

## **Electrodeposición simultánea de Zn y de PPy sobre acero SAE 4140 en presencia de AOT**

**I.L. Lehr y S.B. Saidman**

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química,  
Universidad Nacional del Sur, ARGENTINA.

E-mail (I. L. Lehr): [ilehr@uns.edu.ar](mailto:ilehr@uns.edu.ar)

### **RESUMEN**

*Se estudió la electrodeposición de Zn y de polipirrol (PPy) sobre electrodos de acero SAE 4140 empleando soluciones que contenían ZnSO<sub>4</sub>, bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) y pirrol, y se evaluaron las características anticorrosivas de los recubrimientos obtenidos.*

*En primer lugar se establecieron las condiciones óptimas (concentración de AOT, concentración de iones metálicos, pH, temperatura, método electroquímico empleado, etc.) para la formación de electrodeósitos de Zn con características adecuadas (composición, tamaño de partícula). Mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudió la morfología de los depósitos metálicos obtenido. Los mejores depósitos metálicos se obtuvieron tanto en forma potenciodinámica como potencioestática. Se determinó que la presencia de AOT en la solución disminuye la concentración efectiva de Zn para la electrodeposición debido a la formación de Zn(AOT)<sub>2</sub>. La presencia de AOT en la solución de electrodeposición modifica tanto el tamaño como la forma de las partículas metálicas, presentando una naturaleza porosa con granos más pequeños. La morfología de los depósitos depende también del tiempo de electrodeposición y de la técnica electroquímica empleada.*

*Posteriormente se electrodepositaron en forma simultánea películas de polipirrol (PPy) y Zn. En este caso, recubrimientos más adherentes se lograron en forma potenciodinámica. La morfología y la composición de estos depósitos se estudiaron mediante SEM y EDAX. Además se analizaron y se compararon las características protectoras de los distintos depósitos en soluciones de NaCl.*

*A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la presencia de AOT en la solución de electrodeposición modifica las características morfológicas y protectoras tanto de los depósitos de Zn como de Zn-PPy sobre acero SAE 4140.*

### **Tópico 2: Materiales Metálicos.**

**Palabras clave:** Zn, PPy, electrodeposición, propiedades anticorrosivas.

### **1. INTRODUCCIÓN**

En la actualidad resulta de gran interés el empleo de recubrimientos anticorrosivos alternativos a los que contienen cromo hexavalente, debido a la elevada toxicidad de este elemento, y más aún si el sustrato metálico es de uso masivo. En la industria automotriz, principalmente, es ampliamente utilizada la aplicación de una primera capa de Zn sobre aceros para la protección de la corrosión del sustrato mediante un recubrimiento metálico. Esta película metálica confiere una protección anticorrosiva al sustrato asociada con la mayor tendencia a la oxidación que posee el Zn, que actúa entonces como un recubrimiento de sacrificio en la protección del acero. El Zn presenta una elevada velocidad de disolución debido a la diferencia entre su potencial de corrosión y el potencial

correspondiente al acero en los medios corrosivos, reduciéndose de esta manera el tiempo de vida del recubrimiento.

Por otra parte, el empleo de surfactantes puede optimizar el proceso de electroreducción [3]. Las moléculas de surfactante se adsorben sobre el sustrato y también sobre el material electrodepositado, dependiendo de las interacciones surfactante-sustrato y surfactante-depósito. Debido a que el surfactante adsorbido posee menos libertad conformacional y traslacional, la formación de micelas superficiales puede tener lugar para concentraciones de surfactante mucho menores que la concentración micelar crítica (CMC) correspondiente al seno de la solución. Distintos agregados de las moléculas pueden formarse en la interface metal-solución dependiendo de la concentración. Así, las moléculas de surfactante bloquean los sitios activos, crean nuevas interacciones electrostáticas y afectan la transferencia electrónica en el proceso de electrodeposición, modificando las etapas de nucleación y crecimiento. Como resultado, el tamaño y forma de las partículas metálicas está condicionado por el arreglo micelar.

Por otra parte, se ha demostrado que al recubrir un sustrato con un polímero conductor se puede aumentar el grado de protección de la corrosión. La electropolimerización de polímeros conductores sobre metales oxidables está dificultada cuando el metal se disuelve activamente a los potenciales requeridos para iniciar la polimerización o cuando se forma una película de óxido muy protectora. En la bibliografía correspondiente a esta temática no existe acuerdo en cuanto al mecanismo de protección de estos materiales. Se propuso un mecanismo de protección galvánica que considera que el polímero es un oxidante eficiente que mantiene al metal en un estado pasivo [4]. Paliwoda-Porebska y colaboradores han postulado que, como consecuencia de la reducción del polímero, se libera el dopante que forma una sal insoluble con el ión metálico [5]. Los polímeros conductores ayudan a reparar la película pasiva si ésta es dañada, similar a lo que sucede con los cromatos. En todos estos casos la buena adherencia del polímero tanto en presencia de agua como de los productos de corrosión constituye un requisito fundamental.

Considerando las características tanto de los polímeros conductores como de los recubrimientos metálicos surge la posibilidad de combinar ambas alternativas en un único recubrimiento. Por ejemplo, los recubrimientos de polímeros conductores sintetizados con partículas de metales nobles han demostrado ser inhibidores más eficientes que los polímeros sin modificar en cuanto a la protección anticorrosiva. Esta mejora en las propiedades anticorrosivas se atribuye a que estas partículas catalizan la reducción de  $O_2$  y mantienen la interfase pasiva. Recientemente, Herrasti y colaboradores han reportado la electrodeposición de micropartículas de Zn sobre el recubrimiento del polímero conductor [6]. Estas partículas actúan como inhibidores en soluciones de cloruro. Este tipo de modificación de los recubrimientos de polímeros conductores con partículas de metales oxidables abre nuevas posibilidades en la optimización de la protección anticorrosiva.

En trabajos anteriores se encontró que el empleo bis(2-ethylhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) en la electrodeposición de PPy ya sea sobre Al como sobre Fe pueden proteger contra la corrosión en soluciones de cloruro [7,8]. La electroneutralidad en el proceso redox del polímero está asegurada por el transporte de los cationes, permaneciendo la molécula de AOT retenida en la matriz polimérica debido a su tamaño. La presencia de cargas fijas negativas es uno de los factores que dificulta el ingreso de  $Cl^-$  en los canales iónicos del polímero.

El presente trabajo apunta a estudiar la electrodeposición simultánea de PPy y de Zn en presencia de surfactantes. El objetivo fue analizar la influencia del AOT sobre el proceso de electrodeposición y sobre la morfología de los electrodepositos, como así también evaluar el grado de protección de la corrosión alcanzado por estos recubrimientos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como electrodo de trabajo se empleó un disco de acero SAE 4140 con un área de  $0.070 \text{ cm}^2$ . La superficie del sustrato se pulió mecánicamente antes de cada experiencia con papel esmeril grado 1000, luego se enjuagó con agua tridestilada. Los potenciales fueron medidos empleando como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS) y como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino. Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A. Para la caracterización de la superficie del electrodo se usó un microscopio SEM ISI DS 130 de doble fase.

Los electrodeósitos se obtuvieron potenciodinámicamente. La solución de electrodeposición contenía  $0.05 \text{ M AOT}$ ,  $0.05 \text{ M ZnSO}_4$  y  $0.1 \text{ M Py}$ , pH 6.3.

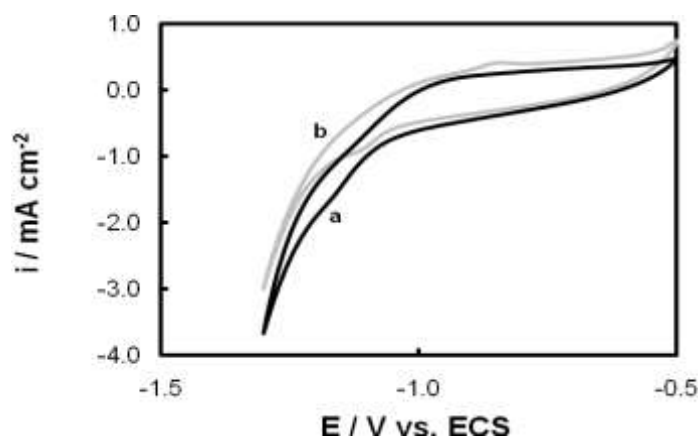
Las medidas de potencial de circuito abierto (PCA) se realizaron en  $0.5 \text{ M NaCl}$ .

La adherencia de los recubrimientos se chequeó empleando una cinta Scotch Magic TM 810 (3 M). Los electrodos sometidos a esta prueba fueron enjuagados con agua tridestilada y luego secados en una corriente de  $\text{N}_2$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Electrodeposición potenciodinámica

Antes de comenzar con el estudio de la electrodeposición de Zn se analizó la respuesta voltamperométrica del acero en  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  con y sin AOT en el intervalo de potencial entre  $-0.50 \text{ V}$  y  $-1.30 \text{ V}$  vs. ECS (Fig. 1). Las curvas obtenidas son prácticamente las mismas. Este resultado permite asegurar que la presencia de AOT no afecta la velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno ni la respuesta electroquímica del acero.

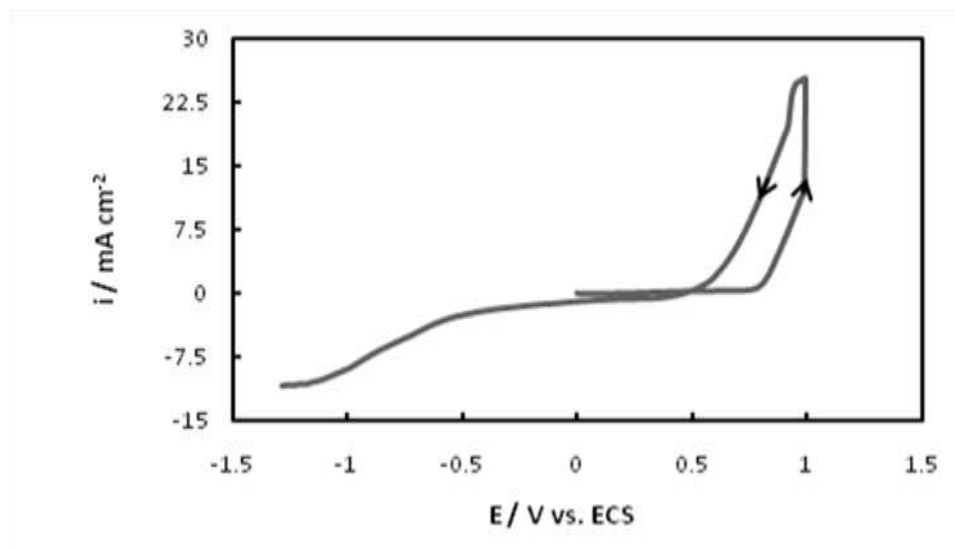


**Figura 1.** Voltametrías cíclicas obtenidas a  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$  para acero SAE 4140 en soluciones que contenían: a)  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  y b)  $0.05 \text{ M AOT} + 0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Potencial inicial:  $-0.5 \text{ V}$  vs. ECS. Ciclo graficado: 10.

En la figura 2 se presenta la voltametría cíclica correspondiente a la electrodeposición simultánea de Zn y de PPy. En el barrido de potencial en sentido anódico la densidad de corriente comienza a aumentar a partir de  $0.75 \text{ V}$  debido al proceso de oxidación del monómero. En el barrido de potencial en sentido catódico el incremento de la densidad de corriente a partir de  $-0.60 \text{ V}$  se debe a la electrodeposición de Zn sobre la superficie, ya modificada por la presencia del polímero. Luego de 10 ciclos se obtuvo una película uniforme y fuertemente adherida al sustrato.

Se debe considerar que la adición de AOT en la solución produce una disminución de la eficiencia durante la electrodeposición. Este hecho está asociado con la formación de un complejo Zn-

AOT que disminuye la concentración efectiva de Zn en la solución de electrodeposición. En la solución electrolítica empleada se observó la formación de un gel. Mediante un análisis elemental del precipitado formado en una solución que contenía 0.05 M AOT y 0.05 M ZnSO<sub>4</sub> se determinó la relación Zn/S  $\approx$  2.6, de acuerdo con la formación del complejo Zn(AOT)<sub>2</sub>, que se recubre con Na(AOT).



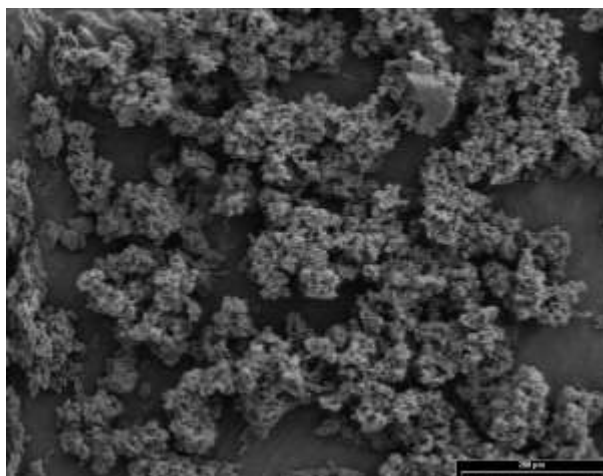
**Figura 2.** Voltametría cíclica a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  obtenidas para electrodos de acero SAE 4140 en solución 0,05 M AOT conteniendo 0.05 M ZnSO<sub>4</sub> y 0,10 M Py a pH 6.3. Potencial inicial: 0 V. Ciclo graficado: 10.

### 3.2. Adherencia de las películas

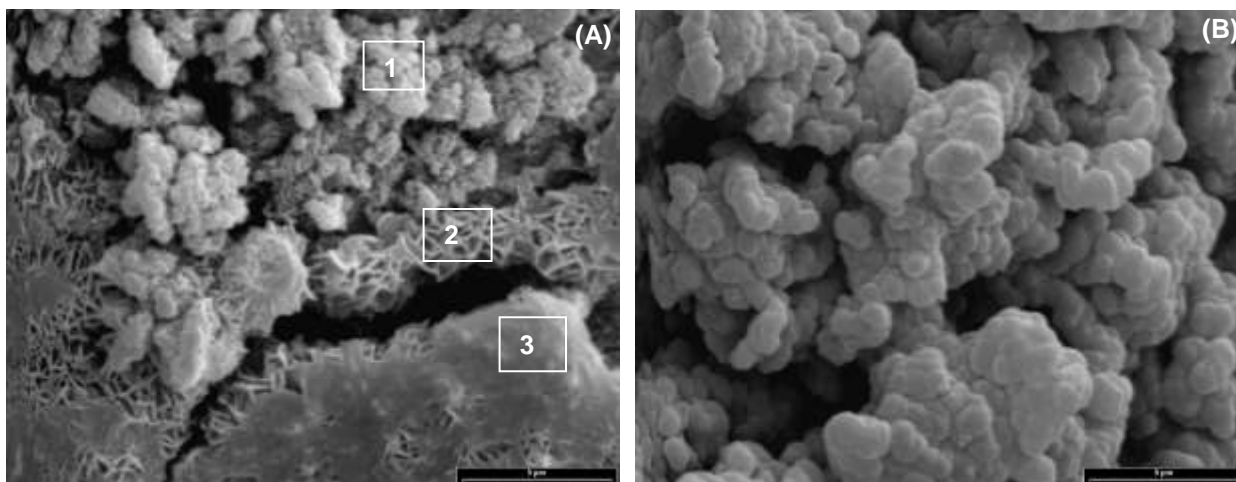
Los recubrimientos de Zn y PPy obtenidos simultáneamente presentaron una fuerte adherencia al sustrato. Contrariamente, las películas de PPy formadas sobre acero en soluciones de AOT fueron fácilmente removidas independientemente de su espesor. Además se determinó que la adherencia de los electrodepósitos depende de la técnica electroquímica empleada.

### 3.3 Morfología de los electrodepósitos

La figura 3 presenta una micrografía SEM panorámica del electrodepósito de Zn y PPy formado sobre el acero SAE 4140 y puede observarse un crecimiento del tipo dendrítico. A mayor magnificación (Fig. 4) pueden diferenciarse varias zonas. En la figura 4 A pueden distinguirse depósitos granulares (1) típicos del PPy, una estructura laberíntica de plaquetas alineadas verticalmente al sustrato (2) correspondiente al Zn y por último una zona lisa (3) asociada con las sales de AOT. En la figura 4 B se puede visualizar una estructura del tipo coliflor que consiste en granos microesferoidales, una morfología típica del PPy.

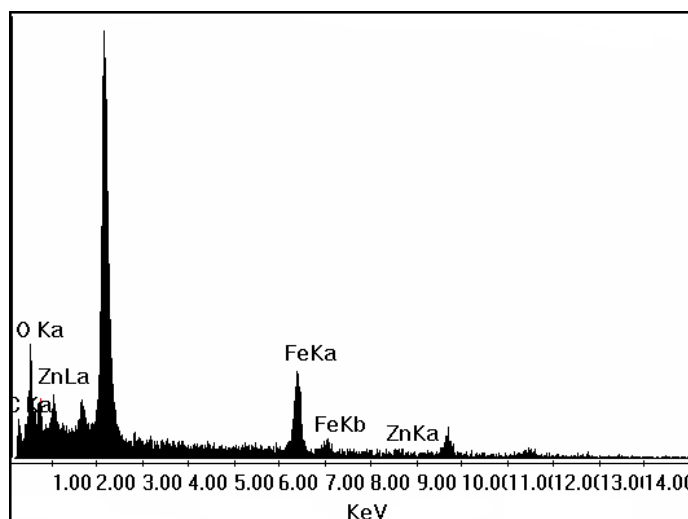


**Figura 3.** Micrografía SEM panorámica de depósitos de Zn y PPy obtenidos potenciodinámicamente para electrodos de acero SAE 4140 en una solución que contenía 0.05 M AOT, 0.05 M ZnSO<sub>4</sub> y 0.1 M Py, pH 6.



**Figura 4.** Micrografías SEM de electrodepósitos de Zn y PPy obtenidos potenciodinámicamente sobre un electrodo de acero SAE 4140 en una solución que contiene 0.05 M AOT, 0.05 M ZnSO<sub>4</sub> y 0.1 M Py, pH 6. (A) y (B) corresponden a distintos sectores del electrodo.

El espectro EDX (Fig. 5) correspondiente a los electrodepósitos de Zn y PPy formados sobre acero SAE 4140 muestra la señal de Zn, corroborando que efectivamente el metal está incorporado en la película.



**Figura 5.** Espectro EDX de electrodepósitos de Zn/PPy obtenidos potenciodinámicamente sobre electrodos de acero SAE 4140 en una solución que contenía 0.05 M AOT, 0.05 M ZnSO<sub>4</sub> y 0.1 M Py, pH 6.

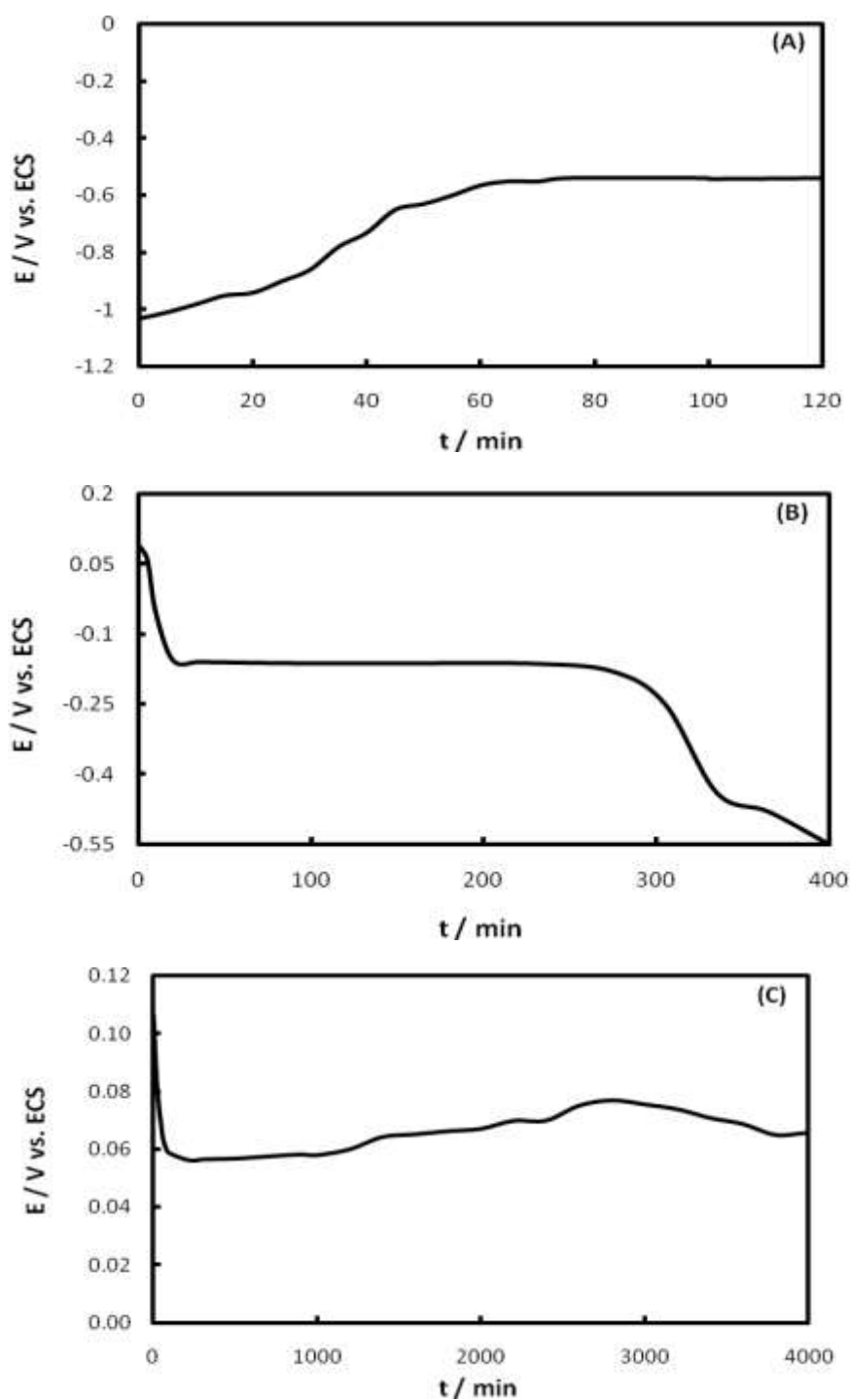
### 3.4. Propiedades anticorrosivas de los electrodepósitos

Las medidas del PCA se emplean para evaluar el grado de protección de la corrosión alcanzado después de cubrir al sustrato. Cuando el recubrimiento no es lo suficientemente protector inevitablemente se alcanza el potencial de picado del electrodo metálico en contacto con solución agresiva.

La figura 6 presenta la dependencia del potencial de circuito abierto (PCA) con el tiempo para los distintos sistemas estudiados. Inicialmente, para el electrodo de acero SAE 4140 recubierto por partículas de Zn (Fig. 6 A), el valor de PCA fue aproximadamente de  $-1.08$  V, valor que corresponde al potencial de corrosión del Zn. Este resultado indica que la película de Zn no resulta una barrera eficiente contra la corrosión del sustrato. Esta baja resistencia a la corrosión se explica considerando la estructura muy porosa que presentan los depósitos permitiendo que los iones Cl<sup>-</sup> alcancen la superficie del acero en un corto período de inmersión.

Cuando el electrodo de acero SAE 4140 se recubre con una película de PPy electrosintetizada en 0.05 M AOT (Fig. 6 B), el PCA inicia en 0.09 V pero rápidamente disminuye hasta alcanzar  $-0.16$  V donde permanece por varias horas hasta finalmente alcanzar el potencial de corrosión del acero SAE 4140 sin recubrimiento ( $-0.54$  V vs. ECS). Este resultado indica que el polímero obtenido sobre acero en presencia de AOT no otorga una protección prolongada aunque este depósito presenta mejores características protectoras con respecto al acero recubierto por Zn (Fig. 6 A).

En la figura 6 C se puede observar la curva correspondiente al electrodepósito formado sobre el acero SAE 4140 luego de la electroformación simultánea de PPy y Zn. En este caso el valor del PCA permanece positivo por varios días, sin alcanzar el potencial de corrosión del acero. Esto indica que el recubrimiento obtenido presenta una baja permeabilidad impidiendo el ingreso de los iones cloruro a la superficie del sustrato.



**Figura 6.** Dependencia del PCA con el tiempo para un electrodo de acero SAE 4140 recubierto por: (A) una película de Zn electrodepositada en una solución 0.05 M AOT + 0.05 M  $\text{ZnSO}_4$ , pH 6; (B) una película de PPy formada en 0.05 M AOT + 0.1 M Py, pH 6 y (C) una película que contiene Zn y PPy obtenida en 0.05 M AOT + 0.05 M  $\text{ZnSO}_4$ , + 0.1 M Py, pH 6

#### 4. CONCLUSIONES

Electrodepósitos uniformes y adherentes se obtuvieron potenciodinámicamente sobre acero SAE 4140. La presencia de AOT en la solución de electrodeposición desempeña un rol importante tanto en la nucleación y crecimiento de depósitos de Zn como en el proceso de polimerización. La presencia de AOT induce la formación de una estructura laberíntica de Zn, y en cuanto al PPy produce la formación de una película de granos más pequeños y compactos comparadas con las sintetizadas en presencia de aniones inorgánicos. Por otra parte, las películas de PPy modificadas con partículas de Zn exhiben una mejor eficiencia en la protección anticorrosiva al acero SAE 4140 con respecto al polímero sin modificar. La alta estabilidad de los productos de corrosión del Zn mejoran las propiedades de barrera física del polímero, mediante el sellado de los poros de la película del polímero. Además el Zn cumple otra función asociada con la protección galvánica que le otorga al acero.

#### AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional del Sur y a la Agencia de Promoción Científica.

#### REFERENCIAS

1. Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. de Wit, "Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes"; *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202 (2007) , p. 84-90. (*paper*)
2. M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, "Characteristics of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 402 (2005), p.16-21. (*paper*)
3. R. Vittal, H. Gomathi, K.J. Kim, "Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes"; *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 119 (2006), p. 55 - 68. (*paper*)
4. H. Nguyen, T. Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, "Corrosion protection of iron by polystyrenesulfonate-doped polypyrrole films"; *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 32 (2002), p. 105-110. (*paper*)
5. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.-J Adler, "On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection"; *Corrosion Science*, Vol. 47 (2005), p. 3216-3233. (*paper*)
6. P. Herrasti, F.J. Recio, P. Ocón, E. Fatás, "Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles"; *Progress in Organic Coatings*, Vol.54 (2005), p. 285-291. (*paper*)
7. I.L. Lehr, S.B. Saidman, "Electrodeposition of polypyrrole on aluminium in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate"; *Materials Chemistry and Physics*, Vol.100 (2006) , p. 262-267. (*paper*)
8. I.L. Lehr, S.B. Saidman, "Corrosion protection of iron by polypyrrole coatings electrosynthesised from a surfactant solution"; *Corrosion Science*, Vol. 49 (2007), p. 2210-2225. (*paper*)