

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN EL ACERO INOXIDABLE AISI
304 UTILIZANDO LA MICROSCOPIA ELECTROQUIMICA DE BARRIDO SECM**

**CHRISTYAN MANUEL CALDERA BUELVAS
LIZETH ALEJANDRA CARREÑO PARRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN EL ACERO INOXIDABLE AISI
304 UTILIZANDO LA MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO SECM**

**CHRISTYAN MANUEL CALDERA BUELVAS
LIZETH ALEJANDRA CARREÑO PARRA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico**

**Director:
Fabián Alirio Ríos Angarita
PhD en Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A Dios, por darme fuerzas para seguir cuando todo parecía más difícil

A mi mamá, por enseñarme el valor de la perseverancia

A mis hermanas, por el apoyo durante todos estos años

Christyan Manuel Caldera Buelvas

A Dios, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y haber puesto en mi camino las oportunidades para salir adelante.

A mi mamá, por creer en mí, por su amor y apoyo incondicional.

A mi Tío Ramiro, por sus consejos y apoyo en los momentos difíciles

A mis hermanos, por su compañía y comprensión.

A mi esposo, por estar en los momentos difíciles brindándome su amor y paciencia; y a mi hija, por ser la fuente de motivación e inspiración para poder superarme y salir adelante.

Lizeth Alejandra Carreño Parra

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser nuestra guía y fortaleza en cada paso de nuestras vidas.

Al grupo de investigación de corrosión GIC por prestarnos sus equipos e instalaciones para hacer posible este trabajo de investigación.

Al profesor Fabián Alirio Ríos Angarita, quien con sus conocimientos y experiencia nos guio y acompaño en todo el proceso investigativo.

A todos nuestros compañeros del GIC, por su orientación en los momentos de duda, compartir sus conocimientos y ofrecernos su colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. ESTADO DEL ARTE	21
2. OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GENERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. MARCO TEÓRICO	26
3.1. FABRICACIÓN DE ULTRAMICROELECTROS UMEs	26
3.2. PRINCIPIOS DEL SECM	27
3.3 PRUEBAS DE REFERENCIA Y MODOS DE OPERACIÓN DEL UME EN EL SECM	29
3.4 CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304	32
4. METODOLOGÍA	34
4.1 DIAGRAMA DE BLOQUES	34
4.2 FABRICACIÓN DE ULTRAMICROELECTRODOS (UMEs) DE 25 μm DE DIÁMETRO	35
4.2.1. Preparación del alambre de cobre y platino	35
4.2.2. Preparación del capilar	35
4.2.3 Ensamble, sellado y pulido del UMEs	37
4.2.4. Limpieza y soldadura	38
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL UME EN EL SECM	38
4.3.1 Pruebas de referencia y verificación del UME en SECM	38
4.3.2. Pruebas de referencia y calibración del SECM con el UME.	39
4.4. PRUEBAS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN EL ACERO INOXIDABLE AISI 304 POR MEDIO DE ANÁLISIS DE PENDIENTE TAFEL	40

4.5. PRUEBAS DE CORROSION DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 UTILIZANDO EL SECM	40
5. RESULTADOS.....	42
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL UME EN EL SECM EN SOLUCION DE 1mM $K_4[Fe(CN)_6]$	43
5.1.1. Voltametría cíclica.....	43
5.1.2. Curva de aproximación	44
5.1.3. Imagen de referencia en alambre de Pt 100 μ m polarizado	45
5.2. ANÁLISIS PENDIENTE TAFEL EN SOLUCION DE 0.5 M H_2SO_4 y 0.1 M KCl	46
5.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DEL SECM SOBRE AISI 304 EN SOLUCION DE 0.5 M H_2SO_4 y 0.1 M KCl	48
5.3.1. Voltametría cíclica de soluciones de Fe^{2+}	48
5.3.2. Posicionamiento sobre acero inoxidable AISI 304	49
5.3.3. Imagen del acero inoxidable AISI 304	50
6. CONCLUSIONES	53
7. RECOMENDACIONES.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS.....	64

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Vista esquemática de la punta de microelectrodo de disco y parámetros que definen RG.....	27
Figura 2. Representación esquemática de los principales componentes en el sistema SECM.	28
Figura 3. Principios del SECM en el UME que muestra (a) Difusión a la punta en forma de disco lejos del sustrato. (b) Difusión por sustrato aislante (Retroalimentación Negativa). (b) Retroalimentación en un sustrato conductor (Retroalimentación Positiva).	31
Figura 4. Diagrama de bloques.....	34
Figura 5. Voltametría Cíclica medida en la punta del UME en el SECM en Ferrocianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$. Velocidad de barrido: $v = 0.05$ V/s.....	44
Figura 6. Curva de aproximación medida en la punta del SECM a un potencial de 0.4 V en 1 mM de Ferrocianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$. $RG=5.63$	44
Figura 7. Imagen SECM sobre alambre de platino de 100 μm de diámetro a un potencial de -0.250 V en 1 mM $K_4[Fe(CN)_6]$. Distancia de la punta al sustrato de 8 μm . Epunta = +0.4 V. velocidad de barrido sobre electrodo de 100 μm polarizado $V=30$ $\mu m/s$ en dirección x.	46
Figura 8. Análisis pendiente Tafel obtenida por el software Nova-AUTOLAB.	47
Figura 9. Voltametría cíclica medido en el SECM en 0.5 M de H_2SO_4 Y 0.1 M de KCl y diferentes concentraciones de iones de Fe^{2+} . Velocidad de barrido $V=0.05$ mV/s.	49
Figura 10. Posicionamiento sobre el Acero inoxidable AISI 304. (a) Voltametría cíclica medido por el UME en el SECM en solución de 0.5 M H_2SO_4 y 0.1 M de KCl. Velocidad de barrido $V=0.10$ V S-1. Representa las reacciones electroquímicas asociadas con el oxígeno disuelto en la solución electrolítica.	

(b) Curva de aproximación medida en la punta del SECM a un potencial de
-0.4 V en 0.5 M de H₂SO₄ Y 0.1 M de KCl. RG=5.6350

LISTA DE IMÁGENES

	Pág.
Imagen 1. Preparación alambre Cu-Pt. (a) Mezcla epóxica. (b) Unión alambres Cu-Pt con mezcla epóxica.....	35
Imagen 2. Modelamiento de capilares en el PULLER PC-10. (a) Posicionamiento del capilar al equipo (b) Estiramiento del capilar (c) Aplicación del nivel de calentamiento.	36
Imagen 3. Ensamble, vacío y pulido. (a) Vacío en el capilar. (b) Pulido mecánico del UME	37
Imagen 4. Imagen de los UMEs fabricados de 25 μm de diámetro. (a) Vista ampliada de la punta del UME (b) Vista frontal del UME. (c) Vista lateral del UME fabricado.	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resultados del análisis de la pendiente de tafel.	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Bomba de vacío	64
Anexo B. Modelamiento de capilar en el Puller PC-10	65
Anexo C. Sello en el capilar.	66
Anexo D. Soldadura. Punto de contacto eléctrico.....	67
Anexo E. Potenciostato.....	68
Anexo F. Montaje de celda electroquímica.	69
Anexo G. Acero inoxidable AISI 304 con corrosión localizada.	70

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CORROSIÓN LOCALIZADA EN EL ACERO INOXIDABLE AISI 304 UTILIZANDO LA MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO SECM*.

AUTORES: CHRISTYAN MANUEL CALDERA BUELVAS
LIZETH ALEJANDRA CARREÑO PARRA**.

PALABRAS CLAVES: MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO, ULTRAMICROELECTRODO, VOLTAMETRÍA CÍCLICA, CURVA DE APROXIMACIÓN, CORROSIÓN.

DESCRIPCIÓN:

El estudio de la corrosión localizada por picadura en el acero inoxidable AISI 304 en soluciones que contienen iones de cloruro ácido, se evaluó utilizando la Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM). Se fabricaron Ultramicroelectrodos (UMEs) de punta de Platino (Pt) de 25 μm de diámetro y longitud de entre 5 y 6,5 cm. Para llevar a cabo las pruebas de referencias se hizo voltametría cíclica, curvas de aproximación e imagen SECM sobre un electrodo de Pt de 100 μm de diámetro sumergido en solución de Ferrocianuro de Potasio ($\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$). Todas las pruebas se llevaron a cabo utilizando como referencias los respectivos manuales de los equipos y estudios anteriormente hechos por diferentes investigadores. Se determinó la tasa de corrosión de la muestra por medio de pruebas de polarización lineal y un posterior análisis por medio de las curvas de Tafel. Finalmente, se realizó una serie de barridos sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304, limitando cada vez más el área afectada por la corrosión y se obtuvieron imágenes SECM en tres dimensiones que muestran la actividad electroquímica en la superficie del material, mostrando la variación de la corriente por difusión con respecto a la posición en los ejes X y Y, atribuida a la presencia de especies electroactivas en una zona específica en la superficie de la muestra; las cuales fueron identificadas como iones ferrosos provenientes de procesos corrosivos del Fe presente en la aleación.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF CORROSION LOCATED IN STAINLESS STEEL AISI 304 USING SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY SECM*.

AUTHOR: CHRISTYAN MANUEL CALDERA BUELVAS
LIZETH ALEJANDRA CARREÑO PARRA**.

KEYWORDS: SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY, ULTRAMICROELECTRODE, CYCLIC VOLTAMMOGRAM, APPROACH CURVE, CORROSION.

DESCRIPTION:

The study of located corrosion for pitting in stainless steel AISI 304 in solutions that contains acid chloride ions was evaluated using Scanning electrochemical microscopy (SECM). Ultramicroelectrodes (UMEs) with a Platinum tip (Pt) of 25 μm diameter and length between 5 and 6.5 cm were manufactured. Cyclic voltammetry was used to carry out the reference tests, approximation curves and image SECM on a electrode of Pt 100 μm of diameter submerged in a solution of potassium ferrocyanide ($\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$). All the tests were carried out using as references the respective manuals of the equipment and studies previously made by different researchers. It was determined the rate of corrosion of the sample by tests of linear polarization and a subsequent analysis by means of Tafel curves. Last, a series scanning was made on a substrate of stainless steel AISI 304, increasingly limiting the area affected by corrosion and SECM images in three dimensions were obtained showing the variation of the flowing by diffusion with respect to the position on the X and Y axes, attributed to the presence of electroactive species in a specific area on the surface of the sample; which were identified as ferrous ions from corrosive processes of Fe present in the alloy.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fabián Alirio Ríos Angarita, Químico, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Debido a la diversa variedad de propiedades que poseen los aceros inoxidables se encuentran entre los materiales más utilizados hoy en día, estando presentes en un gran número de procesos industriales¹ como la construcción de edificaciones², fabricación de electrodomésticos³, manufactura de joyas⁴, entre otros. Por esta razón, es importante garantizar su durabilidad y resistencia ante condiciones y agentes agresivos. La corrosión es una amenaza que puede comprometer considerablemente la integridad del material, por lo cual es necesario desarrollar nuevas técnicas anticorrosivas con el fin de alargar la vida útil. Por tanto, los estudios de los fenómenos macroscópicos, los mecanismos microscópicos y la dinámica de la corrosión son de interés en el campo de estudio de la ingeniería de la corrosión.

De los aceros inoxidables austeníticos el más ampliamente utilizado es el de tipo 304 debido a su gran versatilidad, siendo capaz de satisfacer una amplia variedad de requisitos físicos por lo que se le considera un material ideal para la industria en general⁵. Sin embargo, a pesar de sus propiedades contra el desgaste por corrosión, es necesario tener en cuenta el tipo de ambiente al que va a estar expuesto, debido a que este factor puede acelerar la velocidad de deterioro. En

¹ FERNÁNDEZ DEL CASTILLO, José Ignacio; FERNÁNDEZ LUDEÑA, Sonsoles; GUÍO BONANI, José María. El acero inoxidable en la industria alimentaria. ENE-FEB 2002. Vol 77, no. 1, p.38-42

² CEDINOX. Acero inoxidable. Asociación para el desarrollo de aceros inoxidables en España. Madrid, España. 2017. p. 4-11.

³ VASCOCELOS, Yuri. Innovaciones de acero. En: Tecnología. Enero ,2017. PESQUISA FAPEST, edición 95, no. 251.

⁴ HERNÁNDEZ CHAVARRIA, Francisco. Metallic Sacrifice: saline water and engraving in steel, aluminum or iron. Nothing cheaper!. Diciembre 2004. Revista de investigación en música y artes plásticas, no. 7, p.90-97.

⁵ MALDONADO FLORES, José Luis. Aceros y sus aplicaciones. Tesis de Maestría en Ciencias de ingeniería mecánica con especialidad en materiales. Nuevo León, Mexico. Universidad Autónoma Nuevo León. Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica. 1996. 142p

general, la mayoría de los estudios se han enfocado en la corrosión uniforme a nivel macroscópico para determinar la velocidad de corrosión, permitiendo realizar predicciones en cuanto a la vida útil del material. No obstante, la corrosión localizada a nivel microscópico es impredecible, lo cual requiere de estudios y equipos especializados. Para dar solución a dicho problema y superar las limitaciones de las técnicas electroquímicas tradicionales se han desarrollado nuevas técnicas de medición electroquímica localizada como barrido de electrodo de referencia^{6 7}, técnica de barrido de electrodo de vibración^{8 9 10}, espectroscopia de impedancia electroquímica local^{11 12 13}, sonda de Kelvin de barrido^{14 15 16}, micro células electroquímicas^{17 18 19}, y microscopia electroquímica de barrido (SECM) ²⁰

⁶ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Local probes techniques for corrosion research. Boca Raton, Boston New York Washinton DC: European Federation of Corrosion, número 45, 2007. ISBN 1-84569-236-5.

⁷ LU, B.T; CHEN, Z.K; LUO, J.L; PATCHETT, B.M; XU, Z.H. Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless Steel. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol 50, p. 1391–1403

⁸ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Op. Cit.

⁹ RAJ, Joseph; NISHIMURA, T. Scanning Electrochemical Microscopy for the Investigation of Galvanic Corrosion of Iron with Zinc in 0.1 M NaCl Solution. ASM international. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016. vol 25, no 2, p.474-486

¹⁰ LU, B.T; CHEN, Z.K; LUO, J.L; PATCHETT, B.M; XU, Z.H Op. Cit.

¹¹ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Op. Cit.

¹² KATEMANN B.B; SCHULTE, A; CALVO, E.J; KOUDELKA HEP, M; SCHUHMANN, W. Localized electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by mean of alternting current scanning electrochemical microscopy. *Electrochemistry Communications*. 2008, vol 4, p.134-138.

¹³ LI, M.C; CHENG, Y.F. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate–bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2007, vol 53, p. 2831–2836

¹⁴ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Op. Cit.

¹⁵ NAZAROV, A; THIERRY, D. Rate-determining reactions of atmospheric corrosion. *Electrochimica Acta*. 2004 49, no 17-18, p. 2717–2724

¹⁶ DOHERTY, M; SYKES, J.M. A quantitative study of blister growth on lacquered food cans by scanning acoustic microscopy. *Corrosion Science*. 2008, vol 50, no 10, p. 2755-2772

¹⁷ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Op. Cit.

¹⁸ SUTER, T; BONHI, H. Microelectrodes for studies of localized corrosion processes. *Electrochimica Acta*.1998, vol 43, no 19-20, p. 2843-2849

¹⁹ GARCIA, C; DE TIEDRA, M.P; BLANCO, Y; O, Martin. Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell. *Corrosion Science*. 2008, vol 50, no 8, p. 2390-2397

²⁰ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P.. Op. Cit.

²¹ ²² ²³ ²⁴. Estas técnicas se han utilizado para el estudio de las reacciones electroquímicas localizadas en superficies metálicas.

El presente proyecto de investigación, se centrará en la microscopia electroquímica de barrido (SECM), la cual permite el monitoreo de la actividad redox que ocurre en la interfase metal/electrolito, siendo capaz de reconocer las zonas activa/pasiva y permitiendo la caracterización de la superficie con resolución de micrómetros o inferior²⁵, ofreciendo de esta manera una muy alta resolución espacial e información de la topografía de la superficie²⁶. Por esto, en procesos de corrosión localizada con alta resolución lateral, la técnica de SECM es muy útil al momento de identificar las especies químicas in situ producto de la corrosión²⁷, por lo que esta técnica es una alternativa para realizar un estudio de la corrosión localizada en el acero inoxidable AISI 304.

²¹ BARD, A.J. Scanning electrochemical microscopy. New York, segunda edición Marcel Dekker Inc. 2001, p.1-12. QH212.S28532 2012.

²² WITTSTOCK, G; BURCHARDT, M; PUST, S.E; SHEN, Y; ZHAO, C. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates. *Angewandte Chemie*. 2007, vol 46, no 10, p. 1584-1617.

²³ SOUTO, R.M; LAMAKA, S.V; GONZALEZ, S. Microscopy: science, technology, applications and education. *MICROSCOPY: SCIENCE, Technology, applications and education*. 2010, vol 3, p.1769-1780.

²⁴ HONG, Luo; FANG, Chao Dong; SHUJUN, Gao; CUIWEI, Du; KUJ, Xiao; XIAOGANG Li. Sensing application in the precursor region of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. *RSC Advances*. 2014, vol 4, no 100, p. 56582-56595.

²⁵ JENSEN, M.B; TALLMAN, D.E. Application of SECM in corrosion research, in: A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, second ed., Taylor and Francis/CRC Press, NY, USA, 2012, pp. 451–488.

²⁶ POLCARI, David; DAUPHOIN, Philippe; MAUZEROLL, Janine. Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. Departamento de Química, UNIVERSIDAD DE MCGILL. *Chemical Reviews*. 2015, vol 116, no 22, p.13234-13278

²⁷ LISTER, T.E; PINHERO, P,J. Scanning Electrochemical Microscopy Study of Corrosion Dynamics on Type 304 Stainless Steel. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, vol 5, no 11, p. B33-B36

1. ESTADO DEL ARTE

La microscopia electroquímica de barrido SECM es una técnica de electroanálisis capaz de obtener imágenes de topografías de materiales y reactividad local con alta resolución espacial²⁸. Fue utilizada por primera vez en el año de 1989, haciéndola una técnica relativamente joven. La investigación de la corrosión²⁹ en su necesidad de reconocer especies presentes en los procesos corrosivos, tanto como los sitios de mayor actividad electroquímica en la superficie de un sustrato, ha logrado aprovechar en gran manera la información recolectada por medio del SECM y se ha centrado en estudiar el acero, aluminio y magnesio en medios acuosos con el objetivo de comprender mejor sus respectivos mecanismos de corrosión³⁰. Bastos estudió algunas muestras metálicas con el fin de examinar algunos revestimientos orgánicos^{31 32 33 34}, además del estudio de los pozos metaestables sobre acero

²⁸ YIN, Y; NIU, LIN; LU, MIN; GUO, WEIKUAN; CHEN, SHENHAO. In situ characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope. *Applied Surface Science*. 2009, vol 255, no 22, p. 9193-9199

²⁹ WITTSTOCK, G; BURCHARDT, M; PUST, S.E; SHEN, Y; ZHAO, C. Op. Cit.

³⁰ YIN, Y; NIU, LIN; LU, MIN; GUO, WEIKUAN; CHEN, SHENHAO. Op. Cit.

³¹ SIMOES, A.M; BASTOS, A.C; FERREIRA, M.G; GONZALES GARCIA, Y; GONZALEZ, S; SOUTO, R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell A.M. *Corrosion Science*. 2006, vol 49, no 2 p. 226-239

³² SOUTO, R.M; GONZALES GARCIA, Y; GONZALES, S; BURSTEIN, G.T. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. *Corrosión Science*. 2004, vol 46, no 11, p. 2621-2628

³³ SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIA, Y; GONZALES, S. In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals. *Corrosión Science*. 2005, vol 47, no 2, p. 3312-3323

³⁴ SOUTO, Ricardo. M; GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; IZQUIERDO, Javier; GONZÁLEZ, Sergio. Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments. *Corrosión Science*. 2009, vol 52, no 3, p. 748-753.

inoxidable austenítico³⁵, y también sobre las especies redox activas durante el proceso de corrosión³⁶.

Por otra parte, Volker y colaboradores utilizaron SECM para hacer pruebas in situ acerca de la liberación de iones de hierro en la interfase metal / recubrimiento para examinar la disolución del metal, obteniendo como resultado que el SECM en procesos de corrosión localizada es una poderosa técnica para identificar productos de corrosión³⁷.

Además, el SECM puede ser utilizado para predecir la corrosión en estructuras metálicas antes de que suceda, así como lo presenta Zhu, que recolectó información sobre un estado precursor a la corrosión localizada del acero inoxidable³⁸. También, Katemann y su grupo de investigadores, visualizaron los sitios precedentes para procesos de corrosión localizada en placas de hojalata laqueada por medio de AC-SECM³⁹.

Paik y Lister, utilizando la pareja redox I/I como mediador de la oxidación de sulfuros en la detección amperométrica, mostraron por detección de SECM que el inicio de

³⁵ GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; BURSTEIN, G.T; GONZÁLEZ, Sergio; SOUTO, Ricardo. M. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open-circuit corrosion potential Y. *Electrochemistry Communications*. 2004, vol 6, no 7, p. 637-642

³⁶ BASTOS, A.C; SIMOES, A.M; GONZÁLEZ, Sergio; GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; SOUTO, Ricardo. M. Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope A.C. *Electrochemistry Communications*. 2004, volumen 6, no 11, p. 1212-1215

³⁷ VOLLKER, Edgar; GONZALEZ INCHAUSPE, Carlota; CALVO, Ernesto. J. Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel. *Electrochemistry Communications*. 2006, vol 8, no 1, p.179-183

³⁸ ZHU, Yingyang; WILLIAMS, David. E. Scanning Electrochemical Microscopic Observation of a Precursor State to Pitting Corrosion of Stainless Steel. *Electrochemistry Soc*. 1997, vol 144, no 3, p. L43-L45

³⁹ KATEMANN, B.B; INCHAUSPE, C.G; CASTRO, P.A; SCHULTE, A; CALVO, E.J; SCHUHMANN, W. Precursor sites for localiced corrosion on lacquered tinplates visualized by means of alternating current scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochemica Acta*. 2003, vol 48, no 9, p. 115-1121

la corrosión por picaduras de acero inoxidable se presenta en gran medida por causa de la disolución de las inclusiones de azufre^{40 41 42}.

Las investigaciones utilizando la técnica también abarcan estudios sobre los impactos microestructurales sufridos por los materiales, como lo demostró Sorriano que investigó el impacto sufrido por la corrosión microestructural de las aleaciones de aluminio e implementó un modelo numérico de elementos finitos para validar los resultados obtenidos por SECM⁴³.

De igual manera también se estudia la eficiencia de recubrimientos sobre superficies metálicas como lo revela Souto, el cual estudió recubrimientos orgánicos defectuosos aplicados sobre sustratos metálicos utilizando oxígeno como mediador redox⁴⁴. Por otro lado, González García presenta una nueva alternativa para la protección de metales con recubrimiento por medio del uso de curación de polímeros de memoria dañados mediante el barrido de microscopía electroquímica (SECM) ⁴⁵. Otra investigación acerca del uso del SECM en la evaluación de recubrimientos es la realizada por Simoes donde se investigó el mecanismo de protección catódica de un sustrato de aluminio mediante un recubrimiento rico en

⁴⁰ LISTER, T.E; PINHERO, P,J. Op. Cit.

⁴¹ PAIK, C.H; WHITE, H.S; ALKIRE, R.C. Scanning Electrochemical Microscopy Detection of Dissolved Sulfur Species from Inclusions in Stainless Steel. a University of Illinois at Urbana. The Electrochemical Society. 2000, vol 147, no 11, p. 4120-4124

⁴² LISTER, Tedd.E; PINHERO, Patrick. J. The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel using scanning electrochemical microscopy. Electrochemical Acta. 2003, vol 48, no 17, p. 2371-2378

⁴³ SORIANO, C; OLTRA, R; ZIMMER, A; VUILLEMIN, B; BORKOWSKI, C. Microstructural Corrosion of Aluminium Alloys: A Predictive Finite Element Model Based on Corrosion-Mimicking Experiments. Surf. Interface Anal. 2003, Vol 45, p.1649-1653

⁴⁴ SOUTO, Ricardo M; FERNÁNDEZ MERIDA, Luis; GONZALEZ, Sergio. SECM Imaging of Interfacial Processes in Defective Organic Coatings Applied on Metallic Substrates Using Oxygen as Redox Mediator. University of La Laguna. Department of Physical Chemistry. 2009, vol 21, no 24, p. 2640-2646

⁴⁵ GONZALES GRACIA, Y; MOL J.M.C; MUSELLE, T; DE GRAEVE, I; VAN ASSCHE, G; SCHELTIENS, G; VAN MELE, B; TERRY, H. SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals. Electrochemistry Communication. 2011, vol 13, no 2, p. 169-173

Mg⁴⁶. Por último, Moreira y colaboradores estudiaron la presencia de bacterias para mitigar la corrosión sobre un acero de bajo carbono, aunque no se considera como un recubrimiento⁴⁷.

⁴⁶ SIMOES, A.M; BATTOCCHI, D; TALLMEN, D.E; BIERWAGEN, G.P. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. *Corrosion Science*. 2007, vol 49, p. 3838–3849

⁴⁷ MOREIRA, R.; SCHUTZ, M. K.; LIBERT, M.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Influence of Hydrogen-Oxidizing Bacteria on the Corrosion of Low Carbon Steel: Local Electrochemical Investigations. *Bioelectrochemistry*. 2014, vol 97, p. 69–75

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la corrosión localizada en el acero inoxidable AISI 304 utilizando la Microscopia Electroquímica de Barrido (SECM).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar un método para la fabricación de Ultramicroelectrodos de 25 μm de diámetro.
- Realizar pruebas de referencia en SECM con el fin de calibrar el equipo debidamente.
- Identificar la corrosión localizada en el acero inoxidable AISI 304 en medios agresivos que contienen iones de cloruro.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. FABRICACIÓN DE ULTRAMICROELECTROS UMEs

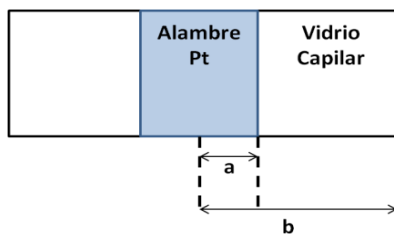
Existen varias metodologías para la fabricación de los UMEs las cuales dependen de la geometría requerida. Para la fabricación de UMEs con geometría en disco el procedimiento consiste en el sellado de un alambre metálico (Pt, Au, Ag, W, etc), dentro de un material aislante (vidrio, polímero aislante) y posterior exposición de su sección transversal mediante un pulido mecánico utilizando superficie abrasiva de granulometría variable de papel de lija, pasta de alúmina o diamante, hasta obtener un espesor de vidrio delgado⁴⁸.

Como se muestra en la (Figura 1) la relación de radios conocida como RG ($RG = b/a$) depende del radio del vidrio que recubre el disco (b) y el radio disco-electrodo (a), con ello se logra distinguir el tipo de microelectrodo. Los electrodos con $RG < 10$ son los que generalmente se usan como puntas en las mediciones del SECM⁴⁹.

⁴⁸ BONAZZA, Horacio Lisandro. Estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en condiciones de altas velocidades de transporte de masa. Tesis Doctoral en Química. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina. 2013.21-31p

⁴⁹ SOUTO, Ricardo M; LAMAKA, Sviatlana V; GONZALEZ, S. Uses of scanning electrochemical microscopy in corrosion research. Science, Technology, Applications and Education. 2009, vol 3, p.1769-1780

Figura 1. Vista esquemática de la punta de microelectrodo de disco y parámetros que definen RG.



3.2. PRINCIPIOS DEL SECM

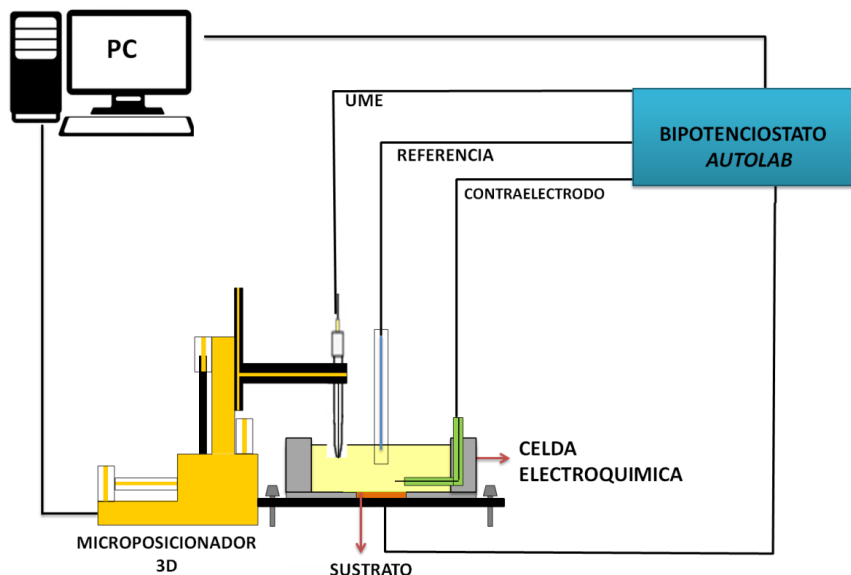
El microscopio electroquímico de barrido es un instrumento de exploración no óptica capaz de generar imágenes a partir de corrientes eléctricas que fluyen a través de un ultramicroelectrodo (UME) como elemento sensor, el cual está sumergido en una solución electrolítica cerca de un sustrato que puede ser un material conductor, semiconductor o aislante⁵⁰.

El sistema instrumental del SECM tal como se muestra en la (Figura 2) está conformado por una celda electroquímica constituida por un UME que funciona como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un electrodo auxiliar y un sustrato. El potencial aplicado al sistema se lleva a cabo por medio de un bipotenciostato, el cual permite controlar el potencial entre el microelectrodo y el sustrato con respecto al electrodo de referencia; así como medir la corriente que fluye a través de ellos. La posición del UME y su desplazamiento se controla con un microposicionador tridimensional con motor de recorrido micrométrico que proporciona movimiento independiente y preciso en los ejes X-Y-Z. Finalmente, una computadora controla el funcionamiento de todas las partes del equipo y registra los valores medidos⁵¹

⁵⁰ SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIAS, Y; GONZALES, S . Op. Cit.

⁵¹ SOUTO, Ricardo M; LAMAKA, Sviatlana V; GONZALEZ, S. Op. Cit.

Figura 2. Representación esquemática de los principales componentes en el sistema SECM.



La interacción entre corriente y posición del UME se monitorean cuando la punta se acerca a la muestra a una altura constante en Z, causando variaciones en la corriente faradaica por la difusión de especies oxidables/reducibles utilizadas como mediadores en la solución, o cambios en la distancia entre la punta y la superficie del sustrato dependiendo del modo de operación del SECM, logrando así obtener imágenes topográficas diferentes⁵².

El SECM tiene dos modos básicos de operación. El modo de retroalimentación que surge de la variación de la corriente en la punta del UME producida por una modificación del régimen de difusión del mediador de la especie redox en el electrolito cuando se lleva a poca distancia de la superficie. El modo "Generación/Colección" se utiliza para monitorear las especies participantes en

⁵² SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIAS, Y; GONZALES, S. Op. Cit.

reacciones químicas o electroquímicas que se producen en uno de los electrodos mientras que el opuesto se utiliza como receptor^{53 54}.

3.3 PRUEBAS DE REFERENCIA Y MODOS DE OPERACIÓN DEL UME EN EL SECM

El funcionamiento y respuesta del SECM se da a partir del comportamiento del UME dentro de la celda electroquímica. Cuando el UME está inmerso en una solución que contiene un electrolito que sirve como mediador, se selecciona un potencial al UME para que de esta forma, la especie mediadora se oxide o reduzca según la reacción (1).



Cuando la punta del UME está lejos del sustrato y se aplica un potencial, la reacción (1) se controla cinéticamente mediante la difusión de O desde la solución hasta la punta del UME, causando que la corriente se desintegre debido a la formación de una capa de difusión de O alrededor del UME, alcanzando así un valor de corriente en estado estacionario dado por la ecuación (1).

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (1)$$

⁵³ *Ibíd.*

⁵⁴ SANTANA. Juan J; GONZALES. Sergio; IZQUIERDO. Javier; SOUTO. Ricardo M. Usos de la Microscopia Electroquímica de Barrido (SECM) para la Investigación de Procesos Localizados de Corrosión. *AFINIDAD*. 2011, Vol 68, no 551.

Donde n , es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F , es la constante de Faraday; a , el radio del UME; D , el coeficiente de difusión de la especie reducible O ; y , c , su concentración en la solución. (Figura 3 (a))^{55 56 57 58}

En el caso en que la punta del UME este cerca de la superficie del sustrato la corriente se ve perturbada por dos efectos en modo de retroalimentación: Primero cuando el sustrato es una superficie aislante, esta bloquea la difusión de la especie reducible O y la corriente en la punta del UME disminuye tendiendo a cero cuando está cerca del sustrato, este efecto se conoce como retroalimentación negativa (Figura 3 (b)). Por el contrario, si la punta del UME está cerca del sustrato conductor puede regenerar la especie reducible O , el resultado es mayor flujo de esta especie a la punta del UME, causando así un aumento de corriente en la punta del UME, este efecto se conoce como retroalimentación positiva (Figura 3 (c)). Por lo tanto, la corriente en la punta del UME están en función de la distancia del sustrato y de las reacciones que ocurren para generar especies electroactivas hacia la punta del UME^{59 60}.

⁵⁵ SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIAS, Y; GONZALES, S . Op. Cit.

⁵⁶ BONAZZA, Horacio Lisandro. Op. Cit.

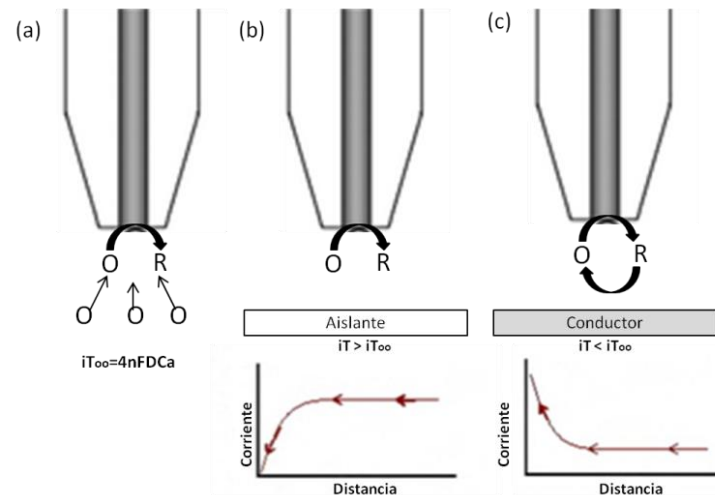
⁵⁷ SOUTO, Ricardo M; LAMAKA, Sviatlana V; GONZALEZ, S. Op. Cit.

⁵⁸ COEURET, F. Introducción a la ingeniería electroquímica. Barcelona, España. Editorial Reverté, 1992.p.80, 81. ISBN 84-291-7117-7

⁵⁹ SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIAS, Y; GONZALES, S . Op. Cit.

⁶⁰ BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. 2000. 2nd Edition.p.669-673. ISBN: 978-0-471-04372-0

Figura 3. Principios del SECM en el UME que muestra (a) Difusión a la punta en forma de disco lejos del sustrato. (b) Difusión por sustrato aislante (Retroalimentación Negativa). (b) Retroalimentación en un sustrato conductor (Retroalimentación Positiva).



Existen dos procedimientos estándar empleados para la caracterización del UME en el SECM. El primero es la voltametría cíclica la cual registra y analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial en el UME; y el segundo, es la curva de aproximación la cual se obtiene acercando lentamente la punta del UME a la superficie, registrando de esta manera y en forma simultánea la corriente medida en el UME frente al desplazamiento en Z. Por otro lado las curvas de aproximación han servido para estimar la relación entre el vidrio que recubre el disco y el radio del disco-electrodo (parámetro RG) a partir de un ajuste en sus datos experimentales y teóricos medidos. Para ajustar las curvas de aproximación teóricas en UMEs con geometría en disco en retroalimentación negativa o positiva se emplean las ecuaciones (2) y (3) respectivamente⁶¹.

$$I(L) = \frac{1}{K_1 + \frac{K_2}{L} + K_3 \exp\left(\frac{K_4}{L}\right)} \quad (2)$$

⁶¹ OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P. Op. Cit.

$$I(L) = K_1 + \frac{K_2}{L} + K_3 \exp\left(\frac{-K_4}{L}\right) \quad (3)$$

donde $I(L)$ es la corriente normalizada de la punta del UME en estado estacionario y L es la distancia normalizada entre la punta del UME y sustrato. Los parámetros K_1 , K_2 , K_3 y K_4 son constantes numéricas las cuales dependen del parámetro RG y del tipo de retroalimentación⁶².

Para obtener imágenes topográficas o de reactividad del sustrato, el SECM realiza barrido para formar imágenes en un sistema de coordenadas cartesianas, midiendo los cambios de corriente del UME relacionada con las variaciones en la distancia representadas por iT , versus la posición de la punta del UME cuando se desplaza en el plano X-Y sobre una superficie conductora o aislante^{63 64}.

3.4 CORROSIÓN DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304

El acero inoxidable tipo 304 entre las norma de AISI (Instituto Americano del Hierro y el Acero, American Iron and Steel Institute) y la SAE (Sociedad de Ingenieros de Automoción, Society of Automotive Engineers), se encuentra en la clase de austeníticos debido a su estructura FCC y son esencialmente terciarios (Fe,Cr,Ni) con un porcentaje en su composición de 18% cromo y 8% níquel⁶⁵. Este tipo de acero forma una película de óxido pasiva entre cromo y hierro que los protege contra

⁶² SOUTO, Ricardo M; LAMAKA, Sviatlana V; GONZALEZ, S. Op. Cit.

⁶³ FERNÁNDEZ SÁEZ, Javier. Análisis por microscopía electroquímica de barrido de superficies electroactivas y desarrollo – caracterización de electrodos basados en un tejido de fibra de carbono. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería textil y papelera. Valencia, España. 2014.13p

⁶⁴ BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. Op. Cit.

⁶⁵ METALOGRAFÍA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS. 16-TT de los aceros inoxidables. [En línea]. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario. Buenos Aires, Argentina. (Recuperado el 26 de Enero 2018). Disponible en https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/16-_TT_aceros_inoxidables_v2.pdf

la corrosión. Normalmente este acero inoxidable se utiliza en plantas industriales especialmente químicas, petroquímicas y petroleras, en las cuales presentan ambientes con presencia de iones de cloruro, siendo estos los causantes que la película pasiva creada por el material no resista, al crear áreas localizadas de corrosión⁶⁶.

Actualmente las nuevas técnicas como la microscopia electroquímica de barrido (SECM), permiten registrar en el rango de nanómetros y micrómetros las especies químicas que participan en los procesos de corrosión localizada. Para ello se utiliza un microelectrodo el cual se coloca en una muestra para realizar la exploración de la superficie y recolectar especies producidas o consumidas por el sustrato que sufre la corrosión. El análisis químico incluye monitorear iones de cloruro, así como iones o especies neutras producidas o consumidas en forma anódica o catódica. El hierro (II) se puede detectar de esta manera, porque se oxida fácilmente a hierro (III) en los microelectrodos utilizados, de esta manera se puede obtener imágenes de picaduras metaestables, corrosión localizada y ruptura de la protección en materiales a base de hierro bajo diferentes condiciones ambientales⁶⁷.

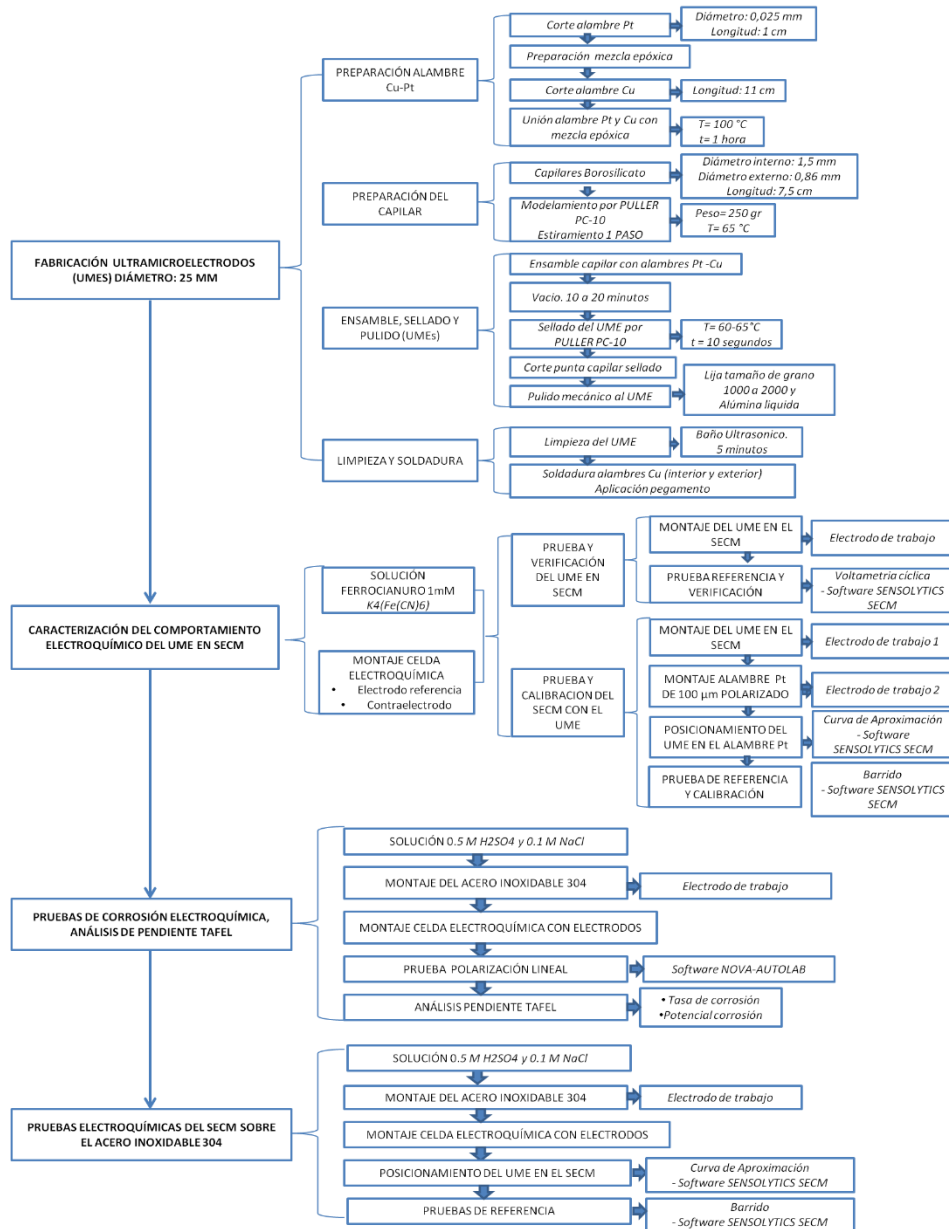
⁶⁶ CHAVEZ GOMEZ, Luis Eduardo. Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 y 316L. Tesis Doctoral. Instituto Politécnico Nacional CICATA-IPN. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. Altamira, México D.F.2007.2p

⁶⁷ IZQUIERO, J; MARTÍN RUIZ, L; FERNANDEZ PEREZ, B.M; RODRIGUEZ RAPOSO, R; SANTANA, J.J; SOUTO, R.M. Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride solution. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2014, vol 728, p. 148-157

4. METODOLOGÍA

4.1 DIAGRAMA DE BLOQUES

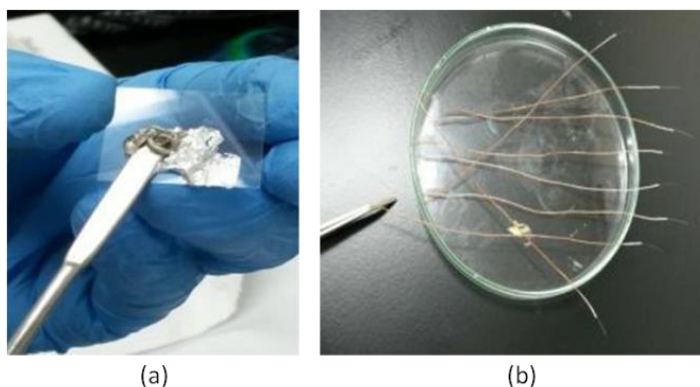
Figura 4. Diagrama de bloques



4.2 FABRICACIÓN DE ULTRAMICROELECTRODOS (UMEs) DE 25 μm DE DIÁMETRO

4.2.1. Preparación del alambre de cobre y platino Se utilizó alambre de platino de 0,025 mm de diámetro y 1 cm de longitud, el cual fue unido por medio de una mezcla epóxica (epóxido de plata y resina en proporción 1:1) a un trozo de alambre de cobre con una longitud aproximada de 11 cm. Para que la unión de los alambres de cobre y platino quede completamente resistente se le aplica a la mezcla epóxica un secado por medio de una estufa a una temperatura de 100° C durante una hora. (Imagen 1).

Imagen 1. Preparación alambre Cu-Pt. (a) Mezcla epóxica. (b) Unión alambres Cu-Pt con mezcla epóxica.



4.2.2. Preparación del capilar Se utilizaron capilares de Borosilicato de 1,5 mm de diámetro externo, 0,86 mm de diámetro interno y 7,5 cm de longitud.

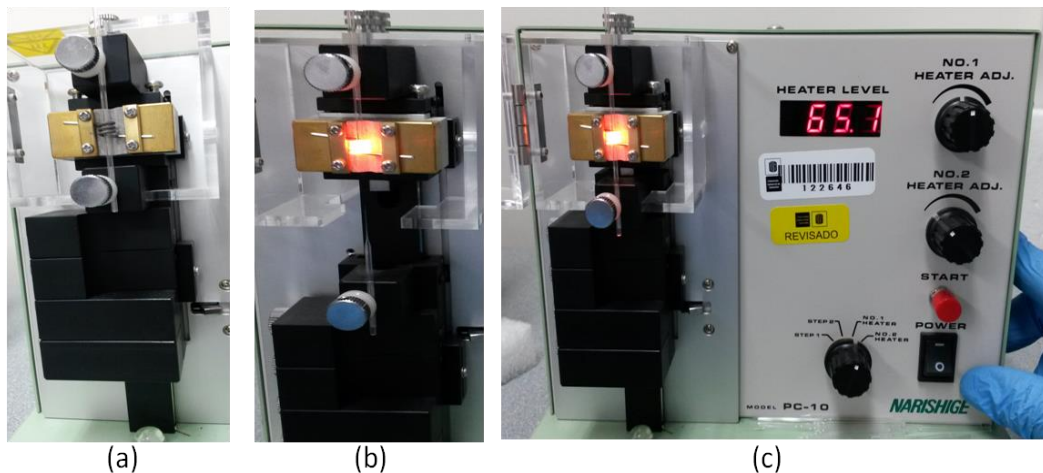
Para el modelamiento de los capilares se utilizó el equipo PULLER PC-10 el cual opera teniendo en cuenta el nivel de calentamiento y el ajuste de modo tracción entre etapas. Para el modo tracción el equipo aplica la caída libre por gravedad como su fuerza de tracción, para ajustar dicha fuerza el equipo cuenta con dos piezas por peso las cuales se montan/desmontan respectivamente, dando como

total en peso ligero 50 gr y peso pesado 200 gr. (Imagen 2 (a) y (b)). Para el nivel de calentamiento, el equipo indica por medio de una pantalla digital el porcentaje del voltaje aplicado a la resistencia, siendo 2.5 V el voltaje máximo equivalente al 100%. (Imagen 2 (c)).

Teniendo en cuenta lo anterior, el moldeado de los capilares se realizó manteniendo un peso fijo de 250 gr correspondientes a 4 pesas (dos livianas y dos pesadas) con variación de estiramiento y nivel de calentamiento, obteniendo así diferentes longitudes en la punta del capilar las cuales fueron:

- i. Estiramiento de un paso a 65% (correspondiente a 1.625 V) para obtener capilares con puntas de aproximadamente 0,040 mm de diámetro externo y 0,025 mm de diámetro interno. La longitud final del capilar se encuentra entre 4,5 y 5,5 cm de longitud.
- ii. Estiramiento de 2 pasos, primer paso 65%(1.625 V) y segundo paso a 60% (1.5V) dando como resultado capilares más cortos y de mayor diámetro.

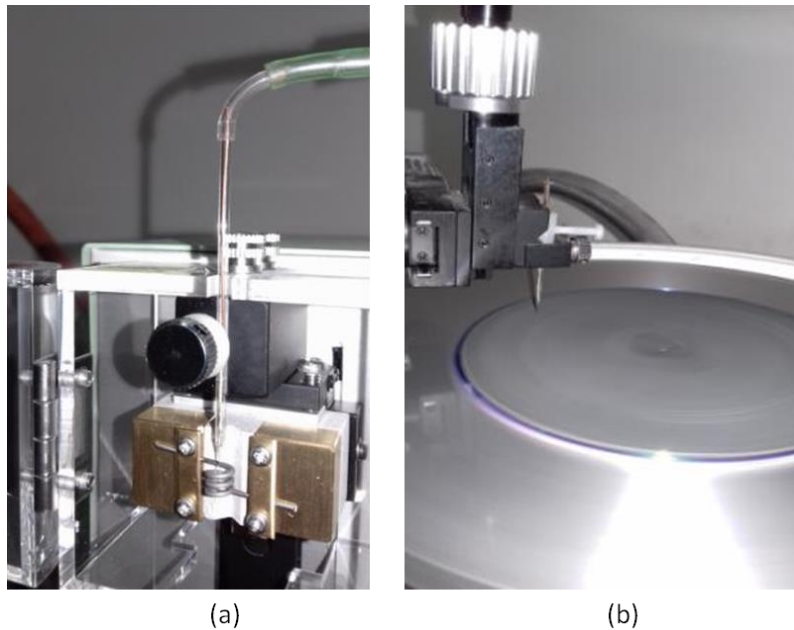
Imagen 2. Modelamiento de capilares en el PULLER PC-10. (a) Posicionamiento del capilar al equipo (b) Estiramiento del capilar (c) Aplicación del nivel de calentamiento.



4.2.3 Ensamble, sellado y pulido del UMEs El alambre de cobre y platino se introducen al capilar y posteriormente se llevan al equipo PULLER PC-10 con la finalidad de aplicarle al capilar el vacío y sellado. El objetivo del vacío es lograr un buen sello metal-vidrio por lo cual es aplicado durante 10 a 20 minutos, inmediatamente para el sellado o fundición del vidrio se aplica un nivel de calentamiento entre 60 - 65 %, tomando al capilar desde la punta de menos diámetro y realizando un desplazamiento lento a lo largo de la resistencia del equipo PULLER PC-10 con intervalos de tiempo de 10 segundos.

Se corta la punta del capilar sellado para exponer el alambre de Pt del UME y posteriormente se aplica pulido mecánico de la sección transversal con ayuda de un microposicionador, lijas de tamaño de grano de 1000 hasta 2000 y lijas con alúmina líquida. A partir de este proceso se obtiene capilares con geometría en disco en su sección transversal. (Imagen 3).

Imagen 3. Ensamble, vacío y pulido. (a) Vacío en el capilar. (b) Pulido mecánico del UME



4.2.4. Limpieza y soldadura Con el fin de limpiar la mayor cantidad de impurezas adquiridas en la fabricación y obtener una superficie limpia en la punta del UME en donde se encuentra expuesto el alambre de Pt, se aplica un baño ultrasónico por 5 minutos.

Finalmente para efectuar el contacto eléctrico con el UME se utiliza un cautín y estaño, con el objetivo de realizar una soldadura entre el alambre de cobre que se encuentra en el interior del capilar a un trozo de alambre de cobre de aproximadamente 10 cm de longitud, el cual ayudara hacer la conexión con el microscopio electroquímico de barrido SECM. Por último, para asegurar que los alambres permanezcan fijos se aplica gotas de pegamento entre el vidrio y la soldadura aplicada a la extremidad del UME.

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL UME EN EL SECM

Considerando el sistema instrumental del equipo SECM el montaje se llevó a cabo en una estructura de forma cuadrada fabricada a base de teflón y vidrio en donde se ubica la celda electroquímica que consta de electrodos de referencia, trabajo y contraelectrodo de tal manera que todos entraran en contacto con el medio conductor o electrolito, el cual fue preparado en 100 ml de agua destilada, 0,0422 g de $K_4[Fe(CN)_6]$ y 0,7455 g de KCl, obteniendo así 1 mM de $K_4[Fe(CN)_6]$.

4.3.1 Pruebas de referencia y verificación del UME en SECM A partir del software Sensolytics SECM se controló el potencióstato eligiendo la técnica de voltametría cíclica y en ella se establecen los parámetros a trabajar. Para ello se tomó un rango de potencial mínimo de reducción de -0.2 V y máximo de oxidación 0.6 V.

4.3.2. Pruebas de referencia y calibración del SECM con el UME. Para esta prueba se instala en la parte inferior del montaje un cuarto electrodo elaborado con alambre de platino de 100 μm de diámetro.

Se posicionó el electrodo de trabajo (UME) a una distancia de la superficie en la cual la difusión de iones de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hacia la punta del UME disminuya lo máximo posible. Esta medición se hizo con la ayuda de las herramientas “Tip Positioning” y “LineScan” del software Sensolytics SECM. La primera herramienta “Tip Positioning” permitió el posicionamiento en los tres ejes separados (x,y,z) al UME para aproximarlos sobre la superficie del alambre de platino de 100 μm de diámetro polarizado. La segunda herramienta “LineScan” realiza la curva de aproximación, la cual indica el comportamiento de la corriente medida en función de la posición. El UME se desplazó en la coordenada en Z a una velocidad de 5 $\mu\text{m/s}$ y un porcentaje de cambio del 60% para realizar de manera automática una detención del movimiento. De esta manera fue posible el seguimiento de la variación de corriente hasta tal punto que esta fuera lo más cercana a cero. El modo de operación fue retroalimentación negativa tomando un potencial de +0.4 V aplicado en la punta del UME, este valor se obtuvo de la voltametría cíclica.

Para obtener las imágenes en 3D que muestran la actividad electroquímica en la superficie de interés, utilizamos la herramienta Arrayscan del software Sensolytics SECM, el cual polariza los electrodos de manera manual, para ello se ingresa el potencial de +0.4 V y -0.25 V y rangos de corriente en 10 nA para ser aplicado al electrodo de trabajo 1 y 2 respectivamente.

En este caso el barrido se realizó en modo “Meander” con altura constante y barrido único por zona escaneada. El barrido se hace sobre el alambre de platino de 100 μm de diámetro polarizado como electrodo de trabajo 2. La prueba se realizó a una velocidad máxima de 30 $\mu\text{m/s}$, cubriendo una distancia de 600 μm en dirección X y 600 μm en dirección Y.

4.4. PRUEBAS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN EL ACERO INOXIDABLE AISI 304 POR MEDIO DE ANÁLISIS DE PENDIENTE TAFEL

El electrolito utilizado fue una solución a 0.5 M de H_2SO_4 y 0.1 M de KCl la cual se preparó en un balón aforado agregando 0.7455 g de KCl y 2.66 ml de H_2SO_4 y agua destilada hasta alcanzar un volumen de 100 ml.

Para efectuar la prueba de corrosión se utilizó el software Nova-Autolab, en donde se encuentra la herramienta de corrosión “Corrosion rate, Tafel Slope” en ella se calcula la pendiente Tafel y determina la tasa de corrosión del metal a través de un conjunto de datos que se presentan en un gráfico en escala logarítmica. Se ingresaron los valores del metal como son: 7,85 g/cm² de densidad, 27,925 g/mol de peso equivalente y 0,0314 cm² de área de superficie.

4.5. PRUEBAS DE CORROSION DEL ACERO INOXIDABLE AISI 304 UTILIZANDO EL SECM

La muestra del acero inoxidable AISI 304 se montó en la celda electroquímica empleando como electrolito una solución de 0.5 M de H_2SO_4 y 0.1 M de KCl. El acero se ubicó en el fondo de la celda de tal manera que fuera posible hacer el barrido con el UME.

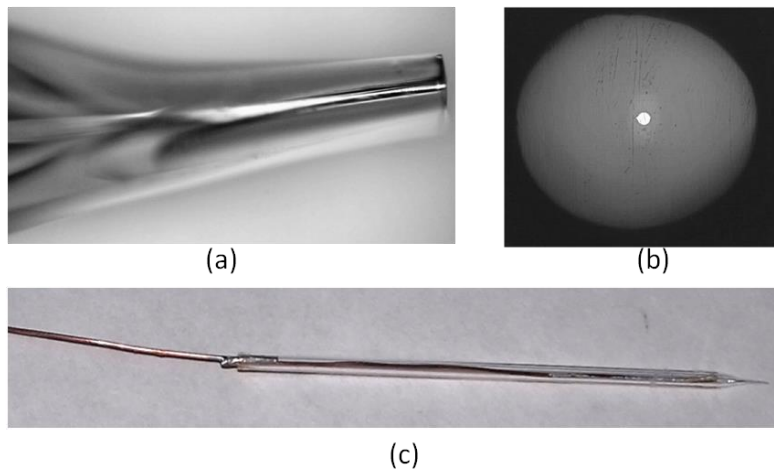
Para ubicar el electrodo de trabajo (UME) se utilizó la herramienta “LineScan” del software Sensolytics SECM en el modo FeedBack negativo para crear la curva de aproximación que indicara la posición del electrodo de trabajo donde la corriente medida fuera aproximada a cero. La curva se llevó a cabo aplicando un potencial de -0.4 V en la punta del UME y a una velocidad de aproximación de 5 μ m /s.

Finalmente, para obtener la imagen de las zonas electroquímicamente activas en la superficie de la muestra se empleó el ArrayScan del software Sensolytics SECM, obteniendo así una imagen 3D en la cual se muestra la variación de corriente con respecto a la posición del electrodo sobre la muestra del acero inoxidable AISI 304. La prueba se llevó a cabo cubriendo un área de $360000 \mu\text{m}^2$ a una velocidad máxima de $30 \mu\text{m/s}$, el potencial aplicado al electrodo de trabajo UME fue de $+0.4 \text{ V}$ y para favorecer al proceso de corrosión en la superficie del acero, se le aplicó el potencial de corrosión de circuito abierto obtenido por la prueba de Tafel.

5. RESULTADOS

En el proceso de fabricación se obtuvieron UMEs de alambre de Pt de 25 μm de diámetro aislado en un capilar de vidrio (Borosilicato) con longitud aproximada de 5,5 cm y pulido en su parte más delgada para tener una superficie en la punta con forma de disco en su sección transversal con un relación de radio aproximadamente de $RG= 5,63$; la cual se calcula teniendo en cuenta las dimensiones entre el cociente del radio exterior de la punta de vidrio (70,405 μm) y el radio interior de la superficie de alambre de Pt (12.5 μm). (Imagen 4).

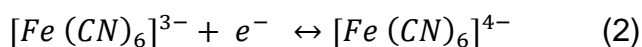
Imagen 4. Imagen de los UMEs fabricados de 25 μm de diámetro. (a) Vista ampliada de la punta del UME (b) Vista frontal del UME. (c) Vista lateral del UME fabricado.



5.1. CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL UME EN EL SECM EN SOLUCION DE 1mM K₄[Fe(CN)₆]

5.1.1. Voltametría cíclica La variación de la corriente estuvo controlada por la detección en la difusión de especies electroactivas oxidables y reducibles utilizadas como mediadores [Fe(CN)₆]⁴⁻/ [Fe(CN)₆]³⁻, respectivamente, las cuales fueron medidas por la punta del UME en la solución sobre una superficie aislante^{68 69}.

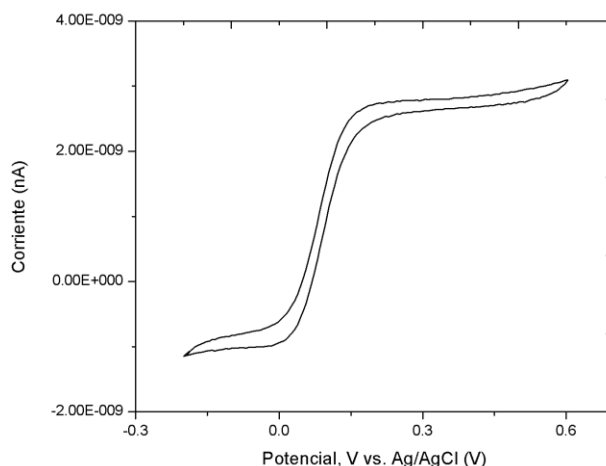
Como puede observarse en la (Figura 5), se obtiene una curva característica en forma de “S” en donde se identifican las zonas de corriente estacionaria o zonas de difusión. A potenciales superiores a +0.15 V aumenta la oxidación del anión de ferrocianuro [Fe(CN)₆]⁴⁻, ocasionando el aumento de corriente; mientras que a potenciales inferiores ocurre la reducción del oxígeno y otras especies presentes en la solución provocando la disminución de corriente. Este proceso de óxido/reducción se encuentra regida por la reacción (2).



⁶⁸ ZHAO, M; QIAN,Z; QIN,J;YU,J; WANG,J y NIU,L. In situ SECM study on concentration profiles of electroactive species from corrosion of stainless steel. Corrosion Engineering, Science and Technology. 2013, vol 48, no 4, p.270-275.

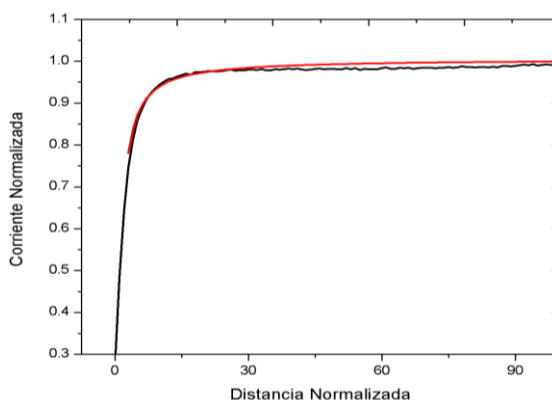
⁶⁹ COEURET, F. Op. Cit.

Figura 5. Voltametría Cíclica medida en la punta del UME en el SECM en Ferrocianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$. Velocidad de barrido: $v = 0.05$ V/s.



5.1.2. Curva de aproximación Para realizar la calibración del equipo, se utilizaron curvas de aproximación por retroalimentación negativa; donde la punta del UME registró una variación de la corriente sobre la superficie debido a la disminución del régimen de difusión de la especie mediadora redox⁷⁰.

Figura 6. Curva de aproximación medida en la punta del SECM a un potencial de 0.4 V en 1 mM de Ferrocianuro de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$. $RG=5.63$



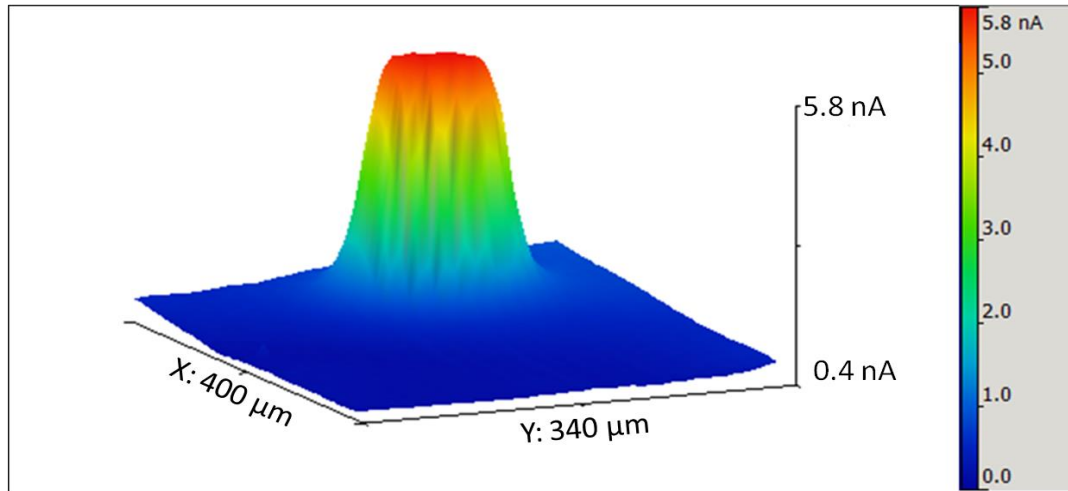
⁷⁰ SANTANA. Juan J; GONZALES. Sergio; IZQUIERDO. Javier; SOUTO. Ricardo M. Op. Cit.

Para determinar la distancia entre la punta del UME y la superficie aislante una vez sumergido en la solución de $K_4[Fe(CN)_6]$, se inició el desplazamiento a una velocidad de $3 \mu\text{m/s}$ en dirección Z, registrando una corriente máxima de 2.39 nA , y mínima de 0.67 nA . Esto evidencia la disminución de difusión de iones de Fe^{2+} hacia la punta del UME representada en la variación de corriente, dando como resultado la curva de aproximación, la cual fue normalizada tal como se muestra en la (Figura 6), utilizando el modelo de la ecuación (2) con sus respectivas constantes numéricas presentadas en la ecuación (4), permitiendo así, calcular con exactitud la distancia entre el UME y la superficie aislante.

$$I(L) = \frac{1}{-0.582 + \frac{1.061}{L} + 0.370 \frac{0.803}{L}} \quad (4)$$

5.1.3. Imagen de referencia en alambre de Pt 100 μm polarizado Para este proceso se fabricó un electrodo a partir de un alambre de platino de $100 \mu\text{m}$ de diámetro el cual fue ubicado en el fondo de la celda electroquímica y posteriormente polarizado a un potencial de reducción del ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de -0.25 V . Al electrodo de trabajo (UME) se le aplicó un potencial de oxidación del $[Fe(CN)_6]^{4-}$ de 0.4 V . Al iniciarse el barrido, la corriente estacionaria inicial registrada por el UME fue de 0.404 nA ; en el momento en que el UME se encontró en la periferia de la superficie del alambre de $100 \mu\text{m}$, dio como resultado un incremento de la corriente causada por el alambre polarizado, obteniendo un pico de corriente máximo de 5.823 nA en la zona perpendicular a la superficie del alambre. La imagen resultante se muestra en la (Figura 7).

Figura 7. Imagen SECM sobre alambre de platino de 100 μm de diámetro a un potencial de -0.250 V en 1 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Distancia de la punta al sustrato de 8 μm . Epunta = +0.4 V. velocidad de barrido sobre electrodo de 100 μm polarizado $V=30 \mu\text{m/s}$ en dirección x.



Es evidente que el pico de corriente presentado en el domo de la figura se debe al alambre de platino polarizado de 100 μm de diámetro, por lo que se asegura que el equipo responde correctamente a los cambios de corrientes detectados por el UME sobre la superficie del material. Por lo tanto, podemos afirmar que el equipo se encuentra calibrado y funciona debidamente para iniciar las pruebas sobre la muestra de acero inoxidable AISI 304.

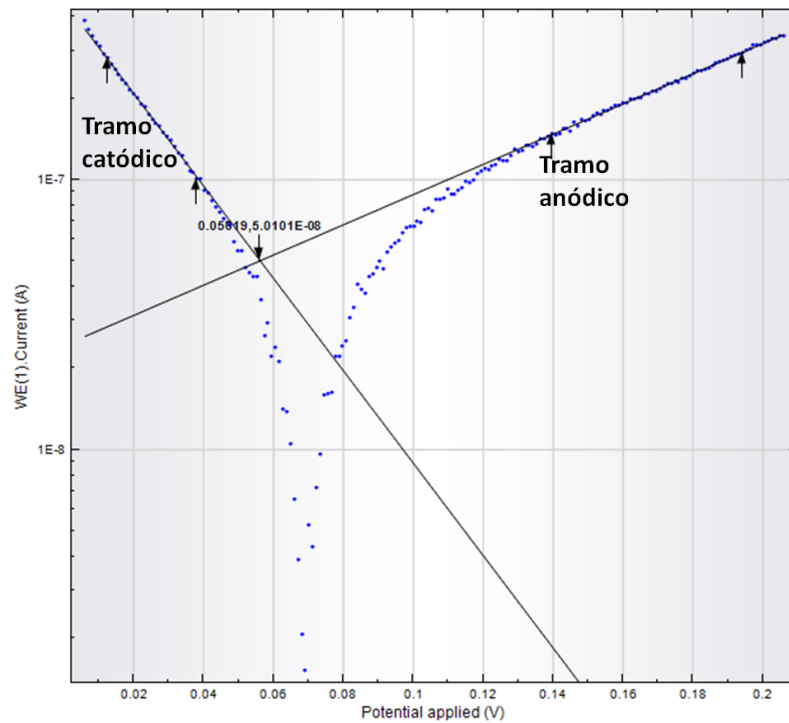
5.2. ANÁLISIS PENDIENTE TAFEL EN SOLUCION DE 0.5 M H_2SO_4 y 0.1 M KCl

La mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica y consiste en reacciones sobre la superficie del metal corrosivo⁷¹. El SECM en

⁷¹ METROHM AUTOLAB. Autolab Application. Corrosion Part 2 - Measurement of Corrosion Rates (COR02). [En línea]. Eco Chemie. 2011. (Recuperado el 26 de Enero 2018). Disponible en <http://www.ecochemie.nl/Applications/>

conjunto con el software NOVA- AUTOLAB, calculo la tasa de corrosión del material AISI 304 a partir del análisis de la pendiente Tafel. En la (Figura 8) se muestra en escala logarítmica los tramos correspondientes a potenciales catódicos (reducción) en la punta del UME y anódicos (oxidación) en la superficie del material, versus la variación de corriente.

Figura 8. Análisis pendiente Tafel obtenida por el software Nova-AUTOLAB.



Al tener ya definido los dos tramos, el software realiza la intersección de los dos segmentos lineales, proporcionando así, los valores de corriente de corrosión los cuales se muestra en la (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados del análisis de la pendiente de tafel.

Potencial de corrosión Calculado	mV	56.1900
Densidad de corriente de intercambio	A/cm ²	50.1010
Corriente de corrosión calculada	A	50.1010
Velocidad de corrosión	(mm/year)	0.00058217
Resistencia de polarización	□	381.640

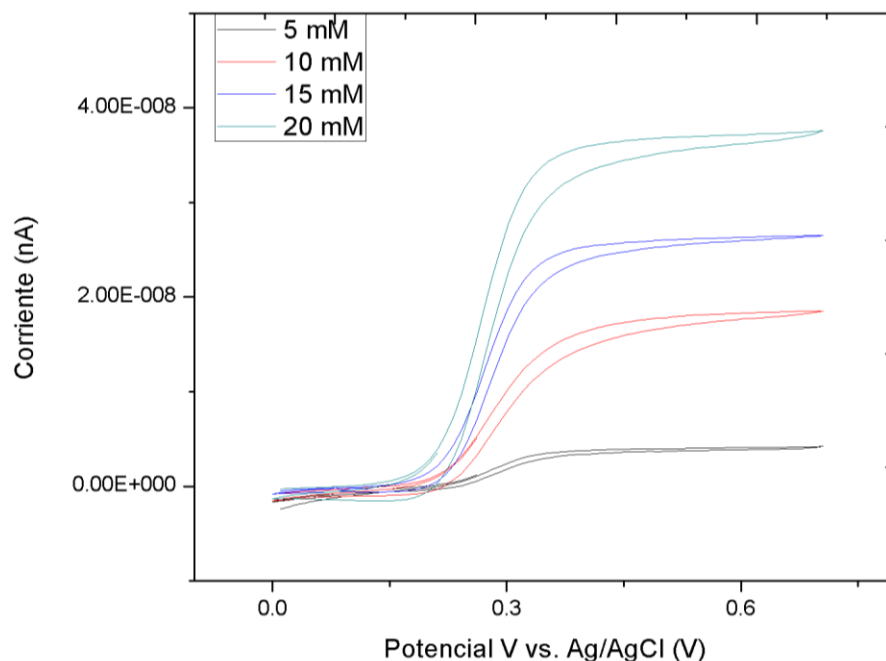
5.3. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS DEL SECM SOBRE AISI 304 EN SOLUCION DE 0.5 M H₂SO₄ y 0.1 M KCl

5.3.1. Voltametría cíclica de soluciones de Fe²⁺. Como se ha descrito anteriormente, en presencia de un producto o reactivo de corrosión en solución, la punta del UME presenta cierta sensibilidad⁷², por lo que se procedió a probar que el aumento de corriente detectado por el UME es debido a la contribución de iones de Fe²⁺ disueltos⁷³. La (Figura 9) muestra que en el rango de un potencial de 0.2 V a 0.7 V, las diferentes concentraciones de Fe²⁺ disuelto revelan una tendencia parecida, pero con mesetas de corriente diferente.

⁷² BASTOS, A.C; SIMOES, A.M; GONZÁLEZ, Sergio; GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; SOUTO, Ricardo. M. Op. Cit.

⁷³ MOREIRA, R.; SCHUTZ, M. K.; LIBERT, M.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Op. Cit.

Figura 9. Voltametría cíclica medido en el SECM en 0.5 M de H₂SO₄ Y 0.1 M de KCl y diferentes concentraciones de iones de Fe²⁺. Velocidad de barrido V=0.05 mV/s.



Al aumentar la concentración de iones Fe²⁺ disueltos en la solución, mayor es la corriente por difusión en la punta del UME. Es evidente que la corriente registrada es dependiente de la presencia de especies electroactivas, en este caso de iones Fe²⁺ en solución, los cuales entre más se difunden hacia la punta, mayor es la corriente máxima alcanzada. Además, la figura permite tomar un voltaje de 0.6 V como potencial de oxidación del Fe²⁺ en la solución, el cual será utilizado para polarizar el UME al momento de hacer la imagen sobre el acero inoxidable AISI 304.

6.3.2. Posicionamiento sobre acero inoxidable AISI 304 Gracias al seguimiento a través de la punta del UME del oxígeno disuelto en la solución electrolítica de 0.5 M de H₂SO₄ y 0.1 M de KCl, fue posible realizar su posicionamiento a 6 μm de la superficie del sustrato, por medio del software Sensolytic SECM y la herramienta LineScan obteniendo la curva de aproximación mostrada en la (Figura 10 (b)). Esto

se llevó a cabo ajustando el potencial aplicado al UME a -0.4 V obtenido de la voltametría cíclica de (Figura 10 (a)), dicho potencial corresponde a la reducción del oxígeno, el cual se da a partir de la reducción global de cuatro electrones para producir iones de hidróxido como se presenta en la reacción (3) ⁷⁴ :

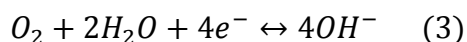
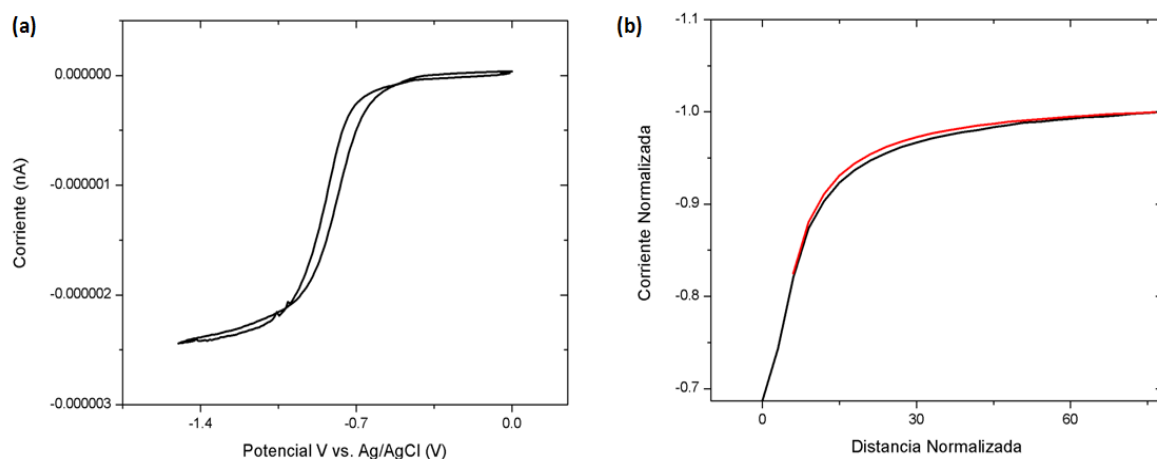


Figura 10. Posicionamiento sobre el Acero inoxidable AISI 304. (a) Voltametría cíclica medido por el UME en el SECM en solución de 0.5 M H₂SO₄ y 0.1 M de KCl. Velocidad de barrido V=0.10 V S⁻¹. Representa las reacciones electroquímicas asociadas con el oxígeno disuelto en la solución electrolítica. (b) Curva de aproximación medida en la punta del SECM a un potencial de -0.4 V en 0.5 M de H₂SO₄ Y 0.1 M de KCl. RG=5.63

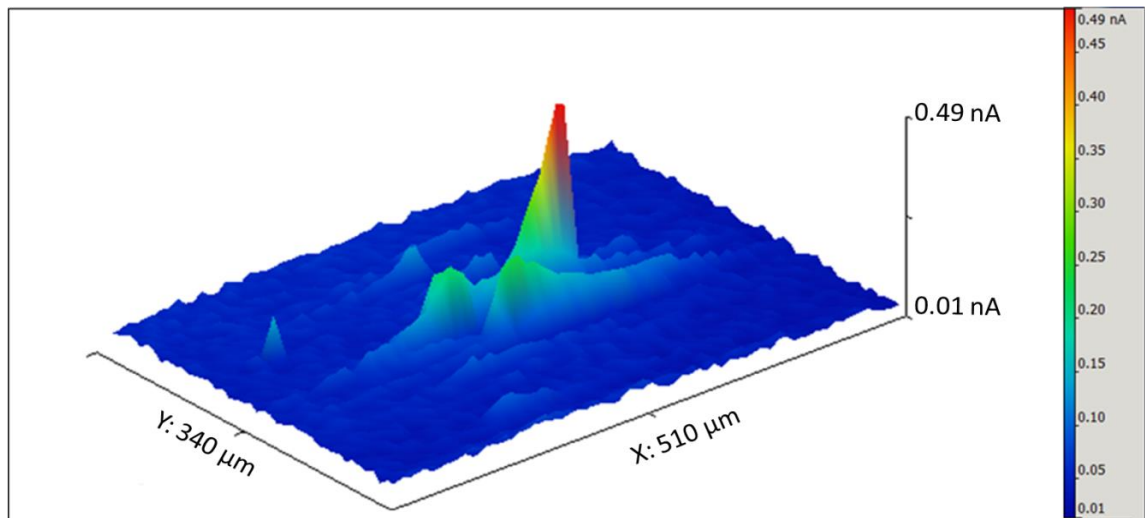


5.3.3. Imagen del acero inoxidable AISI 304 La formación de imágenes de exploración de área por medio del SECM se muestra en la (Figura 11), la cual cubre un área de 360000 μm^2 , donde la corriente limitada por difusión debido a la reducción del oxígeno disuelto se mantiene constante hasta hallar la zona que

⁷⁴ PLETCHER, Dereck; SOTIROPOULOS, Sotirios. Cathodic Reduction of Oxygen in Water and Media of Low Ionic Strength. J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 1995, vol 91, no 3, p. 457-462.

presenta corrosión localizada por picadura, en la que se aprecia un incremento en la corriente por difusión detectada por el UME en cierta zona de la superficie, alcanzando una corriente máxima de 0.490 nA. Se sabe que el UME puede detectar los productos de corrosión seleccionando adecuadamente un potencial en el que éstos se oxidan o se reducen⁷⁵. En este caso se polarizó a +0.6 V, potencial en el cual el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} haciendo posible su detección.

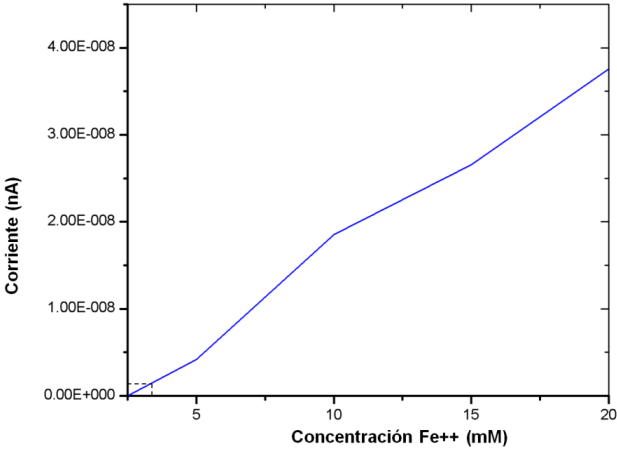
Figura 1. Imagen SECM del AISI 304 a un potencial de circuito abierto de 0.07 V en 0.5 M de H_2SO_4 Y 0.1 M de KCl. Distancia de la punta al sustrato de 6 μm . Epunta = +0.6 V. velocidad de barrido sobre sustrato $V=30 \mu\text{m/s}$ en dirección x.



Utilizando los datos de la voltametría cíclica a diferentes concentraciones de Fe^{2+} (Imagen 9), se pudo deducir que las corrientes medidas son directamente proporcionales a la concentraciones de Fe^{2+} , tal como se muestra en la (Imagen 12) donde se obtuvo una regresión $R^2=0.988$. A partir de lo anterior se calculó la concentración de iones de Fe^{2+} que se difunden hacia la punta el UME, estimada en 2,745 mM para una corriente máxima de 0.490 nA.

⁷⁵ SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIAS, Y; GONZALES, S Op. Cit.

Figura 2. Corriente versus Concentración de iones de Fe²⁺. R²=0.988.



6. CONCLUSIONES

- Se realizó con éxito la fabricación de los UMEs utilizando métodos desarrollados para geometrías en forma de disco con bajos espesores de material aislante los cuales estuvieran en un $RG < 10$, ya que estos son más sensibles en el SECM.
- El tiempo total de fabricación para un solo UME fue aproximadamente de 2 horas y 30 minutos, sin embargo, se pueden realizar varios pasos al mismo tiempo para varios UMEs (por ejemplo: corte alambre Pt, mezcla epóxica, secado, baño ultrasónico) lo que permite la producción de un lote entre 10 a 15 UMEs durante solo un día.
- Las pruebas de referencias efectuadas a los UMEs utilizados en el Microscopio Electroquímico de Barrido (SECM) confirmaron la calibración y el correcto funcionamiento del equipo durante el desarrollo de las pruebas. Se identificó por medio de la voltametría cíclica (CV) en diferentes soluciones que el alambre de Pt está completamente sellado en el vidrio del capilar como también un buen pulido viene representado por la falta de histéresis, comprobándose de esta manera la existencia de una óptima respuesta electroquímica en el SECM. Por otro lado, se observó que las curvas teóricas se aproximaron con razonable exactitud a las experimentales, teniendo en cuenta que el único parámetro ajustable fue la distancia inicial.
- El incremento de corriente detectado por la variación del régimen difusión, debido a los procesos de óxido/reducción en la punta el UME, demuestra la presencia de productos de corrosión sobre un punto en específico en la superficie de la muestra de acero inoxidable AISI 304 en una solución de cloruro ácido, lo que indica que ocurre un proceso de corrosión localizada, el cual es

detectado con éxito por el Microscopio Electroquímico de Barrido (SECM) con la correcta selección del potencial de oxidación de las especies electroactivas presentes (iones de Fe^{2+}) en la solución. Además, el SECM puede ser una herramienta de predicción de tasas de corrosión a nivel micrométrico, que facilite el entendimiento de las dinámicas de los procesos corrosivos que siguen algunos metales en específico, y de esta manera desarrollar nuevas formas de protección más efectivas.

7. RECOMENDACIONES

En la fabricación de los UMEs se recomienda dos pasos fundamentales para el sellado, el primero es hacer que el sellado en el capilar de borosilicato que envuelve el alambre de platino de 25 μm , sea lo suficientemente amplio, permitiendo así, realizar pulido las veces que sea necesario hasta alcanzar que la punta del UME quede plana, bien definida y sin imperfecciones. El segundo paso es utilizar un nivel de calentamiento óptimo para el sello en el capilar, para que este no presente burbujas o daño en el alambre de Pt, lo cual puede intervenir en la corriente medida por la punta del UME en el SECM.

Se debe asegurar que los implementos utilizados y soluciones electrolíticas, se encuentren libre de partículas o sustancias contaminantes.

BIBLIOGRAFÍA

BARD, A.J. Scanning electrochemical microscopy. New York, segunda edición Marcel Dekker Inc. 2001, p.1-12. QH212.S28532 2012.

BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. 2000. 2nd Edition.p.669-673. ISBN: 978-0-471-04372-0

BASTOS, A.C; SIMOES, A.M; GONZALES, S; GONZALEZ GARCIA, Y; SOUTO, R.M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. Progress in Organic Coatings. 2005, vol 53, p.177–182.

BASTOS, A.C; SIMOES, A.M; GONZÁLEZ, Sergio; GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; SOUTO, Ricardo. M. Imaging concentration profiles of redox-active species in open-circuit corrosion processes with the scanning electrochemical microscope A.C. Electrochemistry Communications. 2004, volumen 6, no 11, p. 1212-1215.

BONAZZA, Horacio Lisandro. Estudios cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno en condiciones de altas velocidades de transporte de masa. Tesis Doctoral en Química. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina. 2013.21-31p.

CEDINOX. Acero inoxidable. Asociación para el desarrollo de aceros inoxidables en España. Madrid, España. 2017. p. 4-11.

CHAVEZ GOMEZ, Luis Eduardo. Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 y 316L. Tesis Doctoral.

Instituto Politécnico Nacional CICATA-IPN. Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. Altamira, México D.F.2007.2p

COEURET, F. Introducción a la ingeniería electroquímica. Barcelona, España. Editorial Reverté, 1992.p.80, 81. ISBN 84-291-7117-7

DOHERTY, M; SYKES, J.M. A quantitative study of blister growth on lacquered food cans by scanning acoustic microscopy. Corrosion Science. 2008, vol 50, no 10, p. 2755-2772.

FERNÁNDEZ DEL CASTILLO, José Ignacio; FERNÁNDEZ LUDEÑA, Sonsoles; GUÍO BONANI, José María. El acero inoxidable en la industria alimentaria. ENE-FEB 2002. Vol 77, no. 1, p.38-42.

FERNÁNDEZ SÁEZ, Javier. Análisis por microscopía electroquímica de barrido de superficies electroactivas y desarrollo – caracterización de electrodos basados en un tejido de fibra de carbono. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería textil y papelera. Valencia, España. 2014.13p.

GARCIA, C; DE TIEDRA, M.P; BLANCO, Y; O, Martin. Intergranular corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell. Corrosion Science. 2008, vol 50, no 8, p. 2390-2397.

GONZALES GRACIA, Y; MOL J.M.C; MUSELLE, T; DE GRAEVE, I; VAN ASSCHE, G; SCHELTENS, G; VAN MELE, B; TERRY, H. SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals. Electrochemistry Communication. 2011, vol 13, no 2, p. 169-173.

GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; BURSTEIN, G.T; GONZÁLEZ, Sergio; SOUTO, Ricardo. M. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open-

circuit corrosion potential Y. *Electrochemistry Communications*. 2004, vol 6, no 7, p. 637-642.

HERNÁNDEZ CHAVARRIA, Francisco. Metallic Sacrifice: saline water and engraving in steel, aluminum or iron. Nothing cheaper!. Diciembre 2004. *Revista de investigación en música y artes plásticas*, no. 7, p.90-97.

HONG, Luo; FANG, Chao Dong; SHUJUN, Gao; CUIWEI, Du; KUJ, Xiao; XIAOGANG Li. Sensing application in the precursor region of localized corrosion by scanning electrochemical microscopy. *RSC Advances*. 2014, vol 4, no 100, p. 56582-56595.

IZQUIERO, J; MARTÍN RUIZ, L; FERNANDEZ PEREZ, B.M; RODRIGUEZ RAPOSO, R; SANTANA, J.J; SOUTO, R.M. Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014, vol 728, p. 148-157.

JENSEN, M.B; TALLMAN, D.E. Application of SECM in corrosion research, in: A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, second ed., Taylor and Francis/CRC Press, NY, USA, 2012, pp. 451–488.

KATEMANN B.B; SCHULTE, A; CALVO, E.J; KOUDELKA HEP, M; SCHUHMANN, W. Localiced electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by mean of alternting current scanning electrochemical microscopy. *Electrochemistry Communications*. 2008, vol 4, p.134-138.

KATEMANN, B.B; INCHAUSPE, C.G; CASTRO, P.A; SCHULTE, A; CALVO, E.J; SCHUHMANN, W. Precursor sites for localiced corrosion on lacquered tinplates

visualized by means of alternating current scanning Electrochemical Microscopy. *Electrochimica Acta*. 2003, vol 48, no 9, p. 115-1121.

LI, M.C; CHENG, Y.F. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate–bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2007, vol 53, p. 2831–2836

LISTER, T.E; PINHERO, P,J. Scanning Electrochemical Microscopy Study of Corrosion Dynamics on Type 304 Stainless Steel. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, vol 5, no 11, p. B33-B36

LISTER, Tedd.E; PINHERO, Patrick. J. The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel using scanning electrochemical microscopy. *Electrochemical Acta*. 2003, vol 48, no 17, p. 2371-2378.

LU, B.T; CHEN, Z.K; LUO, J.L; PATCHETT, B.M; XU, Z.H. Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless Steel. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol 50, p. 1391–1403.

MALDONADO FLORES, Jose Luis. Aceros y sus aplicaciones. TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES. Nuevo león, MEXICO. Universidad Autónoma Nuevo León. Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica. 1996. 142p

METALOGRAFÍA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS. 16-TT de los aceros inoxidables. [En línea]. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario. Buenos Aires, Argentina. (Recuperado el 26 de Enero 2018). Disponible en <https://>

https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/mecanica/5_anio/metalografia/16-_TT_aceros_inoxidables_v2.pdf

METROHM AUTOLAB. Autolab Application. Corrosion Part 2 - Measurement of Corrosion Rates (COR02). [En línea]. Eco Chemie. 2011. (Recuperado el 26 de Enero 2018). Disponible en <http://www.ecochemie.nl/Applications/>

MOREIRA, R.; SCHUTZ, M. K.; LIBERT, M.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Influence of Hydrogen-Oxidizing Bacteria on the Corrosion of Low Carbon Steel: Local Electrochemical Investigations. *Bioelectrochemistry*. 2014, vol 97, p. 69–75.

NAZAROV, A; THIERRY, D. Rate-determining reactions of atmospheric corrosion. *Electrochimica Acta*. 2004 49, no 17-18, p. 2717–2724

OLTRA R., MAURICE V., AKID R., MARCUS P. Local probes techniques for corrosion research. Boca Raton, Boston New York Washinton DC: European Federation of Corrosion, número 45, 2007. ISBN 1-84569-236-5.

PAIK, C.H; WHITE, H.S; ALKIRE, R.C. Scanning Electrochemical Microscopy Detection of Dissolved Sulfur Species from Inclusions in Stainless Steel. a University of Illinois at Urbana. *The Electrochimica Society*. 2000, vol 147, no 11, p. 4120-4124.

PLETCHER, Dereck; SOTIROPOULOS, Sotirios. Cathodic Reduction of Oxygen in Water and Media of Low Ionic Strength. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS*. 1995, vol 91, no 3, p. 457-462.

POLCARI. David; DAUPHOIN DUCHARME Philippe; MAUZEROLL Janine. *Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental*

Parameters from 1989 to 2015. Departamento de Química, UNIVERSIDAD DE MCGILL. Chemical Reviews. 2015, vol 116, no 22, p.13234-13278.

RAJ, Joseph; NISHIMURA, T. Scanning Electrochemical Microscopy for the Investigation of Galvanic Corrosion of Iron with Zinc in 0.1 M NaCl Solution. ASM international. Journal of Materials Engineering and Performance. 2016. vol 25, no 2, p.474-486.

SANTANA. Juan J; GONZALES. Sergio; IZQUIERDO. Javier; SOUTO. Ricardo M. Usos de la Microscopia Electroquímica de Barrido (SECM) para la Investigación de Procesos Localizados de Corrosión. AFINIDAD. 2011, Vol 68, no 551.

SIMOES, A.M; BASTOS, A.C; FERREIRA, M.G; GONZALES GARCIA, Y; GONZALEZ, S; SOUTO, R.M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell A.M. Corrosion Science. 2006, vol 49, no 2 p. 226-239

SIMOES, A.M; BATTOCCHI, D; TALLMEN, D.E; BIERWAGEN, G.P. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating. Corrosion Science. 2007, vol 49, p. 3838–3849.

SORIANO, C; OLTRA, R; ZIMMER, A; VUILLEMIN, B; BORKOWSKI, C. Microstructural Corrosion of Aluminium Alloys: A Predictive Finite Element Model Based on Corrosion-Mimicking Experiments. Surf. Interface Anal. 2003, Vol 45, p.1649–1653.

SOUTO, R.M; GONZALES GARCIA, Y; GONZALES, S; BURSTEIN, G.T. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. Corrosión Science. 2004, vol 46, no 11, p. 2621-2628.

SOUTO, R.M; GONZALEZ GARCIA, Y; GONZALES, S . In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals. *Corrosión Science*. 2005, vol 47, no 2, p. 3312-3323.

SOUTO, R.M; LAMAKA, S.V; GONZALEZ, S. Microscopy: science, technology, applications and education. *MICROSCOPY: SCIENCE, Tecnology, applications and education*. 2010, vol 3, p.1769-1780.

SOUTO, Ricardo M; FERNANDEZ MERIDA, Luis; GONZALEZ, Sergio. SECM Imaging of Interfacial Processes in Defective Organic Coatings Applied on Metallic Substrates Using Oxygen as Redox Mediator. University of La Laguna. Department of Physical Chemistry. 2009, vol 21, no 24, p. 2640-2646.

SOUTO, Ricardo M; LAMAKA, Sviatlana V; GONZALEZ, S. Uses of scanning electrochemical microscopy in corrosion research. *Science, Technology, Applications and Education*. 2009, vol 3, p.1769-1780

SOUTO, Ricardo. M; GONZÁLEZ GARCÍA, Yaiza; IZQUIERDO, Javier; GONZÁLEZ, Sergio. Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: Revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments. *Corrosión Science*. 2009, vol 52, no 3, p. 748-753.

SUTER, T; BONHI, H. Microelectrodes for studies of localized corrosion processes. *Electrochimica Acta*.1998, vol 43, no 19-20, p. 2843-2849.

VASCOCELOS, Yuri. Innovaciones de acero. En: *Tecnología*. Enero ,2017. PESQUISA FAPEST, edición 95, no. 251.

VOLLKER, Edgar; GONZALEZ INCHAUSPE, Carlota; CALVO, Ernesto. J. Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion of steel. *Electrochemistry Communications*. 2006, vol 8, no 1, p.179-183.

WITTSTOCK, G; BURCHARDT, M; PUST, S.E; SHEN, Y; ZHAO, C. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates. *Angewandte Chemie*. 2007, vol 46, no 10, p. 1584-1617.

YIN, Y; NIU, LIN; LU, MIN; GUO, WEIKUAN; CHEN, SHENHAO. In situ characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope. *Applied Surface Science*. 2009, vol 255, no 22, p. 9193-9199.

ZHAO, M; QIAN,Z; QIN,J;YU,J; WANG,J y NIU,L. In situ SECM study on concentration profiles of electroactive species from corrosion of stainless steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2013, vol 48, no 4, p.270-275.

ZHU, Yingyang; WILLIAMS, David. E. Scanning Electrochemical Microscopic Observation of a Precursor State to Pitting Corrosion of Stainless Steel. *Electrochemistry Soc*. 1997, vol 144, no 3, p. L43-L45.

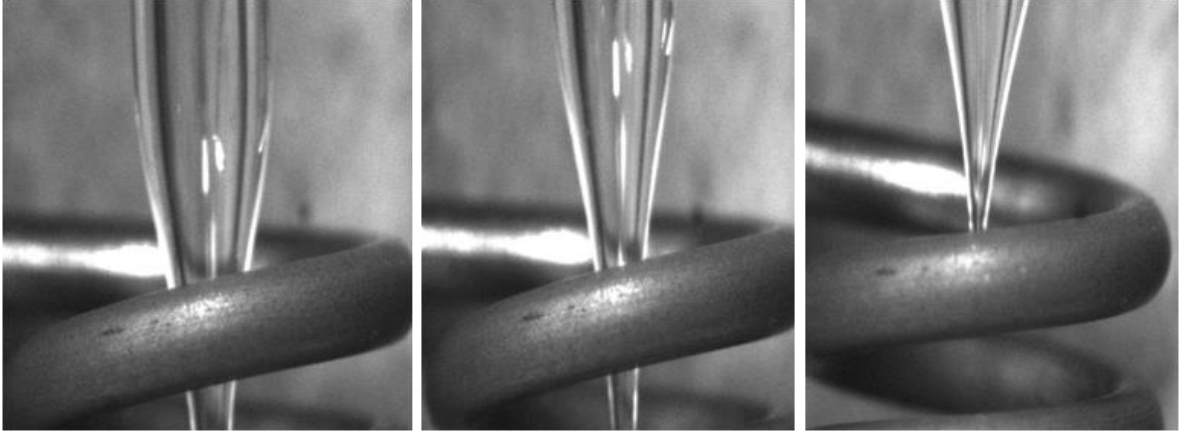
ANEXOS

Anexo A. Bomba de vacío

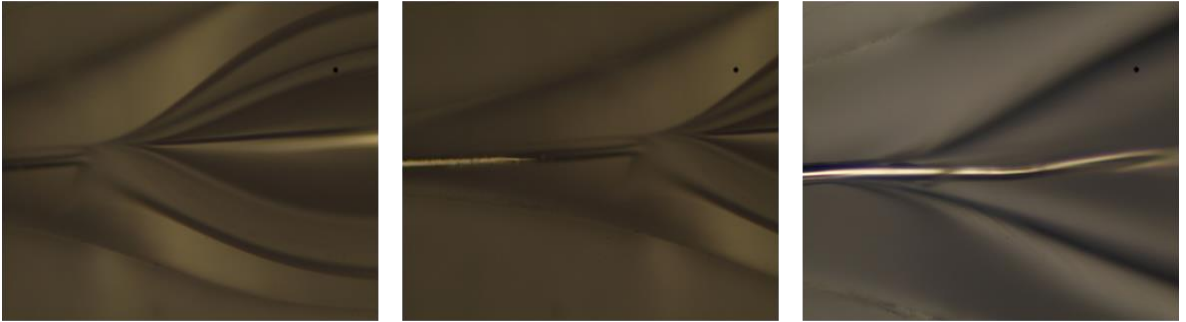
Durante la fabricación de los UMEs, en la fase previa al sellado se aplica vacío para extraer todo el aire y evitar la formación de burbujas.



Anexo B. Modelamiento de capilar en el Puller PC-10



Anexo C. Sello en el capilar.



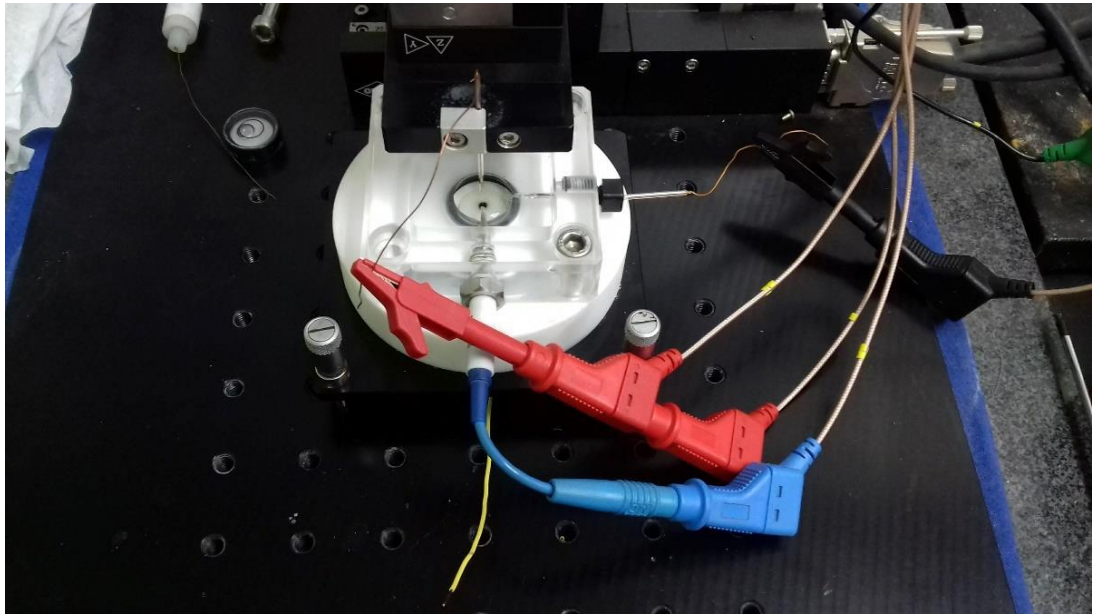
Anexo D. Soldadura. Punto de contacto eléctrico.



Anexo E. Potenciostato.



Anexo F. Montaje de celda electroquímica.



Anexo G. Acero inoxidable AISI 304 con corrosión localizada.

