

# RESISTENCIA A LA CORROSION DE ACEROS INOXIDABLES RECUBIERTOS POR SILICE

O. de Sanctis, L. Gómez y N. Pellegrini\*

Laboratorio de Materiales Cerámicos, Universidad Nacional de Rosario, Pellegrini 250, 2000 Rosario

Acero Inoxidable Austenítico AISI 304 recubierto con películas delgadas de Sílice, producidas por Sol-Gel fue sometido a ensayos de corrosión electrolítica y corrosión gaseosa en flujo de amoníaco. La cinética de degradación de la película protectora fue estudiada. Comparativamente, los resultados obtenidos demuestran un marcado aumento de la resistencia química del AISI 304 recubierto con respecto al 304 y al 316 desnudos.

## INTRODUCCION

La obtención de recubrimientos es uno de los más importantes campos de aplicación de la Ruta Sol-Gel, permitiendo, mediante un proceso de relativamente baja sofisticación (1), recubrir distintos tipos de sustratos para mejorar o dar nuevas propiedades a los mismos. Su utilización para la protección química y anticorrosiva de metales es de reciente investigación (2), y presenta una gran potencialidad tecnológica (3) (4).

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de acero inoxidable AISI 304 recubierto con vidrio de sílice ante ensayos de corrosión electrolítica y corrosión gaseosa en flujo de amoníaco.

## RECUBRIMIENTOS

La Solución Sol-Gel fue preparada a partir de tetractilortosilicato (TEOS), etanol y agua destilada, en relación molar 1/4/12; se usó CIH y ácido acético como catalizador de la hidrólisis del alcóxido. Luego de un tiempo de envejecimiento, se realizaron los recubrimientos, utilizando la técnica de inmersión (4), con velocidades de extracción de 9 y 16 cm/min.

Se recubrieron láminas de AISI 304, de 70 mm x 25 mm, pulidas hasta superficie especular y limpiadas en baño ultrasónico con acetona. A la mitad del lote, se las sometió a un tratamiento de preoxidación de una hora a 350 °C en atmósfera normal. Antes de recubrirlas se hizo un proceso de oxidrilización en alcohol etílico durante 24 horas.

Las muestras recubiertas fueron secadas en estufa a 60 °C. por un hora, y luego, tratadas térmicamente a 500°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y una meseta de 1 hora, para densificar la película.

Los espesores de las monocapas densificadas,

obtenidos luego de 24 horas de maduración de las soluciones, midieron 200 y 260 nm. Espesores mayores fueron obtenidos por proceso de multicapas (4). Se observó que el tratamiento de preoxidación de las chapas permite un mojado más homogéneo de la superficie metálica por la película líquida, disminuyendo los efectos de borde. La observación microscópica (óptica y electrónica) no detectó fallas ni microfisuras en los recubrimientos.

## CORROSION ELECTROLITICA

Muestras recubiertas (una, dos y tres capas) y desnudas fueron sometidas a ensayos de corrosión electrolítica en medio de CIH 2N, a temperatura ambiente.

Para analizar la velocidad de corrosión de las distintas muestras se utilizó el método denominado: "Resistencia a la Polarización", (5), que calcula la densidad de corriente de corrosión a partir de la respuesta ( $\Delta I$ ) de la densidad de corriente ante pequeñas variaciones ( $\Delta E = 10\text{mV}$ ) en un entorno del potencial de corrosión  $E_{cc}$  (potencial de corriente cero medido entre la probeta en estudio y un Electrodo de Calomel Saturado como referencia).

$R_p$  (Resistencia a la polarización =  $\Delta E/\Delta I$ )

$$dI_{cc} = B/R_p$$

Siendo B la constante de Stern-Geary, tomándose para ella un valor de 0.025 Voltios. La velocidad de corrosión es función directa de la corriente de corrosión.

Las mediciones se hicieron a las 3, 24 y 48 horas (Tabla 1). De los resultados obtenidos se ve que para tiempos cortos de exposición (3 horas), las muestras recubiertas con 1 capa, presentan un comportamiento un orden de magnitud mejor que la del metal desnudo.

En las de 2 capas y 3 capas no sólo no se me-

joran los resultados, sino que se comportan igual y peor que las desnudas (la observación microscópica, post ensayo, mostró fisuras por donde se propagó el ataque al metal). Esto se debería a pequeñas microfisuras que se presentan en el proceso de multicapas (5), siendo éstas el canal de penetración del agente corrosivo y al hecho de que al tener 2 y 3 tratamientos térmicos de 1 hora cada uno a 500°C el metal se encuentra en un estado con mayor susceptibilidad al ataque ácido, como se comprobó con muestras desnudas sometidas a tratamiento térmicos similares.

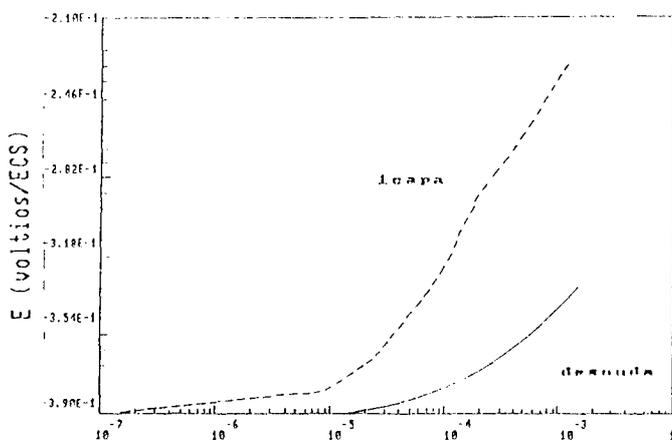


Figura 1: Curvas de Polarización Potenciodinámicas ( $\Delta E = 12 \text{ mV/min.cm}^2$ ) para muestras sometidas a 3 horas de ataque en ClH 2N.

Las mejoras obtenidas para muestras con 1 capa disminuyen para tiempos mayores de exposición (24 y 48 horas), esto se debería a que la capa de sílice por su fino espesor (260 nm) y/o insuficiente densificación permite la difusión de elementos del agente corrosivo (principalmente H) hacia el metal o simplemente a que la capa es progresivamente disuelta por el medio.

Para medir el estado de activación/pasivación se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámicas en muestras desnudas y recubiertas con 1 capa, sometidas a 3 horas de ataque.

Para ello, se aumenta el potencial  $\Delta V = 12 \text{ mV/min.cm}^2$  entre el cátodo y la muestra (ánodo) y se determina como varía I. En un metal activado I crece monótonamente con el aumento de E; en un metal pasivado I puede tener un pequeño crecimiento con E, pero luego se mantiene constante. Se dice que cuanto mayor es el entorno de E en que I se mantiene constante, más pasivado está. Al observar nuestras curvas de polarización (Figura 1), vemos que las de 1 capa insinúan una

mayor pasivación que la desnuda, si bien las mismas no presentan un bien definido estado de pasivación, la causa de este comportamiento podría deberse también a lo explicitado en el párrafo anterior.

### CORROSION GASEOSA POR NH<sub>3</sub>

Para estudiar la corrosión en amoníaco, las muestras fueron pesadas y colocadas en un horno con flujo de amoníaco anhidro (99 % a 400, 500, 550 y 600°C durante diferentes tiempos.

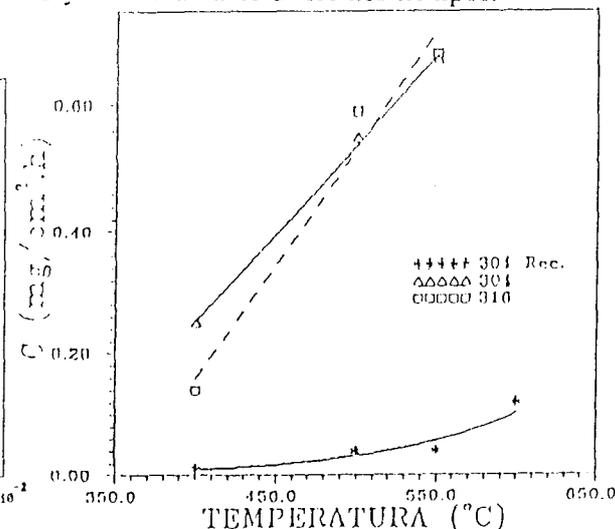


Figura 2: Corrosión en amoníaco en función de la temperatura para aceros AISI 316 y 304 desnudos y 304 recubierto para 20 Hs de exposición.

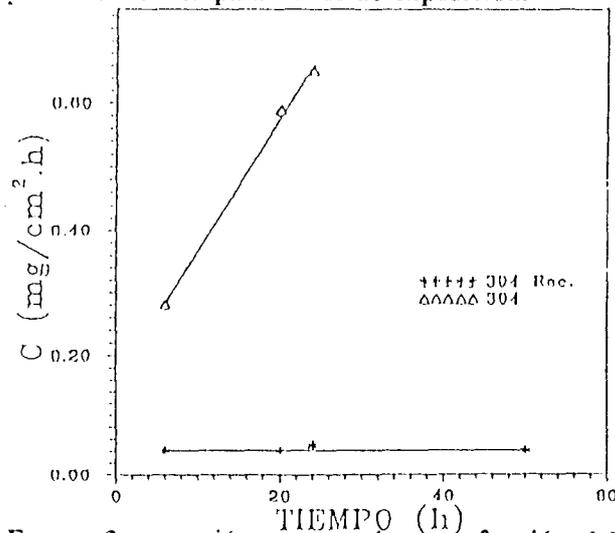


Figura 3: corrosión en amoníaco en función del tiempo para aceros AISI 304 desnudo y recubierto a 500 °C.

Concluidos los tiempos de ensayo, las muestras fueron mantenidas en flujo de amoníaco hasta temperatura ambiente. Inmediatamente después de

ser extraídas, se pesaron y se prepararon para la observación metalográfica. El alcance de la corrosión fue determinado gravimétricamente (Figuras 2 y 3).

El ataque por amoníaco produce la formación de nitruros de los elementos constitutivos del metal, que lo fragilizan (Foto1). El AISI 304 recubierto tiene un comportamiento marcadamente mejor que el metal desnudo e incluso mejor que el AISI 316 desnudo (Foto 2), con velocidades de corrosión medianamente bajas aún en temperaturas próximas a la de ionización del  $NH_3$ .

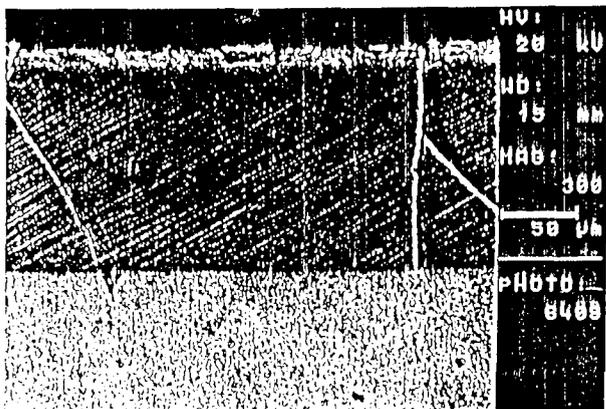


Foto 1: Superficie de corte de muestra desnuda atacada por  $NH_3$  durante 20 horas a 500 °C. Se ve el frente de avance de los nitruros formados y las fisuras del material.

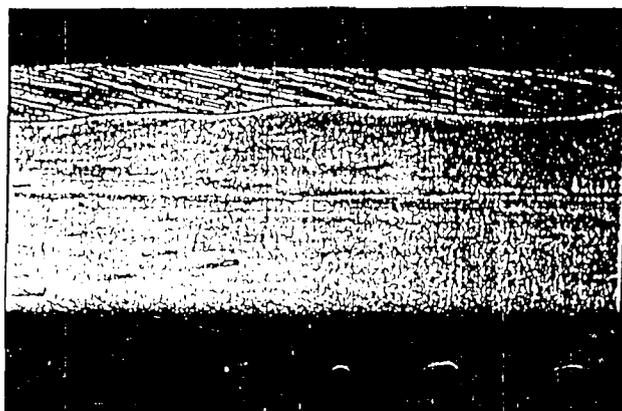


Foto 2: ( $\times 100$ ) Corte transversal de muestra ensayada a 550°C durante 20 horas con la cara superior desnuda y la inferior recubierta.

## CONCLUSIONES

- 1) Los recubrimientos de sílice obtenidos por la Técnica Sol-Gel aumentan la resistencia química del acero inoxidable AISI 304.
- 2) Se hace necesario estudiar las causas de la degradación de la capa en medio de ácido ClH.
- 3) El recubrimiento se comporta como barrera al amoníaco, protegiendo al metal.

Muestra	Horas de ataque	$E_{cc}$ (Vol-tios/ECS)	$D_I$ ( $\mu\text{Å}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ (Ohm. $\text{cm}^2$ )	$I_{cc}$ ( $\text{Å}/\text{cm}^2$ )
Desnuda	3	-0.394	50	200	130
1 capa	3	-0.397	3.9	2564	9.8
2 capas	3	-0.402	34	295	88
3 capas	3	-0.401	60	467	155
Desnuda	24	-0.342	20	500	50
1 capa	24	-0.331	11.5	870	29
Desnuda	48	-0.342	30	333	75
1 capa	48	-0.325	6.5	1538	16

Tabla 1: Potencial de Corrosión ( $E_{cc}$ ). Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y Corriente de Corrosión ( $I_{cc}$ ) para muestras de AISI 304, desnudas y recubiertas con 1,2 y 3 capas, en distintos de ataque en en solución de ClH 2N.

## REFERENCIAS

- (1) S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Yama moto - J. Non Cryst. Solids 63,(84), 223-235.
- (2) R.L. Nelson, J.D. Ramsay, S.L.Woodhead, J.A. Cairns and A.A. Crossley- Thin Solid Films, 81, (81), 329-337.
- (3) O. de Sanctis, A. Durán, L. Gómez y N. Pellegrini. "Recubrimientos Protectores sobre Acero Inoxidable producidos por Sol-Gel ". Patente, Registro de la Propiedad Industrial de España Nº 9101620.
- (4) O. de Sanctis, N. Pellegrini, L. Gómez, A. Marajofsky, C. Parodi y A. Durán. J. Non Cryst. Solids 121 (1990) 338-343.
- (5) M. Stern and A. Geary. J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.