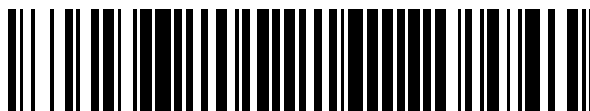


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 027**

51 Int. Cl.:

F16L 58/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2007 E 07872468 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2102542**

54 Título: **Revestimientos de nanocompuestos para conexiones roscadas**

30 Prioridad:

01.12.2006 US 872615 P

27.04.2007 US 914699 P

29.05.2007 US 940690 P

28.08.2007 US 846489

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.11.2014

73 Titular/es:

TENARIS CONNECTIONS LIMITED (100.0%)

112 Bonadie Street

Kingstown, VC

72 Inventor/es:

CARCAGNO, GABRIEL EDUARDO y

ENDRES, KLAUS

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 523 027 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**REVESTIMIENTOS DE NANOCOMPUESTOS PARA CONEXIONES ROSCADAS**

- 5 **Antecedentes de la invención**
- Campo de la invención**
- 10 Las realizaciones de la presente revelación hacen referencia a sistemas de recubrimiento, en particular para conexiones roscadas, y, en una realización, a recubrimientos de nanocompuestos para resistencia a la corrosión.
- Descripción del arte relacionado**
- 15 En los campos petrolíferos, es una práctica común el uso de caños metálicos para extraer petróleo o gas de yacimientos o depósitos subterráneos. La extracción puede incluir la perforación de un pozo en la tierra y el encamisado interno del pozo con tubos metálicos de un diámetro relativamente grande, denominado encamisado, para proveer al pozo estabilidad estructural, e inhibir el colapso del mismo. Una vez que el pozo ha sido perforado a la profundidad deseada y el recubrimiento ha sido colocado en su lugar, es posible disponer un tren de tubos metálicos de menor diámetro, denominado tubería para bombear los hidrocarburos gaseosos o líquidos a la superficie. Los tubos más chicos que forman la tubería son empalmados para extenderse a través de una longitud suficiente como para alcanzar la profundidad de extracción. Tanto el tren de encamisado como el tren de tubería están constituidos por segmentos de caños unidos entre si usando conectores roscados.
- 20
- 25 Durante el montaje de los caños del encamisado o la tubería, las roscas y otras superficies de los caños que están bajo un contacto por deslizamiento entre si pueden experimentar un desgaste. Por lo general se agrega un aditivo o se engrasa la superficie de las roscas de los elementos macho y hembra de la conexión roscada durante el montaje de caños en orden a inhibir el desgaste. El aditivo típicamente incluye pequeñas partículas de metales pesados como Pb o Cu.
- 30
- 35 El uso de aditivos tiene inconvenientes de importancia, sin embargo. Es de destacar que las altas concentraciones de metales pesados pueden generar una acumulación de metales pesados en seres humanos y animales, provocando serias enfermedades. Además, los metales pesados presentes en el aditivo pueden contaminar el suelo, las aguas subterráneas, y las aguas oceánicas, generando un riesgo ambiental. Además, a la luz de estos peligros, la estricta normativa que prohíbe la descarga de metales pesado puede exigir ciertas precauciones cuando se usan aditivos, incrementando el costo de su empleo.
- 40 Además de los temas antes mencionados, el uso de aditivos puede también exigir ciertas operaciones como la limpieza y aplicación de aditivo a las conexiones roscadas en campo durante el uso. Estas operaciones son costosas y llevan mucho tiempo, dado que son mano de obra intensivas. Además, estas operaciones pueden exponer al personal a riesgos de seguridad, dado que es necesario exponerse a caños en movimiento y a menudo se desarrollan en condiciones adversas.
- 45 Otro riesgo potencial en el empleo de aditivos pueden incluir la “falta de aditivo” o el “exceso de aditivo”. En la “falta de adhesivo”, se provee una cantidad insuficiente de aditivo a la conexión roscada y/o el aditivo no se distribuye sobre toda la superficie de la conexión roscada como resultado de lo cual no se puede inhibir debidamente el desgaste. A pesar que la aplicación de un exceso de aditivo puede solucionar el tema de la falta de aditivo, este enfoque incrementa el riesgo de caer en el exceso, la situación en la cual se coloca demasiado aditivo sobre las roscas de los conectores. El exceso de aditivo puede generar condiciones tales que, durante el montaje del conector, el sobrante no pueda ser evacuado por el extremo de las porciones roscadas de los segmentos de caño. El aditivo atrapado puede desarrollar alta presión dentro de la conexión roscada y conducir a una deformación plástica de los segmentos en la porción roscada. En casos extremos, la deformación plástica puede provocar el colapso del elemento macho del empalme, lo cual tornará a la conexión inútil, y exigirá el reemplazo de los segmentos de caño y/o el manguito.
- 50
- 55 Las soluciones anti-desgaste que no emplean aditivo han sido examinadas para abordar estos problemas. En un aspecto, la solicitud de patente internacional WO2006/075774 concedida a Imai, et al. revela una composición de recubrimiento que contiene una capa inferior, que comprende un polvo lubricante sólido y un aglutinante, y una capa de recubrimiento superior de un recubrimiento protector contra la corrosión sólido sin partículas sólidas. Al momento de apretar el empalme, el recubrimiento de protección contra la corrosión gradualmente se desgasta en las porciones de contacto debido a la fricción producida durante el ajuste, exponiéndose el recubrimiento lubricante sólido subyacente que provee su acción lubricante.
- 60

En otro aspecto, la Patente Estadounidense Número 5,253,902 concedida a Petelot, et al. describe un recubrimiento anti-agarre para la protección de tubos roscados metálicos. El recubrimiento comprende una capa de óxido de plomo delgada, producida por la oxidación de una capa de plomo, que se forma sobre una capa subyacente de cobre, níquel, o cromo, que a su vez se forma sobre el sustrato.

En un aspecto adicional, la Solicitud de Patente Internacional WO/2006/104251 concedida a Goto, et al. revela un empalme roscado que posee una mejor resistencia al desgaste y la corrosión el cual presenta una capa inferior de un recubrimiento lubricante líquido viscoso o semisólido que comprende por lo menos cera y una sal de metal térreo alcalino de ácido graso sin metales pesados. El recubrimiento además comprende una capa superior de un recubrimiento sólido seco formado sobre una composición de recubrimiento de resina acuosa.

Cada uno de estos enfoques tiene sus inconvenientes, sin embargo. El enfoque de Imai se basa en un recubrimiento contra la corrosión relativamente blando que se desgasta al exponerlo a la capa lubricante. Como resultado de ello, la durabilidad mecánica de la capa anti-corrosión es baja y esta capa puede desgastarse con el tiempo en áreas no deseadas, reduciéndose en forma significativa la protección contra la corrosión del recubrimiento. El enfoque propuesto por Petelot emplea metales pesados, como plomo y cobre, lo cual genera los peligros ambientales y de toxicidad antes expuestos. El enfoque propuesto por Goto también es problemático porque la capa inferior de un recubrimiento lubricante líquido o semisólido estará sometida a problemas de exceso de aditivo o escasez de aditivo al aplicarse la composición de la capa inferior.

En mérito a por lo menos los motivos anteriores, se necesitan sistemas de protección que provean una mejor resistencia a la corrosión, en especial en los entornos severos que se enfrentan en las industrias de producción de petróleo y gas.

Resumen de la invención

Las realizaciones de la presente invención proveen un empalme roscado. En una realización, el empalme roscado comprende un elemento perno y un elemento caja, el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja. El empalme roscado además comprende una primera composición de recubrimiento depositada sobre por lo menos una porción de por lo menos los elementos perno o caja. En una realización, la primera composición de recubrimiento comprende:

- un polímero;
- un modificador polimérico que contiene flúor;
- por lo menos un aditivo anticorrosión y
- por lo menos un óxido metálico que posee un diámetro que oscila aproximadamente entre 10 nm y 10 μ m.

En ciertas realizaciones, la primera composición de recubrimiento puede combinarse con una segunda composición de recubrimiento que se deposita sobre por lo menos una porción de por lo menos los elementos perno o caja. En una realización, la segunda composición de recubrimiento comprende:

- un polímero;
- un lubricante sólido disperso dentro del polímero;
- un óxido metálico; y
- un solvente.

Otra realización de la presente invención además provee un empalme roscado. En una realización, el empalme roscado comprende un elemento perno y un elemento caja, donde el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja. El empalme roscado además comprende una primera composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada de por lo menos los elementos perno o caja. En una realización, la primera composición de recubrimiento comprende

- un polímero seleccionado del grupo integrado por epoxis y poliimidas;
- aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un perfluoropolíéter;
- aproximadamente entre 5 y 15 % en peso de por lo menos un compuesto anticorrosivo seleccionado del grupo integrado por un compuesto de zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato, zinc calcio aluminio estroncio ortofosfato polifosfato silicato hidrato, zinc aluminio molibdeno ortofosfato hidrato, nitroisofalato de zinc, y fosfomolibdato de zinc;
- y
- aproximadamente entre 10 y 15 % en peso de óxido de zinc con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y 10 μ m;

en tanto el resto de la primera composición de recubrimiento está compuesto por el polímero y el porcentaje en peso de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento.

En otra realización, un empalme roscado comprende un elemento perno y un elemento caja, donde el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento

caja. El empalme roscado además comprende una primera composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada de por lo menos los elementos perno o caja.

La primera composición de recubrimiento comprende un polímero;

- 5 aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un modificador polimérico que contiene flúor;
 aproximadamente 5-15 % en peso de un agente inhibidor de la corrosión que comprende por lo menos un elemento entre Zn, Ca, Mg, Sr, Al, grupos fosfato funcionales, grupos molibdato funcionales, grupos fosfomolibdato funcionales, y grupos fosfosilicato funcionales; y aproximadamente 10-15 % en peso de partículas inorgánicas con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y 10 mm; en tanto el resto de la primera
 10 composición está compuesto por el polímero y donde el porcentaje de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento.

Las realizaciones de la presente invención además proveen un método de protección de un empalme roscado. En una realización, el método comprende proveer un elemento perno y un elemento caja, donde el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja. El método además comprende proveer una primera composición. La primera composición de recubrimiento comprende:

- 15 un polímero;
 aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un modificador polimérico que contiene flúor;
 20 aproximadamente 5-15 % en peso de un agente inhibidor de la corrosión que comprende por lo menos un elemento entre Zn, Ca, Mg, Sr, Al, grupos fosfato funcionales, grupos molibdato funcionales, grupos fosfomolibdato funcionales, y grupos fosfosilicato funcionales;
 y
 25 aproximadamente 10-15 % en peso de partículas inorgánicas con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y 10 mm;
 en tanto el resto de la primera composición está compuesto por el polímero y el porcentaje de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento.

- 30 El método además comprende proveer una segunda composición de recubrimiento. La segunda composición de recubrimiento comprende un lubricante de película seca.

El método además comprende aplicar los recubrimientos primero y segundo sobre por lo menos la porción roscada de por lo menos los elementos perno o caja.

- 35 Una realización adicional de la invención provee un empalme roscado. El empalme comprende: un elemento perno y un elemento caja, donde el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja, donde por lo menos una superficie del elemento perno o caja es arenado;

- 40 una primera composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada del elemento perno, que comprende: un epoxi;
 aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un perfluoropoliéter;
 aproximadamente entre 5 y 15 % en peso de por lo menos un compuesto anticorrosivo seleccionado del grupo integrado por un compuesto de zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato, zinc calcio aluminio estroncio ortofosfato polifosfato silicato hidrato, zinc aluminio molibdeno ortofosfato hidrato, nitroisofalato de zinc, y
 45 fosfomolibdato de zinc; y
 aproximadamente entre 10 y 15 % en peso de óxido de zinc con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y 10 mm;

- en tanto el resto de la primera composición de recubrimiento está compuesta por epoxi y el porcentaje de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento; y

- 50 una segunda composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada del elemento caja, que comprende: aproximadamente entre 4 y 16 % en peso politetrafluoroetileno (PTFE);
 aproximadamente entre 8 y 24 % en peso de un epoxi reactivo;
 aproximadamente entre 1 y 6 % en peso de dióxido de titanio; y
 un solvente;

- 55 donde la cantidad de cada componente se basa en el peso total de la segunda composición de recubrimiento.

Otras realizaciones de la presente invención se refieren a las composiciones que pueden aplicarse a un empalme roscado u otras superficies.

60 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en sección transversal de una realización de un empalme que comprende roscas concordantes de un elemento perno y elemento caja;

- 5 Las Figuras 2A y 2B son vistas en sección transversal de los elementos perno y caja de la Figura 1, que muestran los sistemas de recubrimiento primero y segundo depositados sobre las superficies concordantes incipientes del perno y caja con el fin de proveer por lo menos protección contra la corrosión;
- 10 Las Figuras 3A-3E son ilustraciones esquemáticas de las superficies concordantes de los elementos perno y caja, que ilustran las configuraciones de las realizaciones de los sistemas de recubrimiento primero y segundo;
- 15 La Figura 4 es una fotografía de un ensayo de adherencia de cinta de corte cruzado de una realización de un sistema de recubrimiento basado en poliimida que usa grafito como un lubricante de estado sólido, que ilustra que el sistema de recubrimiento provee una excelente adhesión al sustrato;
- 20 La Figura 5 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que poseen relaciones modificadas de grafito a SiC;
- 25 La Figura 6 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de poliimida que contienen grafito y una concentración modificada de alcohol fluorado de carbono polimérico (D10H);
- 30 La Figura 7 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que poseen una concentración modificada de MoS₂ y D10H;
- 35 La Figura 8 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que poseen relaciones modificadas de MoS₂ y SiC;
- 40 La Figura 9 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que poseen una concentración modificada de PTFE y SiC;
- 45 La Figura 10 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que contienen D10H y poseen distintos lubricantes de estado sólido (TP9: grafito, TP11: PTFE, TP30: MoS₂, TP36: HDPE, TP33: MoS₂/SiC, TP14: grafito/SiC);
- 50 La Figura 11 es un histograma del promedio del coeficiente de fricción y coeficiente de desgaste en función del lubricante para las realizaciones de recubrimientos con matriz de poliimida que poseen distintos lubricantes de estado sólido;
- 55 La Figura 12 es una fotografía de una realización de un recubrimiento de poliimida delaminada, sin imprimación (composición TP30), luego de un ensayo con sal neutra de aproximadamente 70 h (SST);
- 60 La Figura 13 ilustra el mecanismo de la capa de interfaz de poliimida/metal de hidrólisis;
- La Figura 14 es una fotografía de una realización de una composición de recubrimiento de poliimida TP9 luego de un SST de aproximadamente 500 h. Un imprimador de glicidoxipropiltrióxido silano (GPTES) está presente entre el recubrimiento y el sustrato;
- Las Figuras 15A y 15B son fotografías de una realización de composición de recubrimiento de poliimida TP14 con un imprimador epoxi comercial; (15A) luego de un ensayo con vaporización de sal de aproximadamente 300 horas; (15B) luego de un ensayo con vaporización de sal de aproximadamente 500 horas;
- Las Figuras 16A y 16B son fotografías de una realización de composición de recubrimiento de poliimida TP30 con un imprimador epoxi comercial; (16A) luego de un SST de aproximadamente 500 h (16B) acercamiento de 16A, donde se observa una ampolla abierta sobre la superficie de recubrimiento;
- Las Figuras 17A-17C son fotografías de una realización de composición de recubrimiento de poliimida TP30 luego de un SST de aproximadamente 500 h, que ilustran el desprendimiento del recubrimiento; (17A) inmediatamente después del desprendimiento del recubrimiento no pegado – sustancialmente no se observó corrosión; (17B) luego de aproximadamente 10 minutos de exposición a condiciones ambientales, la superficie del sustrato expuesta, anteriormente limpia, muestra óxido; (17C) luego de aproximadamente 10 minutos más de exposición a condiciones ambientales, el recubrimiento sobre la porción superior fue removido, sustancialmente no muestra signos de corrosión;
- La Figura 18 es una fotografía de una realización de una composición de recubrimiento TP65 luego de un SST de aproximadamente 300 horas;

La Figura 19 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de epoxi que poseen distintas concentraciones de grafito y D10H;

5 La Figura 20 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de epoxi que poseen distintas concentraciones de MoS₂;

La Figura 21 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de epoxi que poseen distintas concentraciones de HDPE;

10 La Figura 22 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de recubrimientos con matriz de epoxi que poseen distintos lubricantes;

15 La Figura 23 es una fotografía de una realización de composición de recubrimiento TE13, sin imprimador, luego de un SST de aproximadamente 200 h que indica la delaminación alrededor de la raya;

Las Figuras 24A y 24B son fotografías de realizaciones de la composición de recubrimiento TE20, sin imprimación luego de un ensayo con vaporización de sal; (24A) luego de un SST de aproximadamente 200 h; (24B) luego de aproximadamente 500 h;

20 Las Figuras 25A y 25B son fotografías de realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE33 y TE34 luego de un SST de aproximadamente 400 h; (25A) TE33; (25B) TE44;

25 Las Figuras 26A-26C son fotografías de realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE48, TE49, TE50 luego de un SST de aproximadamente 400 h; (26A) TE48; (26B) TE49; (26C) TE50;

Las Figuras 27A y 27B son fotografías de realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE49 y TE50 luego de aproximadamente 400 h de exposición a pulverización de sal neutra; (27A) TE49; (27B) TE50;

30 La Figura 28 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE33, TE44, TE48, TE49, TE50 que poseen distintos aditivos anticorrosión;

35 Las Figuras 29A-29C son fotografías de una realización de composición de recubrimiento con matriz de epoxi TE44 luego de un SST; (29A) 500 h; (29B) 1100 h; (29C) 2000 h;

La Figura 30 es una fotografía de un sustrato metálico debajo de una composición de recubrimiento con matriz de epoxi TE44 luego de un SST;

40 La Figura 31 es un gráfico que traza el coeficiente de fricción en función de las vueltas para las realizaciones de composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE60, TE61, TE64, TE67, TE68 que poseen distintas cantidades de Heucophos® ZCP y ZnO, así como diferente tamaño de ZnO; y

45 Las Figuras 32A y 32B son fotografías de realizaciones de roscas de conexiones roscadas parcialmente recubiertas con composiciones de recubrimiento con matriz de epoxi TE64 (32A) y TE67 (32B); Puede observarse corrosión en las áreas no recubiertas.

50 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las realizaciones de la presente invención proveen sistemas de recubrimiento, y métodos de fabricación, para la protección de conexiones roscadas. Los sistemas de recubrimiento, en ciertas realizaciones, comprenden por lo menos un primer recubrimiento configurado para depositarse sobre por lo menos una porción de por lo menos un elemento entre las superficies de la conexión roscada con el fin de proveer por lo menos resistencia a la corrosión.

55 Opcionalmente, el primer recubrimiento puede además proveer lubricación. En realizaciones alternativas, los sistemas de recubrimiento comprenden el primer recubrimiento en combinación con una segunda composición de recubrimiento configurada para depositarse sobre por lo menos una porción de por lo menos un elemento entre las superficies de la conexión roscada con el fin de proveer lubricación. En particular, los recubrimientos son adecuados para aplicaciones como conexiones de tubos de acero roscados, donde están presentes cargas extremadamente altas y temperaturas locales elevadas, causadas por la fricción durante el proceso de armado. Otros detalles sobre tubos de acero roscados pueden encontrarse en la Patente Estadounidense Número 6,921,110, titulada "Threaded Join for Tubes", Patente Estadounidense Número 6,971,681, titulada "Threaded Pipe with Surface Treatment," y la

60

Solicitud de Patente Internacional Número WO/2007/063079, titulada "Threaded Connections With High and Low Friction Coatings," las cuales se incorporan por completo a la presente como referencia.

5 Los sistemas de recubrimiento expuestos a continuación proveen ventajas de rendimiento significativas cuando se emplean con conexiones roscadas. En general, los caños fabricados son transportados por ultramar, quedando expuestos al ambiente marino. Además, los caños fabricados son típicamente almacenados al aire libre cerca de una torre durante largos períodos de tiempo, y quedan sometidos a las condiciones climáticas locales, como lluvia y bajas o altas temperaturas. La exposición a estos tipos de ambientes puede conducir a la corrosión, formándose óxido lo cual es perjudicial no sólo para el armado sino para la integridad y rendimiento de la conexión. Así, los sistemas de conexión convencionales emplean compuestos de almacenamiento con el fin de evitar la corrosión durante el transporte y almacenamiento de los caños. Los compuestos de almacenamiento deben ser removidos inmediatamente antes del armado del caño y un compuesto aditivo se aplica facilitar el ajuste de los tubos.

10
15 Convenientemente, las conexiones libres de aditivos descritas en la presente tienen propiedades anticorrosión y, opcionalmente, de lubricación. Por ello estas conexiones pueden ser procesadas en planta, enviadas y almacenadas sin un tratamiento adicional antes del armado. Como resultado de ello, los pasos adicionales de eliminación del compuesto de almacenamiento y aplicación del aditivo pueden evitarse, con lo cual se reduce el tiempo y costo en el armado de tubos.

20 En ciertas realizaciones, la primera composición de recubrimiento comprende una capa de matriz polimérica que posee aditivos de inhibición de la corrosión dispersos. Los aditivos proveen el recubrimiento con la capacidad de proteger la conexión roscada subyacente de la corrosión, mientras que la matriz polimérica provee la primera composición de recubrimiento con una adecuada estabilidad térmica y adhesión. En realizaciones alternativas, refuerzos de nano-escala pueden dispersarse dentro de la matriz polimérica. Convenientemente, el refuerzo provee mejores propiedades mecánicas, en particular propiedades tribológicas como resistencia al desgaste. En realizaciones adicionales, lubricantes de estado sólido también pueden agregarse a la matriz polimérica de la primera composición de recubrimiento con el fin de proveer un coeficiente de fricción seleccionado a los recubrimientos.

25
30 En ciertas realizaciones, el segundo recubrimiento comprende un lubricante sólido disperso dentro de una mezcla de una resina epoxi y solvente. Otros aditivos, como estimuladores de la adhesión y modificadores poliméricos, pueden agregarse a cada una de las composiciones de recubrimiento primera y segunda, en la medida de lo necesario. Estos y otros objetos y beneficios de la presente invención se exponen con mayor detalle a continuación.

35 La Figura 1 ilustra un primer tubo 100 y un segundo tubo 104. Los tubos 100, 104 poseen extremos roscados complementarios que, al acoplarse, forman un empalme 110. El empalme 110 así comprende el primer tubo 100 provisto de una rosca 102 sobre una superficie externa, denominado "perno" o "elemento perno," y el segundo tubo 104 provisto de una rosca 106 sobre una superficie interna, denominada "caja" o "elemento caja." El elemento caja 104 es en general un tubo o un manguito, de acuerdo al tipo de empalme 110. La rosca 102 del elemento perno 100 está adaptada para acoplarse a la rosca 106 del elemento caja 104.

40 Una ampliación de las roscas 102, 106 del elemento perno 100 y elemento caja 104 se ilustra en las Figuras 2A, 2B. En ciertas realizaciones, la primera composición de recubrimiento 200, que provee por lo menos resistencia a la corrosión, y opcionalmente lubricación, se deposita sobre por lo menos una porción de por lo menos un elemento entre los elementos perno y caja 100, 104. En una realización, el primer recubrimiento 200 se deposita sobre por lo menos una porción del elemento perno 100. La segunda capa de recubrimiento 202, de estar presente, provee por lo menos lubricación y se deposita sobre por lo menos una porción de por lo menos un elemento entre los elementos perno y caja 102, 104. En una realización, la segunda composición de recubrimiento 202 se deposita sobre por lo menos una porción del elemento caja 104.

45
50 Se entenderá que esta configuración es solamente un ejemplo de la configuración de los sistemas de recubrimiento de la presente invención. En una realización alternativa, solamente la primera composición de recubrimiento puede usarse y depositarse sobre el elemento caja 104. En otras realizaciones, los recubrimientos primero y segundo 200, 202 se depositan aproximadamente en el área de las roscas 102, 106 de los elementos perno y caja 100, 104, respectivamente. En otras realizaciones alternativas, los recubrimientos primero y segundo 200, 202 se depositan sobre por lo menos una porción de los elementos perno y caja 100, 104 que pueden o no incluir por lo menos una porción de las roscas 102, 106. En otras realizaciones alternativas, los recubrimientos primero y segundo 200, 202 se depositan sobre sustancialmente toda la superficie de los elementos perno y caja 100, 104.

55
60 Las Figuras 3A-3E ilustran realizaciones de las composiciones de recubrimiento primera y segunda 200, 202 de la presente invención que indican las configuraciones de recubrimiento seleccionadas aplicadas al elemento perno 100 y elemento caja 104. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento primera y segunda 200, 202

comprenden respectivamente una sola capa. Debe entenderse que estas configuraciones son ejemplos y que no limitan en modo alguno las realizaciones de la presente invención.

5 En la realización de la Figura 3A, los recubrimientos primero y segundo 200, 202 se aplican como capas únicas al perno 100 y caja 104. Por ejemplo, el primer recubrimiento 200 se aplica a la superficie del elemento perno 100 y el segundo recubrimiento 202 se aplica al elemento caja 104. Alternativamente, según se ilustra en la Figura 3B, ambos recubrimientos 200, 202 pueden aplicarse a una sola superficie de las conexiones roscadas, el elemento perno 100 o elemento caja 104. Por ejemplo, ambos recubrimientos primero y segundo 200, 202 pueden aplicarse al elemento perno 100. En realizaciones adicionales, según lo ilustrado en la Figura 3C, ambos recubrimientos primero y segundo 200, 202 pueden aplicarse a cada uno de los elementos perno y caja 100, 104.

15 En realizaciones adicionales, múltiples revestimientos pueden aplicarse sobre las superficies adyacentes al empalme. Por ejemplo, según se ilustra en la Figura 3D, la primera composición de recubrimiento 200 puede estar presente como una primera y una tercera capa sobre el elemento perno 100, mientras que la segunda composición de recubrimiento 202 puede estar presente como una segunda capa sobre el elemento perno 104.

20 En realizaciones adicionales, el espesor de los recubrimientos primero y segundo 200, 202 puede variar entre si. Por ejemplo, según se ilustra en la Figura 3E, la primera composición de recubrimiento 200 puede ser más gruesa que la segunda capa de recubrimiento 202.

25 Debe entenderse que estas configuraciones antes ilustradas pueden modificarse en la medida de lo necesario. Por ejemplo, los recubrimientos pueden desplazarse del elemento perno 100 al elemento caja 104 y vice versa. Alternativamente, la posición de las composiciones de recubrimiento primera y segunda 200, 202 puede intercambiarse. Además, es posible proveer capas adicionales de acuerdo a las realizaciones descritas en la presente.

30 El espesor de los recubrimientos puede modificarse, en la medida de lo necesario. Por ejemplo, el espesor de cada una de las composiciones de recubrimiento primera y segunda 200, 202 puede oscilar entre aproximadamente 1 mm y 100 mm. En ciertas realizaciones, el espesor de cada una de las composiciones de recubrimiento primera y segunda 200, 202 puede oscilar aproximadamente entre 10 y 40 mm. En otras realizaciones, el espesor combinado de las capas de recubrimiento primera y segunda 200, 202 es inferior a aproximadamente 80 mm. En realizaciones adicionales, el espesor del primer recubrimiento 200 es inferior a aproximadamente 40 mm. En realizaciones adicionales, el espesor del segundo recubrimiento 202 es inferior a aproximadamente 30 mm. En otras realizaciones, los recubrimientos primero y segundo 200, 202 poseen aproximadamente espesores iguales.

35 Los recubrimientos primero y segundo 200, 202 pueden depositarse de acuerdo a técnicas en general conocidas en el arte. Por ejemplo, los elementos perno y caja 100, 104 pueden ser recubiertos por pulverización. En una realización, es posible emplear una unidad de pulverización automática para uso con geometrías cilíndricas (SPMA GmbH, Bissingen, Alemania). Alternativamente, los elementos perno y caja 100, 104 pueden ser recubiertos por inmersión. En realizaciones adicionales, es posible emplear técnicas como deposición láser por pulsos, deposición química de vapor, y deposición electromecánica. Para la deposición de múltiples capas en la superficie de un solo elemento perno 100 o caja 104, estas técnicas pueden ser repetidas, en la medida de lo necesario. Además, estas técnicas pueden ser ejecutadas individualmente o combinadas.

45 Antes de la deposición, en ciertas realizaciones, la superficie de por lo menos un elemento entre los elementos perno y caja puede ser sometida a un tratamiento de superficie diseñado para mejorar la adhesión de los recubrimientos depositados sobre la superficie sobre la cual se aplican. El tratamiento además está diseñado para mejorar la calidad del empalme de las conexiones roscadas así fabricadas. Los ejemplos de tales tratamientos de superficie incluyen, entre otros, arenado, fosfatización, y enchapado con cobre.

50 En una realización, la matriz polimérica de la primera composición de recubrimiento comprende una poliimida. Las poliimidias poseen una buena adhesión a los metales, lo cual facilita la resistencia a la corrosión provista por la composición del primer recubrimiento. Otra ventaja de los sistemas de poliimida es su baja absorción de agua, aproximadamente 0.1 % en peso. La baja absorción de agua le permite a las poliimidias comportarse como una barrera contra el agua, mejorando la resistencia a la corrosión provista por la composición del primer recubrimiento. Las poliimidias además poseen una alta resistencia a la temperatura, lo cual estabiliza las propiedades tribológicas de la primera composición de recubrimiento durante el deslizamiento funcional.

60 Las realizaciones de la poliimida además pueden combinarse con imprimaciones para estimular la adhesión del recubrimiento. Los ejemplos de imprimaciones adecuadas pueden incluir, entre otros, imprimaciones a base de silano y a base de epoxi comerciales. Los grupos silano forman complejos estables con las superficies de metales, mientras que en las imprimaciones a base de epoxi, la adhesión es el resultado de la reacción del grupo epoxi con la

superficie metálica. Por ejemplo, sistemas a base de silano con glicidoxipropiltriétoxi silano (GPTES) pueden ser empleados para estabilizar la interfaz entre los recubrimientos de poliimida y las superficies metálicas.

5 En una realización alternativa, la matriz polimérica de la primera composición de recubrimiento comprende un epoxi. Los epoxis proveen una adhesión excelente a superficies polares. Además, los epoxis pueden formar películas auto-curables que no requieren de un calentamiento externo intenso del recubrimiento para la densificación, lo cual facilita el procesamiento de nanocompuestos que incorporan estos materiales. En ciertas realizaciones, una resina de laminación "L20" (R&G GmbH), que comprende resinas de Bisfenol-A Epiclorhidrina oligoméricas, puede utilizarse en conjunto con isoforonadiamina como endurecedor.

10 En ciertas realizaciones, la matriz polimérica de la primera composición de recubrimiento se modifica. Por ejemplo, los polímeros pueden ser modificados con pequeñas cantidades de compuestos que contienen flúor, como perfluoropoliéteres reactivos. El modificador mejora las propiedades de barrera de los polímeros contra la penetración del agua debido al carácter hidrófobo del compuesto que contiene flúor. En una realización, el perfluoropoliéter reacciona químicamente con el polímero, formando una pluralidad de enlaces covalentes entre el perfluoropoliéter y el polímero. Además, el perfluoropoliéter puede ser condensable con la cadena de la matriz polimérica principal. En una realización, el perfluoropoliéter comprende Fluorolink® D10H (Solvay Solexis). Este compuesto puede alternativamente denominarse D10H en la presente. En ciertas realizaciones, es posible utilizar aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso del modificador polimérico que contiene flúor, en base al peso total de la primera composición de recubrimiento. En otras realizaciones, es posible emplea fluoro compuestos no reactivos para lograr este fin.

15 En realizaciones adicionales, es posible emplear modificadores poliméricos adicionales. Por ejemplo, la matriz de poliimida puede modificarse con unidades de polisiloxanos flexibles usando polidimetilsiloxano terminado en aminopropilo. El siloxano reduce la temperatura de transición vítrea del polímero y, en consecuencia, permite la relajación del esfuerzo mecánico dentro del recubrimiento. En ciertas realizaciones, puede emplearse aproximadamente entre 10 y 20 % en peso del polidimetilsiloxano, en base al peso total de la primera composición polimérica.

20 En ciertas realizaciones, la primera composición de recubrimiento además comprende aditivos de nano-escala y/o micro-escala que actúan para mejorar el rendimiento del recubrimiento. En ciertas realizaciones, el aditivo puede estar configurado para estimular la adhesión de la composición de recubrimiento al sustrato. En realizaciones alternativas, los aditivos pueden estimular la estabilidad mecánica de la composición. En realizaciones adicionales, los aditivos además mejoran la resistencia a la corrosión. Estos aditivos pueden estar presentes individualmente o combinados con la composición del recubrimiento.

25 En una realización, la primera composición de recubrimiento comprende por lo menos un aditivo de adhesión. En ciertas realizaciones, el aditivo comprende una micropartícula o una nanopartícula. Los ejemplos de aditivos de adhesión incluyen, entre otros, óxido de zinc (ZnO) y un talco. ZnO mejora adhesión de la composición del recubrimiento, especialmente en entornos húmedos, actuando como un relleno, inhibiendo sustancialmente la absorción de humedad por la matriz polimérica. En otras realizaciones, el aditivo de adhesión comprende un talco, como Microtalc® AT1. Debido a su estructura tipo plaqueta, el talco mejora la adhesión de la composición de recubrimiento actuando además como una barrera, inhibiendo también la absorción de agua en la matriz polimérica. Convenientemente, el óxido de zinc puede además mejorar la resistencia a la corrosión del recubrimiento, según se expone a continuación. En ciertas realizaciones, aditivos de ZnO con un diámetro promedio de entre aproximadamente 10 nm y 100 mm pueden emplearse. En realizaciones alternativas, diámetro promedio de los aditivos de ZnO oscila entre aproximadamente 10 nm y 10 mm. En realizaciones adicionales, el diámetro promedio de los aditivos de ZnO oscila entre aproximadamente 10 nm y 300 nm. Aproximadamente entre 10 y 15 % en peso del aditivo de adhesión, en base al peso total de la primera composición de recubrimiento, puede utilizarse.

30 También es posible incorporar refuerzos en la matriz polimérica de la primera composición de recubrimiento. La adición de refuerzos mejora la dureza y resistencia al desgaste de los recubrimientos, mejorando su durabilidad mecánica. En ciertas realizaciones, los refuerzos comprenden partículas inorgánicas. Las partículas pueden además poseer diámetros promedios que oscilan aproximadamente entre la micro-escala (aproximadamente 1 mm a aproximadamente 500 mm) y la nano-escala (1 nm a aproximadamente 500 nm), respectivamente. En ciertas realizaciones, las partículas poseen diámetros promedios inferiores a aproximadamente 300 nm. Convenientemente, como resultado de la durabilidad mecánica impartida a los recubrimientos por el refuerzo, los recubrimientos requieren menos mantenimiento y reemplazo que los recubrimientos menos durables. En una realización, pueden emplearse nanopartículas de carburo de silicio (SiC), dióxido de titanio (TiO₂) óxido de aluminio (Al₂O₃), o dióxido de silicio (SiO₂). En otra realización, la superficie del refuerzo puede modificarse con grupos funcionales orgánicos. En ciertas realizaciones, aproximadamente entre 5 y 10 % en peso de refuerzo, en base al peso total de la primera composición de recubrimiento, puede utilizarse.

Además es posible emplear lubricantes de estado sólido a la composición de recubrimiento con el fin de proveer el recubrimiento con un bajo coeficiente de fricción, mejorándose su capacidad de lubricación. Esta propiedad de lubricación reduce los esfuerzos mecánicos y el desgaste experimentado por los componentes de acople de la conexión roscada, así como reduce el calor generado durante el contacto de los componentes. En una realización, los lubricantes de estado sólido comprenden sólidos con un tamaño del orden de micrones. Los ejemplos del lubricante de estado sólido pueden incluir, entre otros politetrafluoroetileno (PTFE), Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Grafito, y MoS₂. Las formulaciones específicas se exponen en los ejemplos que siguen. En ciertas realizaciones, puede utilizarse aproximadamente entre 3 y 30 % en peso del lubricante sólido, en base al peso total de la primera composición de recubrimiento, en la composición del recubrimiento.

En realizaciones adicionales, la composición comprende compuestos inhibidores de la corrosión. En ciertas realizaciones, los compuestos anticorrosión comprenden por lo menos un elemento entre Zn, Ca, Mg, Sr, Al, grupos fosfato funcionales, grupos de ortofosfato funcionales, grupos de borofosfato funcionales, grupos de polifosfato funcionales, grupos molibdato funcionales, grupos fosfomolibdato funcionales, borosilicatos, y grupos fosfosilicato funcionales. Los ejemplos pueden incluir, entre otros, trifosfato de aluminio, fosfosilicato de estroncio zinc, fosfato de zinc, óxido de zinc, molibdato de zinc, fosfomolibdato de zinc, molibdato de zinc calcio, y fosfomolibdato de zinc calcio, ortofosfato de aluminio zinc hidrato, ortofosfato de zinc hidrato, ortofosfato de molibdeno zinc hidrato, zinc calcio aluminio estroncio ortofosfato polifosfato silicato hidrato, estroncio aluminio polifosfato hidrato, calcio aluminio polifosfato hidrato, zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato, zinc borato ortofosfato hidrato, calcio hidrógeno fosfato, bario borofosfato, estroncio borofosfato, calcio borosilicato, bario fosfosilicato, estroncio fosfosilicato, y calcio fosfosilicato. En ciertas realizaciones por lo menos un elemento entre Heucophos® ZCP, Heucophos® ZCP-Plus, Heucophos® ZAM, Heucophos® ZAM-Plus, y Heucorin® RZ (Heubach GmbH Alemania) puede utilizarse. Estos compuestos pueden ser alternativamente denominados ZCP, ZCP-Plus, ZAM, ZAM-Plus, y RZ en la presente. En ciertas realizaciones, la cantidad total de todos los compuestos anticorrosión oscila aproximadamente entre 5 y 15 % en peso en base al peso total de la primera composición de recubrimiento.

En otras realizaciones, la primera composición de recubrimiento puede además comprender aditivos para mejorar la conductividad. Por ejemplo, aproximadamente entre 1 y 5 % en peso de negro de humo, donde la cantidad se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento, puede utilizarse.

La Tabla a continuación ilustra realizaciones seleccionadas de las cantidades relativas de cada componente presente en la composición del primer recubrimiento:

Muestra	Epoxi (L20)	HDPE (g)	D10H (g)	ZCP (g)	ZnO - 1 µm (g)	ZnO - 50 nm (g)
TE60	25	1	0.3	0	4	0
TE61	25	1	0.3	0	0	4
TE62	25	1	0.3	0.5	4	0
TE63	25	1	0.3	1	4	0
TE64	25	1	0.3	2	4	0
TE65	25	1	0.3	0.5	0	4
TE66	25	1	0.3	1	0	4
TE67	25	1	0.3	2	0	4
TE68	25	1	0.3	0	0	0

Por ejemplo, la composición TE64 comprende aproximadamente 77.4 % en peso de resina epoxi L20, aproximadamente 3.1 % en peso de HDPE y 0.9 % en peso de Fluorolink® D10H como lubricantes de estado sólido, aproximadamente 6.2 % en peso de Heucophos® ZCP, y aproximadamente 12.4 % en peso de ZnO con un tamaño de aproximadamente 1 µm. TE67 comprende aproximadamente 77.4 % en peso de resina epoxi L20, aproximadamente 3.1 % en peso de HDPE y 0.9 % en peso de Fluorolink® D10H como lubricantes de estado sólido, aproximadamente 6.2 % en peso de Heucophos® ZCP, y aproximadamente 12.4 % en peso de ZnO con un diámetro promedio de aproximadamente 50 nm. Todos los porcentajes se expresan en base al peso total de la composición.

Las realizaciones de la segunda composición de recubrimiento comprenden un lubricante de película seca. Un polvo de lubricante sólido se dispersa dentro de una mezcla que comprende una resina epoxi reactiva y solventes. En ciertas realizaciones, el polvo lubricante comprende politetrafluoroetileno (PTFE) y el solvente comprende 2-metoxi-1-metil-etil acetato. En algunas realizaciones, es posible agregar además polvo de dióxido de titanio (TiO₂) a la composición. Es posible agregar TiO₂ antes, luego o conjuntamente con el polvo de PTFE.

La relación de los componentes puede modificarse, en la medida de lo necesario. Los componentes sólidos (polvos y epoxi) están presentes en una cantidad que oscila aproximadamente entre 20-40 % en peso y el solvente está

5 presente en una cantidad que oscila aproximadamente entre 60-70 % en peso, en tanto los porcentajes se expresan en base al peso total de la segunda composición de recubrimiento. De los sólidos, el polvo de PTFE está presente en una cantidad entre aproximadamente 20-40 % en peso, la resina epoxi está presente en una cantidad entre aproximadamente 40-60 % en peso, y el polvo de TiO₂ está presente en una cantidad entre aproximadamente 5-15% del peso total de los componentes sólidos.

10 En una realización, la segunda composición de recubrimiento comprende:
aproximadamente entre 4 y 16 % en peso politetrafluoroetileno (PTFE);
aproximadamente entre 8 y 24 % en peso de un epoxi reactivo;
aproximadamente entre 1 y 6 % en peso de dióxido de titanio; y
un solvente.

15 Para proveer una dispersión sustancialmente homogénea de los polvos sólidos, la composición fue agitada durante aproximadamente 20 minutos. La resina resultante posee una viscosidad que oscila aproximadamente entre 28-32 s en copa Ford No. 4 a 25°C. En realizaciones alternativas, la viscosidad de la resina fue de aproximadamente 26-28 s en una copa Ford No. 4 a 25°C.

20 En realizaciones alternativas, una mezcla de solventes puede emplearse. Por ejemplo, una mezcla de 2-metoxi-1-metil-etil acetato y xileno puede emplearse.

En realizaciones alternativas, el lubricante de película seca puede comprender una película auto lubricante, como una aleación metálica.

25 Ejemplos

Las realizaciones de los recubrimientos primero y segundo, según lo expuesto, pueden utilizarse en conectores roscados. Con el fin de evaluar el rendimiento de los recubrimientos, los recubrimientos fueron pulverizados sobre substratos metálicos y sometidos a diversos ensayos. Salvo indicación en contrario, se emplearon muestras de substrato de acero N80 en las pruebas. La adhesión, coeficiente de fricción, rugosidad de superficie, resistencia al desgaste, y a la corrosión fueron examinados en composiciones de recubrimiento con matrices de poliimida- y epoxi-

35 El ensayo de corrosión fue ejecutado mediante el ensayo de pulverización de sal neutra (SST) de acuerdo a DIN 50021/ASTM B117, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus." En general, las muestras del ensayo fueron expuestas a una vaporización de solución de NaCl en puntos y bajo ángulos específicos. La concentración de la solución de NaCl puede oscilar entre aproximadamente 3.5 y 20% y fue de aproximadamente 5%, salvo indicación en contrario. Se realizaron rayones en el recubrimiento con el fin de investigar cómo la corrosión avanza cuando la capa de recubrimiento está dañada y la base de metal queda expuesta.

40 El coeficiente de fricción de las composiciones de recubrimiento fue examinado mediante un ensayo de tribómetro tipo "pin-on-disc" de acuerdo a DIN 50324. Los parámetros aproximados de la prueba fueron $P = 2 \text{ N}$, $v = 10 \text{ cm/s}$, 10 cm/s , $r = 15 \text{ mm}$, y $s = 1000 \text{ m}$.

45 En ciertas realizaciones, las superficies de los elementos perno y caja 100, 104 fueron limpiadas antes de la aplicación de las composiciones de recubrimiento. Una o más de varias técnicas de limpieza pueden utilizarse, en la medida de lo necesario.

50 En una primera técnica de limpieza, las superficies metálicas de los elementos perno y caja fueron lavadas primero con acetona. A continuación, las superficies fueron limpiadas en un baño ultrasónico durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 75°C usando un agente de limpieza industrial (Bonder T5400). El baño fue seguido por un lavado con agua corriente y un lavado durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente temperatura ambiente con agente de limpieza UNIBOND HDH. El agente de limpieza restante fue removido con agua corriente y las superficies se secaron durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 120°C.

55 En una segunda técnica de limpieza, las superficies metálicas de los elementos perno y caja primero fueron lavadas con xileno. A continuación, las superficies fueron limpiadas en un baño ultrasónico durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 75°C usando un agente de limpieza industrial (Bonder T5400). El baño fue seguido por un lavado con agua corriente y un lavado durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 80°C con agente de limpieza UNIBOND HDH. El agente de limpieza restante fue removido con agua corriente y las superficies se secaron durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 120°C. Las superficies así preparadas
60 demostraron una rugosidad promedio (Ra) de aproximadamente 0.61 mm, una profundidad de rugosidad promedio (Rz) de aproximadamente 3.8 mm, y una rugosidad de pico a valle (Rmax) de aproximadamente 4.32 mm.

En una tercera técnica de limpieza, las superficies metálicas de los elementos perno y caja fueron inicialmente arenadas. A continuación, las superficies fueron limpiadas en un baño ultrasónico durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 80°C usando un agente de limpieza industrial (Bonder T5400). El baño fue seguido por un lavado con agua corriente y un lavado durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60°C con agente de limpieza UNIBOND HDH. El agente de limpieza restante fue removido con agua corriente y las superficies se secaron durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 120°C. Adviértase que este procedimiento arrojó superficies y cambios sustancialmente reproducibles en la rugosidad de superficie. Las superficies así preparadas demostraron una rugosidad promedio (Ra) de aproximadamente 0.92 mm, una profundidad de rugosidad promedio (Rz) de aproximadamente 6.09 mm, y una rugosidad de pico a valle (Rmax) de aproximadamente 8.4 mm.

En realizaciones alternativas, el procedimiento de limpieza comprende solamente el arenado.

Ejemplos – Sistemas a base de poliimida

La matriz de poliimida fue preparada a partir de 4,4'-Bis(3-aminofenoxi)difenilsulfona (BAPPS) y comonomeros de dianhídrido piromelítico (PMDA) mediante una reacción de poliadición en N-Metilpirrolidona (NMP) como solvente. Esta composición monomérica es altamente polar, proveniente de los agrupamientos fenoxi y fenilsulfona, lo cual es beneficioso para la adhesión.

Esta composición además permite que el material de la matriz libere altas cantidades de nanopartículas inorgánicas y partículas lubricantes, en la medida de lo necesario. Adicionalmente, un perfluoropoliéter que contiene grupos hidroxilo (Fluorolink® D10H, Solvay Solexis) fue agregado como co-monómero a la mezcla de reacción. El producto intermedio resultante fue una estructura de ácido poliámico con grupos laterales de perfluoropoliéter colgantes.

En un primer ensayo, la poliimida sin curar fue mezclada con nanopartículas de SiC y un lubricante de estado sólido (grafito) en las proporciones que se indican a continuación en la Tabla 1. Las mezclas fueron subsecuentemente aplicadas por vaporización a las superficies de acero limpias y se curaron térmicamente hasta aproximadamente 150 °C.

Tabla 1 – Nanocompuestos de Grafito/Poliimida

Muestra Nro.	PMDA 97% puro [g]	BAPPS 95% puro [g]	Grafito [g]	SiC [g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TP20	3.8	8.46	3.5	0	0.3	1.20E-04
TP19	3.8	8.46	3.5	0	0.7	5.65E-05
TP21	3.8	8.46	4.95	0	0.7	2.12E-04
TP22	3.8	8.46	6.5	0	0.7	3.98E-04
TP9	3.8	8.46	3.5	0	1.5	2.48E-04
TP13	3.8	8.46	0	3.5	1.5	1.41E-06
TP14	3.8	8.46	1.75	1.75	1.5	5.18E-06
TP15	3.8	8.46	2.6	0.9	1.5	6.78E-06

Ejemplo 1: Ensayos de adherencia de cinta de corte cruzado – Composiciones de Grafito/Poliimida

El ensayo adherencia de cinta de corte cruzado fue usado para caracterizar la adhesión del recubrimiento de acuerdo a ASTM D3359-02, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test". De acuerdo a la norma, una herramienta de corte con hoja se usa para realizar cortes cruzados en el recubrimiento depositado sobre el sustrato. Luego, una cinta adhesiva se coloca sobre la superficie del corte y luego se desprende. Si partes del recubrimiento permanecen en la cinta, se determina que la adhesión del recubrimiento es insuficiente.

La clasificación de los resultados del ensayo se realiza mediante comparación visual con la Norma, que define el área afectada de la sección de prueba en términos del porcentaje del recubrimiento que se desprende de la superficie por acción de la cinta.

Una clasificación de 0 a 5 clasifica la adhesión de la sección de la muestra de ensayo de 100% aprobado (0) a desaprobado (5), donde más del 65% del área de ensayo se desprende de la superficie.

El ensayo de adherencia de cinta de corte cruzado indicó una buena adhesión (cc/tt 0/0) para las composiciones de recubrimiento presentadas en la Tabla 1. La Figura 4 ilustra una fotografía de un ejemplo representativo examinado inicialmente para la adhesión. La imagen ilustra que el recubrimiento permanece sustancialmente adherido al sustrato.

Ejemplo 2: Caracterización tribológica – Nanocompuestos de Grafito/Poliimida

La influencia de los lubricantes de estado sólido y el refuerzo sobre la fricción y desgaste del nanocompuesto fue examinada mediante el ensayo en tribómetro tipo "pin-on-disc" de acuerdo a DIN 50324. Los parámetros de ensayo aproximados fueron $P = 2 \text{ N}$, $v = 10 \text{ cm/s}$, $r = 15 \text{ mm}$, y $s = 1000 \text{ m}$. Se investigaron los sistemas de recubrimiento TP9, TP13, TP14, y TP15, cada uno de los cuales posee aproximadamente cantidades similares de D10H, aproximadamente 1.5g. Es de destacar que la muestra TP9 carece del refuerzo de SiC.

Los resultados del ensayo "pin-on-disc" se presentan en la Figura 5 y se resumen en la Tabla 1 anterior, donde k es la resistencia al desgaste. A partir de la Figura 5 puede observarse que, con grafito como lubricante de estado sólido, coeficientes de fricción en el rango de $m = 0.1-0.2$ fueron obtenidos. Los coeficientes de desgaste medidos fueron de aproximadamente $k = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Se cree que la baja resistencia al desgaste para los recubrimientos que contienen grafito es causada por la blandura propia del grafito, que reduce la rigidez de los recubrimientos. La adición de grafito y SiC en una relación de aproximadamente 1:1 (composición TP14) indica que la resistencia al desgaste mejora, mejorándose además levemente el comportamiento de fricción.

Ejemplo 3: Rugosidad de Superficie - Sistemas de recubrimiento a base de Grafito/Poliimida

Un tópico tribológico importante es el tema de cómo la rugosidad de superficie influencia el comportamiento de fricción. Dado que la fricción y el desgaste son en general procesos concurrentes, los desechos en general comienzan a desarrollarse desde el momento en el cual un proceso de deslizamiento se produce sobre una superficie. Estos desechos incrementan el coeficiente de fricción dramáticamente y, en consecuencia, es importante que sean eliminados de la trayectoria de deslizamiento. Esta eliminación se realiza mediante la recolección de los desechos en las cavidades de la rugosidad de superficie. Dado que el desgaste depende además de la rugosidad de superficie, produciendo las superficies rugosas más desechos por desgaste que las superficies lisas, puede determinarse un rango de rugosidad de superficie que optimice en forma sustancial el equilibrio de desgaste/fricción. Este efecto puede observarse con el menor coeficiente de fricción.

En el sistema de poliimida, la rugosidad de superficie se modifica y se optimiza en forma sustancial usando alcohol fluorado de carbono polimérico (D10H). D10H actúa como un surfactante, enriqueciendo la superficie del recubrimiento de poliimida resultante por razones de termodinámica. El resultado es una reducción en la energía libre de la superficie, que puede usarse para modificar la rugosidad de la superficie. La Tabla 2 y la Figura 6 indican la dependencia del coeficiente de fricción sobre la rugosidad de superficie.

Tabla 2 - Influencia de D10H sobre la rugosidad de superficie de sistemas de recubrimiento de grafito/poliimida.

Muestra Nro.	PMDA puro [g]	97%	BAPPS puro [g]	95%	Grafito SiC [g]	[g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TP9	3.8		8.46		3.5		1.5	0.29
TP19	3.8		8.29		3.5		0.7	0.17
TP20	3.8		8.29		3.5		0.3	0.31

A partir de la Figura 6, puede derivarse que el coeficiente de fricción cambia en más de aproximadamente 100%, de acuerdo a la rugosidad de superficie de las muestras. En una realización, una rugosidad de superficie óptima para los sistemas de poliimida, con respecto a un bajo coeficiente de fricción, es de aproximadamente $R_a = 0.3 \text{ mm}$. Esto se logra mediante el uso de aproximadamente 8.5 % en peso de Fluorolink® D10H en la matriz polimérica. Adicionalmente, debe mencionarse que además de la concentración de alcohol fluorado, la rugosidad de superficie además depende de la fracción de volumen de lubricante en la matriz. En orden a preparar sistemas con matrices comparables, la concentración de perfluoropoliéter se mantuvo aproximadamente constante con respecto la matriz sin reforzar.

Ejemplo 4: Caracterización Tribológica - Sistemas de recubrimiento de MoS2/Poliimida

El comportamiento de fricción y desgaste de las realizaciones de sistemas de recubrimiento que incorporan un segundo tipo de lubricante de estado sólido, MoS₂, también fue investigado. La Tabla 3 ilustra las composiciones de los sistemas de poliimida que contienen MoS₂ como lubricante, y los correspondientes coeficientes de desgaste de los experimentos de fricción. Salvo indicación en contrario, el material de la matriz contiene poliimida.

Tabla 3 – Resultados del ensayo de desgaste para sistemas de recubrimiento de MoS2/SiC

Muestra No.	PMDA 97% puro	BAPPS 95% puro	MoS ₂ [g]	SiC [g]	D10H [g]	k [mm ³ /Nm]
TP30	3.8	8.29	3.5	0	1.5	2.98E-04
TP31	3.8	8.29	1.75	0	1.5	5.18E-05
TP32	3.8	8.29	0.9	0	1.5	2.36E-06
TP41	3.8	8.29	3.1	0.4	1.5	4.88E-04
TP33	3.8	8.29	2.6	0.9	1.5	2.36E-06
TP34	3.8	8.29	1.75	1.75	1.5	1.17E-05
TP35	3.8	8.29	0.9	2.6	1.5	n.d.
TP36	3.8	8.46	3.5	0	1.5	n.d.
			(HDPE)			
TP13	3.8	8.46	0	3.5	1.5	1.41E-06
TP44	3.8	8.46	3.5	0	0.7	7.72E-04
TP45	3.8	8.46	3.5	0	0.3	2.64E-03

La Figura 7 ilustra la correspondiente dependencia del coeficiente de fricción sobre el número de pasadas de deslizamiento para sistemas de poliimida que contienen solamente MoS₂ sin las Nanopartículas de SiC (TP30, TP31, TP32, TP44, y TP45). MoS₂, con relación al grafito como lubricante, muestra aproximadamente el mismo comportamiento de acuerdo a los parámetros del ensayo. En el caso de grafito, una concentración de aproximadamente 8.5 % en peso de perfluoropoliéter (composiciones TP30, TP 31, TP 32) resultó óptima para el comportamiento bajo fricción.

Para investigar la influencia de las Nanopartículas de SiC sobre las propiedades tribológicas, se usaron distintas proporciones de MoS₂ a SiC en la matriz y los recubrimientos fueron caracterizados. Los resultados de esta caracterización se presentan en la Figura 8.

Para composiciones que contienen MoS₂, la adición de SiC solamente mostró un efecto sustancial sobre la resistencia al desgaste, mientras el coeficiente de fricción fue prácticamente el mismo que para los recubrimientos sin SiC. Esto puede observarse mejor en la comparación presentada en la Figura 11, que se expone en detalle a continuación.

Por otra parte, además según lo ilustrado en la Figura 8, un factor de fricción relativamente bajo, inferior a aproximadamente 0.1, se observó en algunos recubrimientos de hasta aproximadamente 4000 ciclos (vueltas). Esta tendencia también se advierte en la Figura 9, con los sistemas de PTFE/SiC luego de aproximadamente 2500 ciclos.

Ejemplo 5: Caracterización Tribológica – Lubricantes de PTFE

Para obtener bajos valores de fricción, se investigaron las incorporaciones de lubricante de estado sólido polimérico al sistema de recubrimiento. La Tabla 4 y la Figura 9 presentan experimentos seleccionados con PTFE y PTFE/SiC.

Tabla 4 – Resultados de Ensayo de Desgaste para Sistemas de Recubrimiento de PTFE/SiC

Muestra Nro.	PMDA 97% puro	BAPPS 95% puro	PTFE [g]	SiC [g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TP11	3.8	8.46	3.5	0	1.5	7.07E-04
TP17	3.8	8.46	1.75	1.75	1.5	2.35E-06

El comportamiento de PTFE (TP11) y PTFE/SiC (TP17) fue sustancialmente opuesto al de los recubrimientos de grafito y MoS₂ antes expuestos. En el caso de PTFE, la adición de SiC mejoró significativamente el coeficiente de desgaste pero, además, incrementó dramáticamente el coeficiente de fricción.

Ejemplo 6: Caracterización Tribológica – Lubricantes de Poliimida/HDPE

Una característica de los sistemas de poliimida es su temperatura de curado relativamente alta, que puede dar como resultado la separación de fases cuando se usa HDPE como lubricante polimérico. Este recubrimiento fue sintetizado (composición ilustrada en la Tabla 3, TP36) y este sistema demostró el menor coeficiente de fricción de las composiciones descritas hasta el momento (Figura 10).

Sin embargo, el sistema de recubrimiento sintetizado con HDPE exhibe separación de fase, lo cual puede ser perjudicial para la resistencia a las propiedades de corrosión del sistema de recubrimiento.

Ejemplo 7: Comparación de las Propiedades tribológicas de sistemas de recubrimiento de poliimida que poseen distintos lubricantes

Una comparación del comportamiento de fricción y desgaste de las composiciones de recubrimiento que poseen distintos lubricantes de estado sólido se ilustra en la Figura 11. Las investigaciones del comportamiento bajo fricción de los lubricantes de estado sólido seleccionados, en una realización, indican que la menor fricción se obtuvo usando HDPE y PTFE como lubricantes (Figura 10). Las composiciones que comprenden más de aproximadamente 20% en peso de lubricante de estado sólido fueron testeadas en la prueba de "pin-on-disc", debido al hecho que un recubrimiento polimérico además contiene aproximadamente 8.5% en peso de D10H y un contenido de aproximadamente 30 % en peso de relleno. Mayores cantidades de sólidos dieron como resultado recubrimientos sustancialmente quebradizos, los cuales no pudieron ser sometidos a experimentos de fricción. La adición de SiC, como relleno duro al recubrimiento, mejoró la resistencia al desgaste en forma significativa. En el caso del grafito, la adición de SiC además mostró efectos positivos sobre el comportamiento bajo fricción de las muestras (Figura 10, Figura 11).

Ejemplo 8: Ensayo de corrosión de sistemas de recubrimiento a base de poliimida

Para investigar la protección contra las propiedades de corrosión de los recubrimientos de poliimida, todos los recubrimientos fueron sometidos a SST durante aproximadamente 500 h, de acuerdo a DIN 50021/ASTM B117. Estos experimentos demostraron que la interfaz entre la matriz de poliimida y el sustrato metálico es muy sensible a la hidrólisis. Todos los recubrimientos de poliimida que fueron aplicados directamente sobre la superficie de acero limpia se desprendieron luego de aproximadamente 70 h de SST. Una ilustración representativa de esta delaminación se ilustra en la Figura 12.

El motivo de la sensibilidad contra la hidrólisis y la delaminación podría explicarse por el hecho que la adhesión de las poliimidias se basa en la formación de enlaces éster entre la capa de polímero y la superficie metálica. El origen de estos grupos éster puede ser la poliamida ácida, que se usa como precursor para el sistema de poliimida. Estos enlaces éster son sitios posibles de hidrólisis, lo cual conduce a la imidización, que puede dar como resultado una pérdida de adhesión (Figura 13).

Para abordar este problema, es posible realizar una estabilización de la interfaz con el metal mediante el uso de imprimaciones adecuadas, o una modificación de la matriz de poliimida propiamente dicha, con el fin de obtener diferentes grupos de anclaje estables sobre la superficie. Los isocianatos forman complejos con las superficies metálicas y una modificación de los grupos de superficie éster mediante la reacción con diisocianatos para obtener los grupos de anclaje de isocianato. Este tipo de modificación de la matriz fue examinada en ensayos pero no solucionó el problema de delaminación.

Para mejorar la adhesión de los recubrimientos de poliimida, se testearon dos sistemas de imprimación distintos: (a) imprimaciones a base de silano, donde los grupos silano forman complejos estables con la superficie metálica y (b) imprimaciones a base de epoxi industriales donde la adhesión es el resultado de la reacción del grupo epoxi con la superficie metálica. Se espera que los sistemas a base de silano con GPTES (glicidoxipropiltrióxido silano) estabilicen la interfaz entre el recubrimiento de poliimida y la superficie del sustrato metálico. En base a los resultados del SST, puede concluirse que el sistema de imprimación GPTES tiende a ser sensible a la hidrólisis, lo cual produce una delaminación luego de 500 h SST (Figura 14).

Con las imprimaciones a base de epoxi, se lograron los siguientes resultados (Figuras 15A, 15B y Figura 16A). Con relación a la imprimación GPTES (Figura 14), el uso de imprimación de epoxi tiende a producir un incremento de la adhesión. Además, luego de aproximadamente 300 h de SST (Figura 15A), así como también aproximadamente 500 h de SST (Figura 15B), el sistema de poliimida con MoS₂/SiC (TP30) y grafito/SiC (TP14) respectivamente, sustancialmente no mostró delaminación cerca de las rayas. Sobre ambas muestras, se detectó solamente un leve ampollado (por ejemplo, Figura 16B).

Al menos una diferencia entre los recubrimientos de grafito/SiC (TP14) y MoS₂/SiC (TP30) estuvo dada por las ampollas del recubrimiento de MoS₂/SiC que fueron más pequeñas que aquellas del recubrimiento de grafito/SiC.

Para investigar la corrosión bajo las ampollas luego de pasar el requerimiento de aproximadamente 500 h SST, una ampolla del recubrimiento de MoS₂/SiC fue abierta manualmente. Bajo la ampolla prácticamente no se detectó corrosión sobre la superficie metálica. Los mismos resultados se obtuvieron desprendiendo por completo el recubrimiento, prácticamente sin observarse corrosión, lo cual corrobora lo dicho anteriormente (Figuras 17A, 17B, 17C).

A partir de los resultados antes indicados, puede concluirse que las propiedades de barrera de la matriz de poliimida pueden ser suficientes para inhibir al menos parcialmente la tendencia a la corrosión, aún en áreas parcialmente delaminadas.

5

Ejemplo 9: Mejoramiento adicional de los sistemas de recubrimiento de poliimida seleccionados

Luego de analizar la presencia de ampollas en los dos sistemas de recubrimiento más prometedores, se asume que el esfuerzo mecánico dentro del recubrimiento es la causa principal del ampollado. Una solución posible para este problema es el aumento de la flexibilidad o capacidad de relajación del recubrimiento. Esta hipótesis fue investigada a través de una modificación de la matriz de poliimida con unidades de polisiloxanos flexibles (Polidimetilsiloxano, aminopropil terminado, Pm aproximadamente 900 - 1000 g/mol), con el fin de reducir el punto de transición vítrea y, en consecuencia, permitir la relajación del esfuerzo mecánico dentro del recubrimiento. La Figura 18 ilustra el recubrimiento de esta matriz mejorada de polisiloxano (TP65) luego de aproximadamente 300 h SST.

15

El recubrimiento de TP65 es el recubrimiento TP14 modificado con aproximadamente 1 g polidimetilsiloxano. El recubrimiento sustancialmente no mostró ampollado, corrosión y presentó una excelente adhesión.

Resumen de la caracterización del recubrimiento del sistema de recubrimiento de poliimida

20

En un aspecto, los sistemas de recubrimiento a base de poliimida exhiben prometedoras propiedades tribológicas, según se ilustra en la vista general en la siguiente tabla:

Muestra Nro.	Grafito [g]	MoS2 [g]	SiC [g]	μ	k [mm ³ /N/m]
TP14	1.75	0	1.75	0.1-0.14	5.18E-6
TP15	2.6	0	0.9	0.15-0.16	6.78E-06
TP34	0	1.75	1.75	0.15	1.17E-05
TP33	0	2.6	0.9	0.05-0.12	2.36E-06

En otro aspecto, los sistemas de recubrimiento pasaron el ensayo de pulverización de sal neutra con tiempos de exposición de aproximadamente 500 h con solamente algunas ampollas y sustancialmente sin corrosión debajo de la ampolla. Además el trabajo realizado evidencia que la causa de la aparición de ampollas puede superarse.

25

En un aspecto adicional, los estudios realizados, según se ha descrito, indican que distintos parámetros de composición pueden usarse durante el desarrollo adicional para equilibrar y optimizar el material de recubrimiento final.

30

Ejemplos - Sistemas de recubrimiento a base de epoxi

La matriz polimérica para los sistemas de epóxido se basó en una resina de laminación "L20," que comprende resinas de Bisfenol-A-Epiclorhidrina oligoméricas. Como endurecedor para este sistema, se usó isoforonadiamina. Las aplicaciones típicas para esta resina son productos reforzados con fibra de vidrio. Este material fue seleccionado debido a que la resina tiene baja viscosidad, lo cual permite dispersar rellenos inorgánicos aún en concentraciones relativamente altas, en la medida de lo necesario. Los sistemas de epóxido demuestran una excelente adhesión a sustancialmente cualquier superficie polar y deberían, en consecuencia, proveer una mejor protección intrínseca contra la corrosión por sobre la matriz de sistemas de recubrimiento a base de poliimida. Desde este punto de vista, se realizar experimentos iniciales sin el uso de imprimaciones adicionales en el ensayo tribológico y de corrosión. Bajo esta configuración, se espera que los sistemas de recubrimiento a base de epoxi provean más opciones para obtener una mejor protección contra la corrosión respecto de los sistemas de poliimida.

35

40

Ejemplo 10: Caracterización Tribológica - Sistemas de recubrimiento de Grafito/Epoxi

45

La Figura 19 y Tabla 5 presentan experimentos seleccionados ejecutados sobre composiciones de recubrimiento que contienen grafito a base de epoxi.

Tabla 5 – Resultados de Ensayo de Desgaste para Sistemas de Recubrimiento de Grafito/Epoxi

Muestra Nro.	Resina Epoxi L20 [g]	Grafito [g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TE2	12.5	1	0	falla
TE3	12.5	2	0	falla
TE4	12.5	3	0	falla
TE5	12.5	2	1	2.98E-04

Muestra Nro.	Resina Epoxi L20 [g]	Grafito [g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TE6	12.5	2	2	falla
TE7	12.5	2	3	falla

5 En los sistemas a base de epoxi con grafito como lubricante, se obtuvieron resultados comparables con los sistemas a base de poliimida. El coeficiente de fricción promedio osciló aproximadamente entre $m = 0.15 - 0.3$. La determinación del coeficiente de desgaste no fue posible, sin embargo, a causa de la falla de las capas de recubrimiento.

10 La adición de D10H a los sistemas produjo un efecto levemente positivo en el proceso de deslizamiento de corto plazo (TE5 - TE6), donde se obtuvo un coeficiente de fricción de aproximadamente $m = 0.1 - 0.15$. Durante el ensayo se observó que las capas de recubrimiento tendieron a fallar luego de aproximadamente 2000 ciclos y 4000 ciclos, respectivamente. Una razón posible para este comportamiento puede haber sido la menor estabilidad térmica intrínseca de la matriz de epoxi con respecto a la matriz de poliimida antes investigada, lo cual resulta en la destrucción térmica y falla de la matriz durante el proceso de fricción.

15 Ejemplo 11: Caracterización Tribológica - Sistemas de recubrimiento de MoS2/Epoxi

Además se evaluó MoS2 como lubricante de estado sólido en los sistemas de epoxi. La Tabla 6 y la Figura 20 ilustran los resultados de la caracterización de los recubrimientos a base de epoxi que contienen MoS2 como lubricante de estado sólido:

Tabla 6 – Resultados de Ensayo de Desgaste para Sistemas de Recubrimiento MoS2/Epoxi

Muestra No.	Resina Epoxi L20 [g]	MoS2 [g]	D10H [g]	k [mm ³ /N/m]
TE8	12.5	1	0	falla
TE9	12.5	2	0	falla

20 Para las capas que contienen MoS2, se midió la fricción promedio en aproximadamente $m = 0.55$ luego de aproximadamente 1000 y 2000 ciclos, respectivamente (Figura 20).

25 MoS2, en combinación con los óxidos formados por triboquímica a alta temperatura, como lubricantes al estar en contacto con el metal, juegan un rol significativo en el proceso de fricción. En el presente caso, se cree que los óxidos no pueden formarse sustancialmente dado que la matriz a base de epoxi se ablanda antes de alcanzar el punto crítico temperatura para su conformación.

30 Ejemplo 12: Caracterización Tribológica - Sistemas de recubrimiento que contienen epoxi de HDPE/D10H

Un tercer lubricante de estado sólido investigado fue HDPE polimérico. HDPE puede usarse en resinas epoxi debido a la baja temperatura de curado requerida para las resinas epoxi (Tabla 7, Figura 21).

Tabla 7 – Resultados de Ensayo de Desgaste para sistemas de recubrimiento epoxi que contienen HDPE/D10H

Muestra No.	Resina Epoxi [g]	HDPE [g]	D10H [g]	Zinc Fosfato [g]	Zinc(II) Negro [g]	k [mm ³ /N/m]
TE12	25	4	0	0	0	< 2.0 E-06
TE14	25	2	0	0	0	< 2.0 E-06
TE15	25	1	0	0	0	1.26 E-04
TE17	25	8	0	0	0	< 2.0 E-06
TE18	25	4	1	0	0	< 2.0 E-06
TE19	25	4	2	0	0	< 2.0 E-06
TE20	25	4	2	2	0.5	< 2.0 E-06
TE21	25	4	2	4.5	0.5	< 2.0 E-06

35 Las investigaciones sobre recubrimientos que contienen HDPE indicaron que a medida que la cantidad de HDPE aumenta, el coeficiente de fricción disminuye. Para recubrimientos con un contenido de HDPE superior a aproximadamente 4 g, se midió el coeficiente de fricción entre aproximadamente $m = 0.05 - 0.15$. El coeficiente de desgaste medido fue sustancialmente bajo, aproximadamente $k < 2.0 \text{ E-6 mm}^3/\text{Nm}$.

Ejemplo 13: Comparación de las propiedades tribológicas de los sistemas de recubrimiento a base de epoxi que poseen distintos lubricantes

5 La Figura 22 resume la Caracterización Tribológica de sistemas de recubrimiento a base de epoxi que poseen distintos lubricantes.

10 El examen del efecto de distintos lubricantes sobre las características tribológicas de sistemas de recubrimiento a base de epoxi mostró que es posible obtener un coeficiente de fricción relativamente bajo con HDPE (Figura 22). Contrariamente a los sistemas de poliimida, HDPE puede usarse en los recubrimientos de epoxi debido a las menores temperaturas de curado de las resinas epoxi, que son inferiores a aproximadamente 120°C.

15 A partir de estos resultados, puede derivarse que los sistemas de recubrimiento con matriz de epoxi con HDPE como lubricante de estado sólido son prometedores. Con esta combinación, es posible obtener un sistema donde la matriz base y el lubricante propiamente dicho son polímeros, lo que significa que ambos, el epoxi y HDPE, actúan como los componentes de la matriz del recubrimiento. Esto significa, además, que el recubrimiento tendría inhibidores de la corrosión incorporados a base de nanopartículas, en caso que se necesitase protección adicional contra la corrosión.

Ejemplo 14: Ensayo de corrosión de sistemas de recubrimiento de Epoxi/HDPE

20 Debido al excelente comportamiento tribológico de los sistemas de recubrimiento de epoxi que contienen HDPE, se evaluó la corrosión. Debido a los resultados prometedores antes mencionados y la esperada buena adhesión de los sistemas de epoxi sobre las superficies polares, los recubrimientos fueron aplicados sobre las superficies de acero limpiadas sin imprimación. Los resultados del SST de la composición TE13 (recubrimiento de Epoxi/HDPE sin relleno) se indican en la Figura 23.

25 A partir de la Figura 23 se observa que el recubrimiento muestra una delaminación sobre la raya luego de un ensayo de vaporización con sal de aproximadamente 200 h.

30 Para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Epoxi/HDPE es posible agregar componentes adicionales a la composición del recubrimiento. Los ejemplos incluyen, entre otros, Zinc y fosfato de Zinc(II) como inhibidores de la corrosión, negro de humo para la conductividad, así como también SiC para refuerzo. Un recubrimiento estudiado, TE20, contiene aproximadamente 25 g Epoxi, aproximadamente 4 g HDPE, aproximadamente 0.5 g fosfato de zinc (II), aproximadamente 2 g zinc y aproximadamente 0.5 g negro de humo (Tabla 7). Los resultados del ensayo de vaporización de sal en este sistema se indican en la Figura 24.

35 Según lo ilustrado en las Figuras 24A y 24B, la composición TE20 no evidenció ampollado, buena adhesión y ausencia de corrosión luego de un SST de 500h. Convenientemente, este resultado se obtuvo sin el uso de imprimación.

Ejemplo 15 - Sistemas de recubrimiento con matriz de epoxi que poseen aditivos individuales

40 Se realizaron ciertos experimentos con el fin de evaluar la influencia de los aditivos anticorrosión y de adhesión en forma individual. En el Ejemplo 15, los aditivos anticorrosión examinados fueron: un talco, Microtalc® AT1 (Norwegian Talc Deutschland GmbH), óxido de zinc, Heucophos® ZCP (zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato), Heucophos® ZAM (zinc aluminio molibdeno ortofosfato hidrato), y Heucorin® RZ (zinc-5-nitroisofalato). El epoxi fue preparado según lo expuesto y mezclado con el compuesto anticorrosión. Las composiciones de recubrimiento fueron subsecuentemente recubiertas por vaporización y curadas sobre las superficies de acero limpiadas de acuerdo al segundo procedimiento de limpieza antes expuesto. La Tabla 8 ilustra las composiciones examinadas.

Tabla 8 – Formulaciones de recubrimiento polimérico que contienen un único aditivo

Muestra	Epoxi (L20)	HDPE (g)	Aditivo
TE33	25	4	4g Microtalc® AT1
TE44	25	4	4g ZnO
TE48	25	4	3g Heucorin® RZ
TE49	25	4	3g Heucorin® ZAM
TE50	25	4	3g Heucorin® ZCP

- 5 Las Figuras 25A y 25B comparan el rendimiento de las composiciones TE33 y TE44 luego del ensayo de pulverización de sal neutra durante aproximadamente 400 h. Aproximadamente 12 % en peso Microtalc® AT1 estuvo presente en TE33, mientras aproximadamente 12 % en peso ZnO estuvo presente en TE44. El examen de las superficies de cada recubrimiento luego del ensayo indicó que el recubrimiento TE33 (Figura 26A) exhibió migración sub-superficial, mientras que el recubrimiento TE44 (Figura 26B) sustancialmente no mostró ampollas en la raya. A partir de estas observaciones, el ZnO parece ser más efectivo como aditivo de adhesión que AT1.
- 10 Las Figuras 26A-26C comparan el rendimiento de las composiciones TE48 (Figura 26A), TE49 (Figura 26B), y TE50 (Figura 27C) luego de aproximadamente un SST de 400 h. Aproximadamente 10 % en peso de Heucorin® RZ estuvo presente en la composición TE48, mientras que aproximadamente 10 % en peso de Heucophos® ZAM estuvo presente en la composición TE49, y aproximadamente 10 % en peso de Heucophos® ZCP estuvo presente en la composición TE50. En el examen de las superficies de cada recubrimiento luego del ensayo, el recubrimiento
- 15 TE48 (Figura 26A) exhibió una significativa corrosión superficial, mientras que los recubrimientos TE49 (Figura 26B) y TE50 (Figura 26C) sustancialmente no mostraron ampollas y prácticamente nada de corrosión en la raya. A partir de estas observaciones, las composiciones de orto-fosfato, TE49 y TE50, parecen tener una mejor resistencia a la corrosión que la composición de nitroisofalato, TE48.
- 20 Las Figuras 27A y 27B comparan el rendimiento de las composiciones TE49 y TE50 (Heucophos® ZAM y ZCP, respectivamente) luego de aproximadamente un de SST 668 h. Ante el examen de las superficies de cada recubrimiento luego del ensayo, el recubrimiento TE49 (Figura 27A) exhibió delaminación en la raya, mientras que el TE50 (Figura 27B) mostró solamente una delaminación parcial.
- 25 El coeficiente de fricción de las composiciones TE33, TE44, TE48, TE49, y TE50 además fue examinado a través de ensayos de "pin-on-disc". Los resultados de estos ensayos se resumen en la Figura 28. El recubrimiento que contiene ZnO, TE44, exhibió el menor coeficiente de fricción de las muestras sometidas a ensayo. Durante un período de tiempo inicial breve, los recubrimientos que contienen Heucophos® ZAM y ZCP, TE49 y TE50, respectivamente, exhibieron coeficientes de fricción comparables a ZnO.

- 30 Ejemplo 16 – Resistencia a la corrosión – aditivo ZnO, exposición prolongada
- Se examinó la composición de recubrimiento TE44, un recubrimiento que comprende una matriz epoxi con lubricante HDPE y aditivos de adhesión ZnO. En una realización, el componente epoxi comprende resina epoxi L20 y agente de curado EPH161 (R&G GmbH). La resina y el agente de curado se mezclaron bajo una relación de
- 35 aproximadamente 100:29 en volumen para proveer una masa total de epoxi de aproximadamente 25g. A esta mezcla de epoxi se agregaron aproximadamente 4g de ZnO y aproximadamente 4g de HDPE. La composición fue mezclada para dispersar el ZnO y HDPE sustancialmente de manera uniforme dentro de la matriz polimérica. La composición de recubrimiento fue subsecuentemente recubierta por pulverización y curada sobre las superficies de
- 40 acero limpiadas de acuerdo al procedimiento dos, antes descrito. En una realización, el curado puede realizarse de acuerdo a las instrucciones del fabricante, aproximadamente 24 horas a aproximadamente temperatura ambiente, a lo que siguió un recocido durante aproximadamente 15 h a una temperatura mínima de aproximadamente 60°C. En realizaciones alternativas, el recubrimiento puede ser recocido a temperaturas de hasta aproximadamente 150°C.
- 45 La resistencia a la corrosión del recubrimiento así formado fue examinada sobre muestras planas usando el ensayo de pulverización de sal. Las Figuras 29A-C ilustran las muestras testeadas para tiempos de exposición SST de aproximadamente 500 h (Figura 29A), 1100 h (Figura 29B), y 2000 h (Figura 29C). Los resultados indican que el recubrimiento pasa el ensayo de pulverización de sal sin observarse delaminación o ampollado en las muestras, aún
- 50 hasta 2000 h de exposición.
- Para examinar adicionalmente la capacidad de protección contra la corrosión del recubrimiento, el recubrimiento fue sustancialmente removido para permitir el examen de la superficie metálica subyacente. La eliminación del recubrimiento se realizó por exposición a una solución de aproximadamente 10% NaOH durante aproximadamente 1h a aproximadamente 100°C.

La Figura 30 ilustra la superficie metálica expuesta resultante. Sustancialmente no se observó corrosión sobre la superficie. Sin embargo, la superficie presenta otras alteraciones. Se cree que las mismas pueden atribuirse al ampollado en la raya o a una insuficiente limpieza de la superficie.

5 Ejemplo 17 – Resistencia a la corrosión - Recubrimientos con matriz de epoxi con aditivos D10H, ZnO, y ZCP

10 La composición del Ejemplo 17 ha sido modificada para mejorar el rendimiento del recubrimiento. En ciertas realizaciones, un fluoropolímero reactivo, que comprende Fluorolink D10H, y un agente inhibidor de la corrosión adicional, que comprende Heucophos® ZCP, fueron agregados a la composición del recubrimiento. La composición de recubrimiento fue recubierta por pulverización y curada sobre las superficies de acero limpiadas de acuerdo al procedimiento de limpieza tres, antes expuesto. Las proporciones de cada componente en las composiciones examinadas se indican la Tabla 9 a continuación.

15 Tabla 9 – Formulaciones de recubrimiento de matriz epoxi que contienen compuesto anticorrosión y D10H

Muestra	Epoxi (L20)	HDPE (g)	D10H (g)	ZCP (g)	ZnO - 1 µm (g)	ZnO - 50 nm (g)
TE60	25	1	0.3	0	4	0
TE61	25	1	0.3	0	0	4
TE62	25	1	0.3	0.5	4	0
TE63	25	1	0.3	1	4	0
TE64	25	1	0.3	2	4	0
TE65	25	1	0.3	0.5	0	4
TE66	25	1	0.3	1	0	4
TE67	25	1	0.3	2	0	4
TE68	25	1	0.3	0	0	0

20 Según lo ilustrado en la Tabla 9, las muestras TE60 y TE61 investigaron la influencia del tamaño del ZnO en ausencia de ZCP. Las muestras TE62, TE63, y TE64 investigaron la influencia de la cantidad de ZCP, que oscila aproximadamente entre 0.5 y 2 g para partículas de ZnO de aproximadamente 1 µm de tamaño, mientras que las muestras TE65, TE66, y TE67 investigaron lo mismo para partículas de ZnO de aproximadamente 50 nm de tamaño. La muestra TE68 proporcionó la línea base sin adición de ZCP o ZnO.

25 Los resultados del ensayo SST luego de una exposición de 2000h se ilustran a continuación en la Tabla 10. Se prepararon tres muestras para cada composición. Los resultados se presentan para cada muestra, así como el promedio de las tres muestras.

Tabla 10 – Resultados del ensayo de corrosión

Muestra	Tamaño ZnO	Placa raya/superficie	#1 Placa raya/superficie	#2 Placa raya/superficie	#3 Promedio raya/superficie
TE60	1 µm	-- / 690h	-- / 1196	860h / 1004h	-- / 963h
TE62	1 µm	690h / 1196h	1004h / 1196h	860h / 1196h	851h / 1196h
TE63	1 µm	690h / 1196h	860h / 1388h	1532h / OK	1027h / --
TE64	1 µm	1196h / OK	1388h / OK	1388h / OK	1324h / OK
TE61	50 nm	690h / 1004h	690h / 1196h	690h / 1196h	690h / 1123h
TE65	50 nm	690h / 1316h	1388h / 1868h	1532h / 1700h	1203h / 1628h
TE66	50 nm	1004h / 2000h	1196h / OK	1004h / OK	1068h / OK
TE67	50 nm	1196h / OK	1388h / OK	1868h / OK	1484h / OK

30 El primer número en la Tabla 10 representa el momento en que se observan las ampollas en aproximadamente la raya. El segundo valor en la Tabla 10 representa el momento en el cual las ampollas se observan en la superficie de la muestra. OK indica que sustancialmente no se observa ampollado cuando la prueba concluye luego de aproximadamente 2000 h. Según lo ilustrado en la Tabla 10, las composiciones TE64 y TE67 soportaron 2000 h sustancialmente sin ampollado evidente sobre la superficie de la muestra. Dado que estas dos composiciones tenían la mayor cantidad de Heucophos® ZCP, este resultado indica que Heucophos® ZCP juega un papel significativo en el mejoramiento de la resistencia a la corrosión.

35

La composición de recubrimiento TE64 comprendía aproximadamente 77.4% resina epoxi L20, aproximadamente 3.1 % en peso HDPE y 0.9 % en peso Fluorolink D10H como lubricantes de estado sólido, 6.2 % en peso de Heucophos ZCP, y aproximadamente 12.4 % en peso de ZnO con un tamaño de aproximadamente 1mm. TE67 comprende aproximadamente 77.4 % en peso resina epoxi L20, aproximadamente 3.1 % en peso HDPE y 0.9 % en peso Fluorolink D10H como lubricantes de estado sólido, 6.2 % en peso Heucophos ZCP, y aproximadamente 12.4 % en peso de ZnO con un tamaño de aproximadamente 50 nm. Todos los porcentajes se expresan en peso de la composición.

EL grado de corrosión en los recubrimientos TE64 y TE67 además fue examinado luego de varios tiempos de exposición aproximados: 500 h, 860 h, 1500 h, 1868 h, y 2000 h (TE64) y 860 h, 1000 h, 1500 h, 1500 h, 1868 h, y 2000 h (TE67). Ante el examen, se descubrió en ambos sistemas de recubrimiento que sustancialmente no se observa corrosión de superficie en las áreas protegidas por ellos. Al examinarse el aspecto de la superficie metálica una vez removidos los recubrimientos cerca de la raya por tratamiento con NaOH, según lo expuesto con respecto al Ejemplo 18, sustancialmente no se encontró corrosión en el metal dentro del área próxima a la raya. En base a estos resultados, las dos composiciones que contienen ZnO, TE64 y TE67, exhiben sustancialmente un rendimiento comparable como recubrimientos anti-corrosión.

El coeficiente de fricción de las composiciones TE60, TE61, TE64, y TE67, así como del recubrimiento de referencia sin la incorporación de ZnO o ZCP, designado TE68, fue examinado mediante la prueba de "pin-on-disc". Los resultados de estos ensayos se resumen en la Figura 31. Estos resultados indican que, durante períodos breves, es posible obtener coeficientes de fricción de inferiores a aproximadamente 0.15.

Ejemplo 18 – Resistencia a la corrosión - conexiones roscadas

Las Figuras 32A y 32B ilustran los resultados de un ensayo de pulverización de sal realizado sobre conexiones roscadas parcialmente recubiertas con las composiciones TE64 (Figura 32A) y TE67 (Figura 32B). El lado izquierdo de cada conexión roscada fue recubierto, mientras que el derecho no. Cada conexión fue sometida a SST durante aproximadamente 500h. Según lo ilustrado en las Figuras 32A, 32B el lado izquierdo, recubierto de cada conexión roscada está sustancialmente libre de corrosión, mientras que el lado derecho sin recubrir de cada conexión roscada presenta una significativa corrosión.

Ejemplo 19 – Capa resistente a la corrosión combinada como segunda capa lubricante

Los sistemas de recubrimiento TE64 y TE67, que demostraron una buena resistencia a la corrosión, fueron aplicados sobre una conexión roscada del mercado conocida como "conexión Premium" que posee un sello metal con metal y hombro de torque y un diámetro externo de aproximadamente 3.5 pulgadas (TenarisBlue®, Tenaris, Argentina), con el fin de evaluar las propiedades de fricción y tribológicas de los recubrimientos.

Se realizaron varias operaciones de armado y desarmado usando un perno recubierto con TE64 y una caja desnuda; y un perno recubierto con TE67 y una caja desnuda. Los parámetros importantes del ensayo son el torque versus el comportamiento de giro, el torque del hombro (que se relaciona con la fricción durante el deslizamiento) y su consistencia a través de sucesivas operaciones de armado y desarmado y el rendimiento de resistencia al desgaste. La expresión "torque de hombro" de acuerdo a la presente tiene su sentido convencional conocido por los expertos en el arte. En el contexto de las conexiones roscadas descritas en la presente, el torque del hombro se entenderá como el torque cuando el hombro del perno y el hombro de la caja sustancialmente se apoyan, provocándose un cambio abrupto en la inclinación de una curva de torque versus vueltas medida durante el armado de un caño. Se observaron propiedades anti-desgaste satisfactorias con ambos sistemas de recubrimiento, con variantes en el torque del hombro que oscilan aproximadamente entre 3000 y 4500 lbf.ft.

Además se realizó un ensayo en el cual los sistemas de recubrimiento TE64 y TE67 fueron aplicados sobre los pernos, y la segunda composición lubricante de recubrimiento antes indicada fue aplicada sobre las superficies internas de la caja.

Durante las operaciones sucesivas de armado y desarmado, ambos sistemas de recubrimiento mostraron características anti-desgaste extraordinarias y propiedades de fricción uniformes. Los valores de torque de hombro oscilaron entre aproximadamente 2000 y 3000 lbf.ft, lo cual indica una disminución en el coeficiente de fricción debido a la contribución del lubricante de película seca aplicado a la caja.

Ejemplo 20 – Capa resistente a la corrosión sin incorporación de lubricante sólido.

Se investigaron sistemas de recubrimiento resistentes a la corrosión a base de epoxi, fluoropolímero reactivo (D10H), un agente inhibidor de la corrosión (Heucophos® ZCP), y nanopartículas de ZnO. Estos sistemas de

recubrimiento no contenían lubricantes de estado sólido. Las composiciones de recubrimiento investigadas se detallan en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11 – Formulaciones de recubrimiento con matriz epoxi sin lubricantes de estado sólido

	Muestra Epoxi (% en peso)	D10H (% en peso)	ZCP (% en peso)	ZnO - 50 nm (% en peso)
	TE105 92	1	7	0
	TE106 85	1	0	14
	TE107 81	0	6	13
	TE108 80	1	6	13

5 Los sistemas de recubrimiento fueron aplicados sobre Q-Panels (Q-Lab Corporation, Cleveland, OH) y curados durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 150°C, con tres paneles de ensayo preparados por muestra. Los Q-Panels, hechos de acero de bajo carbono que exhibieron corrosión más rápidamente que los substratos N80, bajo sustancialmente condiciones similares, proveen un método para realizar ensayos de corrosión acelerados. Así, el ensayo de corrosión usando Q-panels permite la comparación de la resistencia a la corrosión de distintos sistemas de recubrimiento mediante un ensayo acelerado.

10 Las muestras de ensayo fueron colocadas en la cámara de prueba y fueron expuestas continuamente a una solución salina (aproximadamente 5 % en peso NaCl) a aproximadamente 35°C de acuerdo a la Norma ASTM B117. El avance de la corrosión además fue controlado a intervalos de tiempo regulares. Luego de un tiempo de exposición de aproximadamente 750 h, cada uno de los sistemas de recubrimiento mostró una buena resistencia a la corrosión, con una leve evidencia de corrosión. De los sistemas de recubrimiento TE105, TE106, TE107, y TE 108, el recubrimiento TE108 mostró la mejor resistencia a la corrosión, con los menores signos de corrosión.

15 A pesar que la descripción precedente ha ilustrado, descrito y señalado las características novedosas fundamentales de las presentes enseñanzas, se entenderá que diversas omisiones, sustituciones y cambios en la forma del aparato ilustrado, así como en los usos del mismo, pueden ser introducidos por los expertos en la técnica, sin apartarse del alcance del invento. Por consiguiente, el alcance de las presentes enseñanzas no debe limitarse a la exposición precedente, sino que estará definido por las reivindicaciones adjuntas.

25

Reivindicaciones

1. A empalme roscado, caracterizado porque que comprende:
 un elemento perno y un elemento caja, en tanto el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para concordar con una segunda porción roscada del elemento caja;
 una primera composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada de por lo menos los elementos perno o caja, que comprende:
 un polímero seleccionado del grupo integrado por epoxis y poliimidias; aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un perfluoropoliéter;
 aproximadamente entre 5 y 15 % en peso de por lo menos un elemento entre un agente inhibidor de la corrosión seleccionado del grupo integrado por un compuesto de zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato, un zinc calcio aluminio estroncio ortofosfato polifosfato silicato hidrato, un zinc aluminio molibdeno ortofosfato hidrato, un nitroisofalato de zinc, y un fosfomolibdato de zinc; y
 aproximadamente entre 10 y 15 % en peso de un aditivo de adhesión que comprende óxido de zinc con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y aproximadamente 10 μ m, dicho óxido de zinc se provee en una cantidad efectiva como para promover la adhesión de la primera composición de recubrimiento a la porción roscada;
 en tanto el resto de la primera composición está compuesto por el polímero y el porcentaje en peso de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento.
2. El empalme roscado de la Reivindicación 1, caracterizado porque el perfluoropoliéter reacciona químicamente con el polímero para formar una pluralidad de enlaces covalentes entre el polímero y el perfluoropoliéter; preferentemente el perfluoropoliéter es condensable con el polímero.
3. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento comprende una sola capa.
4. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la composición de recubrimiento además comprende aproximadamente 3 a 30 % en peso de un lubricante sólido; preferentemente el lubricante sólido comprende por lo menos un elemento entre polietileno de alta densidad (HDPE), politetrafluoroetileno (PTFE), grafito, y disulfuro de molibdeno (MoS₂).
5. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la composición de recubrimiento además comprende un refuerzo inorgánico; preferentemente el refuerzo inorgánico posee un diámetro promedio inferior a aproximadamente 300 nm; más aún el refuerzo está presente en una cantidad que oscila aproximadamente entre 5 y 10 % en peso, en base al peso total de la primera composición; más aún el refuerzo comprende por lo menos un elemento entre carburo de silicio (SiC), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), y dióxido de silicio (SiO₂).
6. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento además comprende por lo menos un elemento entre:
 aproximadamente entre 3 y 8 % en peso de zinc;
 aproximadamente entre 1 y 5 % en peso de fosfato de zinc (II);
 aproximadamente entre 1 y 5 % en peso de negro de humo; y
 aproximadamente entre 10 y 20 % en peso de polidimetilsiloxano;
 en tanto la cantidad de cada uno se basa en el peso total de la primera composición.
7. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el coeficiente de desgaste de la primera composición de recubrimiento es inferior a aproximadamente 2.0 e-6 mm³/Nm.
8. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición de recubrimiento además comprende aproximadamente 3 a 30 % en peso de un lubricante sólido y:
 a) el coeficiente de fricción de la primera composición de recubrimiento oscila aproximadamente entre 0.03 y 0.10; o
 b) el recubrimiento sustancialmente no exhibe corrosión hasta aproximadamente 100h de exposición según ensayo de acuerdo a ASTM B117.
9. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque una segunda capa de recubrimiento que comprende un lubricante de película seca se deposita sobre una porción roscada de por lo menos un elemento entre los elementos perno y caja.
10. El empalme roscado de la Reivindicación 9, caracterizado porque la segunda composición de recubrimiento comprende:
 aproximadamente entre 4 y 16 % en peso politetrafluoroetileno (PTFE);

aproximadamente entre 8 y 24 % en peso de un epoxi reactivo;
 aproximadamente entre 1 y 6 % en peso de dióxido de titanio; y
 un solvente;
 en tanto la cantidad de cada componente se basa en el peso total de la segunda composición.

- 5
11. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque el espesor de los recubrimientos primero y segundo son aproximadamente iguales.
- 10
12. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento es depositada sobre el elemento perno y la segunda composición de recubrimiento es depositada sobre el elemento caja.
- 15
13. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los elementos perno y caja son metálicos.
- 20
14. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque el espesor combinado de las capas de recubrimiento primera y segunda es inferior a aproximadamente 80 mm; preferentemente el primer recubrimiento posee un espesor inferior a aproximadamente 40 mm.
- 25
15. El empalme roscado de cualquiera de las Reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque el segundo recubrimiento posee un espesor inferior a aproximadamente 30 mm.
- 30
16. El empalme roscado de la Reivindicación 1, en el cual el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja, en tanto por lo menos una superficie del elemento perno o caja es arenado; caracterizado porque comprende además:
 un epoxi; y
 una segunda composición de recubrimiento depositada sobre la porción roscada del elemento caja, que comprende:
 aproximadamente entre 4 y 16 % en peso politetrafluoroetileno (PTFE); aproximadamente entre 8 y 24 % en peso de un epoxi reactivo;
 aproximadamente entre 1 y 6 % en peso de dióxido de titanio; y
 un solvente;
 en tanto la cantidad de cada componente se basa en el peso total de la segunda composición de recubrimiento.
- 35
17. El empalme roscado de la Reivindicación 16, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento además comprende aproximadamente entre 3 y 30 % en peso de un lubricante sólido; preferentemente el lubricante sólido comprende por lo menos un elemento entre polietileno de alta densidad (HDPE), politetrafluoroetileno (PTFE), grafito, y disulfuro de molibdeno (MoS₂).
- 40
18. Un método de protección de un empalme roscado, caracterizado porque comprende:
 proveer un elemento perno y un elemento caja, en tanto el elemento perno posee una primera porción roscada adaptada para acoplarse a una segunda porción roscada del elemento caja;
 proveer una primera composición que comprende:
 un polímero seleccionado del grupo integrado por epoxis y poliimidias;
 aproximadamente entre 0.5 y 15 % en peso de un perfluoropoliéter; aproximadamente entre 5 y 15 % en peso de un agente inhibidor de la corrosión seleccionado del grupo integrado por un compuesto de zinc calcio estroncio ortofosfato silicato hidrato, un zinc calcio aluminio estroncio ortofosfato polifosfato silicato hidrato, un zinc aluminio molibdeno ortofosfato hidrato, un nitroisofalato de zinc, y un fosfomolibdato de zinc; y
 aproximadamente 10-15 % en peso de un aditivo de adhesión que comprende óxido de zinc con un diámetro promedio que oscila aproximadamente entre 10 nm y aproximadamente 10 μm, dicho óxido de zinc se provee en una cantidad efectiva como para promover la adhesión de la primera composición de recubrimiento a la porción roscada;
 en tanto el resto de la primera composición está compuesto por el polímero y el porcentaje en peso de cada componente se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento;
 proveer una segunda composición de recubrimiento que comprende un lubricante de película seca; y
 aplicar los recubrimientos primero y segundo sobre por lo menos la porción roscada de por lo menos los elementos perno o caja.
- 45
- 50
- 55
- 60
19. El método de la Reivindicación 18, caracterizado porque el perfluoropoliéter reacciona químicamente con el polímero para formar una pluralidad de enlaces covalentes entre el polímero y el perfluoropoliéter; más aún el perfluoropoliéter es condensable con el polímero.
20. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 19, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento comprende una sola capa.

21. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque las partículas inorgánicas comprenden óxido de zinc con un diámetro promedio que oscila entre aproximadamente entre 10 y 300 nm.
- 5 22. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento además comprende aproximadamente 3 a 30 % en peso de un lubricante sólido; preferentemente el lubricante sólido comprende por lo menos un elemento entre polietileno de alta densidad (HDPE), politetrafluoroetileno (PTFE), grafito, y disulfuro de molibdeno (MoS₂).
- 10 23. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 22, caracterizado porque la composición de recubrimiento además comprende un refuerzo inorgánico; preferentemente el refuerzo inorgánico posee un diámetro promedio inferior a aproximadamente 300 nm; más aún el refuerzo está presente en una cantidad que oscila aproximadamente entre 5 y 10 % en peso, en base al peso total de la primera composición; más aún el refuerzo comprende por lo menos un elemento entre carburo de silicio (SiC), dióxido de titanio (TiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃), y dióxido de silicio (SiO₂).
- 15 24. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 23, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento además comprende por lo menos uno de los siguientes componentes:
aproximadamente 3 a 8 % en peso de zinc;
aproximadamente entre 1 y 5 % en peso de fosfato de zinc (II);
20 aproximadamente entre 1 y 5 % en peso de negro de humo; y
aproximadamente entre 10 y 20 % en peso de polidimetilsiloxano;
en tanto la cantidad de cada uno se basa en el peso total de la primera composición de recubrimiento.
- 25 25. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 24, caracterizado porque la primera composición de recubrimiento es depositada sobre el elemento perno y la segunda composición de recubrimiento es depositada sobre el elemento caja.
- 30 26. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 25, caracterizado porque el lubricante de película seca comprende un lubricante sólido disperso dentro de una matriz polimérica y un solvente; preferentemente el lubricante de película seca comprende por lo menos un elemento entre una película auto lubricante y una aleación metálica.
- 35 27. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 18 a 26, caracterizado porque la segunda composición de recubrimiento comprende:
aproximadamente entre 4 y 16 % en peso politetrafluoroetileno (PTFE);
aproximadamente entre 8 y 24 % en peso de un epoxi reactivo;
aproximadamente entre 1 y 6 % en peso de dióxido de titanio; y
un solvente;
40 en tanto la cantidad de cada componente se basa en el peso total de la segunda composición de recubrimiento;
y/o el espesor de las composiciones de recubrimiento primera y segunda son aproximadamente iguales; y/o el método además comprende curar por lo menos un elemento entre las composiciones de recubrimiento primera y segunda a una temperatura inferior a aproximadamente 150°C; y/o los elementos perno y caja son metálicos; y/o por lo menos un elemento entre los elementos perno y caja es sometido a un tratamiento de superficie con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento a la superficie de dichos elementos perno y caja; preferentemente el
45 tratamiento de superficie comprende por lo menos un elemento entre arenado, fosfatización, y enchapado con cobre.

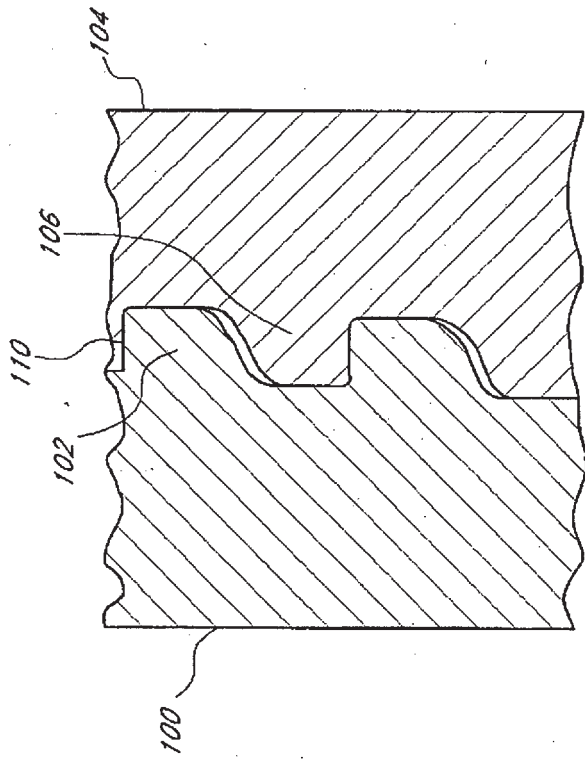


FIG. 1

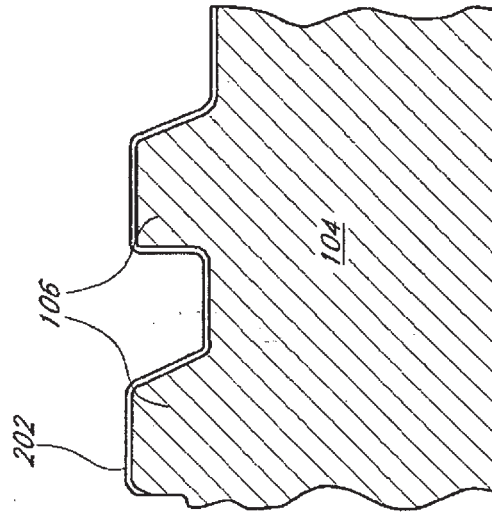


FIG. 2B

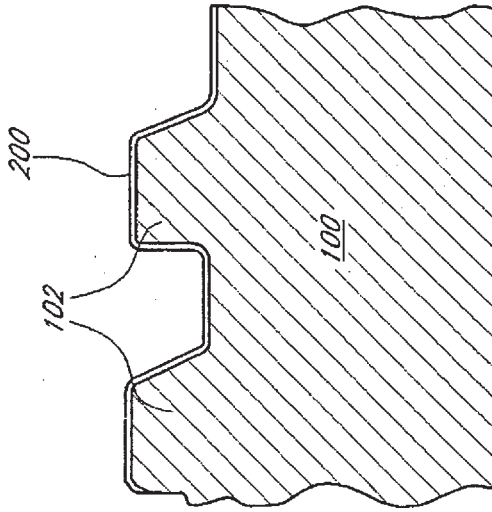
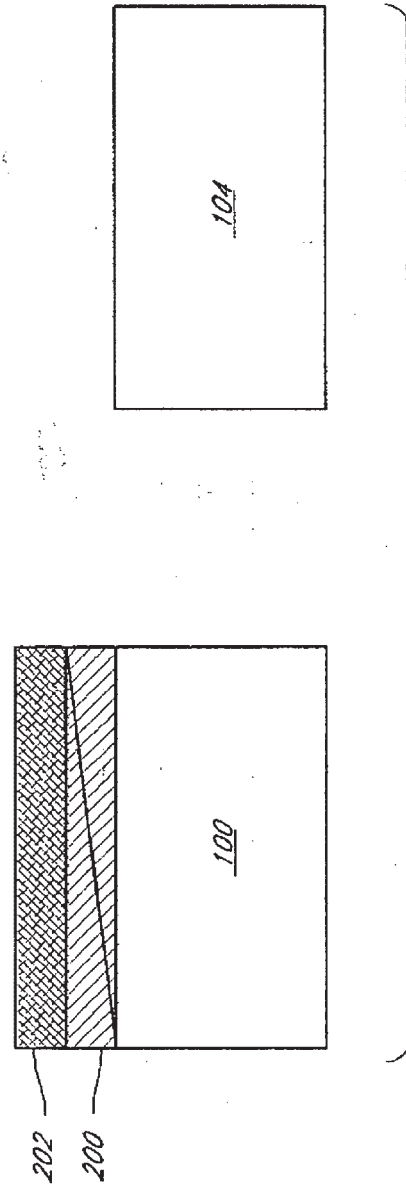
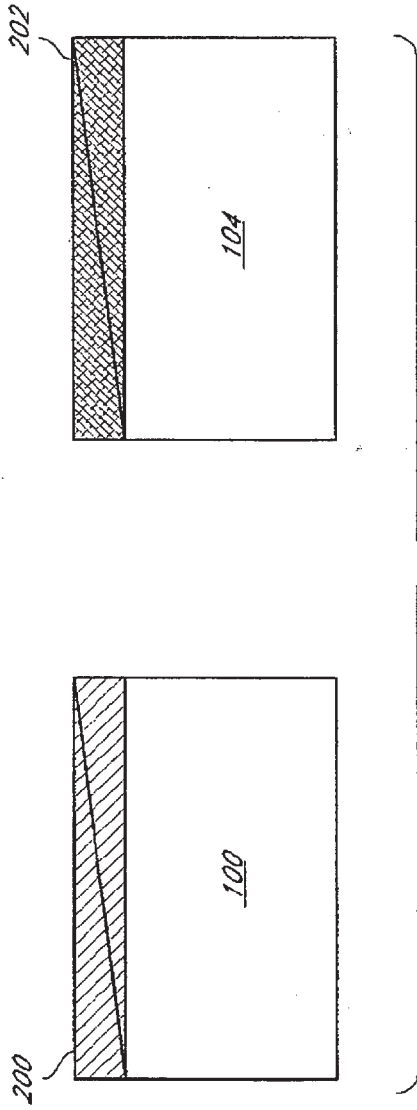


FIG. 2A



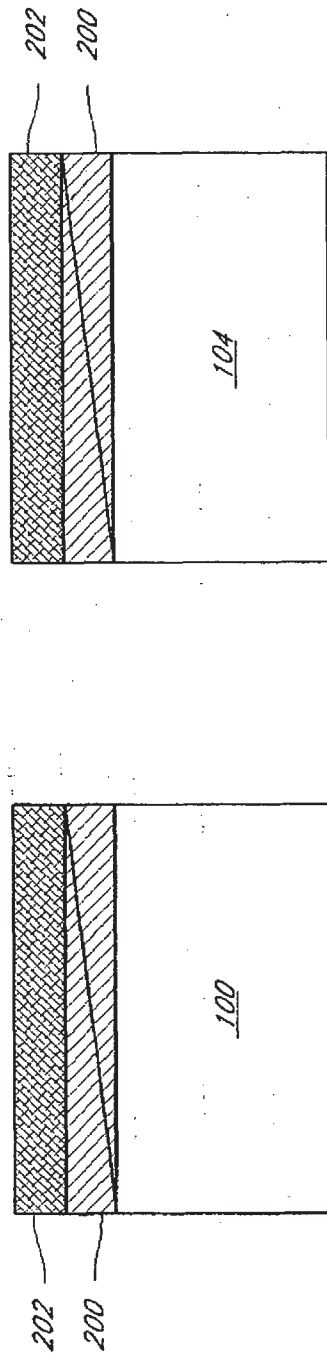
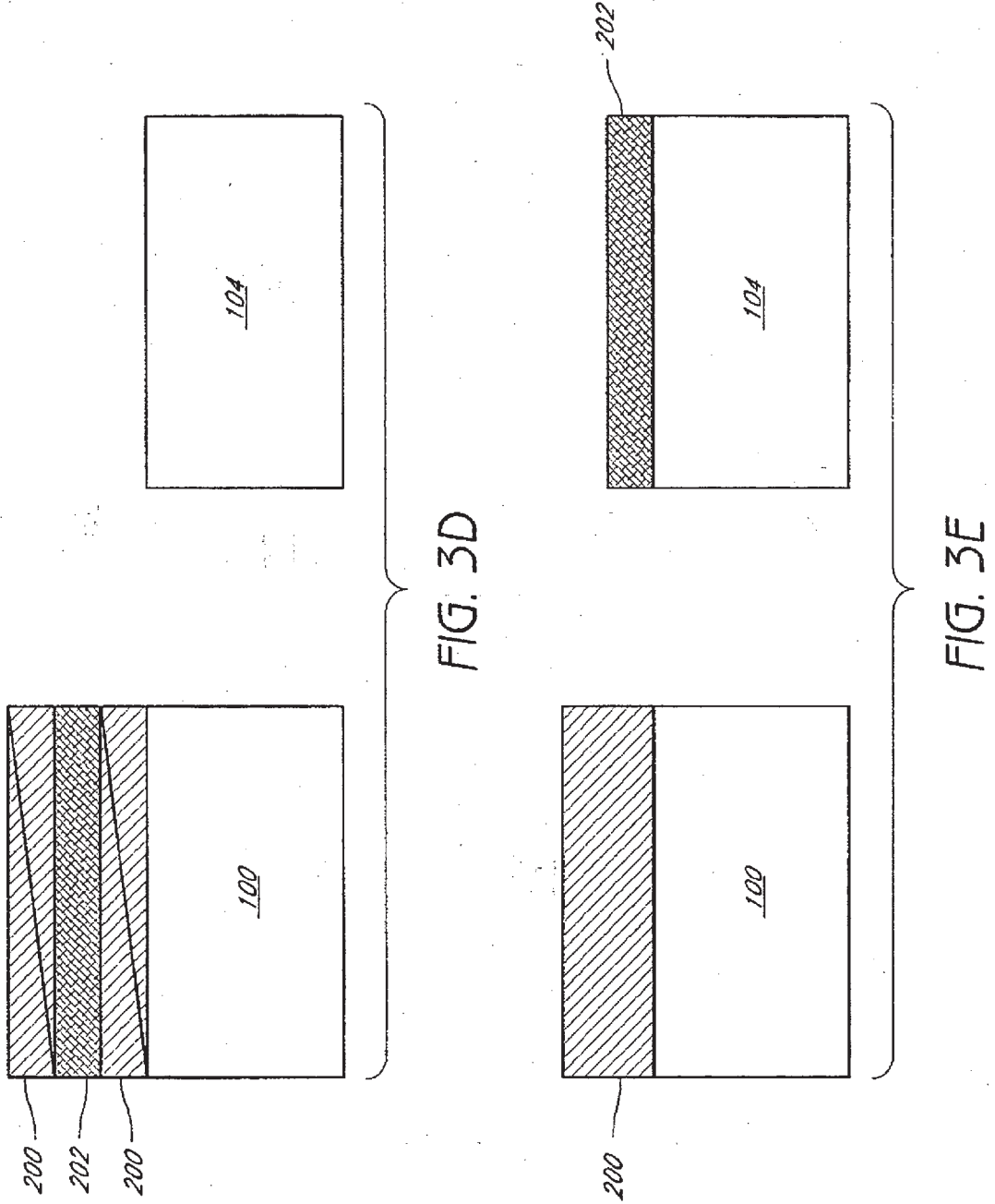


FIG. 3C



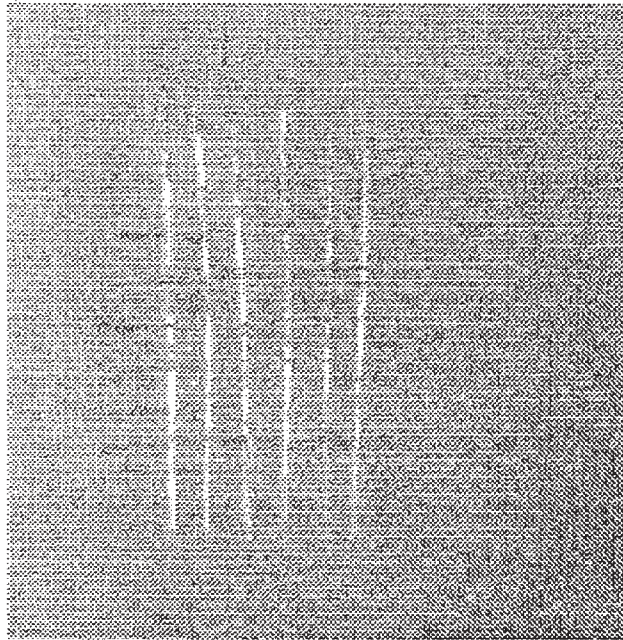


FIG. 4

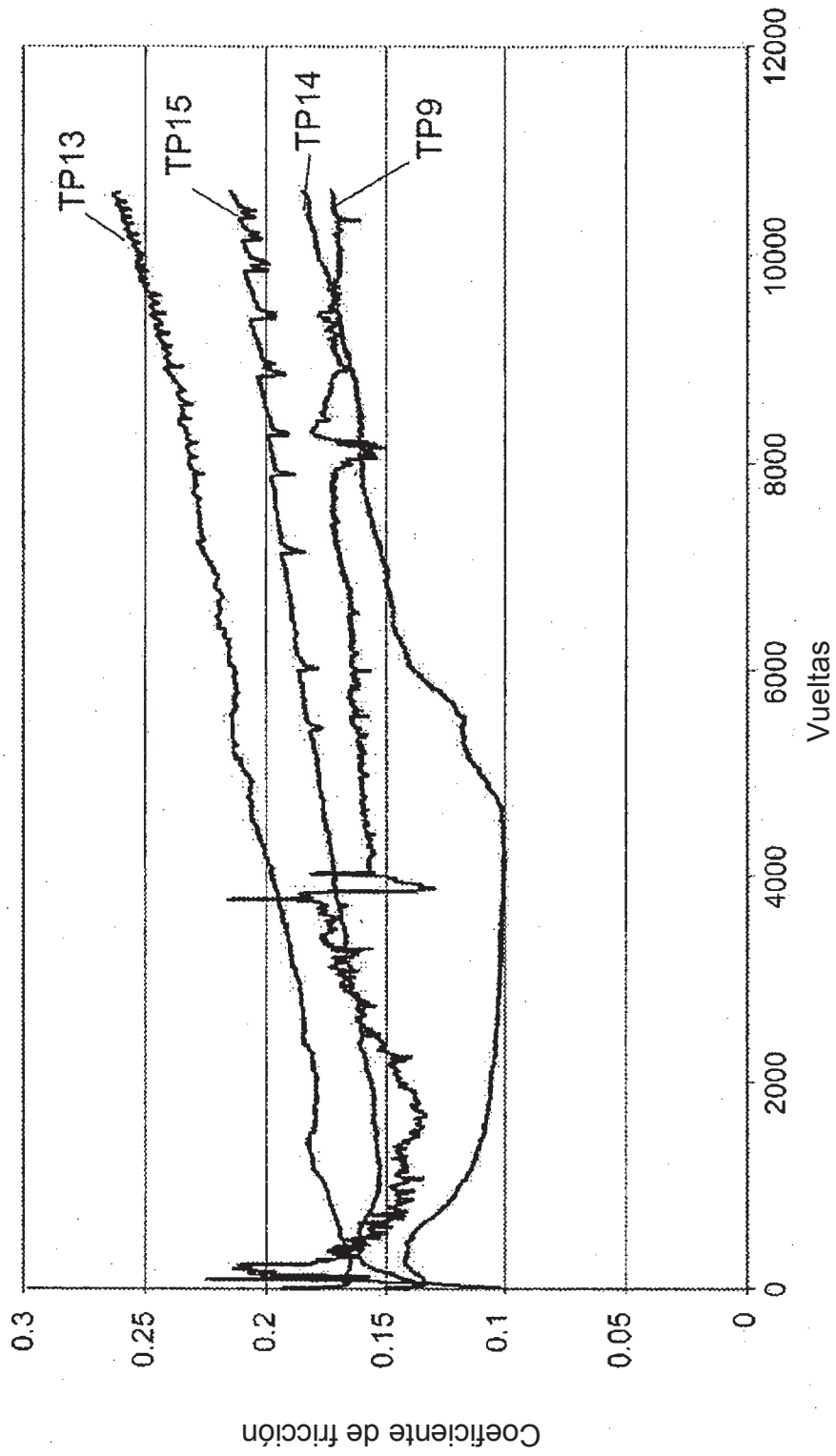


FIG. 5

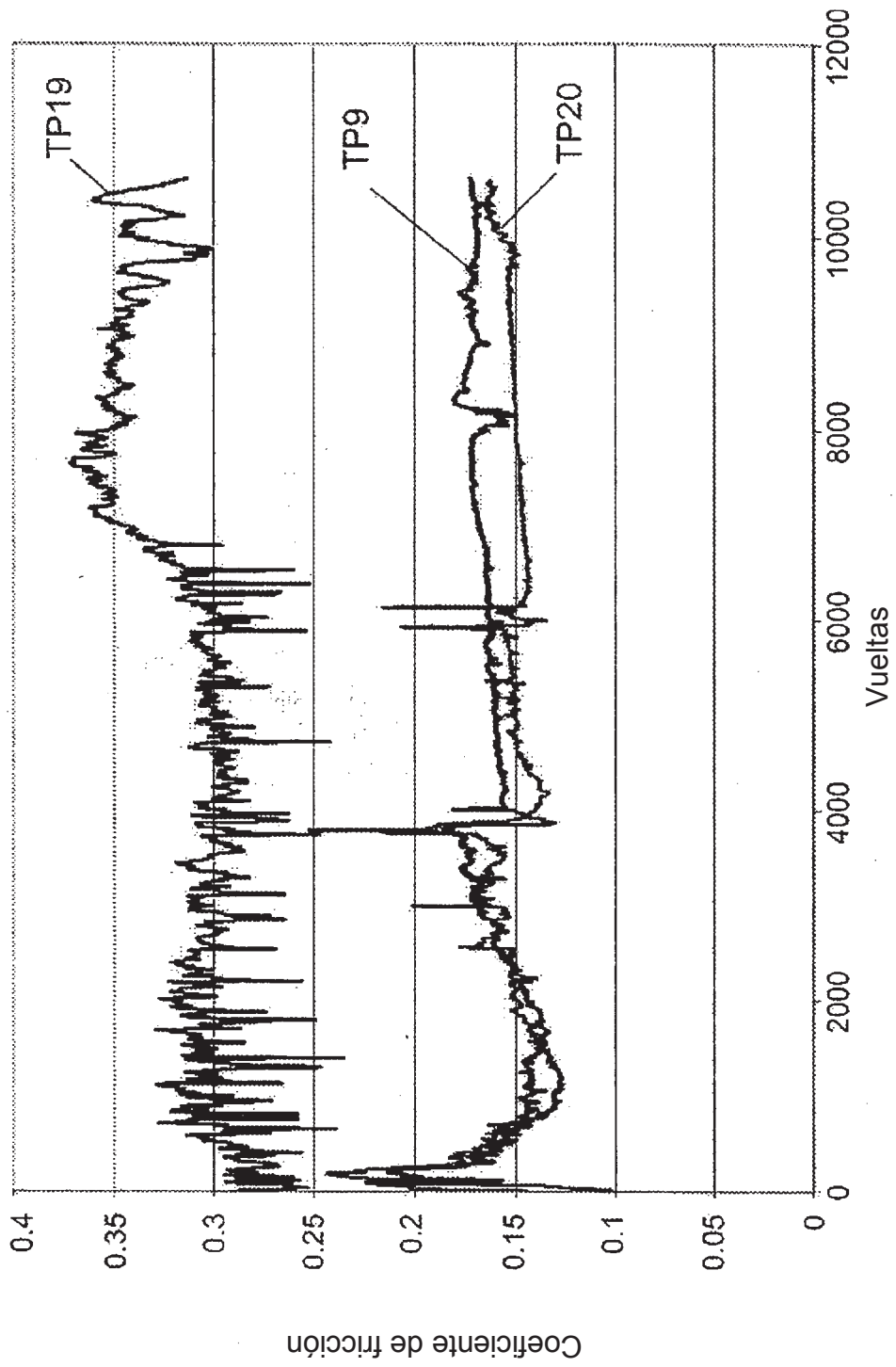


FIG. 6

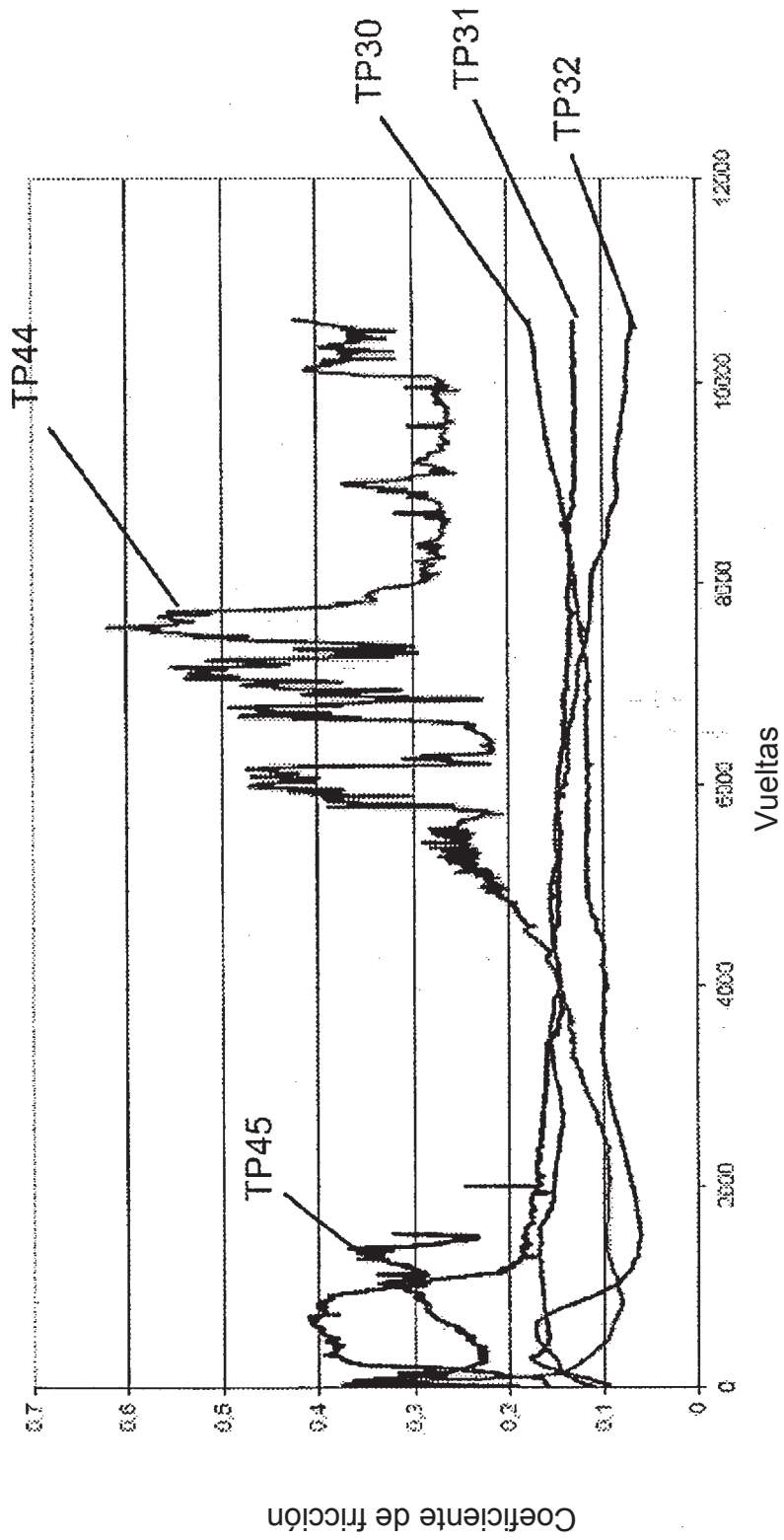


FIG. 7

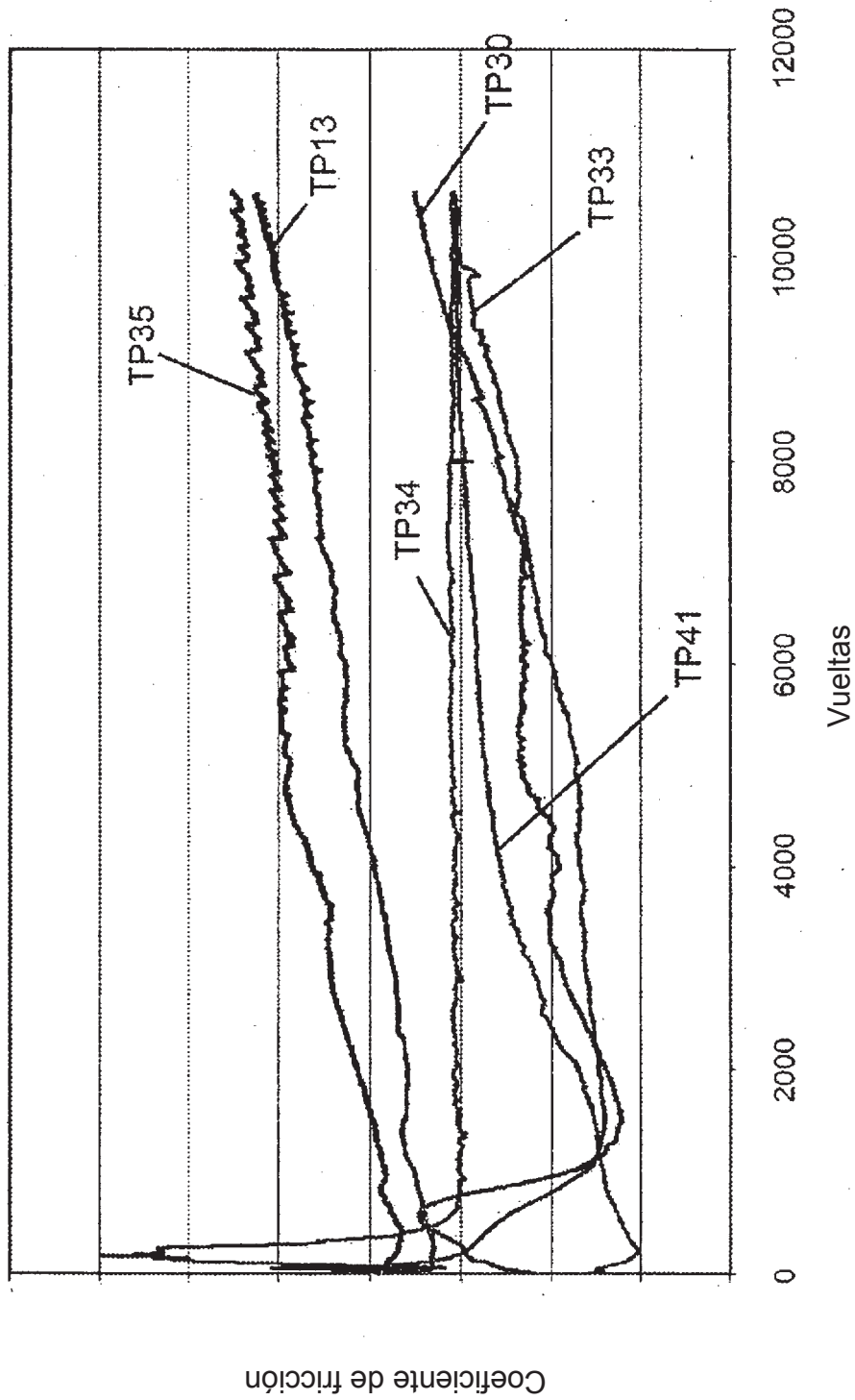


FIG. 8

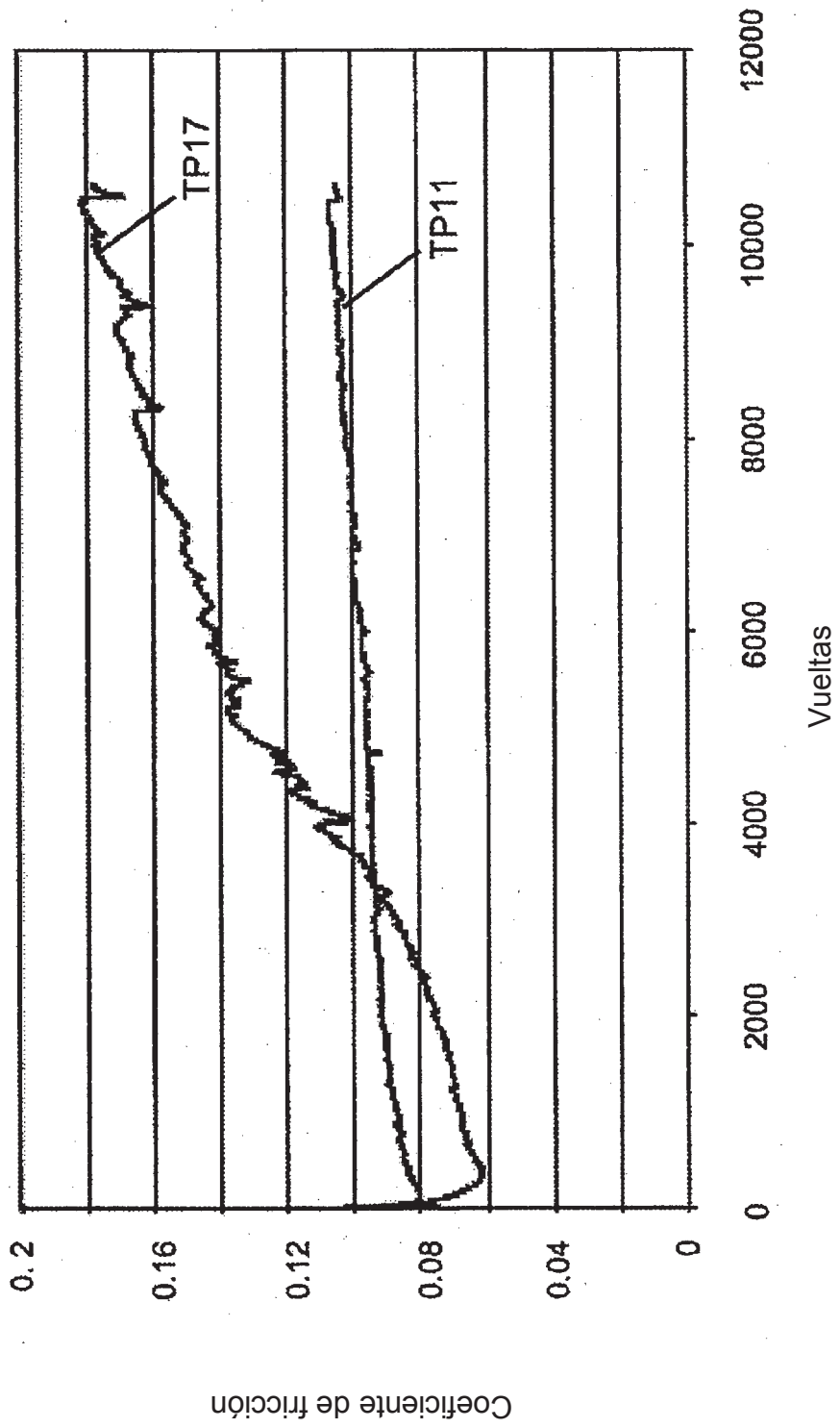


FIG. 9

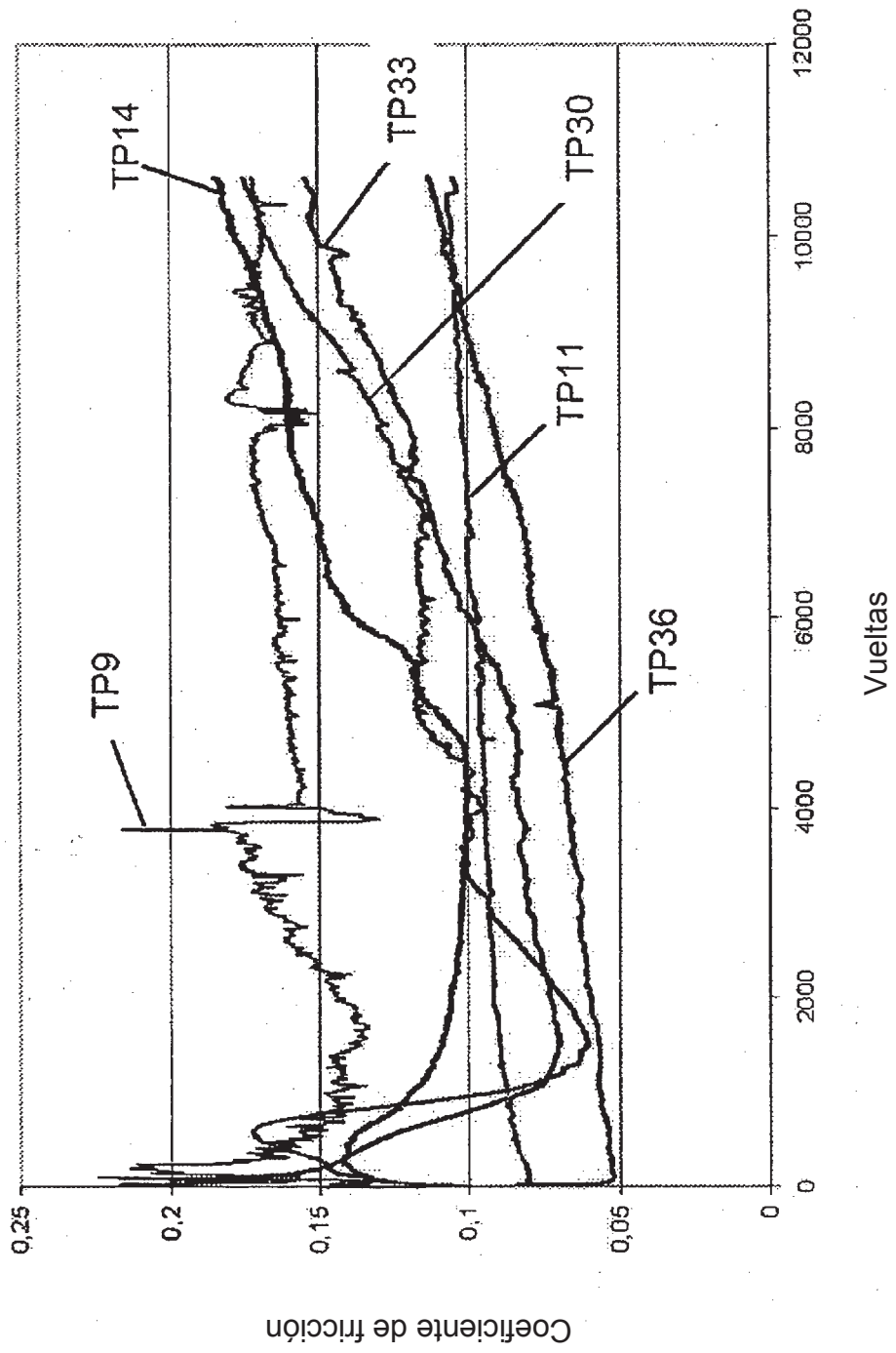


FIG. 10

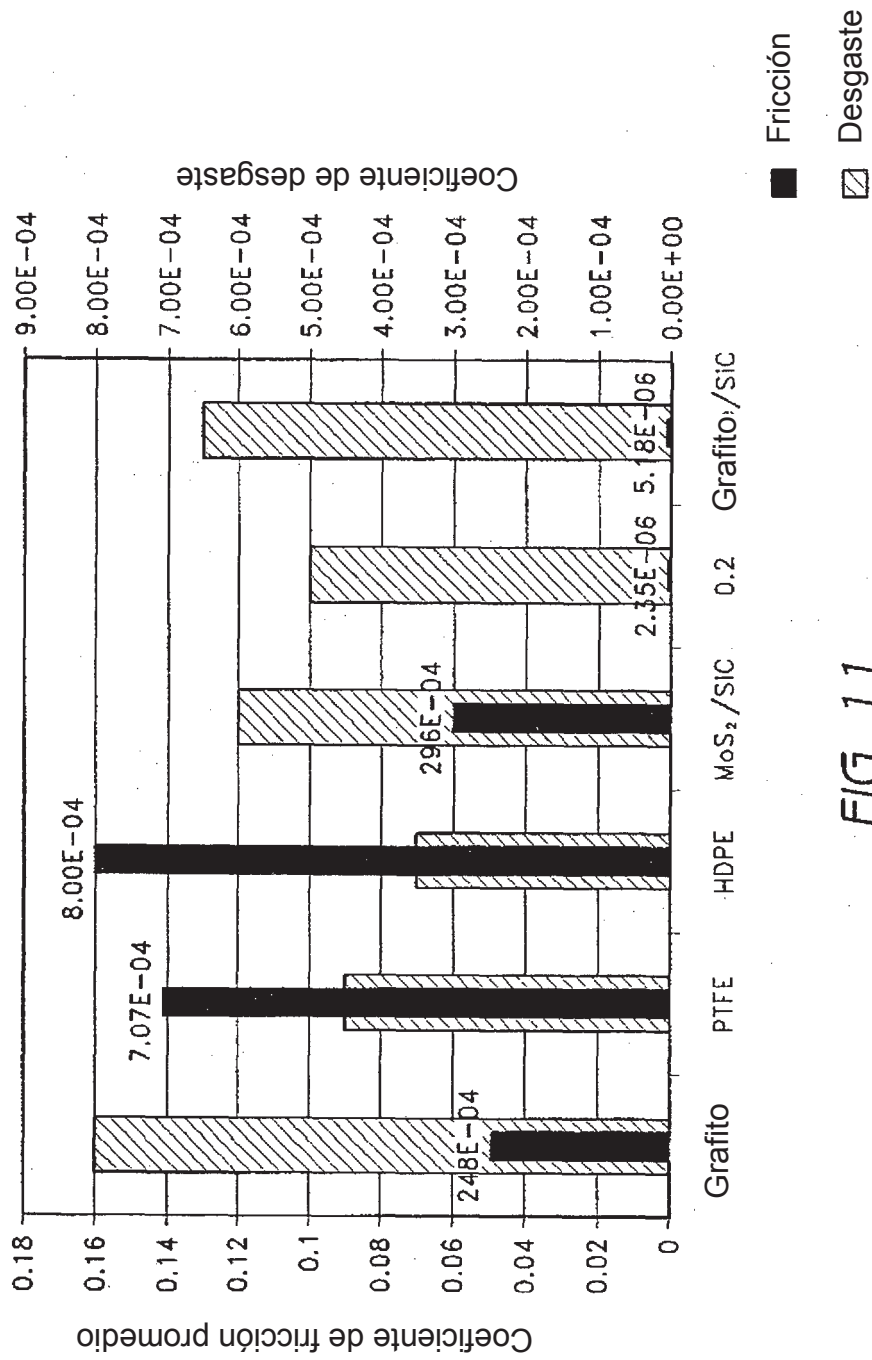


FIG. 11

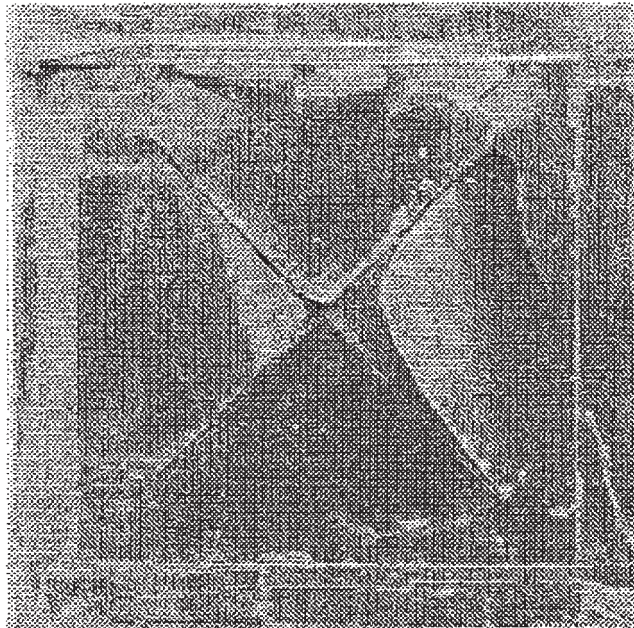


FIG. 12

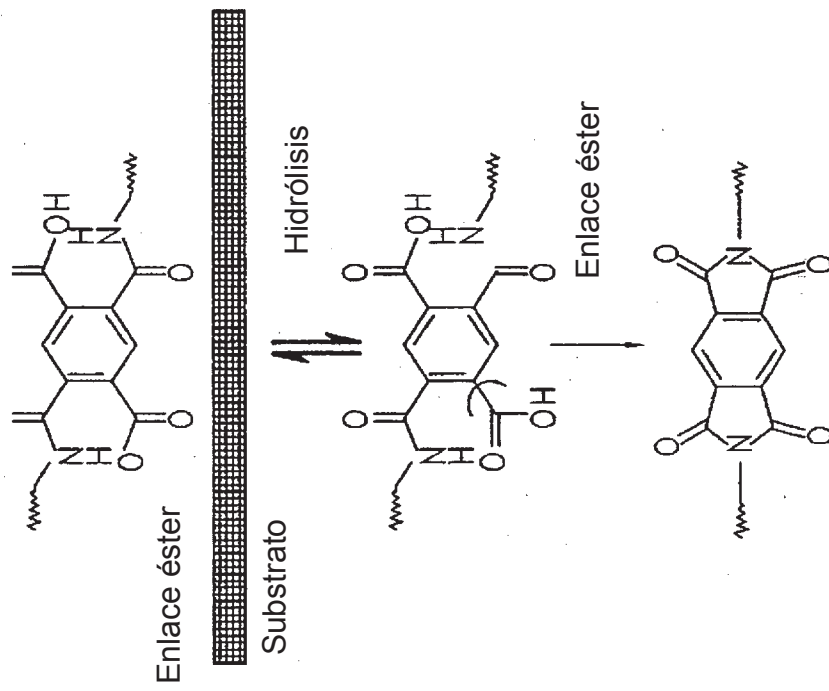


FIG. 13

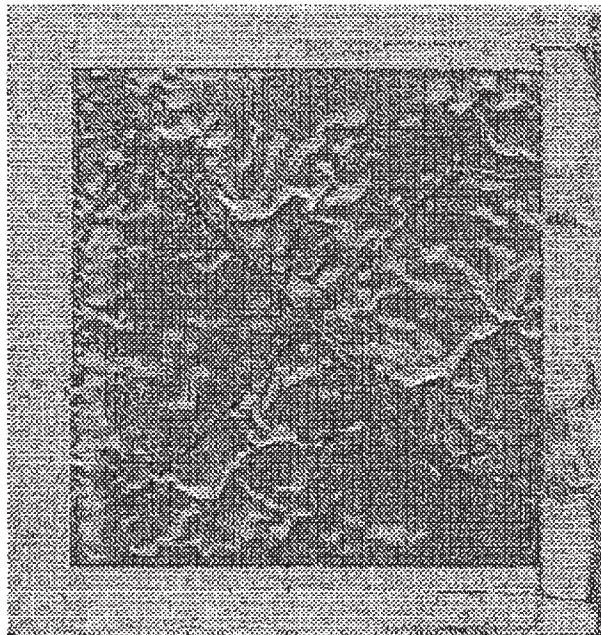


FIG. 14

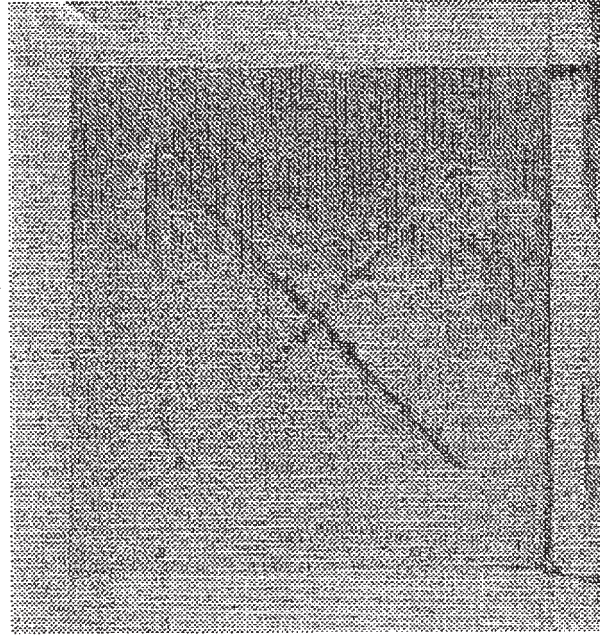


FIG. 15B

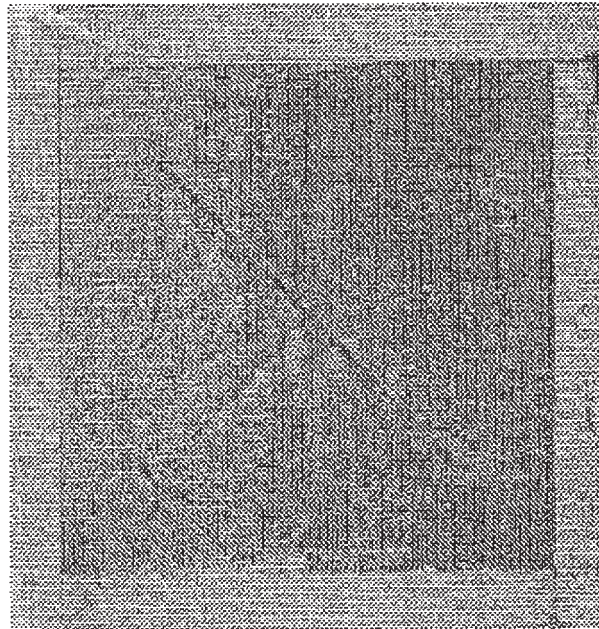


FIG. 15A

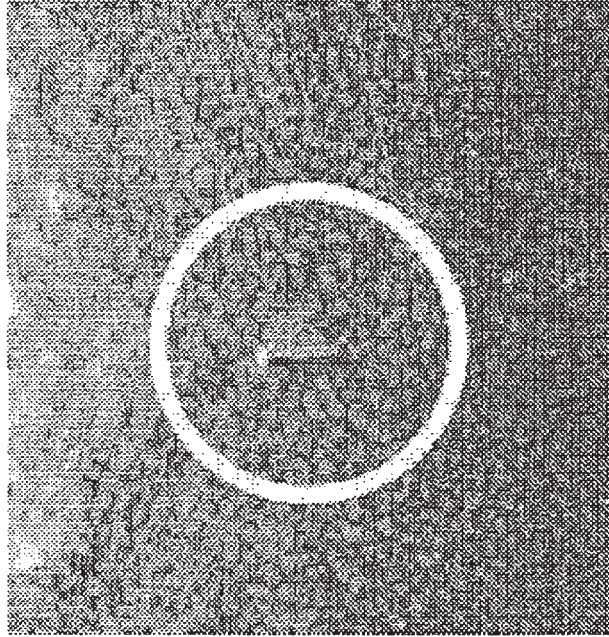


FIG. 16B

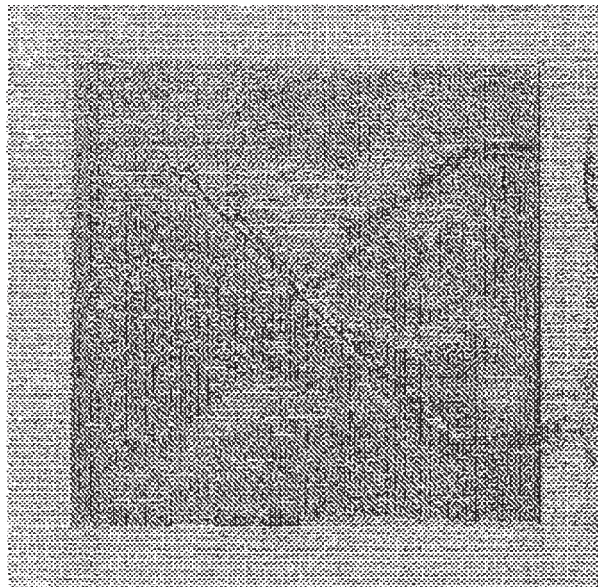


FIG. 16A

La superficie expuesta
prácticamente no presenta
corrosión



FIG. 17A

Desarrollo de la corrosión



FIG. 17B

La superficie recién expuesta
prácticamente no presenta
corrosión

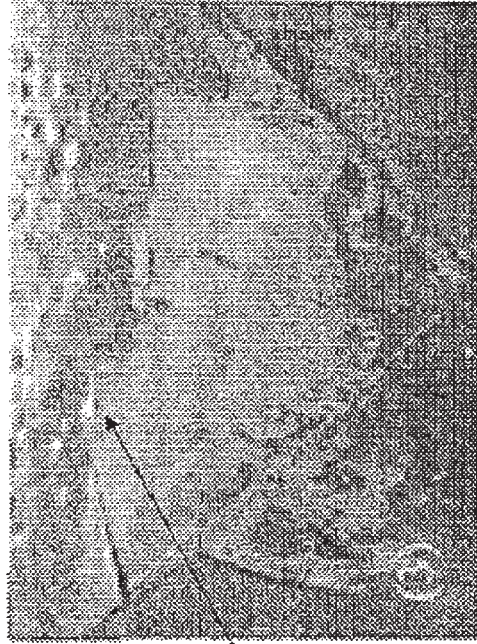


FIG. 17C

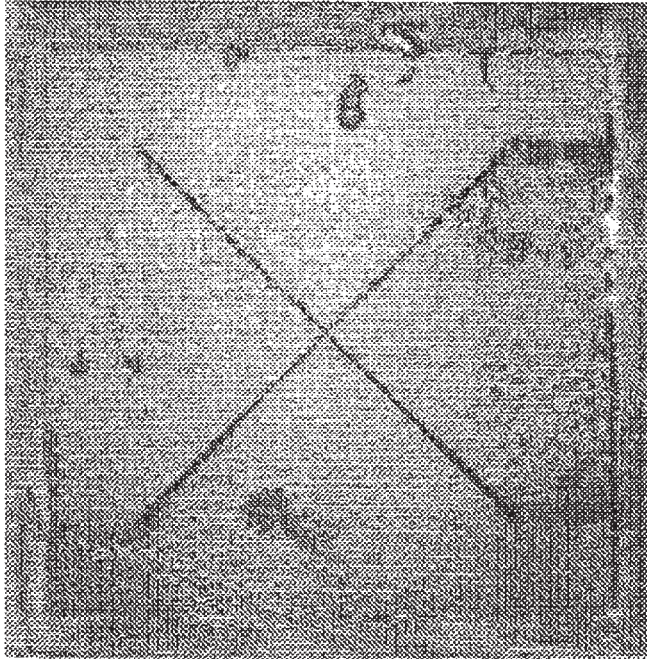


FIG. 18

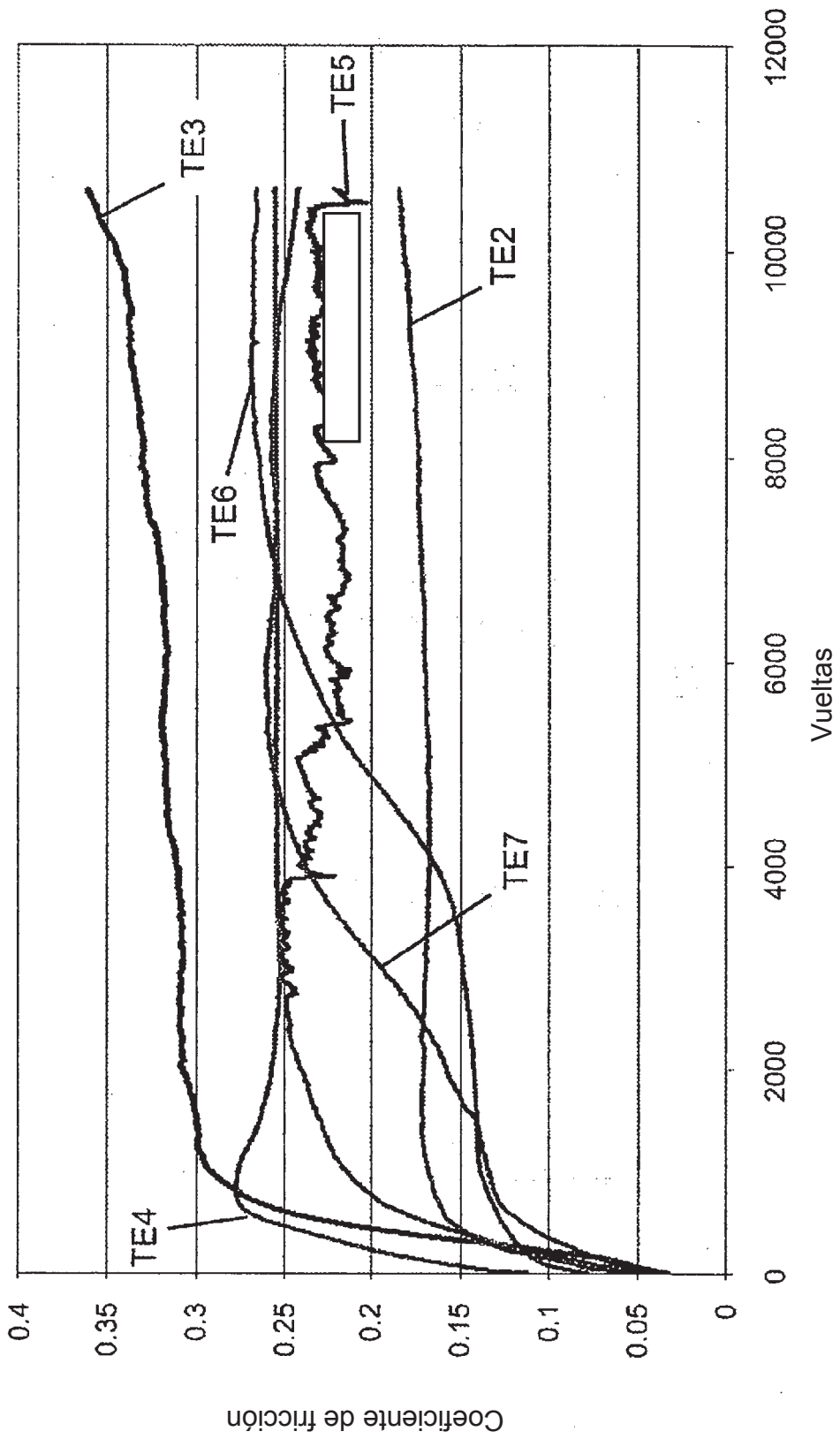


FIG. 19

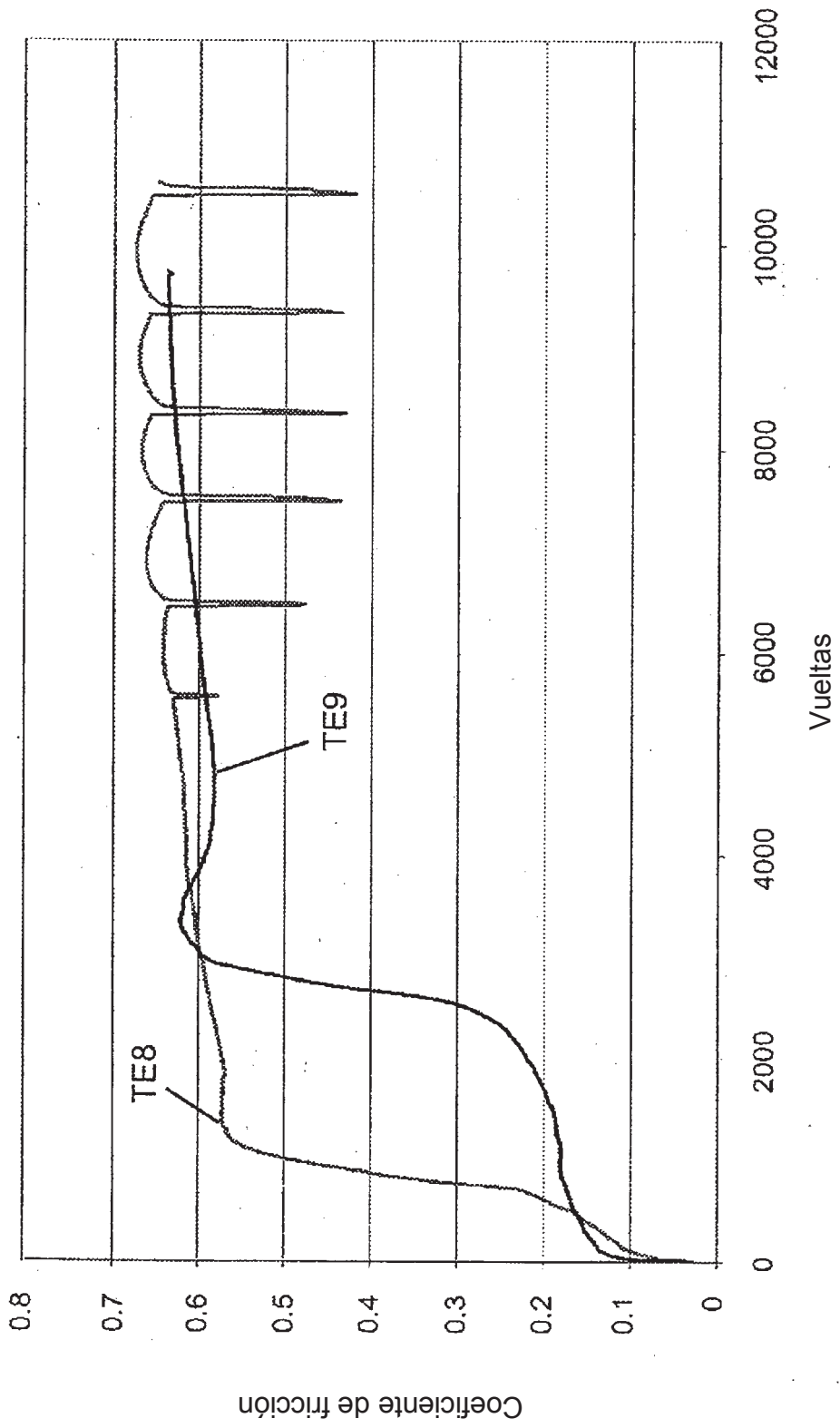


FIG. 20

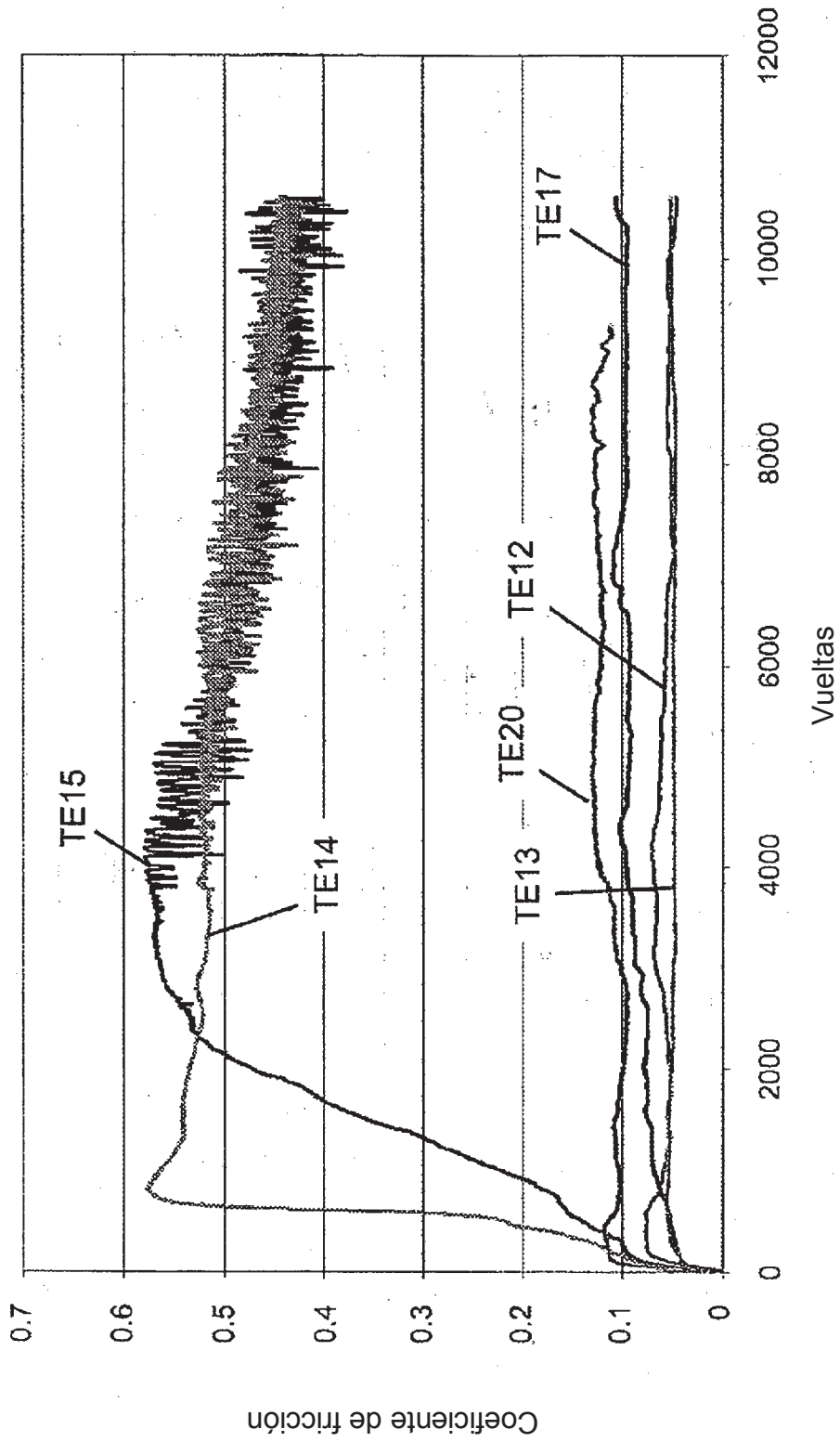


FIG. 21

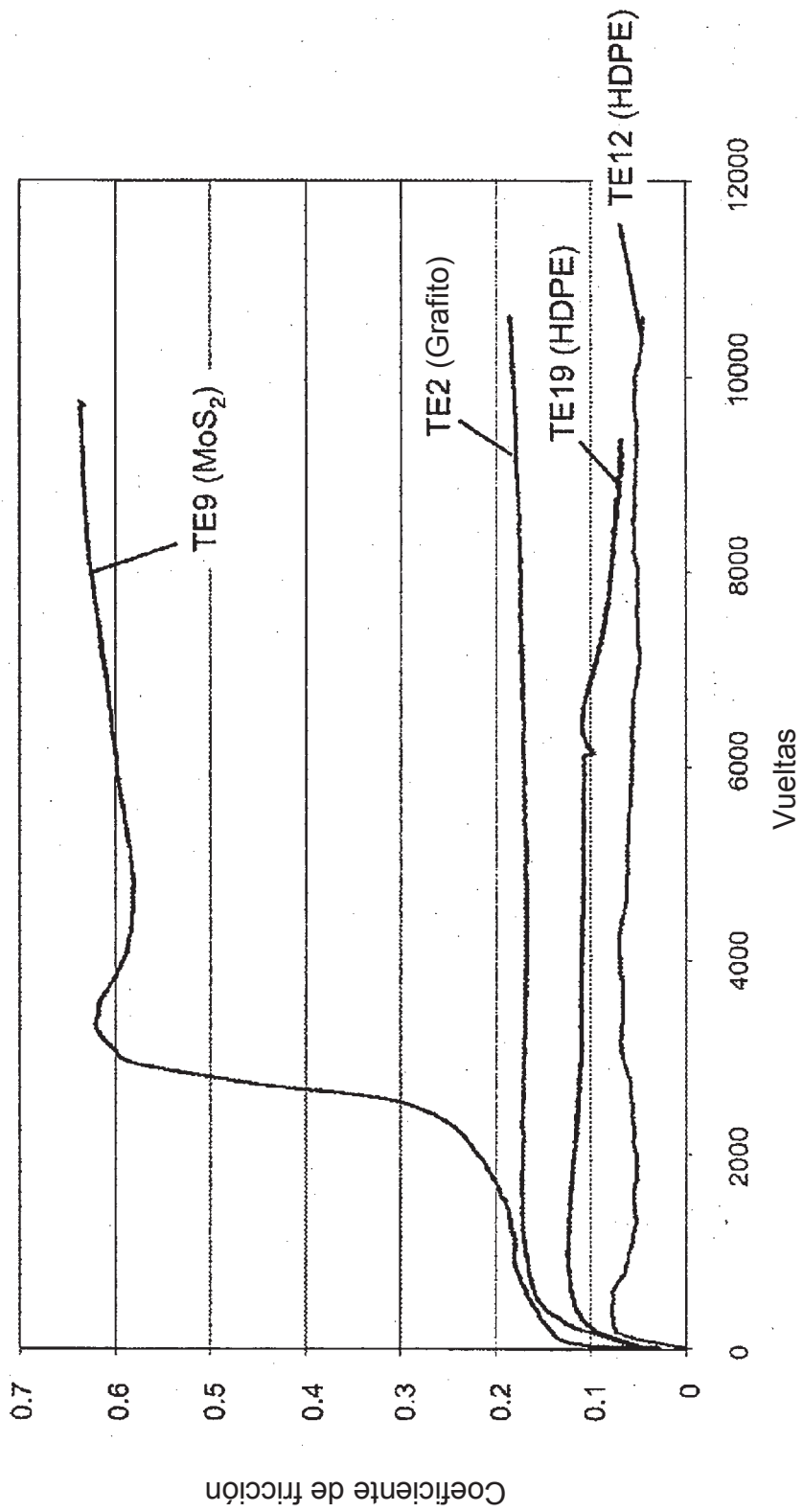


FIG. 22

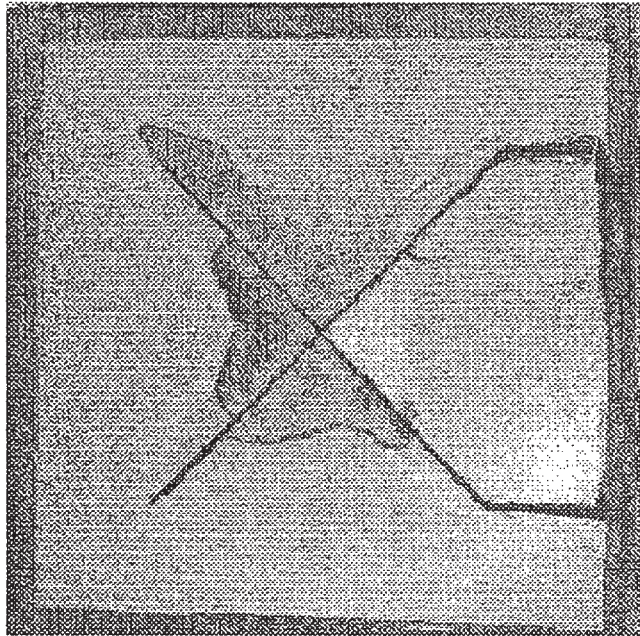


FIG. 23

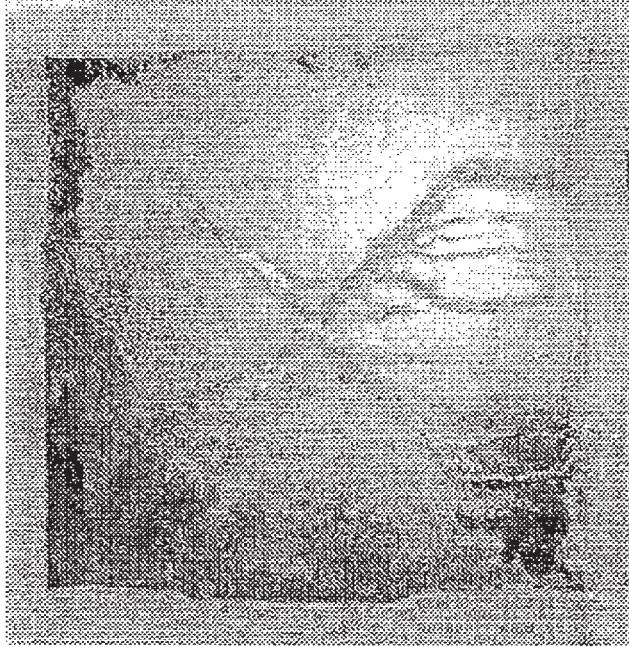


FIG. 24B

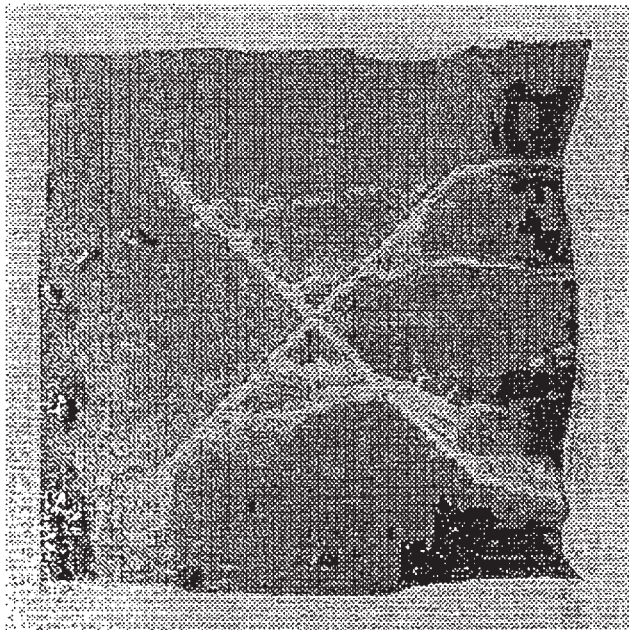


FIG. 24A

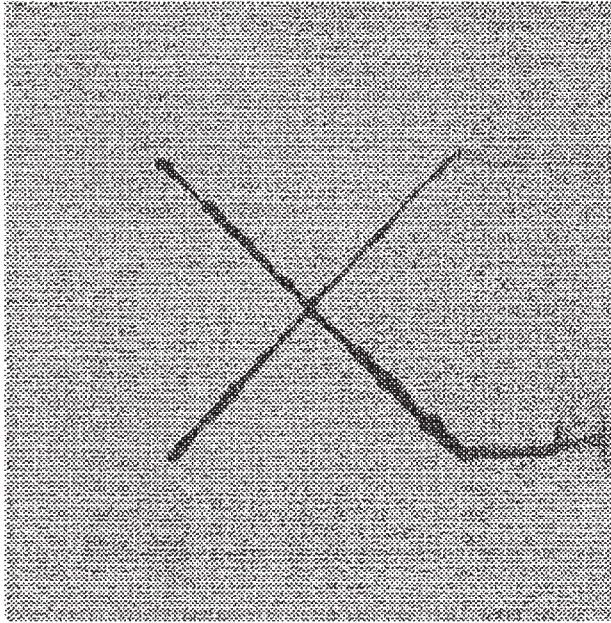


FIG. 25B

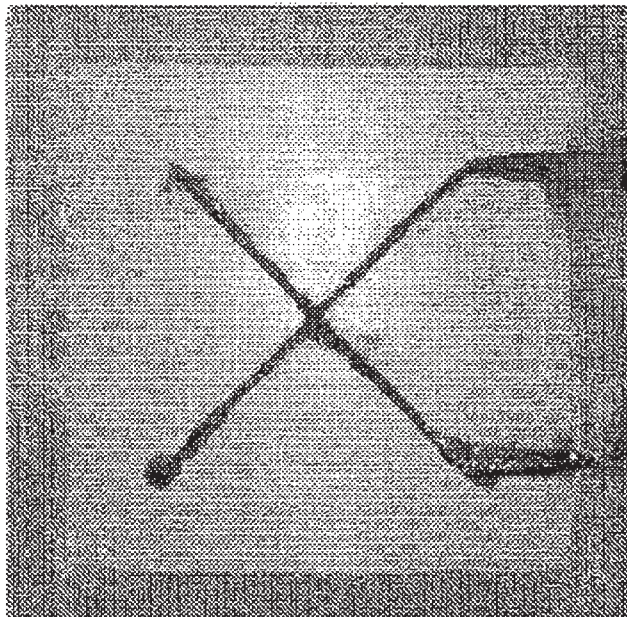


FIG. 25A

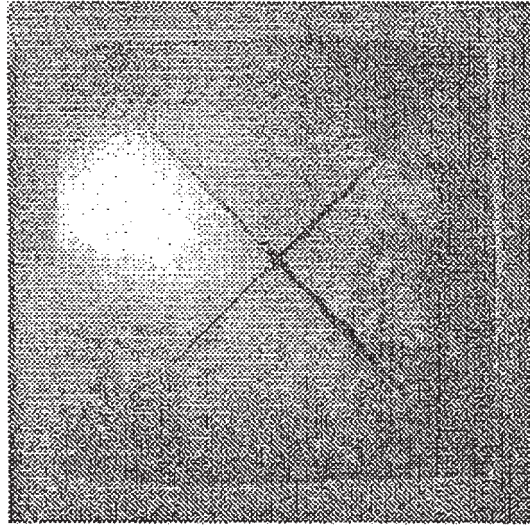


FIG. 26C

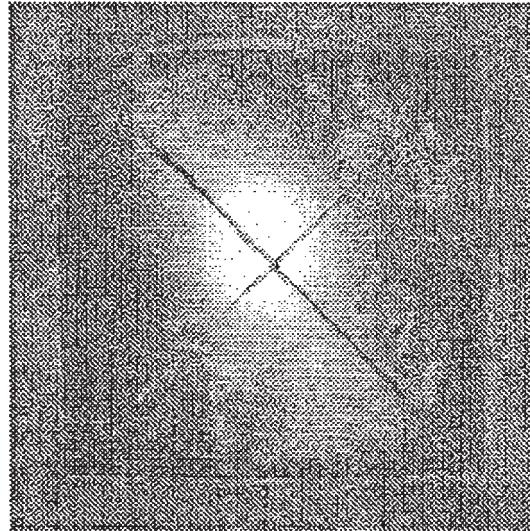


FIG. 26B

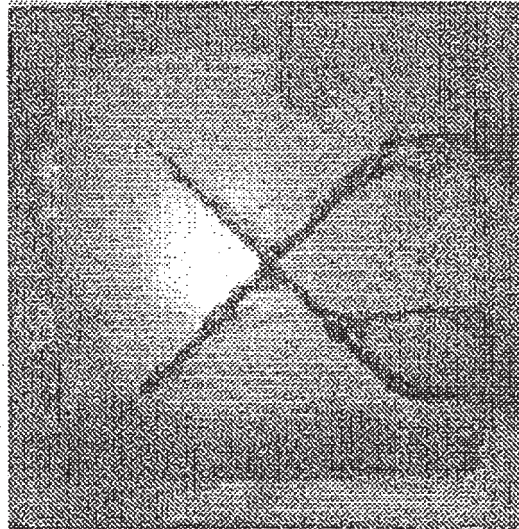


FIG. 26A

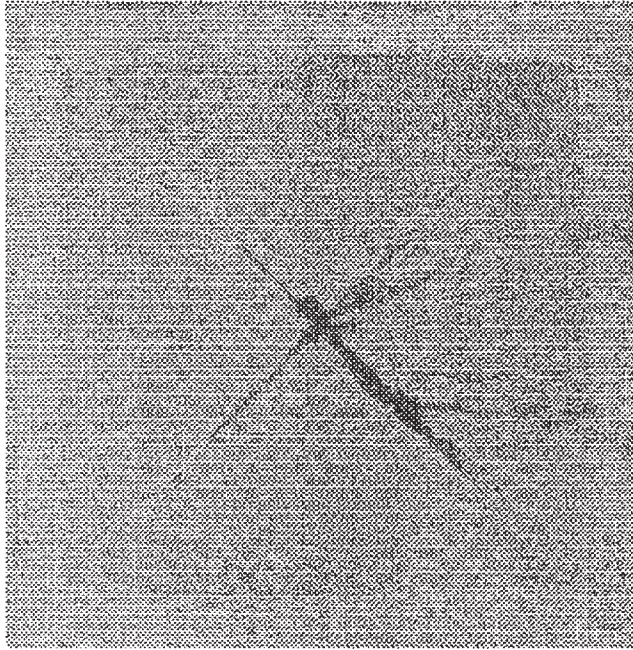


FIG. 27B

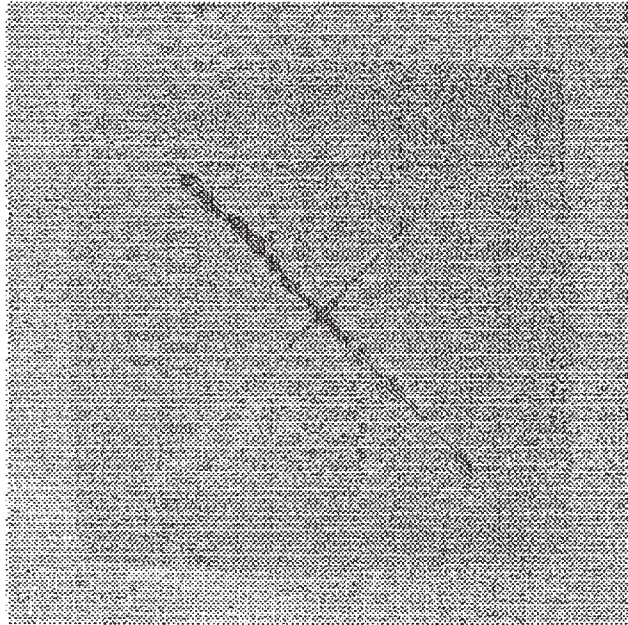


FIG. 27A

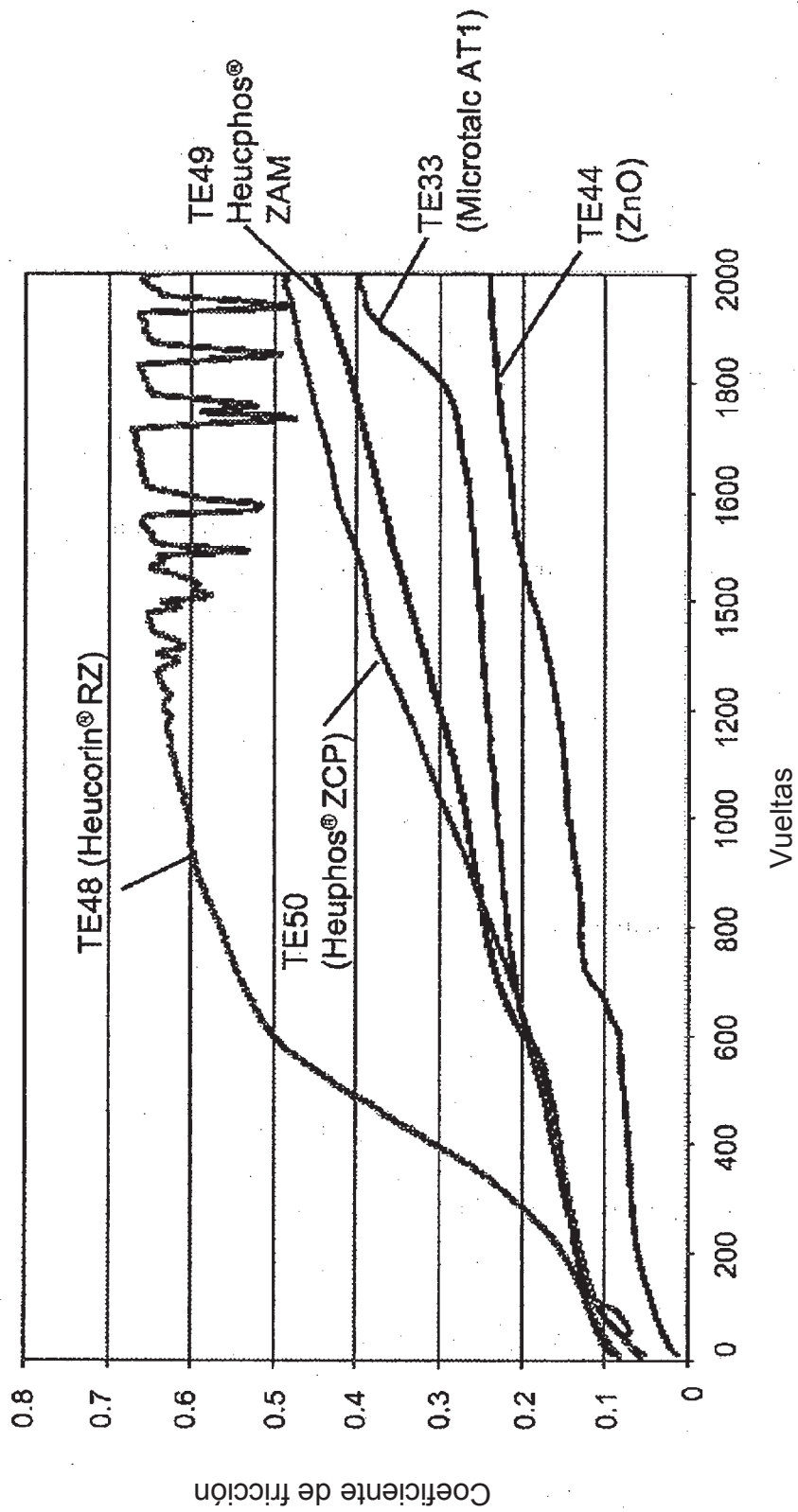


FIG. 28

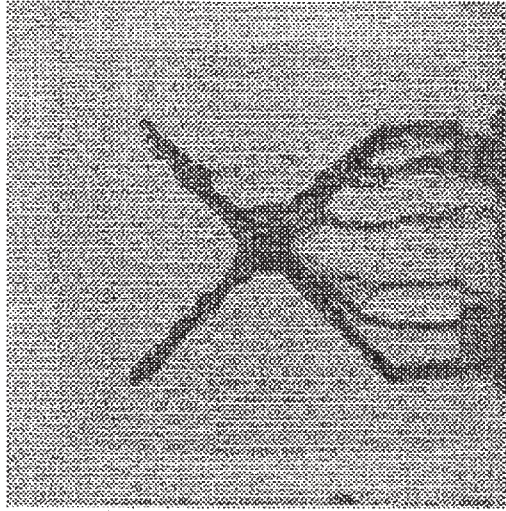


FIG. 29C

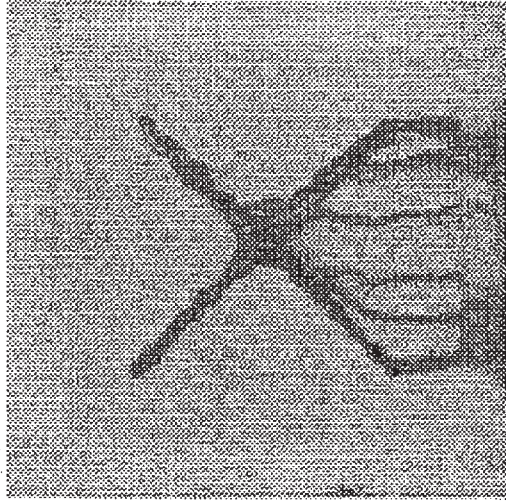


FIG. 29B

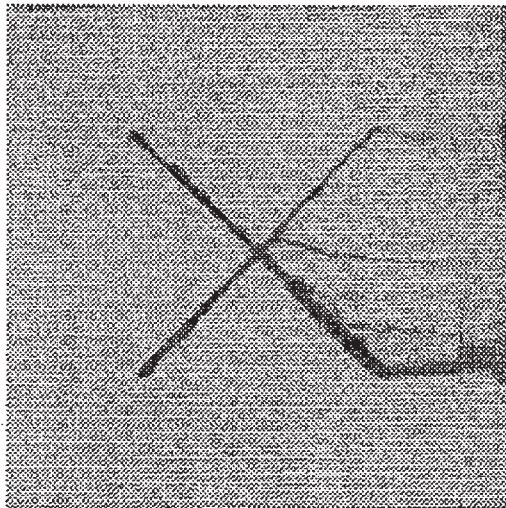


FIG. 29A

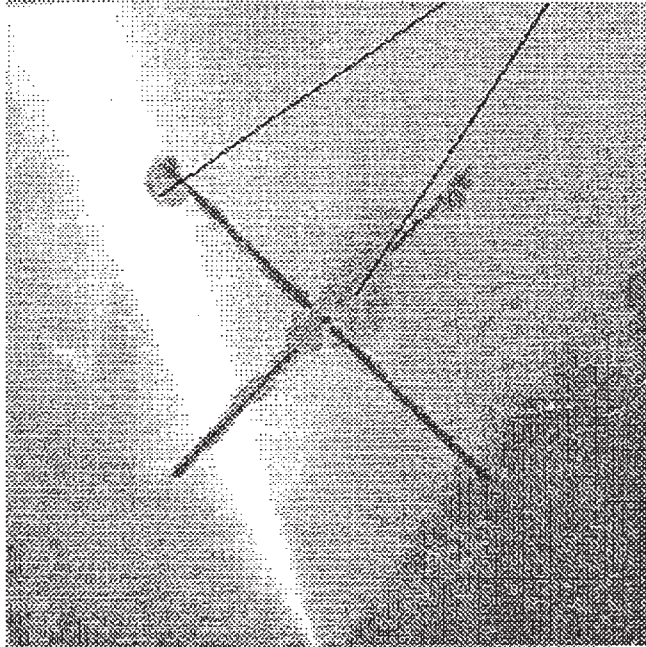
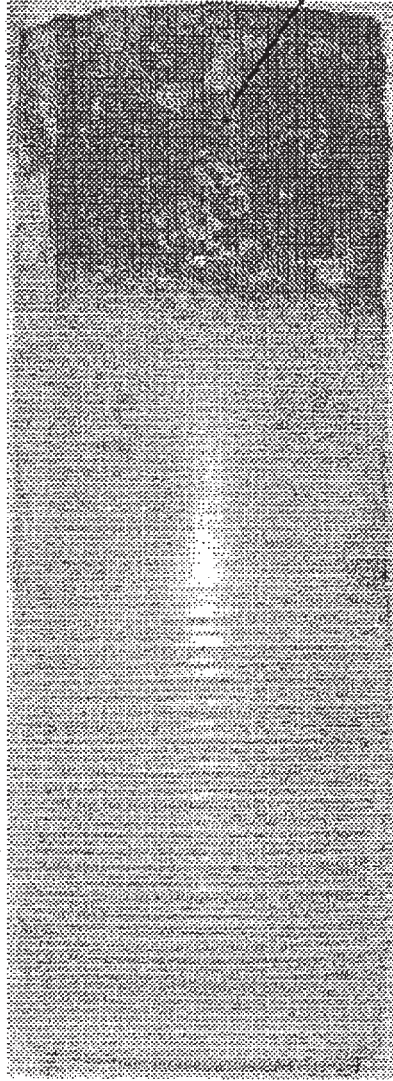


FIG. 30



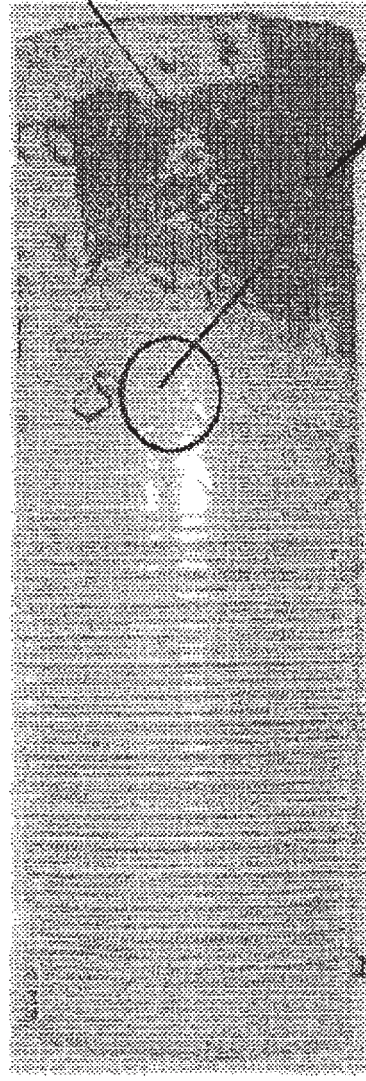
FIG. 31



Area sin
recubrir

FIG. 32A

TE64



Area que posee un
recubrimiento de
30-40 µm

FIG. 32B

TE67