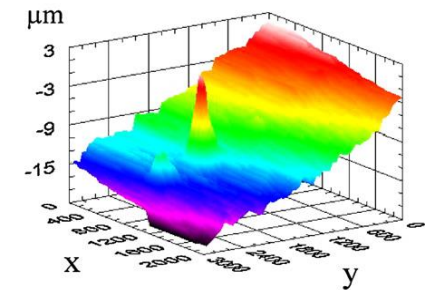
- **Quelle:** D. de la Fuente, M. Rohwerder, *Fundamental investigation on the stability of the steel/coating interfaces contaminated by submicroscopic salt particles*, Progress in Organic Coatings 61 (2008) 233–239
- **Probe:** Stahl mit 5 μm Acrylat-Beschichtung, NaCl Kontamination: 15 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ unter der Beschichtung
- **Auslagerung:** 15 und 22 Tage in VE-Wasser
- **Messbedingungen:** SKP, feuchte Luft, Raumtemperatur

E_{korr} vs. SHE

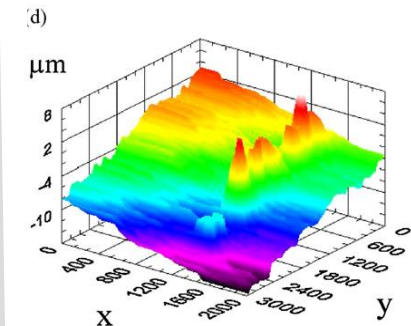
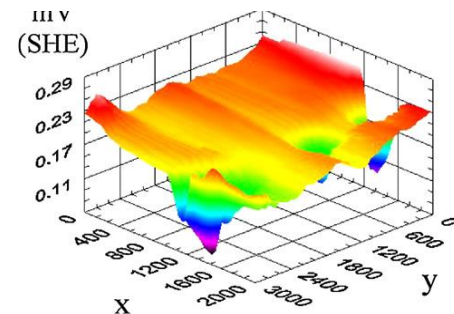
15 Tage in VE-Wasser



Topographie



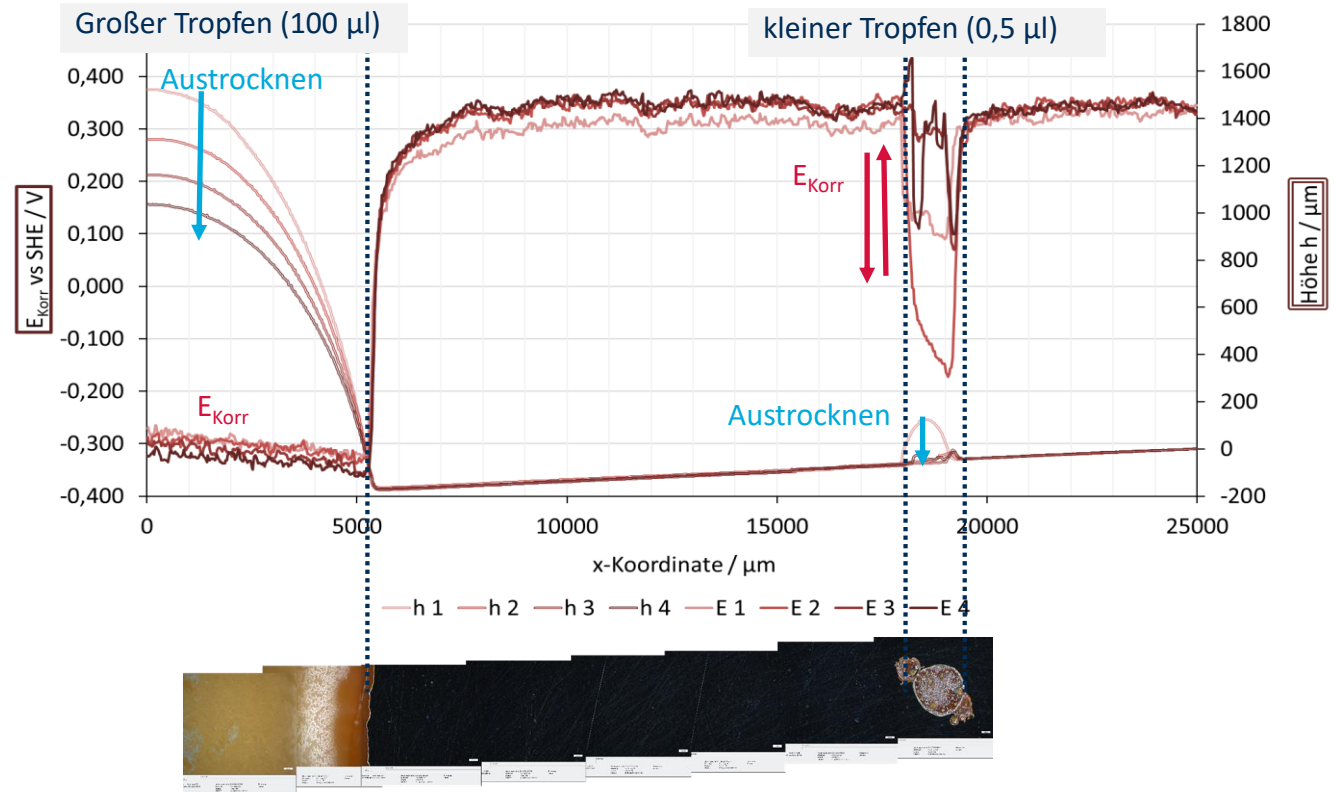
20 Tage in VE-Wasser



3. ANWENDUNGEN - TROPFEN

I Tropfen aus NH_4Cl -Lösung auf Stahl

- **Quelle:** Eigene Messung
- **Probe:** Stahl (DC01) mit Tropfen aus NH_4Cl -Lösung
- **Messbedingungen:** SKP, Ni-Nadel, kalibriert über ges. Cu/CuSO_4 , 95 % r.F., Messdauer 5,5 h



Mikroskopie nach SKP-Messung

4. FEHLERQUELLEN

I Übersicht einiger möglicher Fehlerquellen



Kalibrierung:

- I **$E_{\text{kor}}^{\text{K}}$ der Kalibrierprobe ist nicht konstant**
- I z.B. Referenzmetalle reagieren mit der Atmosphäre (Adsorption, Oxidation, Alterung, ...)
- I **Φ^{KP} ist bei Kalibrierung und Messung unterschiedlich**
- I z.B. durch Wasseradsorption an der Kelvinsonde während der Messung

Messmethode:

- I **Abstandsabhängige Störungen – „spacing dependence“**
- I Vielfältige Störungen: Streufelder, nicht idealer Kondensator, ...
- I **Das Backing-Signal U_{apl} führt zur Aufladung der Probe**
- I Besonders ausgeprägt bei der Off-Null-Methode und organisch beschichteten Metallen oder Halbleitern

* Off-Null-Methode mit Höhenkontrolle:

Literatur: G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski, (2007).

Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe. Corrosion Science 49, S. 2021-2036.

4. FEHLERQUELLEN, KALIBRIERUNG

I Einflüsse auf Φ^{KP} und E_{korr}

Adsorption von
Wasser
Luftfeuchtigkeit

Oxidation
Oxidfilme
Alterung

Adsorption
aus der
Atmosphäre
 CO_2 , N_2 , O_2
Organische
Moleküle
...

Einflüsse auf
 Φ^{KP} und E_{korr}

 Schwierigkeiten:



Tipp:

Bevorzugte Kalibrierprobe:

- Elektrochemische Halbzelle mit gesättigter Salzlösung
- z.B. **ges. Cu/CuSO₄-Elektrode**
- Definiertes Elektrodenpotential durch definierte Kationen-Aktivität
- Robust gegen Verdunstung und Kondensation durch Bodensatz

el. chem. Zellen als Kelvin-Sonden schwer realisierbar:

- Einfluss der Luftfeuchte auf Φ^{KP} bei den meisten Materialien (Metalle, HOPG) unbekannt

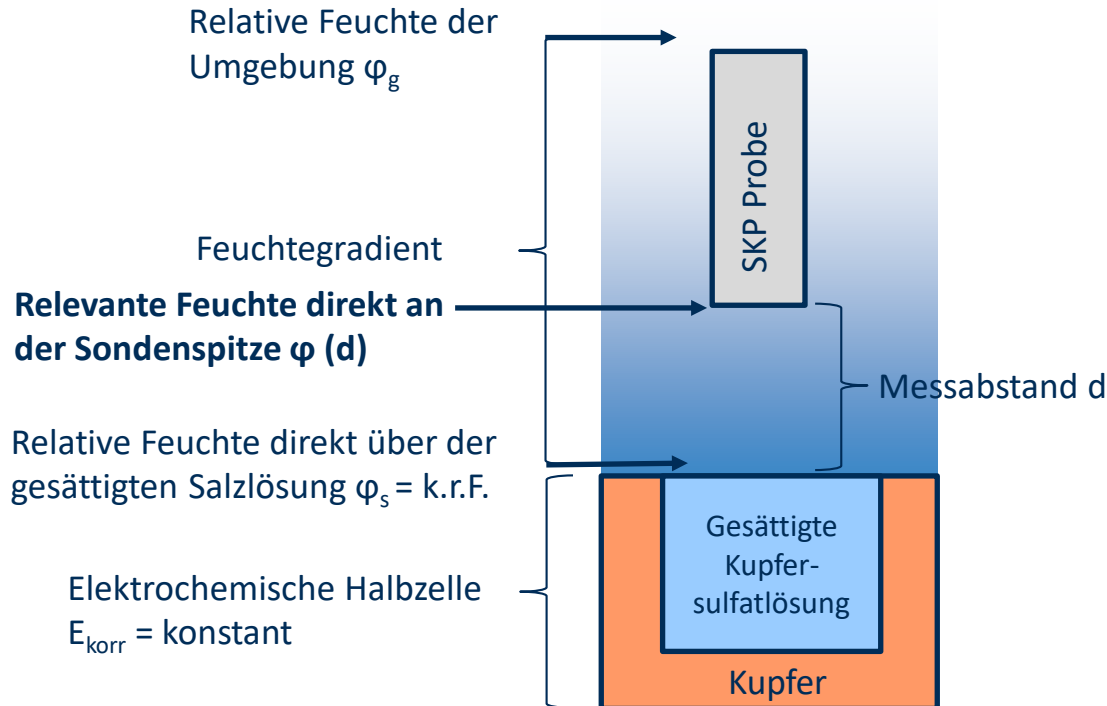
→ Neues Testverfahren:
Kalibrierung bei
unterschiedlicher Feuchte

Für Details:

L. Seeger, R. Lobnig, M. Wicinski. *New Calibration Method for Kelvin Probe in Changing Humidity Conditions*. Journal of the Electrochemical Society, 169, 2022, 101501

4. FEHLERQUELLEN, KALIBRIERUNG

I Feuchtegradient bei der SKP-Messung am Beispiel ges. Cu/CuSO₄-Halbzelle



Zu beachten:

- $\varphi(d) \neq \varphi_g$
- Die Kalibrierprobe und auch die Messprobe können durch **Verdunstung und Kondensation** die lokale Feuchte an der Nadelspitze $\varphi(d)$ verändern
- Die lokale Feuchte an der Sondenspitze $\varphi(d)$ geht für sehr kleine Messabstände d gegen φ_s (bei uns $40 \mu\text{m}$)
- Direkt über einer gesättigten Lösung gilt:
 $\varphi(d) = \varphi_s = \text{k.r.F. des Salzes}$

Damit gilt für die elektrochemische Halbzelle ges. Cu/ges. CuSO₄-Lösung:

- Definiertes Potential + definierte Feuchte φ_s
- unabhängig von Umgebungsfeuchte φ_g

4. FEHLERQUELLEN, KALIBRIERUNG

I Messung der Feuchteabhängigkeit von const.

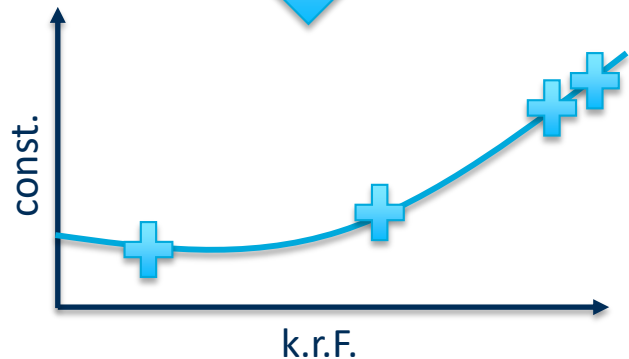
I 4 Kupferhalbzellen mit definiertem E_{korr} und definierter Feuchte über der Lösung

Halbzelle	k.r.F. / %	E_{korr} vs SHE / V	Abweichung/V
Cu/ sat. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	42*	0,443	0,004
Cu/sat. CuCl_2	68*	0,348	0,002
Cu/sat. CuAc.	96*	0,337	0,001
Cu/sat. CuSO_4	98	0,311	0,002

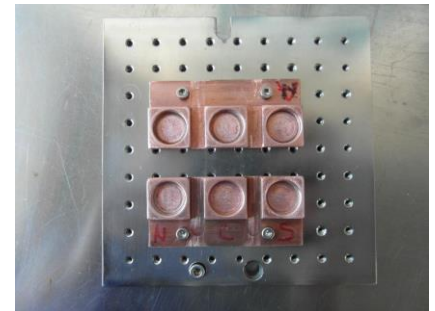
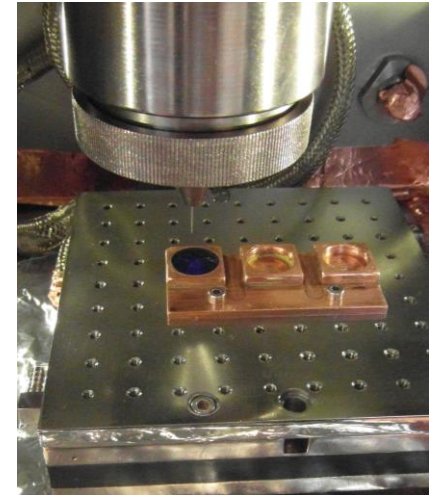
Messung von $\Delta\Psi$



$$E_{korr} = \frac{\Phi^{KP}}{e} - E_{Ref.} + \Delta\Psi = \text{const.} + \Delta\Psi$$



* Bestimmt mit der Höhenkontrolle der KP



4. FEHLERQUELLEN, KALIBRIERUNG

I Messung der Feuchteabhängigkeit von const

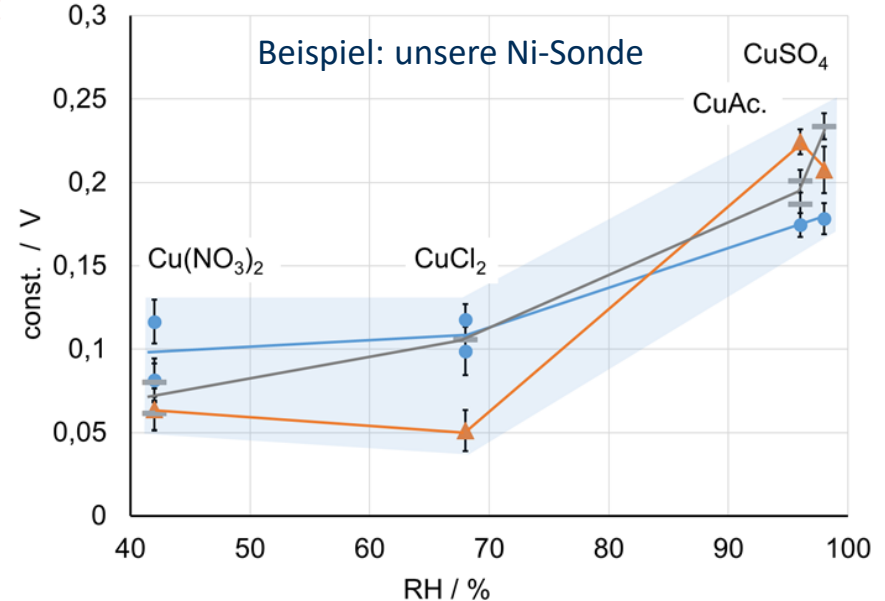
- I Bis zu 172 mV Änderung von const. zwischen 42 und 98 % r.F. für unsere Ni-Sonde
- I Luftfeuchtigkeit kann die work function Φ^{KP} und damit die Konstante const. Verändern

$$E_{korr} = \frac{\Phi^{KP}}{e} - E_{Ref.} + (\Psi^{KP} - \Psi^S) = \text{const.} + \Delta\Psi$$

Konstante
Messgröße

Zu Beachten:

- I Die Abhängigkeit von const. bzw. Φ^{KP} ist für jede Sonde individuell und kann sich ändern (Material, Alterung, Oxidschicht, Adsorbate,...)



● experiment 1 ▲ experiment 2 — experiment 3

Für Details:

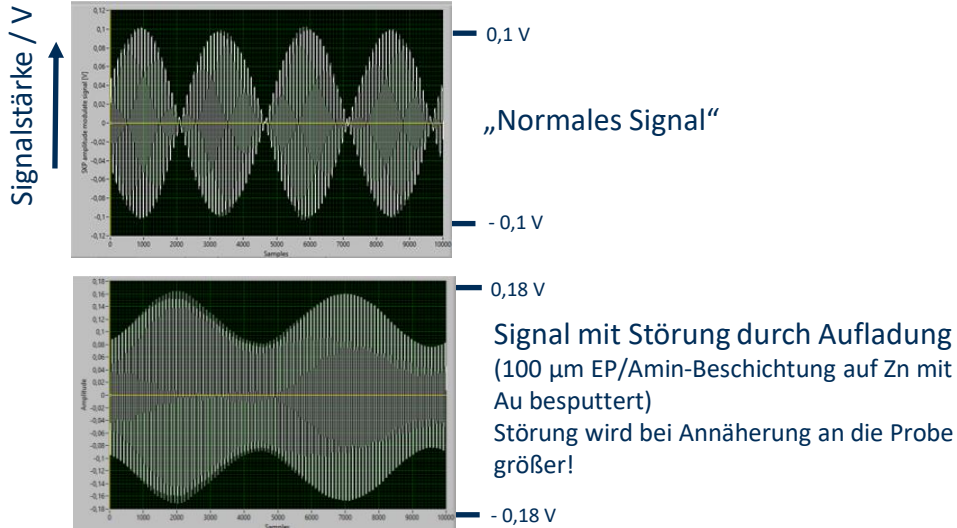
L. Seeger, R. Lobnig, M. Wicinski. *New Calibration Method for Kelvin Probe in Changing Humidity Conditions*. Journal of the Electrochemical Society, 169, 2022, 101501

4. FEHLERQUELLEN, MESSMETHODE

I Aufladung

- I Das Backing-Signal U_{apl} führt zur Aufladung der Probe
- I Besonders ausgeprägt bei der Off-Null-Methode und organisch beschichteten Metallen oder Halbleitern wenn Ladung schlecht oder nicht abfließen kann

Typische Formen des Signals bei der Off-Null-Methode*



$$|\Delta\Psi| > U_{apl}$$



Folgen:

- Stark schwankender Messwert $\Delta\Psi$
- Höhenkontrolle erschwert oder unmöglich
→ Gefahr der Kollision !



Abhilfe:

- Je leitfähiger die Beschichtung, umso geringer die Gefahr der Aufladung
- Hohe Umgebungsfeuchte
- Dünne Beschichtung
- Hydrophile Beschichtung
- Vorherige Lagerung der beschichteten Probe in feuchter Luft oder Wasser bzw. Elektrolyt

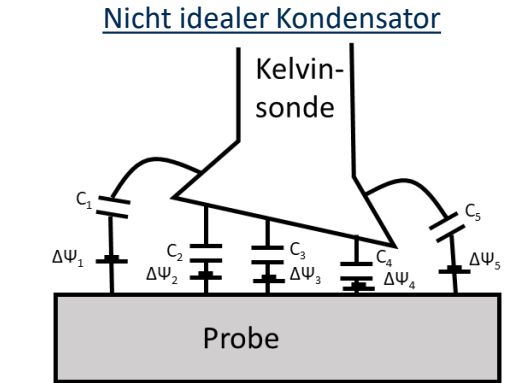
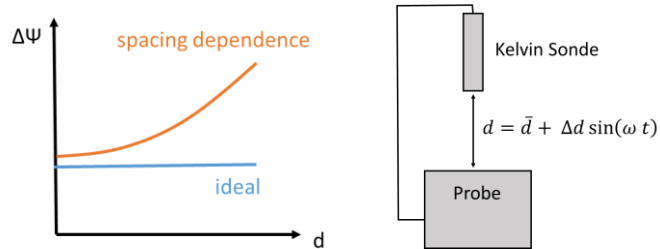
* Details zur Signalform bei der Off-Null-Methode:

G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski, (2007). *Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe*. Corrosion Science 49, S. 2021-2036.

4. FEHLERQUELLEN, MESSMETHODE

I Abstandsabhängige Störungen – „spacing dependence“

- I $\Delta\Psi_{Probe}^{KP}$ ist unabhängig von der Geometrie des Kondensators
- I Störungen können eine scheinbare Abhängigkeit von $\Delta\Psi$ und dem Abstand d bewirken



Abhilfe:

- Je nach Fehlerquelle
- Abstand d konstant halten (z.B. mit aktiver Höhenkontrolle bei Off-Null-Methode*)

I Einige mögliche Fehlerquellen:



- I Nicht idealer Kondensator
 - I Nicht parallele Kondensatorplatten
 - I Randfelder, Störfelder von Seitenflächen der Nadel
 - I Kapazitive Kopplung entfernter Oberflächen
 - I „patch effect“ - Probe oder Nadel mit heterogener Verteilung der work function (Kristallorientierung, Verunreinigungen, ...)
- I Störsignale in Rückkopplungsschleifen
- I Mikrofonische Signale von vibrierenden Bauteilen (die Nadel vibriert!)
- I „shadow patch effect“ – Abschirmung der Probe durch die Sonde (z.B. gegen Adsorbate)

Literatur: **F. Rossi (1991)**. *Contact potential measurement: Spacing-dependence errors. Review of Scientific Instruments* 63, S. 4174-4177

* Off-Null-Methode mit Höhenkontrolle:
Literatur: **G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski, (2007)**. *Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe. Corrosion Science* 49, S. 2021-2036.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT

Grundlagen

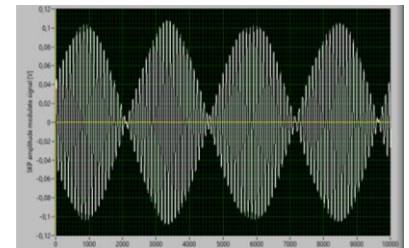
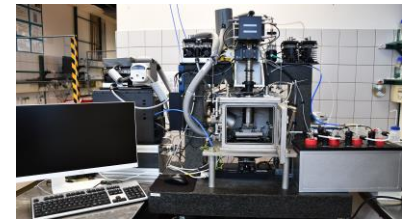
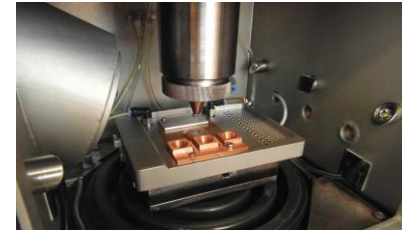
- | Die SKP bestimmt die Voltapentialdifferenz $\Delta\psi$ zwischen Sonde und Probe
- | E_{Korr} wird nachträglich durch Kalibrierung mit einem bekannten Standard bestimmt

Anwendungen im Korrosionsschutz

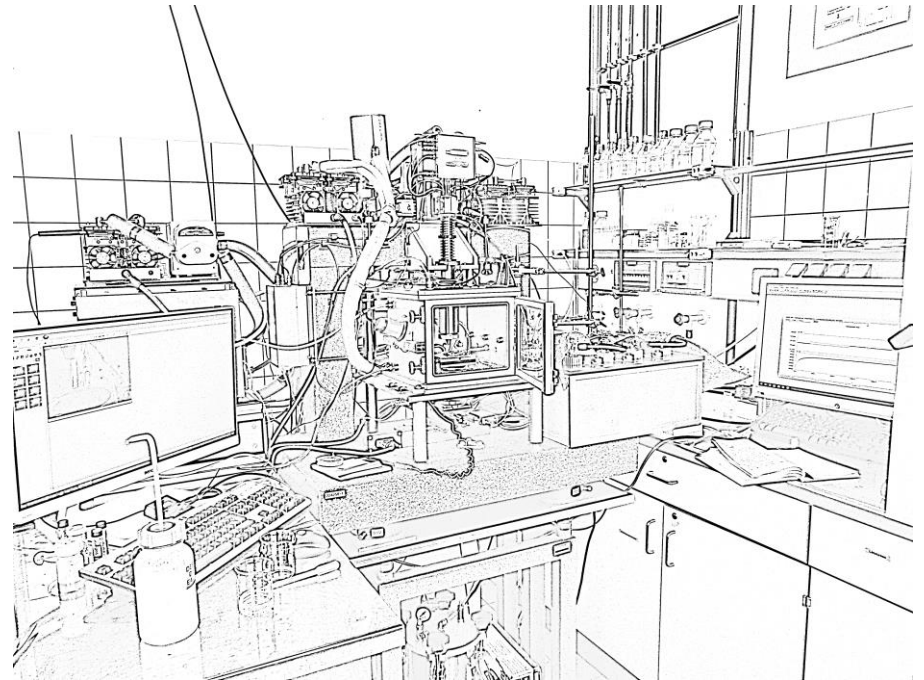
- | Vorteil: hochauflösende und nicht berührende E_{Korr} Bestimmung → geeignet für in-situ Untersuchungen
- | Für elektrochemische Vorgänge an schwer zugänglichen Bereichen:
 - | unter Beschichtungen: Delamination, osmotische Blasenbildung, ...
 - | In dünnen Elektrolytfilmen (Metalle in feuchter Luft, ...)
 - | In mikroskopischen Tropfen oder direkt am Tropfenrand

Zu beachten

- | Kalibrierprobe an die Bedingungen bei der Messung anpassen (Feuchteabhängigkeit von const.)
- | Aufladung von Beschichtungen vermeiden
- | Auf einen konstanten Abstand d achten („spacing dependence“)



VIELEN DANK FÜR IHRE
AUFMERKSAMKEIT



LITERATUR NACH THEMEN

I Grundlagen:

M. Rohwerder, F. T. (2007). *High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)*. *Electrochimica Acta* 53, S. 290-299

Grundgleichung
der SKP und
Messprinzip

M. Stratmann (1991). *Habilitationsschrift: Die Korrosion von Metalloberflächen unter dünnen Elektrolytfilmen*. eingereicht bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Düsseldorf.

S. Yee, M. Stratmann, R.A. Oriani (1991). *Application of a Kelvin Microprobe to the Corrosion of Metals in Humid Atmospheres*. *Journal of the Electrochemical Society* 138, 55

Experimentelle
Belege des
Zusammenhangs
 E_{korr} mit $\Delta\psi$

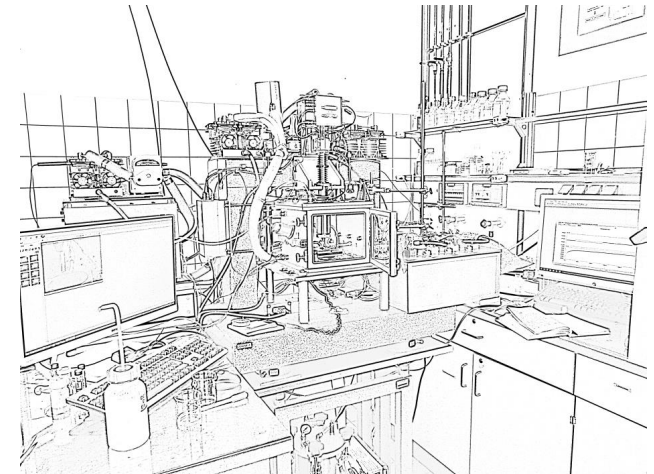
A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann (1999). *The delamination of polymeric coatings from Steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism*. *Corrosion Science* 41, S. 547-578.

Grundgleichung
der SKP mit
Beschichtung

M. Rohwerder, (2018). *Passivity of Metals and the Kelvin Probe Technique*. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*, S. 414-422.

G. S. Frankel, M. Stratmann, M. Rohwerder, A. Michalik, B. Maier, J. Dora, M. Wicinski, (2007). *Potential control under thin aqueous layers using Kelvin Probe*. *Corrosion Science* 49, S. 2021-2036.

Off-Null-Methode



LITERATUR NACH THEMEN

I Anwendungen:

A. Nazarov; N. Le Bozec, D. Thierry (2018). *Assessment of steel corrosion and deadhesion of epoxy barrier paint by scanning Kelvin probe*, Progress in Organic Coatings 114, S. 123–134

J. Wielant, R. Posner, R. Hausbrand, G. Grundmeier, H. Terryn (2009). *Cathodic delamination of polyurethane films an oxide covered steel – Combined adhesion and interface electrochemical studies*, Corrosion Science 51, S. 1664–1670

C. Senöz, M. Rohwerder (2011). *Scanning Kelvin probe force microscopy for the in situ observation of the direct interaction between active head and intermetallic particles in filiform corrosion an aluminium alloy*, Electrochimica Acta 56, S. 9588–9595

D. de la Fuente, M. Rohwerder (2008). *Fundamental investigation on the stability of the steel/coating interfaces contaminated by submicroscopic salt particles*, Progress in Organic Coatings 61, S. 233–239



I Fehlerquellen:

L. Seeger, R. Lobnig, M. Wicinski (2022). *New Calibration Method for Kelvin Probe in Changing Humidity Conditions*. Journal of the Electrochemical Society, 169

F. Rossi (1991). *Contact potential measurement: Spacing-dependence errors*. Review of Scientific Instruments 63, S. 4174-4177

