

INTERFASE DE PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE $Si_xO_yC_z$ APLICADO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD

C. Lasorsa^(1,2), R. Lucio⁽²⁾, R. Versaci^(2,3), P. Morando^(4,5), A. Cabo⁽⁶⁾, P. Pineda Ramos⁽⁷⁾

- 1Gcia. Invest. y Aplic. no Nucleares. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA
2Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo. ARGENTINA
3 Unidad Energía Nuclear. Comisión Nacional de Energía Atómica. ARGENTINA
4 Gerencia Química CNEA, e Instituto de Tecnología Jorge A. Sábato UNSAM. ARGENTINA
5 Miembro de la Carrera de Investigador del CONICET. ARGENTINA
6 Empresa IONAR. S.A. ARGENTINA
7 Universidad Simón Bolívar. VENEZUELA

E-mail (autor de contacto) lasorsa@cnea.gov.ar

RESUMEN

Los autores de este trabajo, han desarrollado un proceso de producción de recubrimientos anticorrosivos de óxido de silicio ($Si_xO_yC_z$), depositados sobre sustratos metálicos mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), el recubrimiento obtenido multicapa posee excelentes propiedades anticorrosivas.

Este trabajo se propone evaluar el comportamiento frente a la corrosión, de un recubrimiento multicapa, en el que se utiliza el depósito de $Si_xO_yC_z$ mencionado precedentemente, como interfase entre el sustrato y en recubrimiento externo. Como sustrato se usa chapa de hierro doble decapada, en algunos casos con superficie tratada por nitruración iónica y en otros en la condición original. Como recubrimiento externo se usa una resina epoxi del tipo DURA-PLATE 235 de la firma Sherwin-Williams.

El recubrimiento multicapa obtenido, fue sometido a ensayos de niebla salina, según la norma ASTM B 117/07, con un equipo marca ERICHSEN Modelo 606/400, y a ensayos de adherencia por tracción según norma IRAM 1109 método B XXIV 1985, y ASTM D 4541/02, método B. Se evaluaron cuatro esquemas de recubrimiento para comparar sus comportamientos.

Los resultados muestran que el recubrimiento multicapa obtenido, posee un comportamiento superior al que resulta de aplicar la resina epoxi directamente sobre el sustrato, tratamiento usual en la práctica industrial. Se concluye que la mejora obtenida frente a la corrosión deriva de la contribución de cada capa, no obstante debe destacarse la importancia fundamental que tiene el grado de adherencia entre capas y de todo el recubrimiento con el sustrato. Estos aspectos también son discutidos en el trabajo.

Tópico 5 Materiales Compuestos (área B)

Palabras clave: (plasma, corrosión, protección, CVD.).

1. INTRODUCCIÓN

“La Corrosión es la causa general de la destrucción de la mayor parte de los materiales fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta los tiempos modernos, con el avance de la tecnología. El desarrollo de la industria y el uso de combustibles, en especial el petróleo, han cambiado la composición de la atmósfera de los centros industriales y grandes conglomerados urbanos, tornándola mas corrosiva. La producción de acero y las mejoras de sus propiedades mecánicas, han hecho de él un material muy útil, junto con estas mejoras, se está pagando un tributo muy grande a la corrosión, ya que el 25% de la producción mundial anual del acero es destruida por la corrosión. La corrosión de los metales constituye una de las pérdidas económicas más grande de la civilización moderna. La rotura de los tanques de almacenamiento y tuberías de conducción de agua; el derrumbe de un puente; la rotura de un oleoducto que

transporta crudo (aparte del costo que acarrea el cambio del mismo hay que tener en cuenta el problema de contaminación del petróleo derramado, que muchas veces es irreversible, así como también el paro de la refinería)” [1]. Se han descubierto un sinnúmero de medidas de protección y que se aplican en la actualidad, no obstante, el uso de materiales epoxy constituye uno de los elementos de protección que mejor resultado han demostrado, dado que a la protección anticorrosiva se suma una eficaz protección mecánica, aún así, una vez que el elemento corrosivo logro penetrar la barrera epoxy, sin que ello signifique la destrucción del mismo, la corrosión se produce en el sustrato metálico, y avanza entre el mismo y el epoxy, produciendo la destrucción del conjunto, este fenómeno es bien conocido y se reafirma en el presente trabajo.

En general, tratándose de un epoxy de primera calidad, es usual su aplicación directamente sobre el metal, previa limpieza y acondicionamiento del mismo. La aplicación de un recubrimiento superficial, en este caso $Si_xO_yC_z$, constituye una interfase entre el sustrato metálico y el epoxy, esta interfase actúa como barrera de contención de los elementos corrosivos, y provee un excelente anclaje entre sustrato y el epoxy, y demostró, tal como se expone en este trabajo, mejorar notablemente el comportamiento del conjunto al ataque de la corrosión, aumentando su vida útil con un mínimo incremento de su costo.

El desarrollo de compuestos inorgánicos en base a silicio y otros, modificados orgánicamente, depositados como láminas delgadas y relativamente densas sobre sustratos metálicos, ha ido en aumento en los últimos años. El procesamiento por plasma constituye una técnica de aplicación reciente, que permite nuevas y diferentes posibilidades de aplicación, tanto industrial como estéticas, protectoras, etc [2], ofrece facilidad de adaptación y la posibilidad de agregar aditivos de alta pureza, pudiendo controlarse, de manera sencilla, los mecanismos de aplicación de los mismos [3].

El propósito del siguiente trabajo es estudiar las condiciones que permitan obtener recubrimientos resistentes a la corrosión, adherentes, y libres de defectos, sobre chapas de diferentes metales, con un depósito superficial de $Si_xO_yC_z$, que actúe de interfase entre sustrato y el recubrimiento epoxy.

En este trabajo se presentan los resultados de los ensayos realizados en el INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial), en una evaluación comparativa de cuatro esquemas de recubrimientos distintos, a los efectos de permitir una evaluación del comportamiento del recubrimiento multicapa propuesto, frente al recubrimiento de uso convencional.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó un reactor de RPECVD con una fuente de potencia eléctrica de RF (13.56 MHz de 1200 watts) con acople inductivo y adaptador de impedancia, cuyas características están ilustradas en la Fig.1

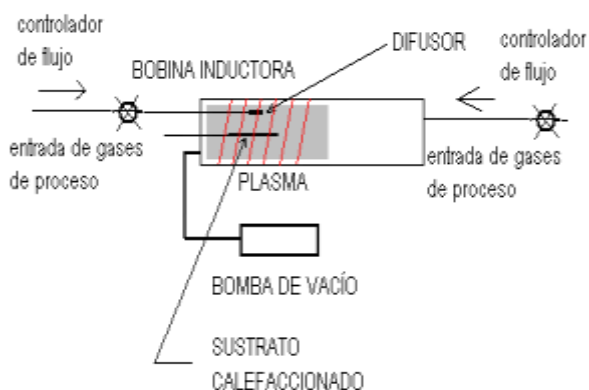


Figura 1. Ilustración esquemática del reactor RPECVD

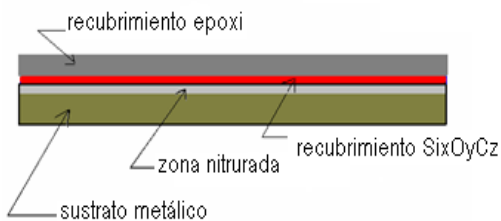


Figura 2. Fotografía del equipo en operación.

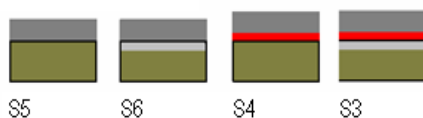
Los sustratos están constituidos por muestras de acero SAE 1020, nitruradas y sin nitrurar, de dimensiones 10cm x 10cm y 15cm x 15cm, con y sin tratamiento de $Si_xO_yC_z$, siendo el epoxy utilizado del tipo DURA PLATE 535 [4].

Los esquemas comparativos utilizados en el ensayo son:

ESQUEMA DE RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO



tipos de multicapa



ESQUEMAS DE ENSAYO

ESQUEMA S5 sustrato mas epoxy

ESQUEMA S6 sustrato nitrurado mas epoxy

ESQUEMA S4 sustrato mas Si_xO_yC_z mas epoxy

ESQUEMA S3 sustrato nitrurado mas Si_xO_yC_z mas epoxy

Figura 3 esquemas de aplicación de recubrimientos

El sistema S1 implica la protección del sustrato con tratamiento de nitrurado.

El sistema S2 implica la protección del sustrato con tratamiento de nitrurado mas dióxido de silicio aplicado por plasma CVD.

ENSAYOS REALIZADOS:

Resistencia a la niebla salina

El ensayo de niebla salina se llevo a cabo siguiendo el procedimiento basado en la norma ASTM B 117/7, fijando la temperatura interior de la cámara en $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y la concentración de cloruro de sodio al $5\% \pm 1\%$, las probetas se expusieron a 30° con respecto a la vertical.

El ensayo se efectuó con un equipo marca ERICHSEN, modelo 505/400.

Modalidad del ensayo.

De cada probeta, una se expuso con un corte en forma de cruz hasta llegar al metal base, y la otra se expuso con la película intacta, las muestras se retiraron de la cámara cuando el avance de la corrosión alcanzo aproximadamente el ochenta por ciento de la superficie total de las mismas.

Adherencia por tracción

El ensayo se realizó en ambiente de laboratorio acondicionado a una temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $60\% \pm 5\%$. Se midió la adherencia del esquema en estudio

Siguiendo los lineamientos operativos de la norma IRAM 1109, método B XXII/1965 y ASTM D 4541/02, método B.

Modalidad del ensayo.

Se pegaron sobre el recubrimiento, cuñas de aluminio (dolly) de dos centímetros de diámetro por medio de un adhesivo epoxy (3M DP-420) que se dejo fraguar un tiempo de 24 horas en ambiente de laboratorio, luego del cual, se fresaron para aislar los "dolly" y se traccionaron con un dinamómetro marca ELCOMETER modelo 106 identificado RK 3003 de fondo de escala de 15MPa. Se observó la tensión de rotura medida sobre la escala graduada del equipo, y el tipo de falla producida, informando el valor promedio de las diez determinaciones realizadas, corregidos según la curva de calibración del equipo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resistencia a la niebla salina

Se indican las observaciones realizadas en las probetas cuando se detectaron cambios y los tiempos de exposición correspondientes.

Probetas “47” intacta (S1) y “48” intacta (S1):

4 horas de exposición: Las probetas presentaron corrosión roja generalizada sobre toda su superficie, retirándose de la cámara.

Probetas “49” intacta (S2), “50” intacta (S2), “49N” intacta (S2) y “50N” intacta (S2):

28 horas de exposición: Se incremento el número de puntos de corrosión y el chorreo. Las probetas presentaron corrosión generalizada sobre toda su superficie y se retiraron de la cámara.

Probeta “51” con cruz (S3):

500 horas de exposición: Se genero una ampolla de aproximadamente medio milímetro de diámetro a dos milímetros del borde superior y una micro ampolla a dos milímetros del borde inferior de la probeta.

596 horas de exposición: Se observó un aumento en el volumen de óxido en la cruz, y una micro ampolla adyacente al brazo superior derecho cercana al centro del corte.

668 horas de exposición: Se produjo un leve aumento en el volumen de óxido en la cruz.

1000 horas de exposición: Se retiro la probeta de la cámara, una vez removida la película de pintura se observaron puntos de corrosión roja coincidentes con las ampollas mencionadas en las observaciones anteriores y corrosión roja circunscripta a la cruz.

Probeta “52” intacta (S3):

1120 horas de exposición: Se observaron dos micro ampollas, una sobre el cuarto superior derecho de la probeta, a un centímetro del borde superior, y la otra sobre el cuarto inferior izquierdo de la probeta, a dos milímetros del borde inferior. Se retiro la probeta de la cámara y luego de remover la película de pintura se observó que la superficie no presentaba signos de corrosión.

Probeta “53” intacta (S4):

1000 horas de exposición: Se observó una ampolla adyacente al borde inferior de la probeta y seis micro ampollas, de las cuales dos se encuentran adyacentes al borde izquierdo, dos se encuentran sobre el cuarto superior derecho de la probeta, y una ubicada a un centímetro y medio del borde superior de la probeta. La micro ampolla restante, se observó sobre el cuarto superior izquierdo a una distancia de un centímetro del borde izquierdo de la probeta.

Probeta “54” con cruz (S4):

1000 horas de exposición: Se observó un levantamiento de la película producido por la unión de ampollas en el sector adyacente al borde derecho de la probeta. Se retiro la probeta de la cámara, y se removió la película de pintura observándose corrosión roja en toda la cruz, que se extendió hasta un milímetro hacia ambos lados del corte.

Probeta “55” intacta (S5):

1000 horas de exposición: Se produjo sobre algunos sectores unión de ampollas debido a su cercanía, formando levantamientos de la película de pintura sobre toda la probeta. Se retiro la probeta y al remover la pintura se observó una gran cantidad de puntos de corrosión roja sobre el borde izquierdo y el borde inferior, y algunos aislados sobre el centro de la probeta, dichos puntos son coincidentes con ampollas observadas precedentemente.

Probeta “56” (S5) con cruz:

432 horas de exposición: Se observaron levantamientos en la película de pintura en las áreas delimitadas por los brazos superiores de de la cruz, entre los brazos superior e inferior izquierdos de la misma.

500 horas de exposición: Se retiro la probeta de la cámara y al remover la pintura se observó corrosión roja circunscripta a la cruz, y puntos de corrosión que se extendían hasta aproximadamente dos centímetros del corte.

Probeta “57” (S6) con cruz:

480 horas de exposición: Los sectores con levantamiento de la película de pintura se extendían desde el corte hacia otros sectores de la probeta.

500 horas de exposición: Se retiro la probeta de la cámara y al remover la película de pintura se observo corrosión roja que se extendía hasta un centímetro hacia ambos lados del corte en zonas coincidentes con las ampollas observadas precedentemente.

Probeta “58” (S6) intacta:

480 horas de exposición: Se observaron micro ampollas en todo el borde izquierdo y ampollas de tres milímetros en el borde derecho y en el borde superior de la probeta.

1000 horas de exposición: Se produjo la unión de las ampollas mencionadas anteriormente formando levantamientos de la película en toda la probeta. Se retiro la probeta de la cámara y al remover la película de pintura se observo que la superficie de la misma no presentaba corrosión.



Figura 4 Probeta 51



Figura 5 Probeta 54



Figura 6 Probeta 56



Figura 7 Probeta 57

Adherencia por tracción.

Valor promedio de diez determinaciones realizadas y el tipo de falla observado.

Tabla 1. Adherencia por tracción

S3Esque ma	Valor Promedio (MPa)	Valor Máximo (MPa)	Valor Mínimo (MPa)	Desvío Estándar	Tipo de Falla
S3	3,3	4,1	2,7	0,6	100% falla de cohesión entre capas de recubrimiento inorgánicos
S4	2,4	2,7	1,7	0,5	100% falla de cohesión entre recubrimiento inorgánico y epoxi
S5	3,0	3,6	2,5	0,5	100% falla de adhesión entre epoxi y sustrato
S6	3,3	4,1	2,7	0,6	100% falla de cohesión entre epoxi y recubrimiento inorgánico

DISCUSIÓN

Del análisis de los resultados de los ensayos de corrosión, resulta evidente que la interfase formada por el $Si_xO_yC_z$, produce una mejor capacidad de respuesta, en conjunto con el epoxi, que el epoxi aplicado directamente sobre el sustrato metálico en forma individual, lo expuesto, es entendible a partir de las muy buenas propiedades de protección anticorrosiva de la película de referencia, [5], Asimismo, no se observa que el nitrurado del sustrato aporte una mejora significativa al conjunto, no obstante, en las muestras cortadas (probetas N° 51 y 54), se ve una diferencia de respuesta, entre las muestras nitruradas y sin nitrurar, que podría ser atribuible a un incremento de dureza producido por el nitrurado [6], la cual, al disminuir el efecto destructivo del corte sobre la película de $Si_xO_yC_z$, mejoro la respuesta del conjunto al medio en que fue expuesto. Es lícito esperar que el recubrimiento epoxi brinde condiciones de estanqueidad, que impidan que agentes corrosivos lleguen al sustrato, la realidad nos muestra que la falla generalizada, se produce justamente por la filtración de dichos agentes a través del epoxi, y que una vez en contacto con el sustrato metálico, su difusión entre este y el epoxi, produce un efecto de corrosión superficial, que desprende el epoxi sin que este haya perdido sus

propiedades mecánicas, desperdiciándose parte de la vida útil del mismo, y del elemento a proteger. La aplicación de una interfase de protección a base de silicio, no solo permite el uso del epoxi durante toda su vida útil, sino que aprovecha sus excelentes propiedades mecánicas, al servirse del mismo como escudo, habida cuenta que los recubrimientos producidos por plasma, son películas delgadas, siendo susceptibles a deterioros por causas mecánicas. La acción cooperativa de ambos elementos, conlleva a una más eficiente protección del elemento que se desea preservar.

Los parámetros de adherencia hallados, demuestran que la misma entre el recubrimiento de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$, el epoxi, y el sustrato metálico, presentan similares valores, por lo tanto la aplicación de una interfase a base de silicio, en nada disminuye las propiedades mecánicas del sistema con respecto al sistema convencional epoxi sustrato.

4. CONCLUSIONES

Los elementos de protección a la corrosión utilizados en nuestras experiencias, epoxi, y compuestos de silicio aplicados por plasma (CVD), han demostrado excelentes cualidades actuando independientemente, este hecho está perfectamente establecido en una gran cantidad de publicaciones de la especialidad [5], en este trabajo se pone en evidencia que, aplicados en conjunto, esas cualidades se potencian. Tal afirmación se fundamenta en el comportamiento intrínseco de cada elemento por separado, y en conjunto, a saber, el epoxi brinda una protección mecánica imprescindible para una película delgada, al tiempo que esta provee de una excelente barrera a la corrosión a nivel de interfase, que es la zona donde la unión sustrato epoxi colapsa, produciéndose el desprendimiento del mismo ante la menor penetración del agente corrosivo, pese a conservar intactas sus propiedades mecánicas. Esta “simbiosis” entre epoxi y recubrimiento a base de silicio, es posible porque la adherencia entre ellos, y con el sustrato, tiene valores casi idénticos, lo cual posibilita el trabajo en conjunto. Consideramos que haber estudiado estos elementos como sistema multicapa, y estudiado la respuesta del mismo como elemento de protección anticorrosiva, es una interesante sugerencia que este trabajo pretende brindar como aporte original.

REFERENCIAS

- 1 <http://www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm>.
- 2 H O. Pierson “ Handbook of Chemical Vapor Deposition” Noyes publications, Cap. 1, (1992)
- 3 “Handbook of Plasma Processing Technology” Cap 2, Ed. by S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo & W. D. Westwood, Noyes Publications, New Jersey, (1990).
- 4 <http://www.sherwin.com.ar/doc/industria/epoxi/duraplate235.pdf>
- 5 C.A. Lasorsa, P.M. Perillo, P.J. Morando, “PROTECTIVE $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ COATINGS ON STEEL PREPARED BY PLASMA ACTIVATED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION” Surface and Coatings Technology 204 (2010).
- 6 F. Calosso , C. Ernst, U. Huchel, “Low-temperature nitriding of precipitation hardened corrosion resistant tool steels”; Proceedings of 7th Int. Tooling Conference: Tooling Materials and their

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Juan Ignacio Morales Volosín, y Rocío Laferrara por su colaboración en los trabajos de laboratorio.