

# ***Desarrollo de Recubrimientos Resistentes a la Corrosión, de Alta Dureza y Durabilidad Aplicables sobre Maquinarias y Herramientas***

**Cristina Di Stefano<sup>1\*</sup>, Marisa Sierra<sup>1</sup>, Carlos Lasorsa<sup>2,3</sup>, Pedro Ramos<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> UTN, FRBA Medrano 951, (C1179AAQ) C.A.B.A., Argentina

<sup>2</sup> UTN, FRH, París 532 (1706) Haedo, Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> CNEA, Av. G. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina

\*e-mail de autor de correspondencia: mcrisdistefano@gmail.com

**Resumen** - El objetivo de este trabajo es obtener un recubrimiento de carburo de silicio (SiC) de alta dureza mediante la técnica de plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este proceso permite mejorar las propiedades superficiales en herramientas de corte confiriéndole características específicas de acuerdo a sus necesidades de trabajo. La técnica comprende procesos físico-químicos que modifican las propiedades superficiales en el orden de micrones, confiriéndole al elemento tratado propiedades de dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión sin necesidad que todo el material deba tener esas propiedades, con el consiguiente ahorro económico, y mayor facilidad de mecanizado, en particular en piezas de construcción masiva, sobre una base de un material de bajo costo y fácilmente trabajable. Se evaluó la calidad del recubrimiento obtenido mediante la caracterización de sus propiedades mecánicas (dureza y adherencia) y químicas (resistencia a agentes corrosivos).

**Palabras claves:** Plasma CVD, recubrimientos, carburo de silicio

## ***Development of Corrosion Resistant Coatings, High Hardness and Durability Applicable On Machinery and Tools***

**Abstract** - Our aim in this work was to obtain a coating of silicon carbide (SiC), high hardness, using the technique of plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). This process improves the surface properties of the cutting tools, which gives specific features according to their job needs. The surface coating includes physicochemical processes that modify the surface properties on the order of microns, those properties of hardness, abrasion resistance and corrosion resistance, without without the material having those properties, with consequent cost savings, and increased ease of machining, in particular in parts of mass construction, on a basis of a low-cost material and easily workable. We assessed the quality of the coating obtained by characterizing the mechanical properties (hardness and adhesion) and chemical ones (corrosion resistance).

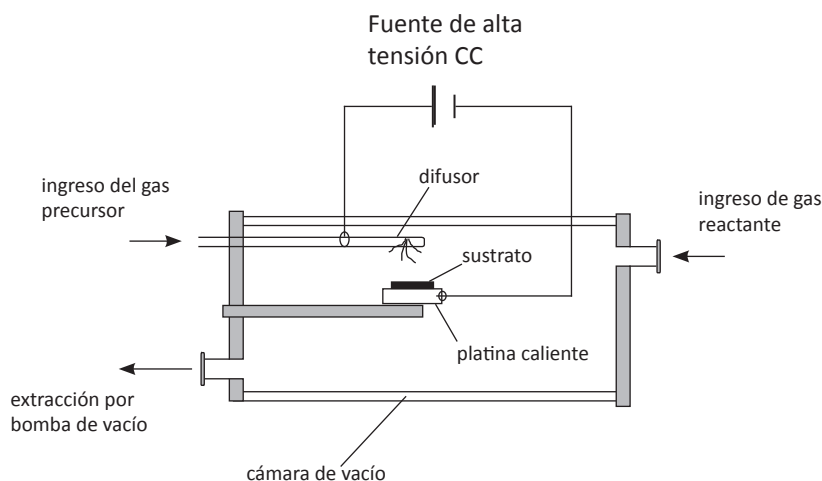
**Keywords:** Plasma CVD coatings, silicon carbide

## **INTRODUCCIÓN**

Este proyecto surge ante una demanda de innovación productiva presentada ante el COFECyT (Consejo Federal de Ciencia y Tecnología), Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva. La demanda

requería el desarrollo de aleaciones más resistentes a la corrosión para la industria petrolera. Como alternativa las Facultades Regionales Buenos Aires y Haedo de la UTN propusieron la aplicación de un recubrimiento de carburo de silicio (SiC), de alta dureza, obtenido mediante la técnica de plasma CVD, con el objeto de mejorar las propiedades superficiales en herramientas de corte. Los recubrimientos superficiales permiten la obtención de las propiedades mecánicas requeridas sin cambiar las del material de base, es decir, sin necesidad que todo el material de la herramienta deba ser construido con un material de alto costo. De esta manera se logra un importante ahorro económico, sobre todo en piezas de construcción masiva, dado que, sobre una base de material relativamente barato, una superficie de buena calidad le otorga una capacidad de comportamiento similar a una pieza construida enteramente con el material de alto costo, y en algunos casos superior.

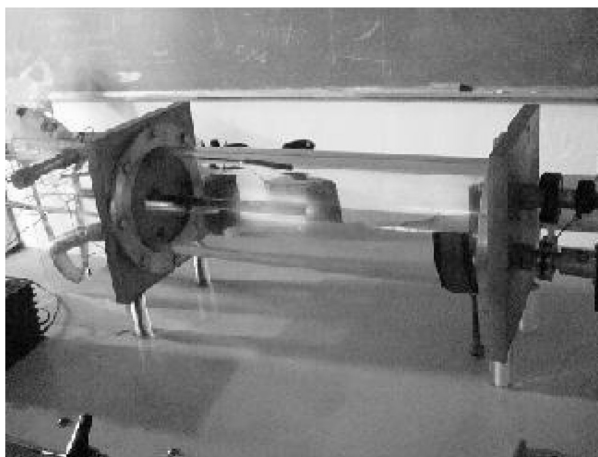
El proceso de aplicación de recubrimientos por plasma constituye una técnica de aplicación reciente. La diferencia entre los procesos convencionales de inmersión y la técnica de plasma es que en este método la reacción química formadora del recubrimiento se produce en la misma superficie del sustrato posibilitando una adherencia superior al lograrse la unión química entre el recubrimiento y el sustrato, y estructura prácticamente perfecta (Rossnagel et al., 1990). Esta técnica permite la utilización de varios tipos de sustratos de diferentes materiales y con distintas geometrías. El plasma se produce por descarga eléctrica en los compuestos precursores que ingresan en la cámara en estado gaseoso, a baja presión ionizando la mezcla. El plasma así obtenido puede considerarse como dos fluidos diferentes: uno, compuesto por electrones libres, que tiene propiedades similares a las de un gas a alta temperatura, en tanto que el otro, compuesto por los elementos pesados, se comporta como un fluido a baja temperatura. Los electrones transfieren energía a las especies pesadas del plasma, activándolas y permitiéndoles reaccionar químicamente. Se generan enlaces sobre la superficie del sustrato inmerso en el plasma, dando lugar al crecimiento del recubrimiento (Figs. 1 y 2). La Facultad Regional Haedo (FRH) cuenta con los equipos para la ejecución del proceso de deposición por plasma a escala laboratorio. Para la implementación del proyecto la empresa IONAR S.A. construirá un reactor a mayor escala. La ejecución de este proyecto permitirá dotar a la industria nacional de una herramienta básica en el tratamiento de superficies.



**Figura 1** - Esquema de reactor de plasma PECVD de descarga continua (globe discharge) utilizado

La caracterización se efectuará en forma conjunta: la FRH estará a cargo de los ensayos estructurales y la Facultad Regional Buenos Aires (FRBA) de evaluar la resistencia a la corrosión.

Los recubrimientos obtenidos mediante esta técnica están siendo utilizados en Japón, Alemania, EEUU, y otros países de primer nivel en diversas industrias, en particular en aquellas que requieren herramientas de corte en general, y en la conformación metalmecánica.



*Figura 2 - Reactor de plasma PECVD de descarga continua*

## DESARROLLO

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos que se aplicarán sobre las herramientas se utilizaron sustratos de acero austenítico AISI 316. Para la aplicación de plasma se utilizó un reactor PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) con una fuente de potencial eléctrico de descarga continua (globe discharge) (Chapman, 1980) de 900 voltios. La cámara de vacío está formada por un tubo de vidrio pirex de 80 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno. El precursor utilizado fue Hexamethyldisilazane ( $\text{CH}_3\text{SiNHSiCH}_3$ ), los gases de proceso utilizados fueron metano ( $\text{CH}_4$ ) UAP (ultra alta pureza), y argón UAP, la temperatura del sustrato  $500^\circ\text{C}$ , calefaccionado con una resistencia eléctrica interna colocada en el porta sustrato. Los tiempos de deposición fluctuaron de 15min. a 1 hora a los efectos de determinar la tasa de crecimiento del recubrimiento. La presión óptima de trabajo fue de 1 mbar. Esta configuración induce los procesos de ionización del monómero en fase gaseosa ya que éste entra en contacto con el metano y pasa por la zona de generación del plasma, en la zona inmediata al sustrato (Lieberman et al., 1994, Bunshah et al., 1982, Schuegraf, 1988). Durante el proceso de recubrimiento se depositó carburo de silicio (SiC). Este compuesto es un carburo covalente que tiene una estructura del tipo diamante, y es casi tan duro como éste (dureza de  $\sim 9$  en la escala de Mohs). Esta propiedad posibilita su uso como recubrimiento de herramientas de corte, lo que permite aumentar considerablemente su vida útil, con grandes ventajas económicas y de operación. Se estima que la reacción más probable en el seno del plasma y que da como resultado la formación de la película de SiC es:



El espesor de los recubrimientos se determinó mediante el Microprocessor CM-8826. Los recubrimientos obtenidos superaron el ensayo de cinta adhesiva (Lieberman et al., 1994).

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos se evaluó mediante la determinación de las curvas de polarización potenciodinámicas. Se empleó un potencióstato diseñado y construido por ingenieros del Departamento de Electrónica de la UTN-FRBA. Es un potencióstato semi-automático, de salida con rango máximo de tensiones desde -10 V a 10 V y corriente máxima  $\pm 5\text{A}$  protegido con fusible. Las condiciones de medición son las siguientes:

**Tensión:** precisión mejor que 2%.

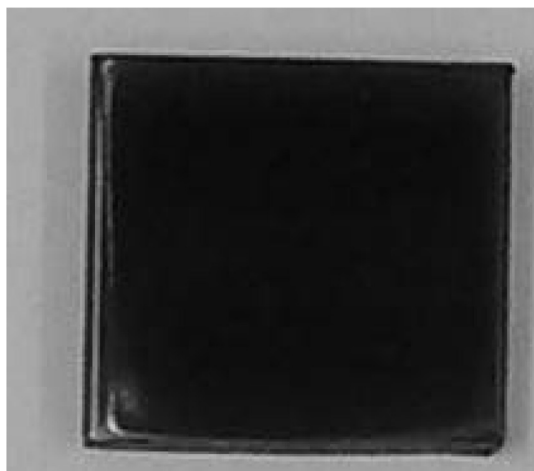
**Resolución:** 1mV.

**Corriente:** precisión mejor que 2%.

**Resolución:** 1uA (en el rango más bajo).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los recubrimientos tuvieron un espesor de 4  $\mu\text{m}$ . En la Fig. 3 se observa la muestra de acero recubierta con SiC.



*Figura 3 - Sustrato de acero AISI 316 recubierto con SiC aplicado mediante la técnica de plasma*

En la Fig. 4 se presentan las curvas potenciodinámicas obtenidas durante el ensayo. Se efectuó a una velocidad de barrido de 0,05 V/s, desde -1 V a 1 V, valores normales para el material. En el ensayo del sustrato recubierto con plasma, libre de ataque, fue necesario extender el ensayo hasta 1,5 V a fin de detectar el mínimo de la curva ( $i_0$ ). Se empleó una celda convencional de vidrio Pyrex de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de platino. Los ensayos se realizaron en solución de NaCl 3,5%, con aireación natural, a 25°C.

Se menciona como “atacado” al sustrato recubierto que ha permanecido en solución de NaCl 3,5% durante 10 días a fin de determinar si el recubrimiento sufre deterioro sometido a un medio agresivo (presencia de cloruros). En esas circunstancias las muestras sufren picado y esto se manifiesta en el estudio de las curvas  $i$  vs  $E$ , como un aumento brusco en la densidad de corriente ante la variación de potencial.

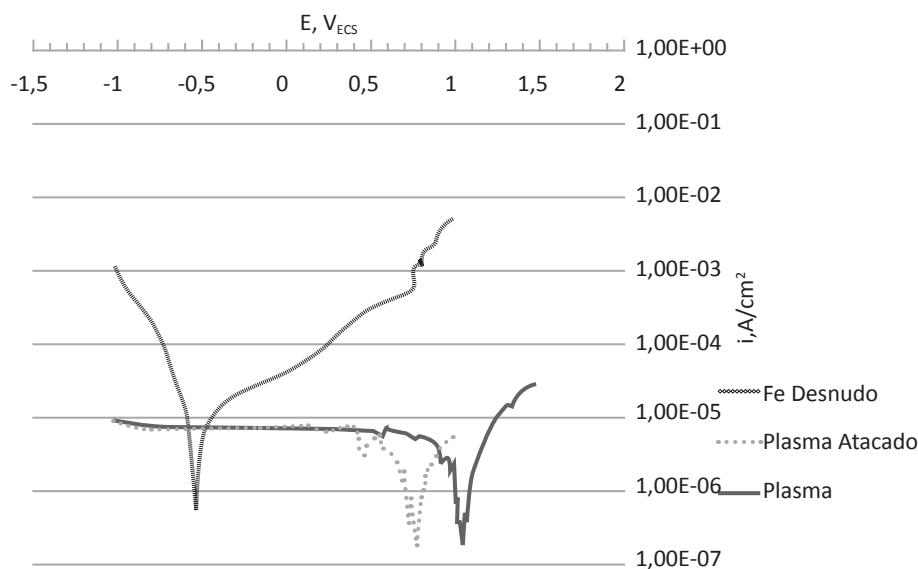
Del gráfico se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El corrimiento del punto correspondiente al mínimo ( $i_0$ , corriente de intercambio) hacia las zonas de más alto potencial indica una mayor resistencia a la corrosión con respecto al Acero Desnudo (muestra no tratada). En este ensayo la muestra con plasma ( ) se encuentra a un potencial marcadamente superior al del sustrato sin recubrir ( ): 1,1 V y -0,5 V respectivamente. La muestra de acero recubierto que ha permanecido en la solución de cloruros muestra un leve corrimiento hacia la izquierda (0,8 V) indicando el efecto del ataque, pero se mantiene muy alejada del  $i_0$  correspondiente al sustrato libre de recubrimiento.

- La disminución de la densidad de corriente, correspondiente al  $i_0$ , también indica una mayor resistencia a la corrosión. En este ensayo la variación no es tan marcada como ocurre con los potenciales: 5.10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> para el sustrato sin recubrir, y 3. 10<sup>-7</sup> y 2. 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> para las muestra tratadas con plasma, atacada y libre de ataque, respectivamente.

## CONCLUSIONES

El recubrimiento de SiC aplicado mediante la técnica de plasma resultó de perfecta adherencia y brinda



**Figura 4 -** Curvas de polarización potenciodinámica

muy buena protección ante el ataque de los cloruros. La propia dureza intrínseca del material del recubrimiento (SiC) y la excelente adherencia lograda en el proceso de deposición por plasma permite aumentar la vida útil de las herramientas y su resistencia en las condiciones de operación de mayor exigencia.

Es un método económico que permitirá proveer a la industria nacional de un importante servicio en el campo de la ingeniería de superficies a través de un emprendimiento de cooperación entre dos Regionales (FRBA y FRH) de una Universidad Nacional (UTN), una empresa nacional, IONAR, y un ente oficial (COFECyT), contribuyendo a la formación de recursos humanos y permitiendo sustituir importaciones de alto valor agregado.

#### REFERENCIAS

Rosnagel, Cuomo & Westwood, "Handbook of Plasma Processing Technology" Cap 2, Ed., Noyes Publications, New Jersey, (1990).

Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley and Sons, New York (1980).

Lieberman, Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing". Wiley & Sons, New York (1994).

Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, ed. (1994)

Schuegraf, Noyes, "Handbook of Thin-Films Deposition Processes and Techniques", Cap 9. Ed. Publications, New Jersey (1988).