

# **USOS DE LA MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO (SECM) PARA LA INVESTIGACIÓN DE PROCESOS LOCALIZADOS DE CORROSIÓN**

**Juan J. Santana**

*Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, España.*

**Sergio González, Javier Izquierdo, Yaiza González-García, Ricardo M. Souto**

*Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna, E-38200 La Laguna (Tenerife), Islas Canarias, España.*

## **RESUMEN:**

La microscopía electroquímica de barrido (SECM) es una técnica muy apropiada para el estudio local de los procesos de corrosión debido a que suministra información *in situ*, a escalas micrométrica y submicrométrica, relativa a la topografía y a la actividad electroquímica de superficies reactivas en disolución acuosa. La resolución espacial se obtiene en base a desplazar una sonda colocada en la proximidad de la superficie activa, permitiendo la comparación de las respuestas locales en diferentes regiones. En esta comunicación se presentan los modos de operación de la técnica que encuentran aplicación para la investigación de procesos localizados de corrosión, ilustrándose cada uno de ellos con un ejemplo de su aplicación en el laboratorio de corrosión.

Keywords: SECM; corrosión.

## INTRODUCCIÓN:

Los procesos de corrosión metálica son generalmente fenómenos de naturaleza electroquímica, y como tales, son susceptibles de estudio en base al empleo de técnicas y métodos electroquímicos. El empleo de las técnicas electroquímicas convencionales así como de los métodos de corriente alterna ha permitido un gran avance en el conocimiento de los mecanismos de corrosión de múltiples procesos de corrosión. Más recientemente, debido al advenimiento de técnicas microelectroquímicas, se ha podido avanzar en la caracterización a nivel microscópico y submicroscópico de estos procesos pues su origen suele ser muy pequeño.

La existencia de procesos que ocurren a nivel microscópico en las reacciones de corrosión es lo que ha justificado que se considerara tradicionalmente que los procesos de corrosión se inician realmente en el rango de los nanómetros y los micrómetros, aún cuando no se dispusiera de las herramientas adecuadas para realizar estudios en estas dimensiones. Las nuevas técnicas microelectroquímicas de barrido pueden posibilitar la superación de estas limitaciones al ser aplicadas al estudio de problemas de corrosión. Se busca la solución a estos problemas investigando la aplicabilidad de las técnicas microelectroquímicas en el laboratorio de corrosión.

El reciente desarrollo de la microelectroquímica ha facilitado nuevas posibilidades y nuevas dimensiones para el estudio y comprensión de muchos problemas electroquímicos [1-3] al permitir la realización de medidas locales *in situ*. Estas técnicas consisten fundamentalmente en el desplazamiento de un microelectrodo sobre la muestra inmersa, bien operando en un modo estático (Técnica del Electrodo de Referencia de Barrido, SRET) [4-6] o modo vibratorio (Técnica del Electrodo Vibrante de Barrido, SVET) [7-10], obteniéndose de este modo mapas de corriente o de potencial de superficies con actividad electroquímica. En este contexto, el desarrollo de mayor interés se ha realizado por acoplamiento de las técnicas de barrido de proximidad (nanoscopías) con la electroquímica, dándose lugar a la microscopía electroquímica de barrido (SECM, según sus siglas en inglés *Scanning Electrochemical Microscopy*) [11-13], técnica que permite la visualización electroquímica de topografías y reactividades de superficies y películas. Este instrumento emplea un ultramicroelectrodo (UME) móvil controlado bajo operación potenciostática o potenciométrica con vistas al estudio de la interfase en consideración.

## MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO: LA TÉCNICA

El elemento sensor del SECM es un ultramicroelectrodo conectado a posicionadores que le permiten moverse relativo a la interfase en estudio, durante su operación potenciostática o potenciométrica. De esta forma se puede considerar que el sistema instrumental está constituido por cuatro partes (ver figura 1): un dispositivo de posicionamiento del microelectrodo, una interfase electroquímica (bipotenciostato), una celda de medida (formada por el propio ultramicroelectrodo, electrodo de referencia, contraelectrodo y muestra), y un ordenador que controla todas las partes y registra los valores medidos. De esta manera es posible caracterizar la topografía y la actividad redox de la interfase sólido/líquido formada. Los fundamentos electroquímicos que controlan la operación del ultramicroelectrodo están bien establecidos, lo que permite que esta técnica tenga carácter cuantitativo.

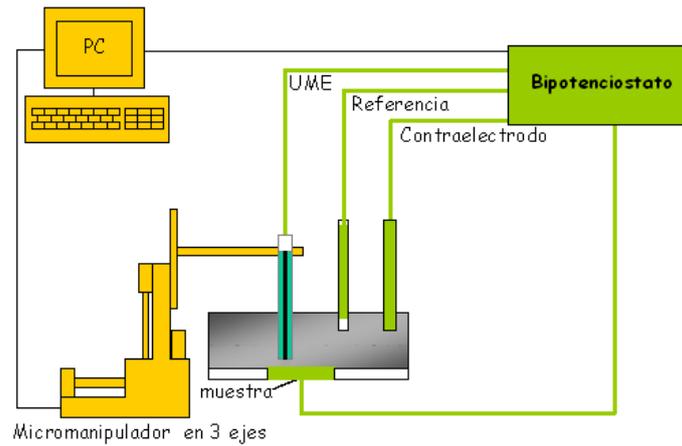


Figura 1 - Esquema típico del dispositivo experimental para SECM.

## MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO: MODOS DE OPERACIÓN

A continuación se procederá a describir los diversos modos de operación del SECM que han encontrado utilidad en la investigación local de procesos de corrosión.

### 1) Modo de retroalimentación

El modo más habitual de utilización de la técnica consiste en la adición de una especie redox al electrolito que sirve como mediador. Seleccionando el potencial del UME de forma que la especie mediadora se oxide (o reduzca, según los casos), la corriente que fluye por éste estará controlada por el transporte de masa bajo condiciones de corriente límite. En el caso de que el UME se aproxime a una superficie o interfase, se produce una modificación del régimen de difusión que se detecta como una variación en la corriente, la cual puede ser bien decreciente en el caso de una superficie aislante (retroalimentación negativa), o bien creciente cuando el sustrato permite la reposición del mediador consumido en el UME (retroalimentación positiva). Estas dos situaciones se muestran en la figura 2 junto con las correspondientes curvas de aproximación, que consisten en la medida de la corriente faradaica en la sonda al aproximarse ésta a la superficie de la muestra. Es posible polarizar el sustrato de forma independiente.

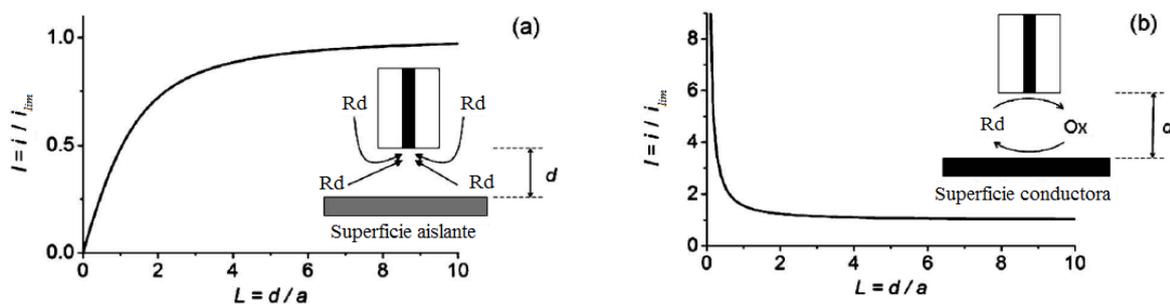


Figura 2 - Variación de la corriente normalizada  $I$  con la distancia normalizada  $L$  para: (a) una superficie aislante con respuesta de retroalimentación negativa, y (b) una superficie conductora con respuesta de retroalimentación positiva.

La principal aplicación de este método se encuentra, para el caso de las superficies aislantes de los recubrimientos protectores de metales con efecto de barrera física, en la visualización de la topografía de los materiales *in situ*, durante su exposición al medio electrolítico corrosivo. De esta manera, se han podido detectar las primeras etapas del proceso de ampollamiento de metales pintados debido al efecto específico que presentan los iones cloruro para su transporte a través de las matrices poliméricas de los recubrimientos en los primeros instantes de su exposición a la disolución acuosa que contiene estos iones [14-16], dando lugar a superficies que se hinchan de forma heterogénea, como se muestra en la figura 3. Esta técnica ha permitido incluso el seguimiento en el tiempo de la nucleación y crecimiento de ampollas individuales [17,18].

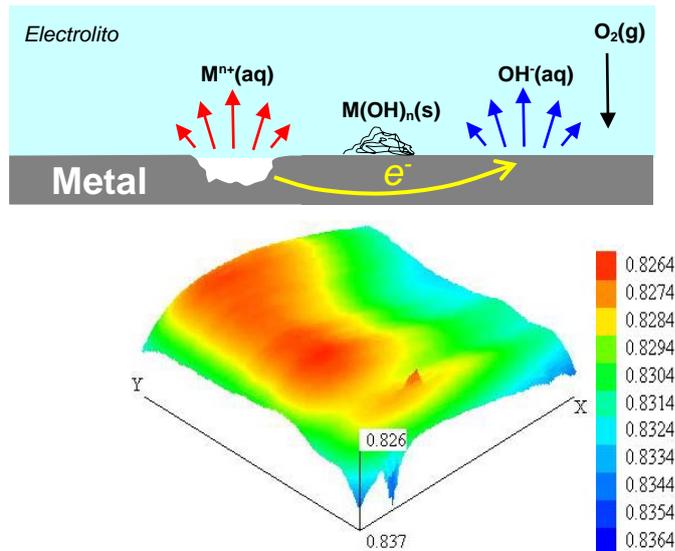


Figura 3 – Imagen SECM del ampollamiento de una película de poliéster de 25  $\mu\text{m}$  de espesor aplicada sobre acero galvanizado tras 21 horas de inmersión en disolución 0.1 M de KCl. El mapa representa un área de 330  $\mu\text{m}$  x 330  $\mu\text{m}$  en las direcciones X e Y, mientras que los valores del eje Z corresponden a corrientes expresadas en nA. Se empleó ferroceno-metanol en concentración 0.5 mM como mediador redox. La sonda se situó a una altura de 10  $\mu\text{m}$  respecto a la muestra, y su potencial se fijó en +0.50 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat.).

## 2) Modo de generación-recolección

Otro método de operación de la técnica SECM consiste en el empleo del UME para la determinación de especies participantes en reacciones químicas o electroquímicas que se producen en la superficie o en la proximidad de interfases (figura 4). En este caso, las especies que se generan en procesos heterogéneos como los típicos de las reacciones de corrosión pueden ser seguidas con el elemento sensor del SECM tanto en operación amperométrica como en la potenciométrica si se emplease un microelectrodo selectivo.

Figura 4 – Esquema del proceso corrosivo que tiene lugar sobre un metal sumergido en un electrolito neutro. Se produce una difusión de iones desde la zona catódica y anódica hacia el seno de la disolución.

Habitualmente la especie iónica resulta de la oxidación del metal, y puede ser detectada en la punta del ultramicroelectrodo (UME) seleccionando adecuadamente el valor del potencial al cual es bien reducida o bien oxidada (ver figura 5). De esta manera es posible seguir el avance de reacciones de corrosión durante la disolución de metales activos, tanto aislados como en acoplamientos galvánicos [19,20], o las reacciones de

degradación de metales pintados a partir de defectos que atraviesen el recubrimiento hasta alcanzar el metal de base, que queda directamente expuesto al medio electrolítico agresivo [21].

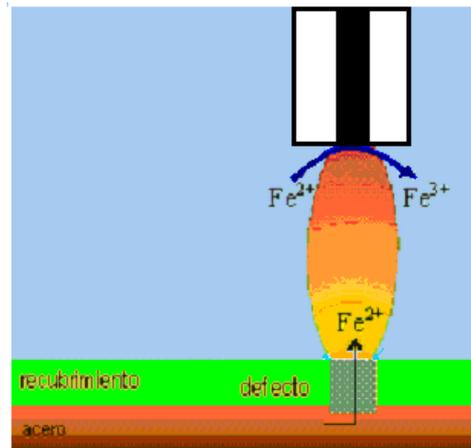


Figura 5 – Representación esquemática del UME de una SECM trabajando en el modo generador-recolector para registrar la actividad electroquímica que se produce en un defecto artificial realizado en acero galvanizado recubierto con un polímero orgánico.

De esta manera se pueden detectar el inicio y progreso de procesos de corrosión a partir de defectos en metales pintados como se muestra en la figura 6 para el caso de un acero recubierto con poliuretano. En medio cloruro, debido al progreso de la reacción de corrosión, se liberan iones de  $Fe^{2+}$  desde el orificio hacia la disolución, un proceso que aumenta en magnitud hasta el momento en que, debido a la geometría del defecto, la precipitación de productos de corrosión dificulta el avance de la disolución del metal, con la consiguiente disminución en la corriente redox que se mide en la sonda. Por el contrario, no se observa liberación de iones  $Fe^{2+}$  cuando el medio electrolítico contiene borato, una especie con características promotoras de la pasividad de este metal.

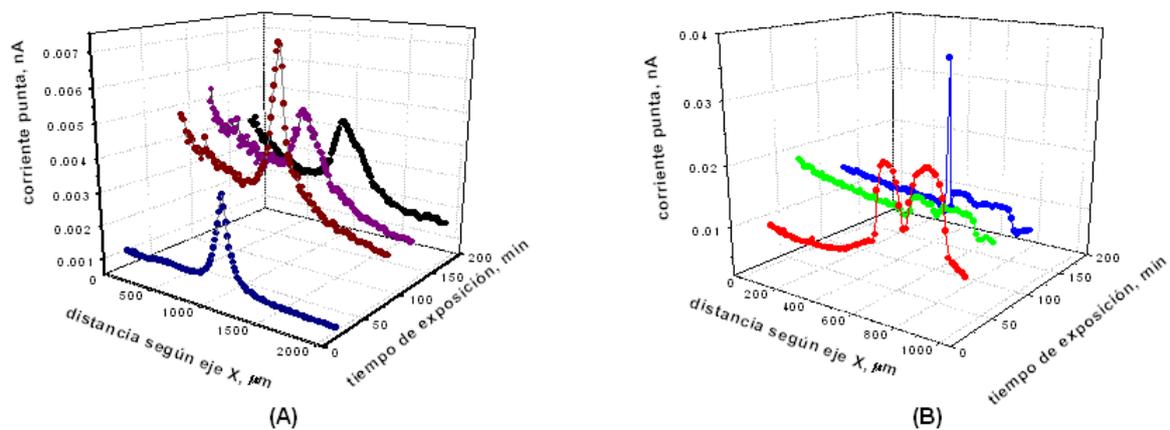


Figura 6 – Líneas de los barridos SECM a través de un defecto provocado en una muestra de acero recubierto con poliuretano, después de su inmersión en una disolución (A) 0.1 M en KCl, y (B) 0.1 M en  $Na_2B_4O_7$ . El potencial del UME fue +0.60 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado), y la distancia entre el sustrato y el UME: 10  $\mu m$ .

Este modo de operación también ha permitido que fuera posible visualizar por primera vez picaduras metaestables de un metal pasivo, estudio realizado con acero inoxidable 304 expuesto a ácido clorhídrico [22], mostrándose en la figura 7 una de las correspondientes imágenes SECM. Este proceso, de naturaleza aleatoria, podía detectarse cuando la sonda del SECM, a la que se aplica un potencial correspondiente a la oxidación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$ , cuando el microelectrodo pasara por encima de una picadura metaestable (ver figura 8), observándose picos anódicos sobre el mapa. Debido a la brevedad del régimen metaestable, no se observa corriente anódica cuando la punta registra la siguiente línea del mapa, por lo que los picos aparecen como unidimensionales.

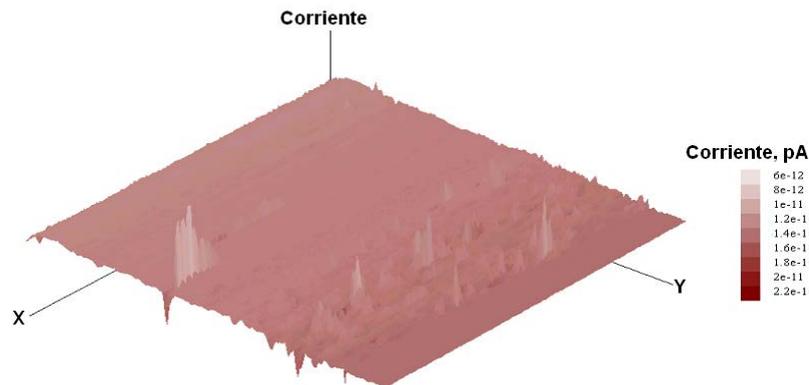


Figura 7 – Imagen SECM para un acero inoxidable 304 expuesto a  $\text{HCl}$  0.5 M mientras que se encuentra en su potencial espontáneo de corrosión. El mapa representa un área de  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$  en las direcciones X e Y. Potencial del microelectrodo:  $+0.50\ \text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (sat.); distancia UME-muestra:  $10\ \mu\text{m}$ . La corriente de fondo se ha tomado como cero.

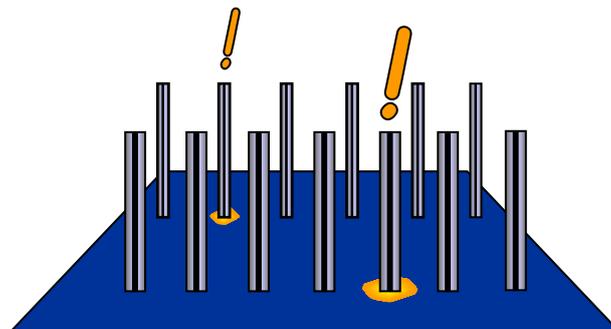


Figura 8 – Detección de picaduras metaestables en acero inoxidable 304 expuesto a  $\text{HCl}$  0.5 M. Se mide una corriente en el UME cuando pasa por encima de una picadura metaestable, mientras que el resto de la superficie se encuentra en el régimen de pasividad.

### 3) Modo de competición redox

En este caso, la misma especie redox que se emplea para la operación amperométrica del microelectrodo puede reaccionar sobre el sustrato, por lo que se produciría una competición redox entre ambas superficies. Para una concentración de mediador constante, la señal de corriente medida en el UME presentaría un valor constante salvo que también fuese consumida localmente sobre el sustrato, con lo que la señal disminuiría de forma

proporcional a la actividad química de la muestra. Este procedimiento encuentra aplicación en la corrosión de materiales cuando la especie redox se consume en el proceso corrosivo, como en el caso habitual del consumo de oxígeno molecular en las regiones catódicas.

El modo de competición redox se ha empleado con éxito para la caracterización de los procesos de degradación que tienen lugar en el interior de defectos en metales pintados [23] usando como mediador electroquímico el oxígeno disuelto en el medio electrolítico al que se expone el sistema. En la figura 9A se muestra un esquema del principio operativo, mientras que en la figura 9B se muestra una imagen SECM registrada para una muestra de acero al carbono recubierta con una resina epoxi-poliamina tras haber estado expuesta a una disolución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durante 24 horas. Se observa una disminución de la corriente faradaica cuando el UME pasa por encima del orificio circular en la pintura.

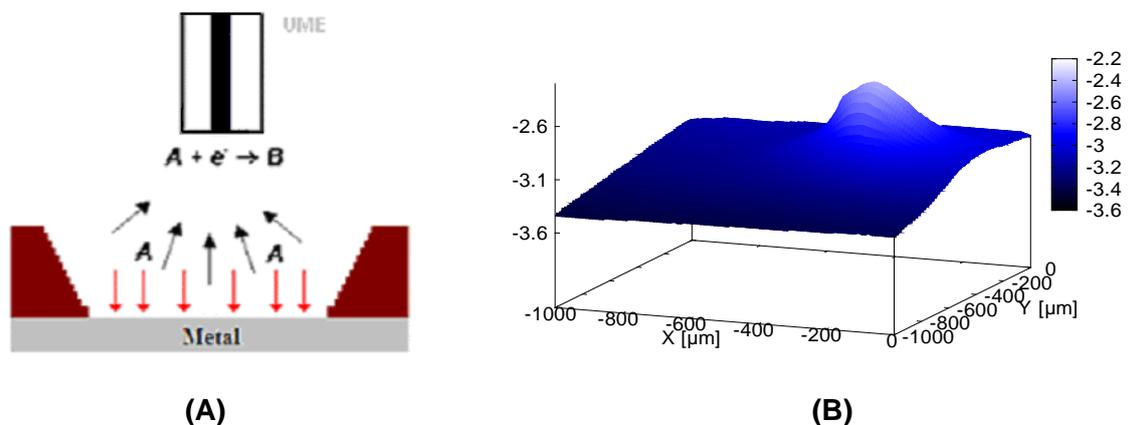


Figura 9 – Operación SECM en modo de competición redox. (A) Esquema de los procesos que tienen lugar en la sonda; (B) acero al carbono recubierto con una resina epoxi-poliamina expuesta a una disolución 0.1 M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durante 24 horas. Características del microelectrodo: Pt, 25  $\mu\text{m}$  de diámetro; altura: 15  $\mu\text{m}$ ; Potencial: -0.60 V vs. Ag/AgCl/KCl (sat.). Los valores del eje Z corresponden a corrientes expresadas en nA.

#### AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos de investigación CTQ2005-06446 y CTQ2009-12459 del Programa Nacional de I+D+i del Gobierno de España. La participación de J.J.S., proveniente del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, ha sido financiada por una ayuda de movilidad del Gobierno de Canarias para la realización de una estancia investigadora en la Universidad de La Laguna.

#### REFERENCIAS:

- [1] J. Heinze, *Angewandte Chemie International Edition* **32** (1993) 1268.
- [2] J.W. Schultze, T. Osaka, *Electrochemical Microsystem Technologies*. Taylor & Francis, Londres, 2002.
- [3] P. Marcus, F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, 2006, capítulos 15-17.

- [4] I.M. Zin, R.L. Howard, S.J. Badger, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, *Progress in Organic Coatings* **33** (1998) 203.
- [5] F.J. Maile, T. Schauer, C.D. Eisenbach, *Progress in Organic Coatings* **38** (2000) 117.
- [6] M. Khobaib, A. Rensi, T. Matakis, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* **41** (2001) 266.
- [7] H.S. Isaacs, A.J. Aldykiewicz Jr., D. Thierry, T.C. Simpson, *Corrosion* **52** (1996) 163.
- [8] J. He, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, *Journal of the Electrochemical Society* **147** (2000) 3661.
- [9] S. Böhm, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2165.
- [10] D.A. Worsley, D. Williams, J.S.G. Ling, *Corrosion Science* **43** (2001) 2335.
- [11] A.J. Bard, F.-R. Fan, M. Mirikin, en: *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, I. Rubinstein (Ed.). Marcel Dekker, Nueva York, 1995, p. 209.
- [12] A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*. Marcel Dekker, Nueva York, 2001.
- [13] B.R. Horrocks, en: *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 3, A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin (Eds.). Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 444.
- [14] R.M. Souto, Y. González-García, S. González, G.T. Burstein. *Corrosion Science* **46** (2004) 2621.
- [15] R.M. Souto, Y. González-García, S. González. *Corrosion Science* **50** (2008) 1637.
- [16] R.M. Souto, Y. González-García, S. González. *Progress in Organic Coatings* **65** (2009) 435.
- [17] R.M. Souto, Y. González-García, S. González, G.T. Burstein. *Electroanalysis* **21** (2009) 2569.
- [18] R.M. Souto, Y. González-García, J. Izquierdo, S. González. *Corrosion Science* **52** (2010) 748.
- [19] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García, R.M. Souto. *Electrochemistry Communications* **6** (2004) 1212.
- [20] A.M. Simões, A.C. Bastos, M.G. Ferreira, Y. González-García, S. González, R.M. Souto. *Corrosion Science* **49** (2007) 726.
- [21] R.M. Souto, Y. González-García, S. González. *Corrosion Science* **47** (2005) 3312.
- [22] Y. González-García, G.T. Burstein, S. González, R.M. Souto. *Electrochemistry Communications* **6** (2004) 637.
- [23] J.J. Santana, J. González-Guzmán, L. Fernández-Mérida, S. González, R.M. Souto. *Electrochimica Acta* **55** (2010) 4488.