

CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE HMDSO/HMDSI SINTETIZADAS POR PLASMA SOBRE SUSTRATOS METALICOS COMO RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

**E. Monserrat Saucedo Salazar^{1*}, M. G. Neira Velázquez¹, S. Solis Rosales¹,
A. Martínez Villafañe², C. T. Saucedo Salazar³, F.A. Reyes Valdes³**

¹*Centro de Investigación en Química Aplicada, A.C. Blvd Enrique Reyna #140 C.P. 25100, Saltillo, Coahuila. México Tel (52-844)438 9830 ext 1364, fax (52-844) 438 9839 email esaucedo@ciqua.mx;*

²*Centro de Investigación en Materiales Avanzados, A.C. Miguel de Cervantes #120 9 Chihuahua, Chih.*

³*Corporacion Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V. Saltillo, Coahuila.*

Resumen

Películas delgadas de homopolímero y copolímeros de mezclas hexametildisiloxano (HMDSO) y (HMDSI) fueron sintetizadas mediante la técnica de deposición por plasma (PVD). Estas películas fueron evaluadas como recubrimientos anticorrosivos en sustratos de acero al carbón sometidos a ambientes agresivos. Se evaluó el efecto de parámetros del proceso tales como potencia de plasma, tiempo de tratamiento y concentración de los monómeros en las propiedades finales del recubrimiento obtenido.

El comportamiento de las películas como recubrimiento anticorrosivo se evaluó mediante curvas de polarización de Tafel, mientras que la estructura química de las películas fue caracterizada por espectroscopia infrarroja, y la microestructura mediante técnicas de microscopía. Adicionalmente se realizaron mediciones de ángulos de contacto para determinar la hidrofobicidad de las películas.

El tiempo de tratamiento tiene un efecto importante en la estructura química de los recubrimientos obtenidos ya que para tiempos largos se incrementa la intensidad de las señales de infrarrojo correspondientes a enlaces Si-O, y disminuye la intensidad de las señales de enlaces Si-(CH₃)₂.

De acuerdo con los resultados, las películas depositadas se comportan como barreras anticorrosivas ya que incrementan el potencial de corrosión del sustrato metálico, en función del tiempo de tratamiento y del contenido de HMDSI en la mezcla. Cuando la concentración de HMDSO es mayor que la de HMDSI, existe un tiempo óptimo de tratamiento a 60 minutos, después del cual el potencial disminuye. A concentraciones altas de HMDSI el tiempo de tratamiento no tiene efecto significativo, ya que los potenciales de corrosión permanecen casi constantes.

1. Introducción

Los procesos de polimerización por plasma tienen amplia variedad de aplicaciones en el campo de materiales poliméricos, desde la modificación superficial hasta la síntesis de membranas y películas delgadas. Una de las aplicaciones de las películas es su aplicación como recubrimiento anticorrosivo en sustratos metálicos, ya que retarda la degradación del metal base porque constituye una barrera que impide el libre tránsito de especies agresivas hacia la superficie expuesta del mismo. Esta aplicación tiene gran potencial de utilidad debido a que las películas sintetizadas por plasma presentan alto grado de entrecruzamiento e insolubilidad, bajo índice porosidad, buena adherencia, y control en el espesor de recubrimiento obtenido, además de la baja toxicidad del proceso.

La polimerización por plasma es un proceso durante el cual monómero gaseoso se introduce en un reactor a baja presión y se somete a un campo eléctrico, formando especies reactivas que polimerizan sobre el sustrato^[6] a manera de capas de polímero entrecruzado. Para que se lleve a cabo este proceso se requiere la presencia de átomos formadores de cadena como el silicio, carbón o azufre en el gas. La mayoría de las moléculas de monómero se fragmentan en partículas reactivas y solo unas cuantas conservan la estructura del monómero original formando una estructura entrecruzada y desordenada. Entre los monómeros mas utilizados, destacan los organosilanos debido a su excelente resistencia térmica y química y su resistencia a la permeación de agua, además de la flexibilidad de sus enlaces.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar las películas sintetizadas por plasma y evaluar su comportamiento como barreras anticorrosivas en sustratos de acero al carbón. Para obtener estas películas se utilizaron mezclas de monómeros de HMDSO y HMDSI en diferentes proporciones.

2. Parte Experimental

Para preparar los recubrimientos se utilizó un reactor de vidrio cilíndrico de 1.5 litros de capacidad con dos tapas de acero inoxidable que funcionan como electrodos, y a través de una de ellas se introduce el monómero en fase gaseosa, y por la otra se conecta al sistema de vacío. Este reactor se conecta de forma inductiva a una fuente de radio frecuencia de 13.56 MHz.

Para obtener las películas se utilizaron dos monómeros en estado líquido: hexametildisiloxano (HMDSO) con 99% de pureza y hexametildisilano (HMDSI) con 98% de pureza. Se evaluaron 4 diferentes porcentajes en la mezcla HMDSO/HMDSI: 100/0, 75/25, 50/50 y 25/75. La presión se mantuvo constante en un rango de 2.0 a 5.0×10^{-2} mbar. Se fijaron tres tiempos de tratamiento a 30, 60 y 120 minutos y la potencia se mantuvo constante a 25 watts.

Como sustratos se utilizaron cupones de acero al carbón API X52 de 1cm^2 de superficie, además de cupones testigo de vidrio. Previo al tratamiento los cupones metálicos fueron desbastados hasta lija 600 y lavados con acetona.

La estructura química de las películas se analizó por espectroscopia infrarroja utilizando un equipo Magna NICOLET 550. Los espectros se colectaron a 20 barridos con una resolución de 4cm^{-1} . La microestructura de las películas fue evaluada mediante microscopia electrónica de barrido. Para evaluar la eficiencia del recubrimiento como protector anticorrosivo se aplicaron técnicas electroquímicas de polarización de Tafel

utilizando un potenciostato/galvanostato Gill AC. Las pruebas se realizaron en un rango de -450 a -750 mA usando como electrolito una solución de HCl al 3.5%.

Adicionalmente, se obtuvieron también mediciones de ángulo de contacto en un goniometro modelo Ramé Hart, utilizando agua destilada como solvente en gotas de 5 μl .

Resultados y discusión.

Los espectros infrarrojos obtenidos de la evaluación de las mezclas HMDSO/HMDSI en concentraciones de 100/0, 75/25 y 50/50 se presentan en las Figuras 1 y 2. De acuerdo con la bibliografía ^(3,4), las bandas registradas en los espectros son las siguientes: 790-800 cm^{-1} , atribuida a enlaces Si-C en $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; 870-880 cm^{-1} , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; 1000-1100 cm^{-1} , enlace Si-O; 1260 cm^{-1} , enlace CH_3 en $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$; 1350 cm^{-1} , $-\text{CH}_2-$ en $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$; 1408, enlace CH_3 en $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$; 1710 cm^{-1} , enlaces en grupos $\text{C}=\text{O}$; 2900-2960 cm^{-1} , enlaces $-\text{CH}-$ $-\text{CH}_3$; 2100-2250 cm^{-1} , enlace Si-H.

A tiempos de 30 y 60 minutos de tratamiento, los espectros son muy similares entre si. Para tiempos de 120 minutos se intensifican las señales de enlaces Si-O y Si-C y CH_3 en $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$, mientras que disminuyen las bandas de absorción de enlaces Si-H y $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. En los espectros infrarrojos de las mezclas no se observa la señales de enlaces $\text{C}=\text{O}$ en 1740 cm^{-1} .

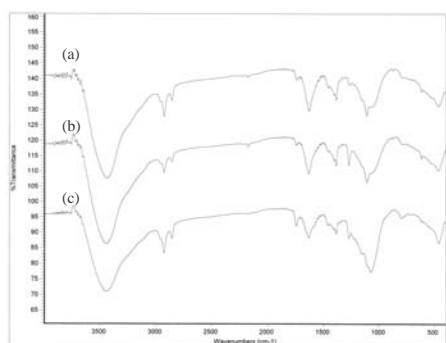


Figura 1. Espectro infrarrojo 75/25 HMDSO/HMDSI. (a) 30 min, (b) 60 min (c) 120 min.

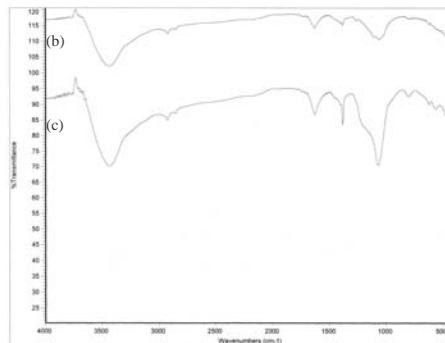


Figura 2. Espectro infrarrojo 50/50 HMDSO/HMDSI. (b) 60 min (c) 120 min.

En cuanto al comportamiento de las películas como barrera anticorrosiva, las Figuras 3 a la 6, presentan las curvas de polarización de Tafel para las mezclas de HMDSO/HMDSI en concentraciones de 100/0, 75/25, 50/50 y 25/75.

Las velocidades de corrosión calculadas para cada sistema se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Velocidades de corrosión en cupones recubiertos

Tiempo de tratamiento	Velocidad de corrosión mm /año			
	100/0	75/25	50/50	25/75
0 minutos (MB)	5.29	5.29	5.29	5.29
30 minutos	1.67	0.809	3.588	1.064
60 minutos	1.498	1.415	2.307	0.821
120 minutos	0.983	3.865	4.093	0.895

A medida que se incrementa el contenido de HMDSI en la mezcla, se observa que el recubrimiento presenta velocidades de corrosión muy similares para todos los tiempos de tratamiento. El potencial de corrosión (E_{corr}) es más positivo en todos los cupones tratados que en el metal base, lo que indica que el recubrimiento depositado forma una barrera que impide la difusión del oxígeno y del electrolito a la superficie del sustrato y disminuye la susceptibilidad del mismo a sufrir daño por corrosión.

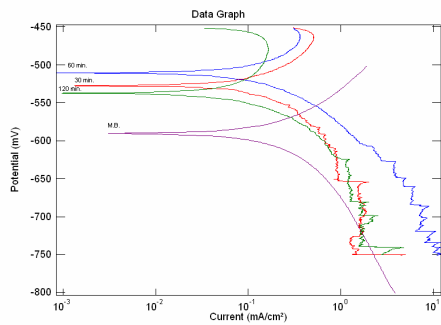


Figura 3. Mezcla 100/0 HMDSO /HMDSI

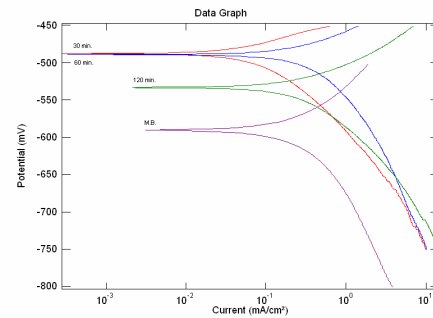


Figura 4. Mezcla 75/25 HMDSO /HMDSI

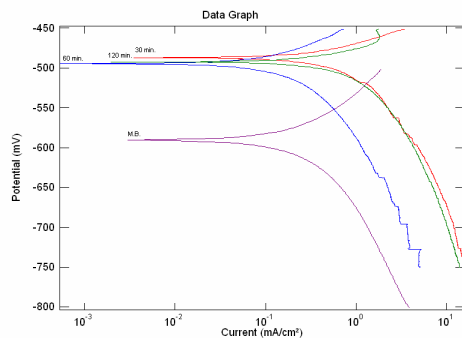


Figura 5. Mezcla 50/50 HMDSO /HMDSI

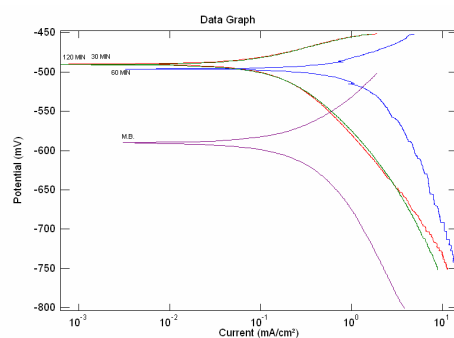


Figura 6. Mezcla 25/75 HMDSO /HMDSI

En el caso de la microestructura, en la Figura 7, se observan partículas esféricas de polímero que se depositan y se agregan en la superficie del sustrato en las primeras etapas de tratamiento y que forman una película continua y homogénea, con partículas de mayor tamaño mayor a tiempos largos de tratamiento. Ver Figura 8.

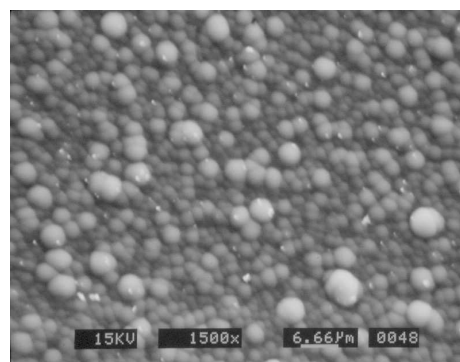
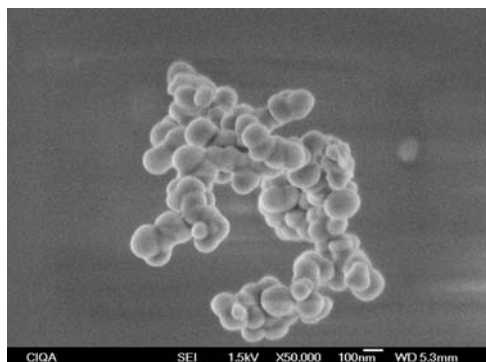


Figura 7 a y b. Microestructura de películas

En cuanto a la medición de ángulos de contacto, en la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos en cupones metálicos recubiertos y sin recubrir.

Tabla 2. Medición de ángulos de contacto. Mezclas HMDSO/HMDSI

	MB	100/0			75/25			50/50			25/75		
tiempo		30	60	120	30	60	120	30	60	120	30	60	120
ángulo	63	79	69	63	74	52	53	47	48	50	50	54	58

En las mezclas 100/0 y 75/25, se observa que el ángulo de contacto disminuye para tiempos de tratamiento largos, y así mismo, se observa también una disminución en los ángulos de contacto en comparación con el sustrato sin recubrir, lo cual, puede ser atribuido a la rugosidad del sustrato previa al tratamiento.

Conclusiones

En este trabajo se caracterizaron películas sintetizadas por plasma de radio frecuencia a partir de mezclas de HMDSO y HMDSI en diferentes proporciones, y se evaluó su efectividad como barreras anticorrosivas cuando son depositadas sobre sustratos de acero al carbón.

Para todas las mezclas y tiempos de tratamiento evaluado se obtuvo una disminución en la velocidad de corrosión del sustrato metálico, y un incremento en el potencial de corrosión del sistema, ya que los recubrimientos actúan como barrera que impide la difusión de oxígeno y iones presentes en el electrolito hacia la superficie del sustrato. A mayor contenido de HMDSI en la mezcla, los recubrimientos presentan un comportamiento similar, independientemente del tiempo de tratamiento.

Agradecimientos.

A la LCQ. Guadalupe Méndez P. por su apoyo en la caracterización química de las películas obtenidas.

Referencias

- 1.- Yong-Jae Yu, Jung-Gu Kim, Jin-Hyo Boo, *Journal of mtl. Science letters* 21, 2002, 951-953
- 2.- S.Gaur, G. Verganson. *Society of vacuum coaters* 2001, 505/856-7188
- 3.- C. Vautrin-UI, C. Boisse-Laparte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina. *Progress in organic coatings*, 38 (2000) 9-15.
- 4.- H. K. Yasuda, Tinghao F. Wang, D.L. Cho, T.J. Lin, J.A. Antonelli. *Progress in organic coatings*, 30 (1999) 31-38.
- 5.-Vautrin-UI C., Roux, F., Boisse-Laporte, C., Pastol J.L., Chausse, A., *Journal of materials chemistry*, 2002, 12, 2318-2324
- 6.-N. Hasirci, *Journal of applied polymer science* vol 34, 1135-1144 (1987).
- 7.- Olayo G. M.G. "Tesis doctoral Facultad de Química UAEM. 2003.