

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/286131067>

# SVET characterization of corrosion processes in painted metals

Article · November 2010

CITATIONS

0

READS

14

5 authors, including:



Javier Izquierdo  
Ulm University

54 PUBLICATIONS 824 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Ricardo M Souto  
Universidad de La Laguna

215 PUBLICATIONS 3,649 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Multifunctional analytical platforms: Atomic force-scanning electrochemical microscopy (AFM-SECM) combined with spectroelectrochemistry for studying electron transfer at IR transparent boron-doped diamond electrodes [View project](#)



Corrosion control for sustainability of environment using high resolution microscopy (SECM and SVET) [View project](#)

# Pi

PINTURAS

**J.J. Santana**

Dpto. de Ingeniería de Procesos  
Escuela de Ingenieros Industriales  
y Civiles  
Universidad de Las Palmas de Gran  
Canaria

**J. Izquierdo, J. González Guzmán, S.  
González y R. M. Souto**

Dpto. de Química Física  
Facultad de Química  
Universidad de La Laguna, Tenerife



## Caracterización por SVET de procesos corrosivos en metales pintados

*Los procesos de corrosión que se producen en un metal pintado a partir de un defecto que expone el metal al ambiente se pueden caracterizar con elevada resolución espacial por empleo de la microscopía electroquímica del electrodo vibrante (SVET). En el caso de un defecto artificial provocado a través de la capa polimérica y que permite el acceso del electrolito agresivo hasta el metal, se han observado comportamientos diferentes en cuanto a la localización de los sitios catódico y anódico en el defecto o debajo del polímero dependiendo de la naturaleza del medio corrosivo empleado.*

**LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PROCESOS** corrosivos que tienen lugar en los metales y sus aleaciones suele realizarse por medio de experimentos electroquímicos convencionales, tales como las curvas de polarización, ciclovoltametría, cronoamperometría y la espectroscopía de impedancias electroquímicas. Sin embargo, en todas ellas la señal que se obtiene como respuesta refleja la reactividad de toda la superficie del material que está expuesta al ambiente, por lo que implícitamente se asume que el comportamiento es homogéneo para todo el material. Sin embargo, los materiales que se corroen raramente presentan este comportamiento ideal, por lo que la respuesta del electrodo corresponde a una medida promedio sobre toda la superficie expuesta. La necesidad de obtener medidas electroquímicas con resolución especial ya se tuvo en cuenta durante la primera mitad del siglo pasado. En este sentido, se podría considerar que el primer experimento electroquímico localizado se produjo al introducirse el capilar de Luggin para la medida de potenciales localizados en una celda electroquímica. Más relevante es la técnica diseñada en 1938 por Thornill y Evans [1,2] para detectar densidades de corriente lo-

## AUNQUE HUBO OTROS ANTES EL VERDADERO CONCEPTO DE MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA SE PRODUJO CON EL DESARROLLO DE LA TÉCNICA SVET EN 1950

calizadas sobre una muestra que se corroía. También se puede destacar un instrumento desarrollado por Akimov [3], que estaba basado en un sistema de posicionamiento de dos ejes que empleaba capilares con dimensiones de unos pocos micrómetros, el cual permitió la medida de potenciales locales sobre partículas de hierro que formaban inclusiones en magnesio.

### 1. LA TÉCNICA SVET

Pero el verdadero concepto de una microscopía electroquímica se produjo con el desarrollo de la técnica SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) en 1950, desarrollada originalmente por biólogos para la medida de corrientes extracelulares en células vivas [4-8]. Su uso en el campo de la corrosión se remonta a los años 70 con los trabajos pioneros de Isaacs [9-15], ampliándose su aplicación en las últimas décadas a la investigación de inclusiones y bordes de grano en aleaciones [13-16], la corrosión localizada [16 y 17], corrosión galvánica [12,18 y 19], inhibidores de la corrosión [20 y 21], corrosión microbiológica [22], recubrimientos orgánicos anticorrosivos [23-25] y sistemas pintados degradados [26-28]. El SVET es una técnica que permite la detección de corrientes iónicas en una disolución causadas por gradientes de concentración. Se basa en la detección de campos eléctricos (del orden de nV) generados en el seno de la disolución debido a la distribución heterogénea de cargas eléctricas e iones. Para ello se hace vibrar un microelectrodo en el seno de la disolución a unos cuantos cientos de micras sobre la superficie del sustrato, usualmente en un plano perpendicular a la misma, barriendo la superficie para medir los gradientes de potencial *in situ*, manteniendo un segundo microelectrodo fijo. El potencial electroquímico del microelectrodo es registrado para una ampliación de vibración determinada, dando como resultado una señal de corriente alterna sinusoidal. La vibración del microelectrodo no afecta a dichos campos, y a una velocidad mínima de 1 medida cada 50 ms. La frecuencia de la vibración de la probeta está comprendida, generalmente, entre los 200 Hz y 1 kHz. El campo eléctrico es cero cuando la disolución está en reposo, pero, si hay un gradiente de concentración originado por una fuente de iones, tendrá lugar una variación de potencial en la disolución. En la figura 1 se muestra un esquema de la distribución equipotencial y las líneas de corriente que podrían emerger de un sitio anódico, así como los que convergen en una zona catódica.

La explicación que rige el principio de funcionamiento de esta técnica está basada en trabajos y consideraciones realizadas por Bayet y col. [29], donde se

Figura 1 Distribución de líneas equipotenciales y de corriente, tanto en una zona anódica como en una catódica

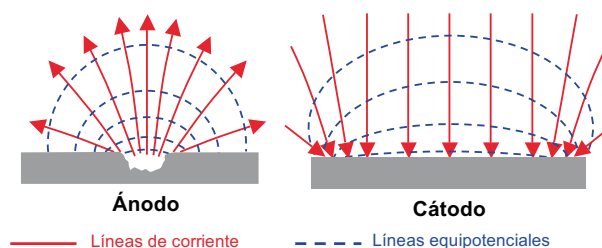
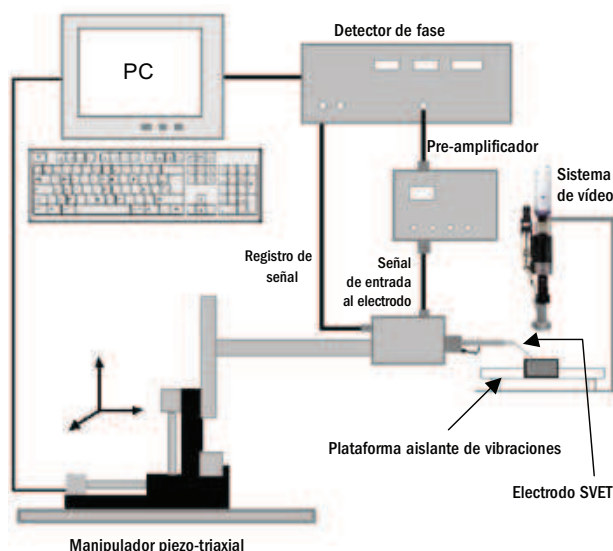


Figura 2 Esquema del sistema instrumental utilizado para las medidas SVET



hacia vibrar un microelectrodo a una frecuencia angular  $\Omega$ , de tal forma que la distancia entre el electrodo y la probeta (electrodo de trabajo) variara con el tiempo.

### 2. INSTRUMENTACIÓN

En la figura 2 se muestra un esquema de un microscopio de SVET, destacando sus componentes principales [30], los cuales pueden ser resumidos en los siguientes: una celda electroquímica; el sistema piezo-oscilador, el cual provoca la oscilación del microelectrodo; dos amplificadores detectores de fase (amplificador y pre-amplificador), para medir y filtrar la señal producida en la probeta; sistema de motores piezoeléctricos tri-axiales para controlar y mover con precisión el microelectrodo; plataforma aislante de vibraciones; ordenador, interfase y sistema de tratamiento y gestión de datos, y un sistema de cámara de vídeo con lente de magnificación para la ubicación del electrodo vibrante y la toma de fotografías.

La celda electroquímica consiste en un electrodo fijo y otro vibrante, el electrodo de referencia y la mues-

Figura 3 Componentes de una celda SVET

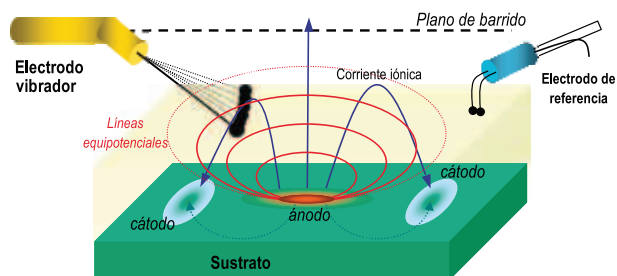


Figura 4 Foto del defecto generado donde se aprecia el metal desnudo en el fondo del mismo antes de ser sumergido en la disolución de ensayo. Las dimensiones del defecto son de 10 mm de largo x 1 mm de ancho aproximadamente



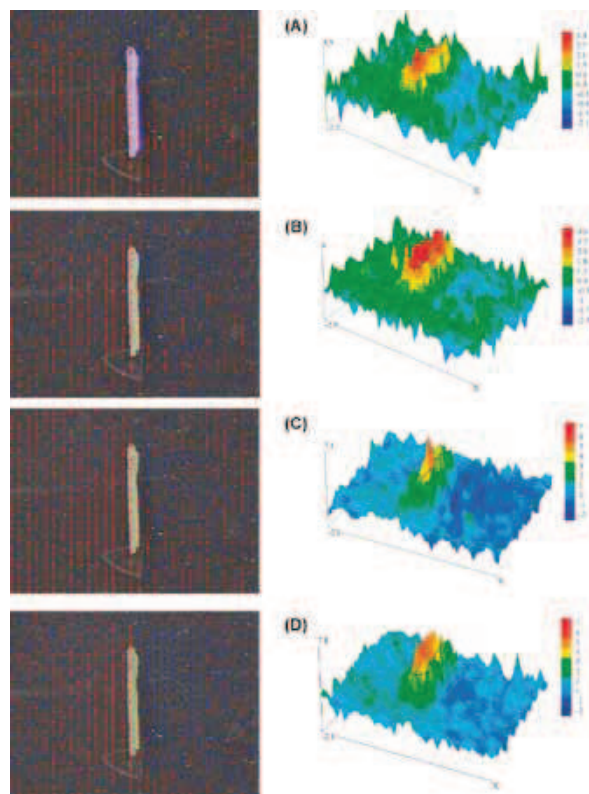
tra propiamente que se coloca en el fondo. En la figura 3 se muestra la disposición de estos elementos.

### 3. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE UN PROCESO CORROSIVO EN UN METAL RECUBIERTO

La técnica del electrodo vibrante de barrido (SVET) permite obtener, en el caso de los sistemas compuestos por recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos que contengan defectos, información acerca de la distribución espacial e intensidad de la actividad electroquímica del sistema cuando el metal sufra reacciones de corrosión en los defectos. Esta propiedad se ha empleado para monitorizar los procesos electroquímicos que tienen lugar sobre sustrato de acero pintado expuesto a disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o de  $\text{NaCl}$  en concentración 10 mM. Las muestras revestidas se investigaron tras producirseles un defecto en forma de rendija, de tal forma que se dejó al descubierto el metal de base. El sistema de pintado era una película polimérica comercial de epoxi-poliamina que contiene escamas de vidrio como pigmento. En la figura 4 se muestra una imagen del defecto originado.

El instrumento SVET empleado fue manufacturado por Applicable Electronics Inc. (Estados Unidos de América). Se empleó una sonda consistente en un alambre de Pt/Ir (80%/20%) aislado con *Paraleno C*,

Figura 5 Evolución del sistema metal con defecto sumergido en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM durante: (A) 0, (B) 20, (C) 40 y (D) 60 min. Resistividad de la disolución:  $483.09 \Omega\cdot\text{cm}$ ; mapa de  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo - metal:  $150 \mu\text{m}$



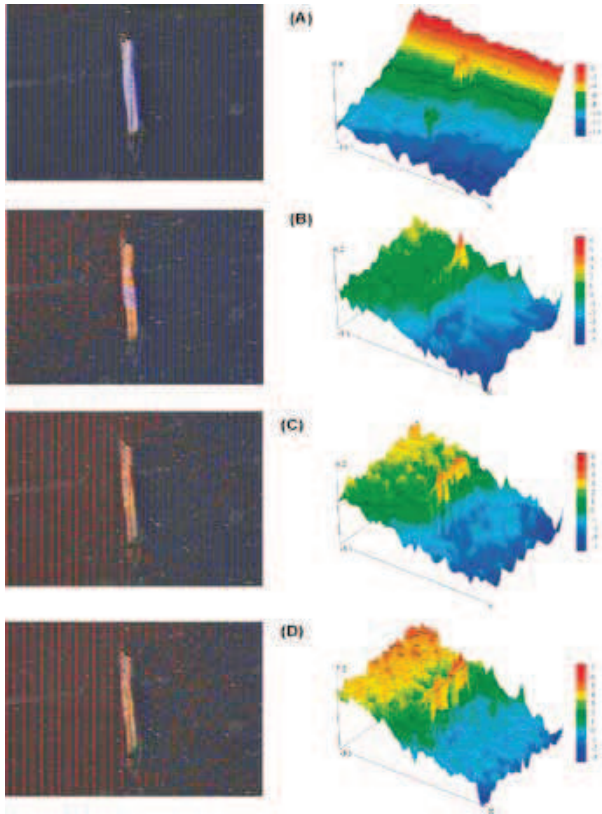
dejando libre el metal sólo en la punta. El microelectrodo fue platinizado para obtener un depósito esférico de negro de platino de unos  $10 - 20 \mu\text{m}$  de diámetro.

El electrodo de trabajo consistió en una probeta de acero al carbono cubierta con el sistema de pintado en una capa de  $60 \mu\text{m}$  de espesor. Los laterales de la probeta se recubrieron con una resina con el fin de aislar el metal desnudo expuesto en ellos, de tal forma que la única zona con metal expuesta al medio fuera en el interior del defecto producido. Dicha probeta se fijó sobre una resina inerte de forma cilíndrica adaptada al soporte de la celda del SVET con el fin de poder montarla en el microscopio.

Los mapas se compusieron a partir de la medida de líneas adquiridas en forma de zig-zag, con incrementos de  $30 \mu\text{m}$  en ambas direcciones, por lo que el tiempo que se requiere para completar un mapa es de 8 minutos y medio. En las figuras 5 y 6 se muestran algunos de los mapas obtenidos, tanto en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM, así como en disolución de  $\text{NaCl}$  10 mM, respectivamente.

De un análisis de los mapas se observa el registro de flujos aniónico y catiónico a lo largo y ancho de toda la superficie analizada. Se han observado comportamientos diferentes en cuanto a la localización de los sitios catódico y anódico, dentro del defecto o debajo del polímero, según fuera el medio corrosivo empleado, así como una variación temporal de los flujos aniónico y catiónico obtenidos. En presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM,

**Figura 6 Evolución del sistema metal con defecto sumergido en NaCl 10 mM durante: A) 0, (B) 20, (C) 40 y (D) 70 min. Resistividad de la disolución:  $877.96 \Omega \cdot \text{cm}$ ; mapa de  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo - metal:  $150 \mu\text{m}$**



el flujo catiónico se concentra principalmente sobre el defecto, con intensidades de flujo de hasta  $6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ , y en menor medida debajo del polímero, produciéndose una difusión de los iones hierro(II) desde el defecto hacia el seno de la disolución. El flujo aniónico se concentra principalmente en la mitad a la derecha del defecto, mientras que en la mitad izquierda se observa un flujo catiónico de pequeña intensidad. El comportamiento observado al emplear NaCl 10 mM como electrolito es diferente; en este caso, los flujos catiónico y aniónico parten desde el defecto, siendo de mayor intensidad que en medio sulfato, y observándose también la difusión de especies iónicas a través del recubrimiento polimérico, lo que indica que el anión cloruro es el que facilita este transporte.

Para explicar este comportamiento podemos partir de dos hipótesis. La primera de ellas es que tengamos los procesos de reducción-oxidación en la interfase polímero-disolución, y la otra es que tengamos los procesos de reducción-oxidación en la interfase metal-polímero.

Para que tuviera lugar el primer proceso, tendríamos que tener un polímero en cuya composición hubiera especies capaces de transportar electrones a través de la misma, lo que no es nuestro caso. Asimismo, si el recubrimiento fuera conductor, sería de esperar una distribución uniforme del flujo aniónico sobre el mismo, hecho que no ha sido observado.

## SE HAN OBSERVADO COMPORTAMIENTOS DIFERENTES EN CUANTO A LA LOCALIZACIÓN DE LOS SITIOS CATÓDICO Y ANÓDICO, DENTRO DEL DEFECTO O DEBAJO DEL POLÍMERO, SEGÚN FUERA EL MEDIO CORROSIVO EMPLEADO

Desde los instantes iniciales de inmersión, el proceso catódico se concentra en una amplia región debajo del recubrimiento, mientras que la actividad anódica se observó bajo otra región recubierta y en el propio defecto. Para que se pueda dar este flujo de iones, hemos de tener un recubrimiento poroso a las especies involucradas. Esto puede tener lugar bien porque existan microporos en el recubrimiento que faciliten la migración de las especies a través de ellos, o bien porque se vayan formando a medida que va teniendo lugar el proceso corrosivo.

La presencia de iones cloruro en el medio facilita el transporte de especies a través del polímero, por lo que se puede dar una difusión de agua y oxígeno a través del recubrimiento sobre una zona concreta del recubrimiento (en nuestro caso sobre la zona ubicada a la derecha del defecto), teniendo lugar allí el proceso catódico complementario al proceso anódico que está teniendo lugar en el defecto y, en menor medida, bajo el recubrimiento ubicado a la derecha del defecto en la imagen. La formación de iones hidróxido en la zona catódica favorecería el proceso de deslaminación, lo que incrementaría la actividad catódica en esta zona del recubrimiento. La deslaminación catódica producida bajo el defecto y favorecida por la presencia de iones hidróxido producidos por la reducción del oxígeno facilitaría la exposición de superficie metálica libre de recubrimiento donde tendría lugar el proceso anódico, tal y como se observa en la secuencia de mapas SVET representados en la figura 6. La zona catódica del proceso se va deslocalizando cada vez más hacia zonas de la probeta fuera de nuestro rango de observación, incrementándose el proceso anódico a medida que aumentamos el tiempo de inmersión.

## 4. CONCLUSIONES

Al realizar mapas SVET de un defecto establecido en una probeta de acero al carbono recubierta con el polímero objeto de estudio se observa un comportamiento claramente diferenciado en función del electrolito empleado. En presencia de sulfato de sodio 10 mM, se aprecia un flujo catódico concentrado principalmente sobre el defecto y, en menor medida, bajo el polímero, produciéndose una migración de los iones hierro(II) desde la interfase metal-polímero hacia el seno de la disolución. La zona catódica del proceso está localizada en su totalidad bajo el recubrimiento polimérico, produciéndose la difusión de los iones hidróxido desde la interfase metal – polímero hacia el seno de la disolución donde se forma el hidróxido de hierro que

precipita sobre el mismo. La intensidad del flujo aniónico es inferior a la del flujo catiónico, permaneciendo constante durante todo el tiempo de estudio. Sin embargo, el comportamiento observado al emplear cloruro sódico como electrolito es diferente: en este caso, los flujos catiónicos y aniónicos observados son de mayor intensidad que los observados cuando tenemos un medio de sulfatos. Este hecho puede ser debido a que los iones cloruro faciliten la migración de especies iónicas a través del recubrimiento polimérico. Se observa una migración de la zona catódica hacia zonas fuera de nuestro alcance de observación, incrementándose el área donde prevalece el proceso anódico. Dicho proceso es más intenso en el seno del defecto, hasta un momento determinado en el que disminuye debido a la formación de productos de corrosión que lo impiden. En todo caso, la intensidad del flujo catiónico es superior en el medio con cloruros que con sulfatos, y se evidencia la formación de productos de corrosión en el interior del defecto.

### Referencias

- [1] R.S. Thornhill y U.R. Evans, *Journal of the Chemical Society* (1938) 61.
- [2] R. S. Thornhill y U. R. Evans, *Journal of the Chemical Society* (1938) 2109.
- [3] G. V. Akimov, L. I. Stoklitskii, O. G. Deryagina e I. N. Yamshchikov, *Trudy Inst. Fiz. Khim., Akad. Nauk S. S. S. R.*, 3 (1951) 61
- [4] A.M. Shipley y J.A. Feijó, en *Fertilization in Higher Plants. Molecular and Cytological Aspects. Capítulo 17*, Springer-Verlag, Berlín, 1999
- [5] O. Bluh and B. Scott, *Review of Scientific Instruments* 10 (1950) 867.
- [6] W.P. Davies, *Federal Proceedings* 25 (1966) 332.
- [7] L.F. Jaffe y R. Nucitelli, *Journal of Cell Biology* 63 (1974) 269.
- [8] D. Mackenzie, *New Scientist* 28 (1982) 217.
- [9] H.S. Isaacs y G. Kissel, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1628.
- [10] H.S. Isaacs e Y. Ishikawa, en *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, R. Baboian (Ed.). NACE, Houston, 1986.
- [11] H.S. Isaacs, *Corrosion* 43 (1987) 594
- [12] H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 28 (1988) 547
- [13] M. Ishikawa, S. Yoshikates, M. Morita e Y. Matsuda, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) L159.
- [14] D.A. Worsley, A. Williams y J.S.G. Ling, *Corrosion Science* 43 (2001) 2335.
- [15] X. Jiang, T. Yoshimura e Y. Ishikawa, *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 2001.
- [16] H.S. Isaacs e Y. Ishikawa, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 1288.
- [17] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz y R. Oltra, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4994.
- [18] A.M. Simões, A.C. Bastos, M.G. Ferreira, Y. González-García, S. González y R.M. Souto, *Corrosion Science* 49 (2007) 726.
- [19] R.M. Souto, Y. González-García, A.C. Bastos y A.M. Simões, *Corrosion Science* 49 (2007) 4568.
- [20] S.M. Powell, H.N. McMurray y D.A. Worsley, *Corrosion* 55 (1999) 1040.
- [21] S. Powell, *Surface Engineering* 16 (2000) 169.
- [22] M.J. Franklin, D.C. White y H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 32 (1991) 945.
- [23] H.S. Isaacs, A.J. Aldykewicz Jr, D. Thierry y T.C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163.
- [24] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3661.
- [25] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen y G.G. Wallace, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3667.
- [26] K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues y X. Philippe, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3654.
- [27] F. Zou, C. Barreau, R. Hellouin, D. Quantin y D. Thierry, *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 83.
- [28] R.M. Souto, B. Normand, H. Takenouti y M. Keddad, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4551.
- [29] E. Bayet, F. Huet, M. Keddad, K. Ogle y H. Takenouti, *Material Science Forum* 289 (1998) 57.
- [30] <http://www.applicableelectronics.com/> 