

Electrodepósitos de zinc sobre acero 1045 para inhibir el proceso de corrosión

Zinc electroplating on 1045 steel to prevent corrosion

V. A. Medina-Rojano ^{a,*}, M. G. Montes de Oca-Yemha ^{a,*}, M. A. Romero-Romo ^{a,*}, M. E. Palomar-Pardavé ^{a,*}.

^a Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo se analizó el efecto de la eficiencia de inhibición del acero 1045, modificado superficialmente con electrodepósitos de zinc sintetizados en un disolvente eutéctico profundo (DES), constituido por cloruro de colina con urea (conocido como reline) y cloruro de zinc al aplicar diferentes potenciales. La evaluación electroquímica fue realizada por curvas de polarización potenciodinámicas para obtener la densidad de corriente de corrosión y la eficiencia de inhibición de los diferentes electrodepósitos de zinc. Las superficies del acero 1045 fueron caracterizadas mediante microscopía óptica para evaluar las modificaciones debidas al proceso de corrosión en el medio ácido.

Palabras Clave: Inhibición, Electrodepósitos, Reline, Polarización y Zinc.

Abstract

In the present work, the effect of surface modification with zinc electrodeposits synthesized from reline deep eutectic solvent (DES) on the corrosion inhibition efficiency of 1045 steel was analyzed: the DES was obtained by mixing choline chloride with urea (namely reline) added with zinc chloride precursor salt through applying different potentials. The electrochemical evaluation was carried out by potentiodynamic polarization curves to obtain the corrosion current density and inhibition efficiency of the different zinc electrodeposits. The 1045 steel surfaces were characterized by optical microscopy to evaluate the modifications due to the corrosion process in the acid medium.

Keywords: Inhibition, Electrodeposits, Reline, Polarization and Zinc.

1. Introducción

En las últimas décadas, se han desarrollado investigaciones para retardar el fenómeno de la corrosión en los materiales metálicos, principalmente en los aceros y sus aleaciones mediante la generación de métodos novedosos, versátiles y económicos. Existen aditivos empleados como inhibidores de la corrosión en la industria que ayudan a minimizar los efectos de la corrosión, los cuales son normalmente compuestos de naturaleza orgánica, por mencionar los más empleados.

Una alternativa para la protección contra el efecto de la corrosión han sido los electrodepósitos, depósitos de otros metales o películas en disoluciones acuosas y no acuosas con la desventaja de que los desechos de estas sustancias tienden a contaminar el medio ambiente.

Se ha realizado la búsqueda de alternativas más amigables con el medio ambiente y se ha encontrado el empleo de disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*) que se constituyen por un donador y aceptor de enlaces de hidrógeno, que funcionan para disolver óxidos de los metales como una de sus funciones destacables. La electrodeposición es una técnica empleada para generar electrodepósitos metálicos, poliméricos o de materiales conductores. Actualmente, los DES se han empleado para la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas que no se podrían electrodepositar en medios acuosos, como: Al, Cr, Fe, Zn, por mencionar algunos ejemplos.

En el presente trabajo, se estudió la síntesis de un electrodepósito protector de Zn sobre la superficie del acero

*Autor para la correspondencia: raziel_007x@hotmail.com

Correo electrónico: raziel_007x@hotmail.com (Victor Alberto Medina-Rojano), mngmy@azc.uam.mx (María Guadalupe Montes de Oca-Yemha), mariusromo@hotmail.com (Mario Alberto Romero-Romo), mepp@correo.azc.uam.mx (Manuel Eduardo Palomar-Pardavé).

1045 donde el zinc actúa como ánodo de sacrificio aumentando la resistencia a la corrosión del acero 1045.

El análisis se realizó mediante técnicas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA) para realizar los electrodepositos de Zn. La densidad de corrosión y la eficiencia de inhibición de la corrosión se obtuvieron a partir de curvas de polarización potenciodinámicas.

1.1. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos que no vienen de sales fundidas (IL, *Ionic Liquids*) son sustancias que están compuestas de iones, con puntos de fusión por debajo de 100 °C, son consideradas sustancias ecológicas y han llegado a sustituir a los disolventes orgánicos convencionales (Sánchez, 2013). Los IL son líquidos a temperatura ambiente, incoloros, con baja viscosidad, además pueden ser operados fácilmente (Seddon, 1997). Estos presentan excelentes propiedades como la estabilidad térmica elevada, presiones de vapor inapreciables y una alta capacidad para disolver materiales orgánicos e inorgánicos (Li, Choudhary and Rogers, 2018). Algunas de estas propiedades están definidas por la geometría molecular e interacción de los iones presentes en el mismo IL, así como de la preferencia por cationes y aniones, los cuales se consideran buenos candidatos para la síntesis química por mencionar alguna aplicación (Ghandi, 2014).

Disolvente eutéctico profundos (DES)

Los disolventes eutécticos profundos (DES), son una clasificación de los IL, éstos se consideran como mezclas eutécticas formadas de por lo menos dos componentes, los cuales generalmente son sólidos (Tomé, LI, Baião, Da Silva and Brett, 2018). Estas mezclas contienen un aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA) y un donante de enlaces de hidrógeno (HBD), creando una nueva fase eutéctica con un punto de fusión por debajo de 100 °C.

2. Condiciones experimentales

Caracterización Electroquímica

2.1.1. *Síntesis del disolvente eutéctico profundo (DES) y solución precursora de Zn(II)*

Para la elaboración del DES, se pesó la masa correspondiente de cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en la proporción molar 2:1 en una balanza analítica. Posteriormente, se calentó y agitó en un vaso de precipitados de 50 ml a 70 °C para lograr una mezcla líquida y homogénea.

Para la elaboración del electrolito soporte, se midió 25 ml de DES, con una concentración de 0.050 M de ZnCl₂.

2.1.2. *Análisis Electroquímico*

Para la obtención de las VCs y CAs se utilizó una celda electroquímica de vidrio, en un arreglo convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo (ET) acero 1045, electrodo de pseudo referencia (QRE) alambre de Ag alta pureza y contraelectrodo (CE) barra de grafito con un área superior al ET. El electrolito soporte fue el DES con la concentración de 0.050 M de ZnCl₂. Para el análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas se empleó 1.0 M de ácido clorhídrico y la celda electroquímica de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue el acero 1045 con los electrodepositos de Zn, electrodo de referencia plata/cloruro de plata en 3.0 M cloruro de potasio y contraelectrodo la barra de grafito.

2.1.3. *Voltamperometría cíclica y cronoamperometría*

Las voltamperometrías cíclicas se trabajaron en los intervalos de potencial de -1.5 a -0.4 V a las velocidades de barrido de 10 a 50 mV s⁻¹ inmerso en el electrolito soporte. Empezando del potencial de circuito abierto en la dirección catódica.

Los transitorios potencioestáticos fueron analizados en el mismo electrolito soporte de las voltamperometrías cíclicas a los potenciales desde -0.62 y -0.80 V, durante 30 segundos y posterior a 900 segundos.

2.1.4. *Curvas de polarización potenciodinámicas*

Las curvas de polarización fueron evaluadas en el intervalo de ± 0.3 V en referencia al potencial de circuito abierto del acero 1045 sobre un electrolito soporte de 0.1 M HCl.

3. Resultados

Voltamperometría cíclica

En la Figura 1, se observa el conjunto de voltamperometrías cíclicas del Zn(II) contenido en el electrolito soporte, dentro del intervalo de potencial de -1.5 a -0.4 V a las velocidades de barrido de 10 a 50 mV s⁻¹. Todos los voltamperogramas se empiezan en el potencial de circuito abierto (OCP) en el sentido catódico. Se observa la respuesta electroquímica asociada a procesos redox de la especie Zn, partiendo del OCP en sentido catódico en el intervalo de -0.8 a -1.5 V se observa el proceso de reducción de Zn(II) a Zn(0) cuyo objetivo es conocer los potenciales donde se generan los depósitos metálicos. Posterior a esto se invirtió el sentido del barrido de potencial en dirección anódica donde se observa la zona de la oxidación de la especie Zn(0) a Zn(II) cuyo intervalo es de -1.1 a 0.50 V.

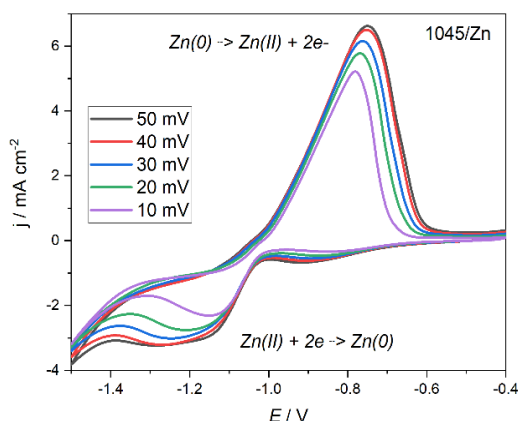


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas en 0.050 M ZnCl₂ en relina a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

corriente es mayor. Se puede asimilar que debido a la forma de la curva se tiene una nucleación y crecimiento tridimensional controlado por difusión. En tiempo de 0 a 1 segundos se observa el fenómeno de la doble capa, posteriormente, la densidad de corriente se incrementa debido al sobrepotencial que generan el núcleo crítico formado sobre la superficie del electrodo de trabajo de acero 1045.

Se considera la superficie del electrodo como zona dinámica de difusión por los cambios de corriente y tiempo en los primeros instantes de 0 a 10 segundos. De acuerdo con la familia de transitorios potenciostáticos se seleccionaron tres potenciales diferentes. Para el estudio teórico de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos realizando los ajustes no lineales con los modelos asociados a la nucleación tridimensional.

Se realizó el estudio de las velocidades de barrido con el objetivo de conocer las distintas densidades de corriente de pico catódico en función a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y mediante la ecuación de Berzins-Delahay (ecuación 1), aplicada al sistema, se determina el tipo de control de proceso representado en la figura 2. Para definir que el proceso está limitado por la difusión ya que este modelo aplica a un ajuste lineal.

$$J_{pc} = 367 z^{3/2} SCD^{1/2} v^{1/2} \tag{Ecuación 1}$$

Donde J_{pc} es la densidad de corriente de pico catódico, z el número de electrones intercambiados, S es el área del electrodo de trabajo, C es la concentración, D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de barrido. El coeficiente de difusión evaluado tiene un valor de $D = 1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

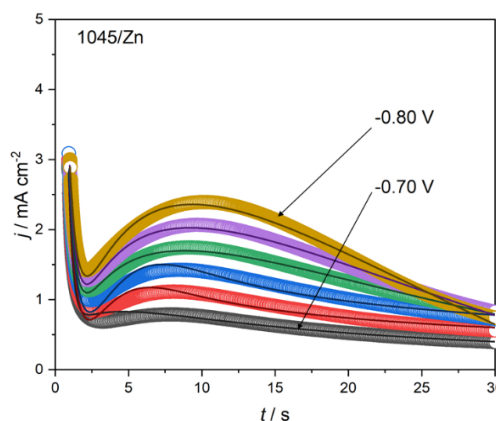


Figura 3. Transitorios potenciostáticos para 0.050 M ZnCl₂ en relina a 70 °C.

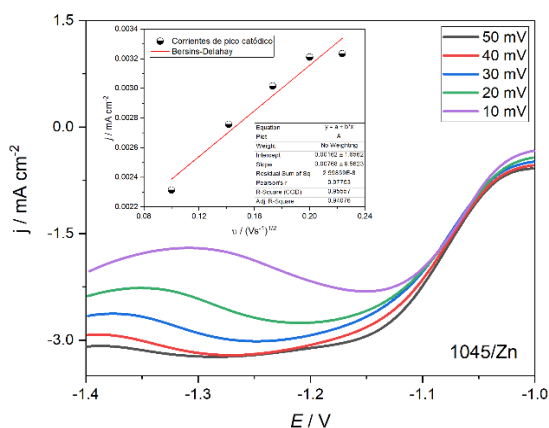


Figura 2. Relación de corrientes de pico catódico en función a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en 0.050 M ZnCl₂ en relina a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

Transitorios potenciostáticos

En la Figura 3, se muestra el estudio característico de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente. A medida que el potencial es más negativo la densidad de

De la Figura 3, se consideró el transitorio de -0.72 V, el cual muestra la curva representativa del inicio del proceso de nucleación y crecimiento. De igual forma, se optó por el transitorio potenciostático de corriente a -0.80 V que tiene una forma característica de los procesos de nucleación y crecimiento, en la que el aumento en la corriente por la aplicación del sobrepotencial da lugar a la formación de los núcleos de Zn(0) en la superficie del acero 1045 hasta conseguir el valor máximo de corriente correspondiente al tiempo de traslape de zonas difusionales, por lo que la formación de nuevos núcleos se detiene y da paso al crecimiento de los ya formados. Después, existe una reducción de corriente ya que la especie electroactiva se consume en la periferia del electrodo de trabajo por lo que inicia un control por la transferencia de masa de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hasta la superficie.

Al analizar los transitorios potenciostáticos de la figura 3, se obtienen parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento mediante ajustes no lineales de los transitorios experimentales. El estudio y evaluación de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento lo podemos observar en la figura 4 y figura 5, donde el transitorio representativo a -0.72 V es

evaluado en primera instancia por el ajuste adimensional propuesto por Scharifker-Hills (Scharifker and Hills, 1983).

El modelo de Scharifker-Hills describe si el fenómeno es instantáneo o progresivo. Empleando un modelo adimensional, la nucleación instantánea se da cuando todos los núcleos son activos al mismo tiempo, por lo que tienen la misma edad. Por el contrario, en la nucleación progresiva los núcleos se activan en el transcurso de la reducción, dando lugar a núcleos con diferentes edades. Las siguientes ecuaciones se utilizaron para determinar el tipo de nucleación.

Nucleación instantánea

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Nucleación progresiva

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde, j_m corresponde a la densidad de corriente máxima y t_m al tiempo máximo correspondiente a la densidad de corriente del pico de reducción.

El modelo de Scharifker y Mostany frente a los modelos previamente desarrollados para transitorios de corrientes regidos por nucleación 3D sobre un número finito de sitios activos y crecimiento controlado por difusión, es la independencia de los parámetros A y N_0 , en el análisis computacional de los términos que caracterizan la ecuación 4.

$$j(t) = \left(\frac{zFcD\sqrt{2}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(1 - \exp \left\{ -N_0\pi k'D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$\text{Con } k' = \left(\frac{8\pi cM}{\rho^2} \right)$$

Ecuación (5)

En dicha ecuación j es la Densidad de corriente en Acm^{-2} , z el número de electrones involucrados durante la reducción del ion metálico disuelto, F es la constante de Faraday en C mol^{-1} , D es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, t es el tiempo de electrodeposición en segundos, N_0 es la densidad numérica de sitios activos de nucleación en cm^{-2} , C es la concentración de la especie iónica de interés en el seno de la solución en mol cm^{-3} , ρ es la densidad, M masa molar de las especies depositadas y por último A es la velocidad de nucleación en s^{-1} .

Como se puede apreciar de la ecuación 4, los términos que acompañan a los parámetros cinéticos independientes pueden ser parametrizados por los térmicos $P1$, $P2$ y $P3$, generando el arreglo de la ecuación 6.

$$j(t) = \left(\frac{P1}{t^{\frac{3}{2}}} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3} \right] \right\} \right) \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\text{Con } P1 = \left(\frac{zFcD\sqrt{2}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \right) \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$P2 = N_0\pi k'D \quad \text{Ecuación (8)}$$

$$P3 = A \quad \text{Ecuación (9)}$$

Los ajustes teóricos realizados por el modelo de Scharifker y Mostany, han sido corroborados teóricamente para múltiples sistemas de electrodeposiciones metálicas.

Donde podemos apreciar que el modelo de la nucleación progresiva se adapta mejor al comportamiento del sistema estudiado, por lo que los núcleos formados durante la electrodeposición de Zn en la superficie de acero 1045 tienden a tener diferentes edades de nucleación, a reserva de los ajustes no lineales con otros modelos (Scharifker and Mostany, 1984).

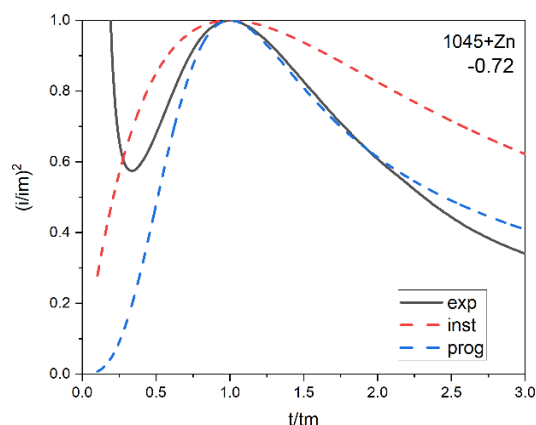


Figura 4. Transitorio potencioestático de -0.72 V evaluado mediante el modelo adimensional de Scharifker-Hills para 0.050 M ZnCl_2 en relina a 70 °C.

Modelo teórico de nucleación tridimensional (j_{3D}) (O. Díaz-Morales, 2013), reducción de agua (j_{WR}) (M. Castro Landa, 2018), (T. Le Manh, 2018) y densidad de corriente de adsorción (j_{ad}), (Mejía-Caballero, 2018), (Aldana-González, 2018), asociada a la especie depositada de Zn. Expresión que describe el ajuste aplicado a los transitorios potencioestáticos y sus contribuciones (ecuación 2), lo podemos observar en la figura 5, donde el transitorio representativo a -0.72 V es evaluado y podemos observar las distintas contribuciones de j_{ad} , j_{3D} y j_{WR} .

$$j_T = (K1 * \exp(-K2 * t)) + ((P1 + (P4 * t^{\frac{1}{2}})) * (1 - \exp(-P2 * (t - ((1 - \exp(-P3 * t))/P3)))) \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$j_{ad} = ((K1 * \exp(-K2 * t))) \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$j_{3D} = \left((P4 * t^{(-\frac{1}{2})}) * \left(1 - \exp(-P2 * (t - ((1 - \exp(-P3 * t)) / P3))) \right) \right) \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$j_{WR} = (P1) * \left(1 - \exp(-P2 * (t - ((1 - \exp(-P3 * t)) / P3))) \right) \quad \text{Ecuación (13)}$$

$$K = \left(\frac{8\pi C}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación (14)}$$

$$D = \frac{P1^2 \pi}{z^2 F^2 C^2} \quad \text{Ecuación (15)}$$

$$N_0 = \frac{P2}{\pi K D} \quad \text{Ecuación (16)}$$

$$K_{WR} = \frac{P1}{z_{PR}} \quad \text{Ecuación (17)}$$

$$P3 = A \quad \text{Ecuación (18)}$$

Donde J_T es el modelo teórico aplicado, j_{ad} es la densidad de corriente de adsorción, j_{3D} es la nucleación en tres dimensiones, j_{WR} es la reducción de agua, K es el conjunto de constantes, D es el coeficiente de difusión, N_0 es la densidad numérica de sitios activos, K_{WR} es la reducción de protones y $P3$ es la frecuencia de nucleación

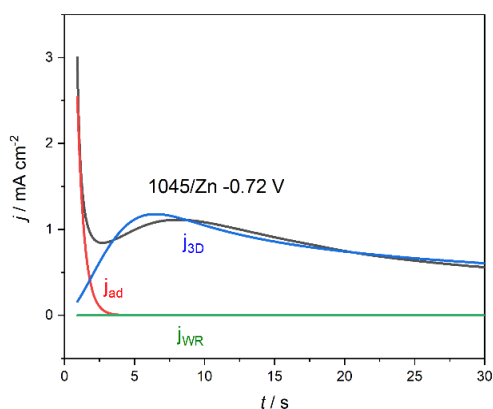


Figura 5. Transitorio potenciostático de -0.72 V evaluado mediante el modelo de densidad de corriente de adsorción (j_{ad}), nucleación tridimensional (j_{3D}) y reducción de agua (j_{WR}) para 0.050 M $ZnCl_2$ en relina a 70 °C.

En la tabla 1, podemos observar los valores obtenidos del ajuste del modelo teórico de $j_T = (j_{ad}) + (j_{3D}) + (j_{WR})$ Ecuación (10), donde podemos observar que el valor estimado del coeficiente de difusión del Zn^{2+} a Zn^0 , para los distintos potenciales de electrodeposición se encuentra dentro del orden de magnitud reportado en la literatura, por lo que es posible su determinación mediante técnicas electroquímicas haciendo uso de un DES como electrolito.

Tabla 1. Valores del ajuste del modelo teórico

$$j_T = (j_{ad}) + (j_{3D}) + (j_{WR}).$$

Muestra	$10^{-7} D$ ($cm^2 s^{-1}$)	$10^{-6} N_0$ (cm^{-2})	A (s^{-1})	K_{WR} ($A cm^{-2}$)
1045/Zn -0.70	8.30E+00	1.30E+00	0.63	0.012
1045/Zn -0.72	7.80E+00	4.50E+00	0.81	0.013
1045/Zn -0.74	7.30E+00	5.90E+00	1.01	0.014
1045/Zn -0.76	8.10E+00	6.40E+00	1.25	0.391
1045/Zn -0.78	8.80E+00	8.20E+00	1.68	0.168
1045/Zn -0.80	7.90E+00	1.30E+01	2.00	0.860

Donde J_T es el modelo teórico aplicado, j_{ad} es la densidad de corriente de adsorción, j_{3D} es la nucleación en tres dimensiones, j_{WR} es la reducción de agua, D es el coeficiente de difusión, N_0 es la densidad numérica de sitios activos, A es la frecuencia de nucleación y K_{WR} es la reducción de protones.

Curvas de polarización potenciodinámicas

Para determinar el efecto de la inhibición a la corrosión de los electrodepositos de Zn sobre el acero 1045 se realizó un estudio de curvas de polarización a cada una de las muestras en un medio corrosivo de 0.1 M de HCl. En la figura 6, se muestra la comparación de cada una de las curvas de polarización correspondientes para el acero 1045 sin modificar y modificado con electrodepositos de Zn a los diferentes potenciales (-0.72, -0.80 y -1.20 V).

En la figura 6, se puede apreciar que el electrodeposito de Zn sobre el acero 1045 desplaza la curva de polarización hacia potenciales de corrosión más positivos, siendo el potencial de electrodeposición de -1.20 V el que obtuvo el mayor desplazamiento. En esta situación, el potencial es considerado como potencial de corrosión, es decir, el potencial mixto en el que la velocidad de reacción anódica es la misma que la catódica. Dado que el potencial de corrosión se relaciona generalmente con el estado de oxidación de la superficie y la presencia de productos de corrosión recién formados, se puede esperar que aparezcan algunas diferencias en sus valores.

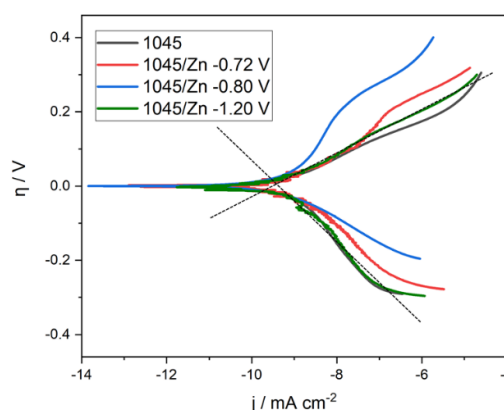


Figura 6. Curvas de polarización del acero 1045 sin modificar y modificado con electrodepositos de Zn en 0.1 M HCl.

Cada curva de polarización con los distintos electrodepósitos y la muestra testigo sin modificación, forman una rama catódica y otra anódica con tendencia a generar una simetría en función de un valor potencial, ambas ramas exhiben una región lineal, en el cual se consigue los valores de las pendientes de Tafel (Abipye 2019), (Kumar 2020), (Kumar 2021).

Al generar una extrapolación lineal en estas regiones de las curvas de polarización se origina una intersección entre las dos líneas generadas, donde el sitio de la intersección identifica los valores del logaritmo de la corriente de corrosión $\ln(j_{corr})$ y el potencial de corrosión (E_{corr}), este punto de intersección se obtiene por medio de la teoría de intersección de las dos rectas que conforme a la convención utilizada el valor de Y representa el $\ln(j_{corr})$ mientras que X representa el E_{corr} . Los datos obtenidos los podemos observar en la tabla 2.

En las curvas de polarización que se muestran en la figura 6 y los valores reportados en la tabla 2, podemos observar que los potenciales de corrosión de las muestras con electrodepósito de Zn se desplazan hacia zonas catódicas (protección), a medida que se aumentó el valor negativo de potencial (-0.72, -0.80 y -1.20 V) al cual se originó el electrodepósito previamente, además los valores obtenidos por la aproximación de campo alto, de la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) disminuye en comparación con la obtenida en la muestra sin electrodepósito y proporcionalmente la resistencia a la transferencia de carga (RTC) incremento en los casos en los cuales está presente el electrodepósito de Zn, esto lo podemos observar en los valores obtenidos.

Tabla 2. Densidades de corriente de corrosión obtenidos por la aproximación de campo alto.

Zona	Campo Alto Anódico	Campo Alto Anódico
Muestra	j_{corr} Acm ⁻²	RTC Ω
1045/Zn -1.20 V	0.00187	6.8747
1045/Zn -0.80 V	0.00234	4.6963
1045/Zn -0.72 V	0.00244	4.6763
1045 testigo	0.00270	4.5720

Por medio de la ecuación de Butler-Volmer (Bard and Faulkner, 2001), (ecuación 11). Se calculó la densidad de corriente de corrosión del electrodo tanto en la reacción catódica, así como la anódica donde j es la densidad de corriente de corrosión.

$$j = j_o \{ \exp(-\alpha z f \eta) - \exp[(1 - \alpha) z f \eta] \}$$

Ecuación (19)

La determinación de la velocidad de corrosión para el campo alto anódico y campo alto catódico se realizó por medio de la siguiente ecuación 12, donde Vel_{corr} es la velocidad de

corrosión, M peso atómico, j_{corr} densidad de corriente de corrosión, t es tiempo, z número de electrones intercambiados, F constante de Faraday y ρ densidad atómica.

$$Vel_{corr} = \frac{M j_{corr} t}{z F \rho}$$

Ecuación (20)

Mientras que el % de eficiencia de la inhibición ecuación (4), se determinó por medio de la siguiente expresión, donde %EI es el porcentaje de eficiencia de la inhibición, j_{Tscorr} es la densidad de corriente de corrosión de la muestra testigo, j_{corr} es la densidad de corriente de corrosión muestras con electrodepósito de Zn.

$$\%EI = \left(\frac{j_{Tscorr} - j_{corr}}{j_{Tscorr}} \right) * 100$$

Ecuación (21)

En la Tabla 3, se muestra la velocidad de corrosión por la aproximación de campo alto del acero 1045, así como su % de inhibición, obtenida para cada potencial de electrodeposición respecto al acero sin electrodepósito.

Tabla 3. Velocidad de corrosión y % Inhibición por medio de resistencia a la polarización en 0.1 M de HCl.

Muestra	Velocidad de Corrosión mpy		% Inhibición
	Campo Alto Anódico	Campo Alto Anódico	Campo Alto Anódico
1045/Zn -1.20 V	16.31		91
1045/Zn -0.80 V	20.92		79
1045/Zn -0.72 V	20.92		78
1045 testigo	23.12		77

En la Tabla 3, se demuestra que los valores obtenidos del índice de corrosión en mpy de los distintos electrodepósitos de Zn sobre el acero 1045, adquiriendo el menor índice de corrosión siendo el potencial de electrodepósito de Zn de -1.20 V y el que presentó el mejor valor de % de inhibición contra la corrosión. Mientras que los potenciales de -0.72 V y -0.80 V reportaron menor eficiencia en comparación al de -1.20 V, pero mejores al índice de corrosión y % de inhibición que presento la muestra testigo sin electrodepósito. Esto está ligado al tipo de electrodepósito que se forma sobre la superficie del acero ya que, si bien formó núcleos más grandes, el electrodepósito carece de uniformidad en el área de trabajo, dejando expuestas grandes zonas propensas a la corrosión, mientras que la muestra del acero testigo su superficie queda expuesta desde un inicio y hay una mayor interacción de esta con el medio, presentando mayor índice de corrosión mpy y menor % de inhibición. Por otro lado, el potencial de -1.20 V logra adquirir una eficiencia cercana de 91 a 93% de inhibición. Esto se debe principalmente a que el electrodepósito a pesar de estar formado por núcleos más grandes tiene mayor uniformidad a lo largo del área de trabajo.

Microscopia óptica del acero 1045 y 1045+Zn

En la Figura 7, se observa la microestructura inicial del acero 1045 testigo, sin modificación alguna la cual está constituida por granos equiaxiales con una matriz ferrítica (fase clara) y colonias de perlita (fase oscura).

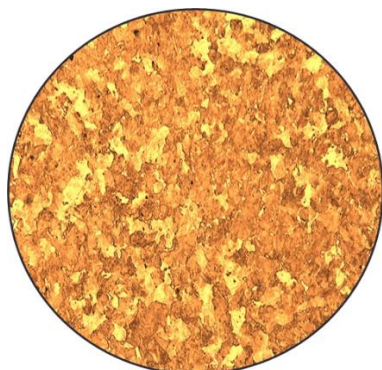


Figura 7. Microestructura del acero 1045 testigo sin modificar a 10X.

Electrodeposición de Zn a -0.72 V, en la Figura 8, se observa el electrodepósito formado sobre la superficie del acero 1045 en el cual existe mayor uniformidad de Zn representadas por zonas de tonalidad marrón y pequeñas zonas más claras donde el electrodepósito de Zn es escaso.



Figura 8. Microestructura del acero 1045+Zn a -0.72 V potencial de electrodeposición 10X.

Electrodeposición de Zn a -0.80 V, en la Figura 9, es apreciable que el electrodepósito superficial de Zn tiene una disminución en la uniformidad de la capa formada ya que existen mayor cantidad de zonas claras con poco electrodepósito formado, sin embargo, existen zonas en tonalidad marrón, las cuales representan mayor densidad de electrodepósito.

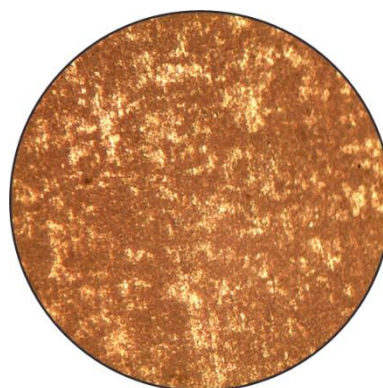


Figura 9. Microestructura del acero 1045+Zn a -0.80 V potencial de electrodeposición 10X.

Electrodepósito de Zn a -1.2 V, en la Figura 10, se muestra el electrodepósito formado sobre la superficie del acero 1045 en el cual se observa una mayor uniformidad de Zn en la cual se ve mayor contenido zonas de tonalidad marrón y zonas más claras donde el contenido de Zn varía a menor cantidad de este de igual forma, se muestran zonas con mayor espesor del electrodepósito.

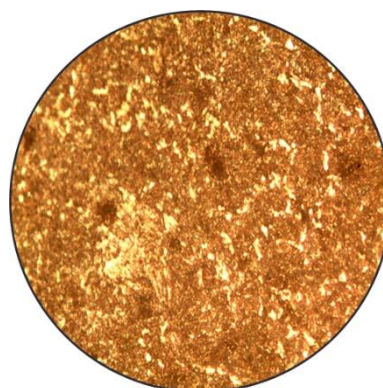


Figura 10. Microestructura del acero 1045+Zn a -1.20 V potencial de electrodeposición 10X.

En potenciales menos negativos como -0.72 V los electrodepósitos tienen menor densidad de capa formada, pero mejoran la uniformidad del electrodepósito de Zn sobre el acero 1045, esto lo observamos en la figura 11 después de la prueba de corrosión.

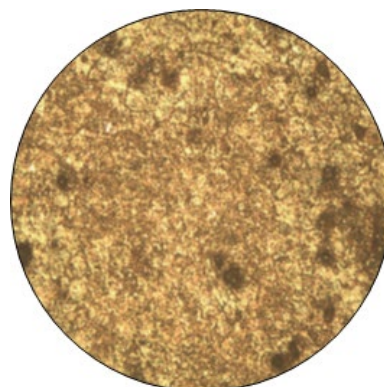


Figura 11. Microestructura del acero 1045+Zn a -0.72 V potencial de electrodeposición después de las curvas de polarización 10X.

Mientras que en electrodepósitos con potenciales más negativos como el -0.80 V, los electrodepósitos pierden uniformidad y homogeneidad ya que existen zonas de mayor densidad de Zn electrodepositado que en otras, a pesar de ello presentan zonas corroídas como se muestra en la figura 12.

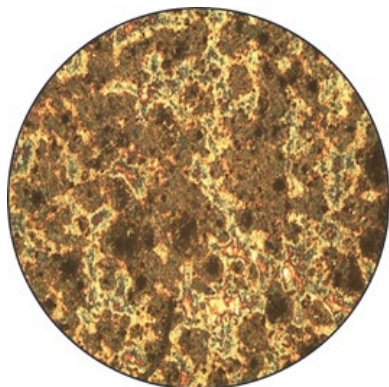


Figura 12. Microestructura del acero 1045+Zn a -0.80 V potencial de electrodeposición después de las curvas de polarización 10X.

El resultado de la microestructura figura 13, indica que el mejor electrodepósito de Zn es el electrodepositado a potenciales de -1.20 V ya que presenta mayor cantidad de Zn en la superficie del acero 1045, asegurando mayor espesor de la capa protectora.

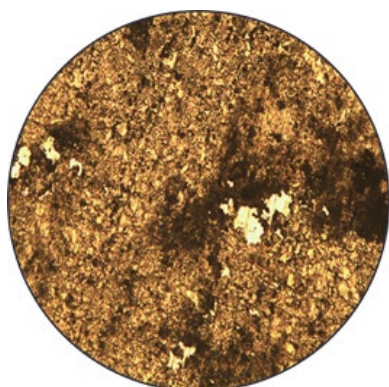


Figura 13. Microestructura del acero 1045+Zn a -1.20 V potencial de electrodeposición después de las curvas de polarización 10X.

4. Conclusiones

En este trabajo, se determinaron las condiciones electroquímicas a las cuales se electrodeposita el Zn, sobre la superficie del acero 1045 por medio del uso de disolventes eutécticos profundos DES relina a 70 °C como electrolito soporte. Los potenciales seleccionados para analizar y evaluar los electrodepósitos fueron -0.72 , -0.80 y -1.20 V. La evaluación de la resistencia a la transferencia de carga se realizó por medio de curvas de polarización potenciodinámicas a 0.1 M de HCl, en los cuales se alcanzó un % de eficiencia en la inhibición de la corrosión desde 78% y 93.00% con respecto al acero 1045 sin modificar.

La microscopía óptica nos permitió observar la forma, constitución de los electrodepósitos y mediante el análisis de las aproximaciones de campo alto anódico, se determinó que los electrodepósitos a potencial de -0.72 y -0.80 V forman una baja densidad de capa protectora en comparación con la capa formada a potencial más negativos donde se observó que el acero con el electrodepósito de -1.2 V, muestra un amplio desplazamiento hacia menores densidades de corriente de corrosión y un incremento en la resistencia a la transferencia de carga, indicando así una menor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada de 0.1 M HCl, lo cual puede ser atribuido al grado de densidad de Zn presentes sobre su superficie, la cual puede producirse en el electrodepósito por fenómenos de nucleación, durante el crecimiento generando en la síntesis del electrodepósito.

La formación de un electrodepósito superficial de Zn electrodepositado a -1.20 V sobre el acero 1045 es capaz de incrementar su resistencia a la corrosión en medio ácido en comparación a la muestra sin electrodepósito.

Agradecimientos

VAMR agradece al CONACyT por el apoyo económico como ayudante de un investigador SNI 3, Dr. MARR, Este trabajo fue realizado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Área Ingeniería de Materiales. MGYM, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

Referencias

- Abipye, O., Musa, A., Loto, C., Fayomi, O., & Gaiya, G. (2019). Evaluation of Corrosive Behavior of Zinc Composite Coating on Mild Steel for Marine Applications. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1378, 042051.
DOI: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1378/4/042051/pdf>
- Aldana-González, J., Romero-Romo, M. Robles-Peralta, J. Morales-Gil, P. Palacios-González, E. Ramírez-Silva, M. T. Mo, stany, J. Palomar-Pardavé, (2018), "On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent," *Electrochimica Acta.*, vol. 276, 417–423.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.192>
- Ghandi K., (2014), A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, 44-53.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- J. Bard, A., & R. Faulkner, L. (2001). *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications* (Segunda ed.). John Wiley & Sons, INC. 92-100.
- Kumar Maniam, K., & Paul, S. (2020). Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys Using Ionic Liquids. *New Challenges in Coatings Technology*, vol. 10, 5321.
DOI: <https://doi.org/10.3390/app10155321>
- Kumar Maniam, K., & Paul, S. (2021). Corrosion performance of electrodeposited zinc and zinc-alloy coatings in marine environment. *Corrosion and Materials Degradation*, 2, 163-189.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/cmd2020010>
- Li K., Choudhary H., and Rogers R. D., (2018), Ionic liquids for sustainable processes: Liquid metal catalysis, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 11, 15-21.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.011>

- Manh, Tu Le, Arce-Estrada, E. M. Mejía-Caballero, I. Rodríguez-Clemente, E. Sánchez, W. Aldana-González, J. Lartundo-Rojas, L. Romero-Romo y M. Palomar-Pardavé, (2018) "Iron Electrodeposition from Fe(II) Ions Dissolved in a Choline Chloride: Urea Eutectic Mixture", *Journal of the Electrochemical Society.*, vol. 165, D808–D812.
DOI: 10.1149/2.0561816jes
- Mejía-Caballero, I. Aldana-González, J. Manh, Tu Le Romero-Romo, M. Arce-Estrada, E. M. Campos-Silva, I. Ramírez-Silva y M. T. Palomar-Pardavé, (2018), "Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent," *Journal of the Electrochemical Society.*, vol. 9, D393–D401.
DOI: DOI 10.1149/2.0851809jes
- M. Castro Landa, (2018), "Recuperación de metales a partir de baterías níquel-hidruro metálico usando disolventes eutécticos profundos", México, UAM-A..
- O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, y B. R. Scharifker, (2013) "Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases," *Journal Solid State Electrochem.*, vol. 2, 345–351.
DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-012-1881-6>
- Tomé, LI, Baião, V., da Silva, W. and Brett, CM (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, vol. 10, 30-50.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
- Sánchez Fuentes C. E., (2013), Síntesis de membrana con líquidos iónicos soportados y su evaluación en la separación de CO₂, México, UAM-A.
- Scharifker B., Hills G., (1983), Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta.*, vol. 28 879-889.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
- Scharifker, B. R. and Mostany, J., (1984) "Three-Dimensional Nucleation with Diffusion Controlled Growth," *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, vol. 177, 13–23.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80207-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80207-7)
- Seddon K. R., (1997), *Ionic Liquids for Clean Technology*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.*, vol. 68, 351-356.
DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4%3C351::AID-JCTB613%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4%3C351::AID-JCTB613%3E3.0.CO;2-4)