

**DEPOSICIÓN VIA PLASMA DE RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS
ANTICORROSIVOS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO.**

MARTÍN MARCELO VALERA ROSALES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
MAESTRIA EN FISICA
BUCARAMANGA
2004**

**DEPOSICIÓN VIA PLASMA DE RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS
ANTICORROSIVOS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO.**

MARTÍN MARCELO VALERA ROSALES

**Trabajo de tesis presentado como
requisito parcial para optar al título de
Magíster en Física.**

Director

JORGE PANQUEVA ÁLVAREZ

Dr. rer. nat en Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

MAESTRIA EN FÍSICA

BUCARAMANGA

2004

A Dios por su generosidad

A mis padres por su apoyo

A Maria D. por su comprensión

A Maria F. y Danny M. por su aliciente

Lo que me ha permitido la consecución
de este y cada uno de mis logros.

AGRADECIMIENTOS

Para el desarrollo de este trabajo estuvieron involucradas de una u otra forma las entidades y personas mencionadas a continuación, para con las cuales el autor queda sinceramente agradecido.

La Universidad Industrial de Santander. (UIS)

La Corporación para la Investigación de la Corrosión. (CIC)

La Universidad Pedagógica y Tecnológica de Tunja. (UPTC)

Laboratorio de Plasma de la UIS. Dr. Jaime Castro Blanco

Laboratorio de Óptica de la UIS. Dr. Arturo Plata.

Al Msc. Luis C. Rojas L.

Al Msc. Marlon Guerra M.

Al Fis. Ferney Vesga L.

Al Ing. Carlos Rodelo R.

A los estudiantes de física de la UPTC Rafael González y Nelcy Niño.

Y en especial con el Dr. Jorge Hernando Panqueva Álvarez.

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Elementos eléctricos comunes	42
Tabla 2. Composición del acero aleado AISI/SAE 4140	56
Tabla 3. Clasificación de las minas de grafito.	60
Tabla 4. Clasificación de la adhesión del recubrimiento	61
Tabla 5. Resultados de la prueba de rayado del recubrimiento	74
Tabla 6. Resultados de la prueba de la adhesión con cinta.	75
Tabla 7. Resultados de la prueba de la adhesión húmeda.	76
Tabla 8. Cálculos de R_p para cada sistema.	85
Tabla 9. Cálculos de las pendientes de Taffel.	87
Tabla 10. Cálculos de I_{corr} para cada uno de los sistemas.	88
Tabla 11. Cálculos de V_{corr} y de la eficiencia del recubrimiento.	89
Tabla 12. Espectros típicos de cada una de las películas.	92

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diferentes tipos de plasmas. Temperatura Vs densidad electrónica.	06
Figura 2. Temperatura del gas y electrónica de una descarga DC para una mezcla de gas noble y Hg a diferentes presiones e igual corriente.	09
Figura 3. Fenómenos eléctricos asociados a las diferentes regiones de la curva característica I – V de descarga CD.	11
Figura 4. Diferentes formas de descargas eléctricas en gases.	14
Figura 5. Esquema comparativo de una película convencional y película obtenida por polimerización plásmica.	19
Figura 6. Representación del proceso de polimerización plásmica.	21
Figura 7. Crecimiento por etapas rápidas.	22
Figura 8. Mecanismos de reacción en el proceso de polimerización plásmica.	24
Figura 9. Diferentes formas de corrosión.	30
Figura 10. La convención de la celda electrolítica. El ánodo (oxidación) se escribe siempre a la izquierda y el cátodo (reducción), e^- representa el flujo de electrones a través del circuito en corto-circuito	32
Figura 11. Respuesta en corriente sinusoidal en un sistema lineal.	39
Figura 12. Diagrama de Nyquist con vector de impedancia y circuito equivalente.	41
Figura 13. Diagrama de bode con constante de tiempo.	42
Figura 14. Curvas de resistencia a la polarización.	43
Figura 15. Comportamiento Taffel.	45
Figura 16. Esquema general del reactor-UIS utilizado en el tratamiento.	50

Figura 17. Entre líneas punteadas aparece el diagrama del circuito de acople, formado parte del circuito eléctrico general del montaje.	52
Figura 18. Esquema general del reactor-CIC utilizado en el tratamiento.	53
Figura 19. Diagrama general de una celda electroquímica.	64
Figura 20. Diagrama general del equipo de microscopia interferométrica.	67
Figura 21. Espectro de emisión de la descarga luminiscente. identificación global de líneas y bandas.	72
Figura 22. Espectro de emisión de la descarga luminiscente. Identificación de la banda CH.	72
Figura 23. Espectro de emisión de la descarga luminiscente. Identificación de la línea H_{α} .	73
Figura 24. Espectro de emisión de la descarga luminiscente. Identificación de la línea H_{β} .	73
Figura 25. Diagrama de Bode para el acero 4140 sin recubrir. (referencia).	78
Figura 26. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 4 horas de tratamiento.	79
Figura 27. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 6 horas de tratamiento.	79
Figura 28. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 8 horas de tratamiento.	80
Figura 29. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 10 horas de tratamiento.	80
Figura 30. Circuito equivalente para el sistema sin recubrir, con sus respectivos valores.	81
Figura 31. Circuito equivalente para el sistema de 4 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.	82
Figura 32. Circuito equivalente para el sistema de 6 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.	82
Figura 33. Circuito equivalente para el sistema de 8 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.	83
Figura 34. Circuito equivalente para el sistema de 10 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.	83

Figura 35. Curvas LPR para los sistemas con y sin deposición via plasma.	84
Figura 36. Curvas Taffel. Probetas sin recubrimiento y tratadas a 4 y 6 horas.	86
Figura 37. Curvas Taffel. Probetas sin recubrimiento y tratadas a 8 y 10 horas.	86
Figura 38. Curvas de eficiencia del recubrimiento en función del tiempo.	89
Figura 39. Topografía del área seleccionada para determinar espesor.	90
Figura 40. Histograma de picos mas prominentes.	92
Figura 41. Espectro composición química para el sistema de referencia.	93
Figura 42. Espectro composición química para el sistema plasmo-polimerizado.	94
Figura 43. Espectro composición química para el sistema plasmo-polimerizado.	95

LISTA DE FOTOS

	pág.
Foto 1. Vista global del reactor-UIS.	51
Foto 2. (a) Sistema rotativo y electrodos. (b) Cámara de vacío.	52
Foto 3. Vista global del reactor-CIC.	54
Foto 4. (a) Cámara de vacío. (b) Electrodos.	55
Foto 5. Probeta de acero AISI/SAE 4140 preparada para el tratamiento plásmico.	57
Foto 6. Lupa Estereoscópica LEICA.	59
Foto 7. Probetas sometidas a la prueba del rayado.	60
Foto 8. Probetas sometidas a la prueba de adherencia con cinta.	62
Foto 9. (a) Baño termostatado. (b) Probetas en inmersión.	63
Foto 10. Montaje experimental de la celda electroquímica.	63
Foto 11. Montaje experimental del microscopio interferométrico y probetas.	67
Foto 12. Aspecto general del microscopio electrónico de barrido.	67
Foto 13. Descarga en argón. (a) Reactor-UIS (b) Reactor-CIC.	69
Foto 14. Forma y estructura de la descarga en Metano.	70
Foto 15. Probetas de acero polimerizadas y no polimerizada.	71
Foto 16. Probetas polimerizadas con diferentes tiempos de tratamiento.	71
Foto 17. Espectros interferométricos de 4, 6 y 8 horas de tratamiento respectivamente.	91
Foto 18. Topografía para el sistema de referencia.	93
Foto 19. Topografía para el sistema plasmopolimerizado.	94

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.	01
1. FUNDAMENTACION TEÓRICA.	02
1.1. EL PLASMA Y LAS DESCARGAS ELECTRICAS EN GASES GENERALIDADES.	02
1.1.1. Descripción de un Plasma.	02
1.1.2. Criterios de Existencia de un Plasmas.	03
1.1.3. Clasificación de los plasmas.	05
1.2. DESCARGA EN GASES.	07
1.2.1. Descripción de las Descargas en Gases.	07
1.2.2. Clasificación de las Descargas en Gases.	10
1.2.3. Descargas RF y Microondas.	14
1.2.4. Espectroscopia de Emisión Óptica.	16
1.3. POLIMERIZACION VIA PLASMA (PP).	17
1.3.1. Descripción del Proceso de Polimerización por Plasma.	19
1.3.2. Modelos del Proceso de Polimerización por Plasma.	21
1.3.3. Parámetros Operativos del Proceso de Polimerización por Plasma.	24
1.3.4. Características Generales de los Polímeros Obtenidos Vía Plasma.	26
1.3.5. Aplicaciones de los Polímeros Obtenidos Vía Plasma.	28
1.4. LA CORROSION METALICA.	29
1.4.1. Definición y Generalidades Sobre el Proceso de Corrosión.	29

1.4.2.	Prevención de la Corrosión.	32
1.4.3.	Métodos Experimentales en la Prevención de la Corrosión.	33
1.4.4.	Los Recubrimientos Como Método de Protección (Mecanismo y Características).	34
1.4.4.1.	Recubrimientos Convencionales.	35
1.4.4.2.	Recubrimientos No Convencionales.	35
1.5.	CARACTERIZACION DE LAS PELÍCULAS POLIMERICAS.	35
1.5.1.	Caracterización Electroquímica.	36
1.5.1.1.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).	37
1.5.1.2.	Resistencia a la Polarización.	43
1.5.4.3.	Pendientes Taffel.	45
1.5.2.	Caracterización por Métodos Ópticos.	45
1.5.2.1.	Caracterización por Microscopia Interferométrica.	46
1.5.2.2.	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido.	47
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	48
2.1.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	48
2.2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	50
2.2.1.1.	Optimización del reactor plásmico...	50
2.2.1.2.	Probetas flotantes.	50
2.2.1.3.	Probetas como electrodos.	53
2.2.2.	Obtención y ajuste de la descarga.	55
2.2.3.	Obtención de películas vía plasma.	56
2.2.3.1.	Preparación de probetas de acero.	56

2.2.3.2.	Montaje y tratamiento en la descarga de polimerización.	57
2.2.4.	Caracterización de la descarga por espectroscopia de emisión óptica.	59
2.2.5.	Caracterización de las películas plasmopolimerizadas.	59
2.2.5.1.	Análisis cualitativo de las películas.	59
2.2.5.2.	Análisis cuantitativo de las películas.	63
2.2.5.2.1.	Espectroscopia de impedancias Electroquímica (EIS).	65
2.2.5.2.2.	Curvas de resistencia de polarización lineal (LPR).	65
2.2.5.2.3.	Curvas Taffel.	66
2.2.5.3.	Análisis por métodos ópticos.	66
2.2.5.3.1.	Microscopia Interferométrica.	66
2.2.5.3.2.	Microscopia Electrónica de Barrido.	67
3.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.	69
3.1.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	48
3.1.1.	Obtención de películas vía plasma.	70
3.1.2.	Caracterización de la descarga por espectroscopia de emisión óptica.	71
3.1.3.	Caracterización de las películas plasmopolimerizadas.	74
3.1.3.1.	Caracterización de la descarga por espectroscopia de emisión óptica.	74
3.1.3.1.1.	Prueba de rayado.	74
3.1.3.1.2.	Adhesión con cinta.	75
3.1.3.1.3.	Adhesión húmeda.	75
3.1.4.	Análisis cuantitativo de las películas.	77

3.1.4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).	77
3.1.4.2. Circuitos equivalentes.	81
3.1.4.3. Resistencia a la polarización Lineal (LPR).	84
3.1.4.4. Curvas Taffel.	85
3.1.4.5. Calculo de la velocidad de corrosión.	87
3.1.5. Análisis por medios ópticos.	90
3.1.5.1. Microscopia Interferometrica.	90
3.1.5.2. Microcopia Microscopia Electrónica de Barrido.	93
4. CONCLUSIONES.	97
BIBLIOGRAFIA	100

Titulo: DEPOSICIÓN VIA PLASMA DE RECUBRIMIENTOS POLIMERICOS ANTICORROSIVOS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO

Autor: MARTÍN MARCELO VALERA ROSALES.

Palabras Claves: Plasma, descarga luminiscente, polimerización vía plasma, películas anticorrosivas.

RESUMEN: En este trabajo se presenta la aplicación de la técnica de polimerización vía plasma para la deposición de películas tipo DLC (Diamond-Like Carbon) sobre un sustrato de acero AISI 4140. Se utilizó una atmósfera reactiva de Metano CH₄ como monómero para iniciar el proceso de polimerización sobre el sustrato. La descarga generada a en mezcla de metano y Aire en el interior del reactor se caracterizó usando un espectrofotómetro portátil Ocean Optics (S2000 Miniature Fiber Optics Spectrometer) con una resolución efectiva del orden de $\Delta\lambda_{\text{efect}} \approx 1.5$ [nm]. Posteriormente las películas obtenidas se caracterizaron cualitativamente mediante pruebas estandarizadas de rayado y adhesión. La medida del espesor se determinó con interferometría óptica, haciendo un barrido (nanométrico) a lo largo de la interfase (escalón) existente entre la región de la probeta con película depositada y la región sin tratamiento. Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos fueron determinadas mediante el análisis de curvas potencia dinámicas con el rango Taffel. Las condiciones agresivas fueron simuladas con una solución electrolítica al 1% en peso de NaCl. Con las curvas Taffel fue posible definir, en forma experimental, la respuesta ante fenómenos de corrosión y la eficiencia en la protección provista por las películas poliméricas depositadas. Se encuentra que, en general, estas actúan como una barrera que protege al sustrato metálico de ambientes altamente corrosivos.

Title: DEPOSITION VIA PLASMA PROCESSING OF POLYMERIC COATINGS ON STEEL SURFACE FOR CORROSION PREVENTION

Author: MARTÍN MARCELO VALERA ROSALES

Keywords: Plasma, Glow Discharge, Plasma Polymerization, Anticorrosive Coatings.

ABSTRACT

This work is about application of plasma processing for Diamond-Like Carbon (DLC) film deposition over the surface of steel, specifically AISI 4140. For this aim, a Methane (CH₄) atmosphere was used as a monomer source to initiate the polymeric process by means of an electrical discharge which was generated in a controlled mixture of Methane and Air which was confined in a parallel plate electrode reactor. The electrical discharge was then characterized using a portable Ocean Optics S2000 Miniature Fiber Spectrometer having an effective resolution of the order of 1.5 [nm] in order to define film deposition optimization parameters. The films which grows in the surface of substrate were qualitatively characterized by means of standardized tests for coatings evaluation. The measurement of the thickness of the coatings was determined using optical interferometry making a nanometric sweeping throughout the interphase existing between deposited film and untreated region on the substrate surface. The anticorrosive properties of the coatings were determined by means of dynamic analysis of Taffel curves checking the response of several samples exposed in aggressive environments conditions which were simulated using an electrolytic solution of 1% weight of NaCl. With the Taffel curves it was possible to define, in experimental form, the reponse of the deposited films againts corrosion process and the efficiency in the protection provided for, acting in general, like a barrier that protects the metallic substrate from highly corrosive atmosphere.

INTRODUCCIÓN

Las condiciones especiales de reactividad de un plasma desequilibrado generado en una descarga luminiscente a través de un medio gaseoso han permitido el desarrollo de nuevas tecnologías en el tratamiento de materiales y en la obtención de materiales de estructuras y características especiales controlables mediante los parámetros del proceso.

El procesamiento de superficies vía plasma hace referencia a todas aquellas técnicas en donde se aprovecha la interacción físico química existente entre las especies activas generadas en una descarga eléctrica y la superficie de un sustrato ya sea para generar cambios en su estructura cristalina o para la fabricación de nuevos materiales en vía de un requerimiento más funcional¹.

Entre otras, las técnicas de tratamiento de superficies vía plasma incluyen: la Implantación Iónica (II) y la Deposición Química de Vapor asistida por Plasma (PECVD), esta última utilizada para la generación de películas delgadas. La técnica PECVD utilizada para la deposición de películas poliméricas o Plasmopolimerización² (PP), objeto del presente trabajo, parte del principio de la ionización de un gas monómero orgánico en donde sus especies activas (iones moleculares y radicales libres) interactúan entre sí para formar largas cadenas poliméricas las cuales se disponen en la superficie de los electrodos en donde se encuentre confinado el plasma.

Las películas así depositadas poseen características tales que las hacen únicas y no obtenibles bajo técnicas convencionales. La importancia de esta investigación radica en la implementación de PP en la formación de recubrimientos para aceros susceptibles a corrosión y su caracterización desde el punto de vista de la eficiencia, al actuar como barrera protectora en ambientes corrosivos.

¹ Procesamiento de materiales por Plasma. Primer curso latinoamericano. Pág. 179. 1998

² H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

Esta técnica se considera, actualmente, como una aplicación innovadora de investigación para la prevención de la corrosión de piezas y herramientas utilizadas en la industria³.

Considerando la importancia de este tipo de investigación, la Universidad Industrial de Santander, por intermedio de su laboratorio de Física del Plasma y Superficie, y la Corporación para la Investigación de la Corrosión han incursionado en esta línea de desarrollo tecnológico, en búsqueda de nuevos materiales que permitan dar soluciones alternativas a la problemática de la corrosión.

El presente trabajo ha pretendido dar continuidad a esta línea de investigación, cuyo auge y éxito se deben a las grandes perspectivas que ofrecen sus innumerables aplicaciones y desarrollos tecnológicos en áreas tan variados como la física, la química, la ciencias de los materiales y la metalurgia, ya que permite disponer de nuevos materiales aptos para el trabajo en condiciones de alta temperatura y presión, y en ambientes altamente agresivos. Estos materiales gozan de una gran dureza, alta resistencia a la abrasión y a la corrosión y una amplia gama de propiedades superficiales que los hacen de interés tanto práctico como científico⁴.

³ ROJAS, L.C. Modificación de la superficie de los aceros AISI-SAE 4140 y 4340 por acción de un plasma de nitrógeno creado en una descarga luminiscente de RF. Tesis Maestría. Universidad Industrial de Santander. Pág. 12 -18. 1996

⁴ E. Jaramillo y J.R. Martínez. "Obtención de una Película Plasmo-Polimerizada y Caracterización Físico-Química". En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).

1 FUNDAMENTACION TEÓRICA

1.1 EL PLASMA Y LAS DESCARGAS ELECTRICAS EN GASES - GENERALIDADES

1.1.1 Descripción de un Plasma

A comienzos de los años veinte, Irving Langmuir en sus trabajos, para desarrollar válvulas que permitieran el paso de corrientes elevadas, introdujo en 1929 la palabra "Plasma" (comúnmente denominado cuarto estado de la materia) para describir los gases ionizados. En general la definición clásica de plasma limita el término a un gas o vapor altamente ionizado que conduce electricidad y es al mismo tiempo un fluido eléctricamente neutro, "caliente" y viscoso. La definición moderna de plasma es menos restrictiva y denota una mezcla cuasi neutral de especies cargadas, neutras y radiación electromagnética en la cual la densidad de especies cargadas negativamente está balanceada por la densidad de las especies cargadas positivamente. Un plasma en equilibrio está caracterizado por los valores de los parámetros termodinámicos temperatura y presión global; en tal clase de plasma la distribución de velocidades de las partículas se puede describir a través de la Función de Distribución de Maxwell y su densidad está determinada por la ecuación de Saha, no obstante, muchos procesos conducen a una desviación de tal equilibrio.

En síntesis, un plasma es un complejo de electrones, iones de cualquier polaridad, átomos del gas, moléculas en estado neutral o en estado excitado, así como también cuantos de luz, que presentan un comportamiento colectivo. Tal comportamiento se debe a la interacción de largo alcance de las fuerzas eléctricas y a la existencia de cargas móviles, lo que provoca una ligera pérdida local de la neutralidad espacial originando campos eléctricos a las que se verán sometidas

dichas cargas. Como consecuencia del movimiento de las mismas se producen campos magnéticos que ejercerán acciones dinámicas sobre estas⁵.

El interés teórico y fundamental por los plasmas y los gases ionizados se intensificó a partir de los años 50 con el estudio de propagación de las ondas electromagnéticas^{6,7,8}. Magnetohidrodinámica y dispositivos (generadores energéticos) magnetohidrodinámicas (MHD)⁹. Simultáneamente se generalizó el estudio experimental y aplicado produciendo plasmas en el laboratorio. La primera gran aplicación, como siempre ocurre, desafortunadamente fue bélica.

1.1.2 Criterios de Existencia de un Plasmas

Uno de los principales criterios para la existencia del plasma es su capacidad para responder colectivamente ante perturbaciones eléctricas externas. En estas condiciones las partículas experimentan fuerzas electrostáticas Coulombianas y existe muy poca restricción al movimiento de cargas tendientes a mantener un estado de neutralidad eléctrica.

Cualquier acumulación de carga de una sola polaridad en cierta región del plasma producirá una fuerza atractiva para las cargas opuestas lo suficientemente grande como para recuperar el equilibrio de la carga eléctrica casi instantáneamente, así, si el plasma no es forzado por campos eléctricos o magnéticos muy intensos a mantener acumulaciones de carga, permanecerá en un estado de **cuasi neutralidad**, esto quiere decir un estado donde la concentración de cargas positivas será prácticamente igual a la concentración de cargas negativas, aún en pequeñas regiones del espacio, ie. ($n_i \approx n_e$).

⁵ Nasser. "Fundamentals of gaseous ionization and Plasma Electronics". Wiley-Interscience, 1971.

⁶ J.L. Delcroix, "Introducción a la teoría de los gases ionizados", Ed. Alhambra, 1968.

⁷ L. Spitzer, "Física de los Gases totalmente Ionizados", Ed. Alhambra, 1969.

⁸ J.R. Reitz, F.J. Milford y R.W. Christy, "Fundamentos de la teoría electromagnética", 4ª ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1996, cap. 14.

⁹ T.G. Cowling, "Magnetohidrodinámica", Ed. Alhambra, 1968.

La presencia de efectos colectivos en las partículas que constituyen el plasma lleva a determinar una medida cuantitativa de la distancia a la cual el campo eléctrico de una partícula individual, interactúa con un grupo de partículas de una carga específica extendida, con lo cual se formará un apantallamiento con las partículas vecinas cargadas opuestamente. Esta distancia se puede definir también como el radio de la esfera real de influencia de carga dentro del plasma. Asumiendo un gran número de partículas vecinas cargadas, el campo eléctrico es tomado como una función continua de la distancia. Esta distancia es conocida como el radio de Debye y se define de la siguiente manera:

$$D = \left(\frac{k T}{4 \pi n e^2} \right)^{1/2} = 740 \sqrt{\frac{k T}{n}} \text{ [cm]} \quad (2.1)$$

Donde: k es la constante de Boltzman ($k = 1.38 \times 10^{-23}$ Joules/°K), T es la temperatura absoluta del plasma en K, y n es el número de cargas (positivas o negativas) por m^3 . De esta forma D crece al aumentar la temperatura y disminuye al aumentar la densidad de carga. El radio de Debye es un buen indicador de la distancia a la cual domina la influencia de un conjunto particular de cargas.

Un criterio cuantitativo para la existencia de un plasma es que la dimensión lineal L del sistema sea mayor que el radio de Debye. Esto es $D \ll L$ lo cual implica que el número de partículas con una esfera de radio igual a la longitud de Debye debe ser mucho más grande que 1, entonces:

$$N = \left(\frac{4\pi n}{3} \right) D^3 \gg 1 \quad (2.2)$$

De hecho para que un plasma exista, en una descarga eléctrica, es necesario que las dimensiones del espacio ocupado por éste sean mucho mayores que la longitud de Debye.

Otro parámetro dinámico importante que permite definir si una descarga eléctrica es un plasma o no, es la frecuencia propia de sus oscilaciones debidas al carácter colectivo. La denominada frecuencia de plasma es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de las especies cargadas e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa. Si el plasma se somete a una perturbación de frecuencia menor que la frecuencia de las partículas cargadas (electrones e iones) del plasma, estas responderán tratando de mantener la neutralidad de este, cosa que no ocurrirá en las situaciones en que sea a una frecuencia mayor. La diferencia entre frecuencias de plasma de los electrones e iones es el origen del comportamiento tan variado de los plasmas para la propagación de ondas electromagnéticas según sea el valor de la frecuencia, ie:

$$\nu_p \gg \nu_c \quad (2.3)$$

En donde ν_p es la frecuencia del plasma y ν_c es la frecuencia de colisión.

1.1.3 Clasificación de los Plasmas.

En el universo se presentan plasmas cuyas características varían en un amplio rango: Concentraciones electrónicas entre 1 y 10^{20} cm^{-3} y temperaturas electrónicas entre 10^{-2} y 10^5 eV . El espacio interestelar contiene un plasma de hidrógeno con una concentración 1 electrón por cm^3 pero en la ionosfera la concentración es un millón de veces mayor y la temperatura electrónica del orden de 0.1 eV. En el sol y otras estrellas las temperaturas en la superficie varían entre 0.5 y 7 eV (5 y 70 Mil °K). El núcleo del sol es un plasma completamente ionizado con una temperatura de unos 2 keV (24 millones °K). El plasma creado en una descarga luminiscente también llamado plasma de “baja temperatura” o “frío” ($T_f \approx 20 \text{ eV}$) para distinguirlo de un plasma “caliente” ($T_c \approx 20\text{KeV}$)^{10,11} (Ver figura 1).

¹⁰ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

¹¹ F. Chen. En: “Introduction to Plasma Physics”. New York: Plenum Press (1974).

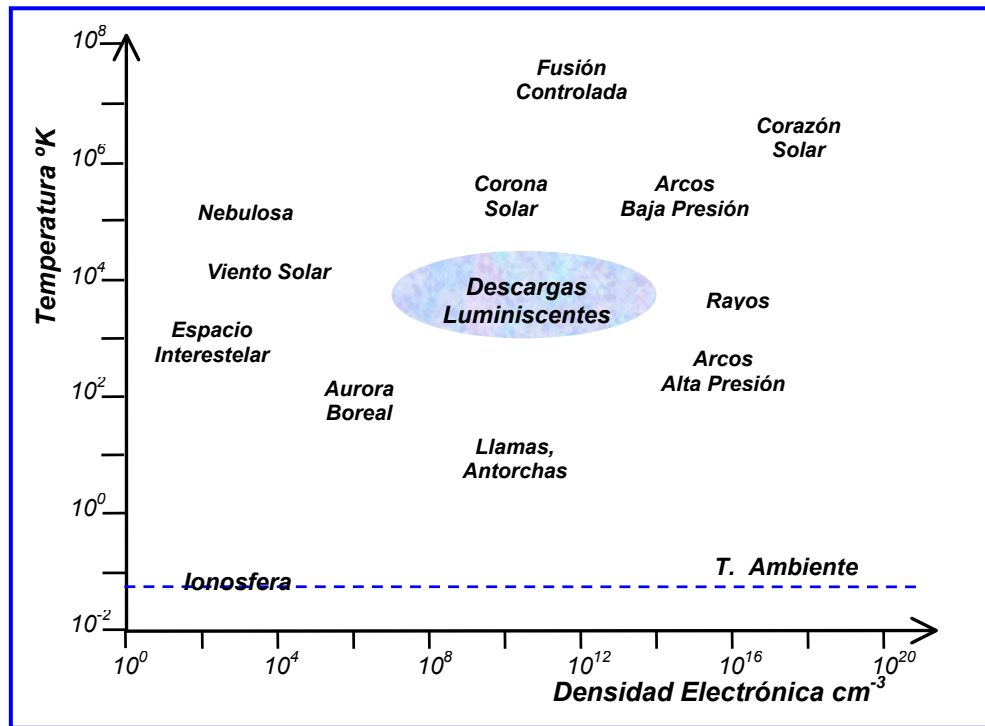


Figura 1. Diferentes tipos de plasmas. Temperatura Vs densidad electrónica.

Para clasificar los plasmas se pueden utilizar distintos enfoques. El enfoque termodinámico¹², enfatiza que existen plasmas en *equilibrio termodinámico global* (CTE- Complete Thermodynamic Equilibrium) para los cuales las distintas temperaturas coinciden, este tipo de plasma sólo se da en las estrellas y durante brevísimos intervalos temporales en explosiones violentas y en general en algunos plasmas térmicos. También se distinguen plasmas en *equilibrio termodinámico local* (LTE-Local Thermodynamic Equilibrium-Plasmas) en los que todas las temperaturas coinciden como una función espacio temporal y también conocido como *Plasmas Térmicos* (Thermal Plasmas o "calientes").

Los plasmas "calientes" presentan sus aplicaciones de tipo tecnológico en sistemas de deposición de recubrimientos cerámicos y fusión de materiales en metalúrgica (antorcha o soplete de plasma) y en los reactores experimentales de fusión termonuclear.

¹² T. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication. From Fundamentals to Applications", IEEE Press, 1994, pag. 20

Los plasmas más frecuentes en el laboratorio, en los que *no existe* equilibrio ni global ni local, (Plasmas "fríos") son producidos en **descargas eléctricas** al aplicar una diferencia de potencial (voltaje) de corriente continua (CC) regularmente a un gas a baja presión. También se puede emplear como fuentes de excitación, voltajes de corriente alterna (CA) bien sea de RF (frecuencia asignada para uso industrial 13,56 o 27,12 MHz), o bien microondas (frecuencia asignada 2,45 GHz). En el caso de voltajes variables en el tiempo se puede recurrir a aplicarlos directamente a electrodos en contacto con el gas o en acoplamiento inductivo sin electrodos. Como el plasma es un estado que cede energía al medio que lo rodea principalmente por radiación y conducción a las paredes del recipiente donde se encuentra confinado, para poder mantener su estado de plasma en forma continua, es necesario suministrarle tanta energía y tan rápidamente como la va perdiendo por lo que el mecanismo más común para mantener continuamente este estado es una descarga eléctrica^{13,14}.

1.2 DESCARGA EN GASES

1.2.1 Descripción de las Descargas en Gases.

La interacción de electrones acelerados por un campo eléctrico con átomos dentro de un medio gaseoso, conduce a una serie de fenómenos (como: ionización, dispersión, y recombinación, producidos por las colisiones; o como: difusión, transferencia de carga y corrientes producidos por transporte), los cuales se observan al paso de flujo de electrones a través de sólidos y líquidos¹⁵.

El término **descargas eléctricas en gases** se usa para describir el flujo de corriente a través de un medio gaseoso. Para que exista paso de corriente deben existir

¹³ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

¹⁴ F. Chen. En: "Introduction to Plasma Physics". New York: Plenum Press (1974).

¹⁵ J. Castro B. En: Conferencias sobre descargas eléctricas en Gases. Bucaramanga (1991)

dentro del gas partículas ionizadas (por cualquier mecanismo) y un campo eléctrico que mueva estas partículas, generándose así una corriente^{16,17}.

Las descargas eléctricas en gases acontecen muy a menudo en forma natural (rayos y auroras) y su generación controlada ha permitido utilizarlas en aplicaciones tecnológicas (lámparas de Ne, equipos de soldadura eléctrica, etc.).

En todas las aplicaciones tecnológicas, que involucran descargas eléctricas, se trata de obtener ventajas de los fenómenos asociados a la ionización de gases, y en particular, del alto grado de excitación que alcanzan las especies involucradas en el proceso, de tal forma que, cuando estas se desexcitan, se libere energía en forma de luz o de calor la cual es aprovechable sinérgicamente en el procesamiento de materiales.

En plasmas obtenidos a partir de descargas eléctricas gaseosas, las especies cargadas son iones y electrones; tal plasma es generado durante la ruptura dieléctrica del gas cuando los electrones primarios (que siempre están presentes en una pequeña cantidad en cualquier gas) son acelerados por el campo eléctrico aplicado. Estos electrones energizados ionizan las especies componentes (átomos y moléculas) del gas y producen iones y nuevos electrones. Teniendo en cuenta que por lo regular los gases alcanzan un porcentaje de ionización no superior al 0.1%¹⁸, estos electrones experimentan colisiones principalmente con las especies neutras del gas y además teniendo como base la relación existente entre las secciones eficaces de las especies que colisionan se concluye que la transferencia de energía es muy ineficiente (colisiones inelásticas entre electrones y especies pesadas).

A bajas presiones de gas, la temperatura de las especies pesadas (iones y átomos neutros) es muy cercana a la temperatura ambiente y el plasma generado bajo estas condiciones es un plasma frío, diferente al plasma caliente que se puede

¹⁶ D.A. Swift. "The Electrical Discharge". En: Contemp. Phys. V.22, No. 1, p.37-60 (1982).

¹⁷ A.M. Howatson. En: An Introduction to Gas Discharges. 2da. Ed. Oxford. Pergamon press. 244p (1976)

¹⁸ H. Conrads and M Schmidt. Plasma Generation and Plasma Sources.. Plasma Sources Sci. Technol. **9**, pp. 441 – 454. (2000).

generar en antorchas y en reacciones termonucleares. Sin embargo, la temperatura electrónica en un plasma frío puede exceder la temperatura iónica hasta en dos órdenes de magnitud o más y este plasma representa un sistema que está lejos del equilibrio termodinámico.

La naturaleza desequilibrada de los plasmas gaseosos se manifiesta por sí misma de varias formas. A baja presión de gas, la mayoría de las reacciones químicas en el plasma está gobernada por los electrones cuya temperatura T_e , excede la temperatura del gas T_g , en varios órdenes de magnitud. Estas dos temperaturas emergen juntas gradualmente al incrementar la presión del gas y se dice que el plasma se aproxima al Equilibrio Termodinámico Local.

La presión a la cual T_g se acerca a T_e depende de la composición del gas y de hecho existen ciertas mezclas para las cuales estas dos temperaturas alcanzan el mismo valor por encima de los 760 [Torr]..

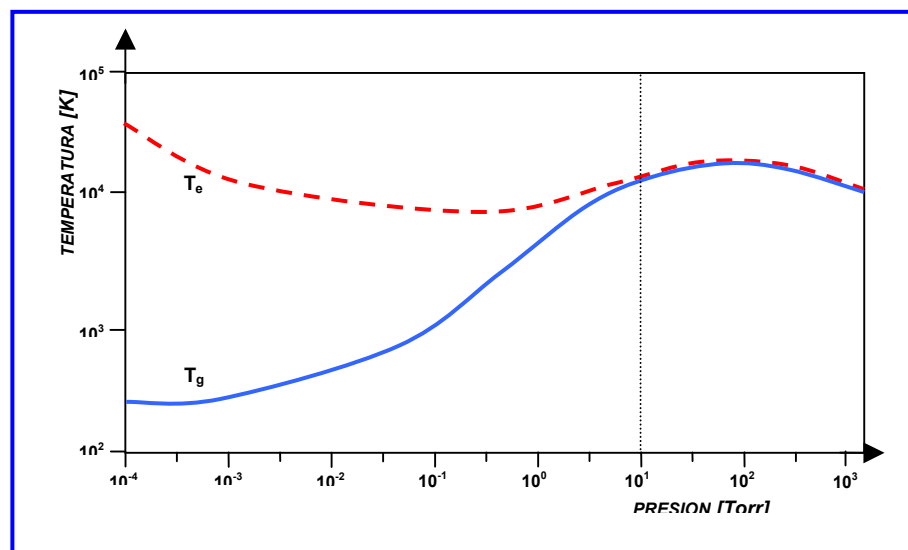


Figura 2. Dependencia de la temperatura de los electrones (T_e) y de las especies neutras (T_g) con la presión en las descargas en forma de plasma.

En la Figura 2 se aprecia dicho comportamiento y se puede notar que a partir de 10 [Torr], para el caso particular del vapor de Hg, la descarga alcanza el equilibrio termodinámico.

Por otro lado a bajas presiones, la densidad del plasma no es espacialmente uniforme y exhibe un máximo en el centro y decrece hacia las paredes y a estas presiones la mayoría de las características del plasma dependen del producto pd donde p es la presión del gas y d la dimensión característica de la cámara de descargas. En un plasma en donde $pd = 10^{-3}$ [Torr – cm], por ejemplo, la generación de especies cargadas en el volumen de la descarga está balanceada por la pérdida de estas generalmente por difusión en las paredes de la cámara y en estado estable regularmente cada electrón genera un nuevo par Ion - electrón antes de alcanzar las paredes. Dado que los electrones tienen la tendencia a difundirse más rápido que los iones se genera, en el plasma, una pequeña carga neta positiva y por lo tanto un campo electrostático. Este proceso equilibra los flujos de partículas cargadas y mantiene la cuasi neutralidad del plasma. Esta cuasi neutralidad se pierde en las proximidades de las fronteras, en donde se crea una envoltura de carga espacial, para asegurar el balance de los flujos de corriente. Como resultado de esto la región correspondiente al volumen ocupado por el plasma, con un campo electrostático débil, queda separada de las paredes o de los electrodos por una envoltura delgada que posee un campo eléctrico fuerte, esto es, el plasma tratará de eliminar cualquier desequilibrio en la carga. Si se inserta una carga de prueba en un plasma, o se somete un campo eléctrico externo, las partículas cargadas se redistribuyen por si mismas y se disminuye la perturbación causada.

1.2.2 Clasificación de las Descargas en Gases.

Las descargas en gases pueden tener lugar en un amplio rango de presiones del gas y llevar corrientes que van desde valores mensurables hasta 10^6 Amp o más; pueden ser procesos en estados estacionarios o transitorios de muy poca duración¹⁹. Dentro de la variedad de las descargas eléctricas, la descarga luminiscente es con frecuencia, la más usada para procesos de polimerización plásmica. De la misma forma el término DESCARGA LUMINISCENTE DE

¹⁹ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

POLIMERIZACION se usa como sinónimo del término POLIMERIZACION PLASMICA, siendo este último más general²⁰.

Las descargas, en estado estable pueden ser clasificadas de acuerdo con la corriente que lleven, así:

- ✚ Descarga Townsend o Descarga Oscura del orden de 10^{-6} A.
- ✚ Descarga Luminiscente, con corrientes desde 10^{-6} hasta 10^{-1} A.
- ✚ Descarga de Arco, con corrientes superiores a 10^{-1} A.

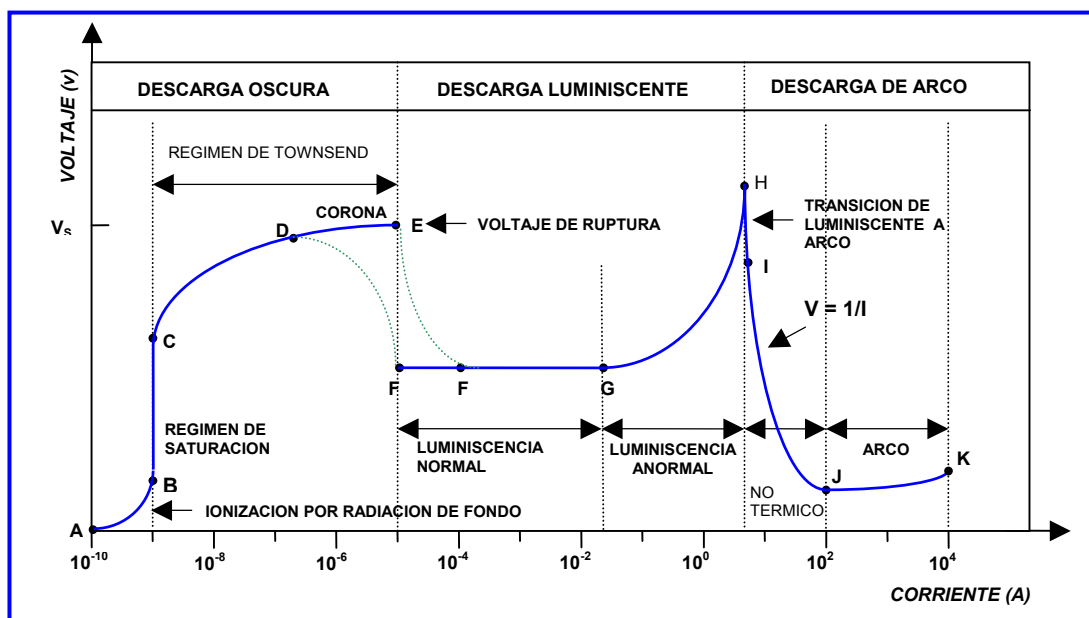


Figura 3. Fenómenos eléctricos asociados a las diferentes regiones de la curva característica I – V de descarga CD.

El modelo utilizado para clasificarlas está basado en las descargas generadas en un campo DC y su comportamiento se puede apreciar en la anterior curva voltio-amperica.

Para el presente estudio son de especial interés las que se denominan descargas incandescentes o luminiscentes (Glow Discharge). Estas descargas auto sostenidas se dan en un rango de presiones no mayor a unos pocos mm Hg. En estas

²⁰ A.M. Howatson. En: An Introduction to Gas Discharges. 2da. Ed. Oxford. Pergamon press. 244p (1976)

condiciones la descarga emite un brillo difuso de color característico con varias regiones diferentes a la cual debe su nombre²¹.

La descripción fenomenológica de las diferentes regiones de la curva Volto - amperica de las descargas eléctricas en gases es la siguiente:

- ✚ Inicio de la curva (ionización de fondo): Asociada a los iones creados por rayos cósmicos y otra forma natural de ionización.
- ✚ Régimen de Saturación: La creación de iones alcanza un valor de saturación, por tanto la corriente se hace constante.
- ✚ Régimen de Townsend: Los electrones son acelerados por el campo eléctrico E y provocan nuevas ionizaciones por impacto sobre los átomos neutros. Se originan así fenómenos de avalancha de electrones hacia el ánodo (y de iones positivos hacia el cátodo) lo que genera un aumento exponencial de la corriente.
- ✚ Descarga Corona: La presencia de pequeñas inhomogeneidades de E da lugar a descargas locales (ruptura dieléctrica) formándose pequeños filamentos de corriente con intensidad muy alta.
- ✚ Ruptura dieléctrica: El aumento exponencial de la corriente debido a los fenómenos de avalancha hace que el medio sea conductor por tanto la caída de tensión entre los electrodos se hace más baja. Los átomos excitados como consecuencia emiten radiación dando lugar a la denominada descarga Luminiscente o Plasma.
- ✚ En la descarga normal, la corriente es prácticamente independiente del voltaje, ya que está dominada por los efectos de ionización por avalancha. La descarga es auto mantenida, ya que la pérdida de electrones en el cátodo se compensa con nuevos electrones generados en regiones localizadas del cátodo por el bombardeo de los iones positivos (electrones secundarios). En esta región la densidad de corriente es constante a pesar de que la corriente total puede aumentar en varios órdenes de magnitud. Esto quiere decir que

²¹ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

el aumento de la corriente es debido a que el plasmas en contacto con el electrodo ocupa un área cada vez mayor.



Para valores mas elevados de la corriente, por encima de cierto valor ocurre la llamada descarga anormal en la cual el plasma ocupa ya toda la superficie del cátodo. En esta región el aumento de la corriente es debido al crecimiento del voltaje aplicado entre los electrodos.



Descarga en arco: finalmente cuando la corriente alcanza un valor muy elevado, el impacto de los iones positivos en el cátodo libera mucha energía en forma de calor. Esto provoca un fuerte aumento de la temperatura con la consiguiente emisión termoiónica de electrones en el cátodo. El medio se hace todavía mucho más conductor, la corriente alcanza valores extremadamente altos y por tanto el voltaje entre los electrodos disminuye de nuevo.

El rango de presiones de gas en el cual es posible obtener descargas eléctricas es muy amplio, de hecho, para la preparación de capas delgadas, se hace uso de descargas eléctricas a presiones de gas reducidas o a presiones del orden de la atmosférica o superiores y en diversas configuraciones geométricas de electrodos, polarizados, en campos de corriente alterna o directa.

Las descargas eléctricas pueden ser obtenidas por la combinación de diversos factores, (tales como el reactor, la fuente, el acople, etc.) pero la combinación de una fuente y un medio de acople cubre la mayoría de los casos prácticos. En el caso de la descarga luminiscente de polimerización, la localización del sustrato sobre el cual se va a depositar el polímero plástico juega un papel importante^{22,23,24}.

Existen una gran variedad de descargas luminiscentes y su apariencia varía con la naturaleza del gas, su densidad, la clase y las dimensiones de la cámara, y las

²² H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

²³ E. Jaramillo y J.R. Martínez. “Obtención de una película Plasco-Polimerizada y Caracterización Físico-Química”. En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).

²⁴ M. Venugopalan, “Basic Processes in Glow discharge Plasmas” En: Nuclear Inst. And Methods in Phys. Research. P.405-417. Amsterdam (1987).

dimensiones y material de los electrodos, y todas ellas se caracterizan por la presencia de electrones y/o un campo magnético²⁵. La siguiente grafica ilustra algunos ejemplos típicos de las diferentes formas de obtener una descarga.

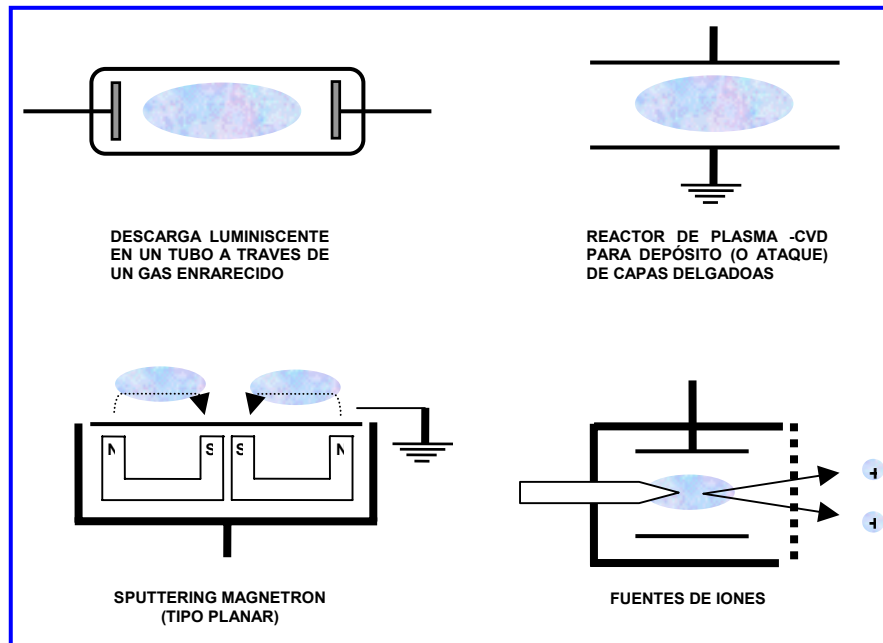


Figura 4. Diferentes formas de descargas eléctricas en gases.

1.2.3 Descargas RF y Microondas.

Las descargas eléctricas DC descritas, muestran una corriente real en forma de flujo de iones o electrones. Los procesos físicos en tales descargas están dominados por los campos eléctricos DC axiales. La situación no cambia demasiado al aplicar a los electrodos un voltaje AC de baja frecuencia (50 o 60 Hz); el periodo de la frecuencia aplicada es mucho mayor que el tiempo que emplean los procesos físicos en el plasma, por tanto tales descargas pueden ser tratadas como si fueran descargas DC, y su fenomenología y su formalismo teórico puede ser aplicados sin problema.

²⁵ D.A. Swift. "The Electrical Discharge". En: Contemp. Phys. V.22, No. 1, p.37-60 (1982).

Cuando la frecuencia es muy alta (Radio Frecuencia o Microondas), el periodo de oscilación puede ser comparado con el tiempo que le toma a los electrones o iones (en particular los iones), para atravesar la envoltura entre el plasma y los electrodos; a tales frecuencias la fuente de energía interactúa con el plasma casi exclusivamente por corrientes de desplazamiento más que por corrientes reales, permitiéndose así que la energía pueda ser liberada con o sin electrodos en contacto con el plasma y se presenten procesos físicos diferentes.

La energía de radiofrecuencias puede ser acoplada al plasma mediante un campo magnético oscilante (acoplamiento inductivo), o un campo eléctrico oscilante (acoplamiento capacitivo) o ambos, y cuasi-óptimamente como en el caso de interacción con microondas, y qué tanto interactúen estos campos, dependerá de la frecuencia de oscilación, de la frecuencia electrónica del plasma y de la frecuencia de colisión del plasma. Estos parámetros determinan la conductividad y la frecuencia del plasma. La frecuencia electrónica del plasma es una función de la densidad de electrones y esta dada por:

$$\omega_{pe} = 2\pi\nu_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad [rad / s] \quad (2.4)$$

o

$$\nu_{pe} = 8.980\sqrt{n_e} \quad [Hz] \quad (2.5)$$

Cuando la frecuencia de la radiación incidente está por debajo de la frecuencia electrónica del plasma, la inercia de los electrones es lo suficientemente baja como para que ellos respondan al campo eléctrico de la onda electromagnética incidente y por esta razón los electrones pueden absorber su energía; esta energía absorbida podrá convertirse en calor a través de colisiones, o podrá ser re-irradiada en forma de onda electromagnética reflejada desde la superficie del plasma. Si la frecuencia de la radiación electromagnética incidente es mayor que la frecuencia electrónica del plasma, la inercia de un electrón es muy alta como para permitirle responder completamente a la onda electromagnética incidente, así la onda electromagnética

podrá propagarse a través del plasma como si fuera este un medio dieléctrico, en el cual la interacción de la radiación electromagnética con electrones individuales es relativamente insignificante, excepto la frecuencia giro magnética en plasmas magnetizados.

La mayoría de los reactores plásmicos de RF utilizados en la industria operan a frecuencias entre 1 y 100 MHz, por debajo de la frecuencia electrónica del plasma, en donde los electrones responden individualmente a campos electromagnéticos.

1.2.4 Espectroscopia de Emisión Óptica.

La Espectroscopia de Emisión Óptica, ya sea atómica o molecular, es una técnica de diagnóstico no perturbativa del estado de un plasma que se fundamenta en el hecho de considerarlo como una fuente de radiación (en el rango UV-VIS del espectro electromagnético para el caso del presente estudio) del cual se puede inferir información relativa a las transiciones que ocurren entre los diferentes estados de energía en el que se encuentre distribuida una población de especies específica²⁶. Con esta información entonces es posible determinar los parámetros microscópicos del plasma (densidad electrónica, temperaturas electrónica y de gas) bajo técnicas de análisis espectral ampliamente desarrolladas²⁷.

Para fuentes de plasmas estables y brillantes se puede obtener (utilizando simplemente un detector de carga acoplada o CCD) un espectro bien resuelto pero en el caso de fuentes de plasma con débil emisión de luz (como es el caso del que es obtenido en este trabajo de investigación) se hace necesario utilizar hendijas de grandes dimensiones, mediciones de intensidad con un nivel considerable o un arreglo de fotodiodos de alta resolución con el fin de obtener una señal lo suficientemente aceptable o, a partir de largos tiempos de exposición permitiendo que se eliminen interferencias. A pesar estas limitaciones técnicas existen

²⁶ A. Montaser and D. W. Golightly. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH Publishers. Cap. 2, pp. 58 – 62, Cap. 8, pp. 374 – 379 y pp. 392 – 400. (1992).

²⁷ D. M. Phillips. Determination of Gas Temperature from Unresolved Bands in the Spectrum from a Nitrogen Discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, pp. 507 – 521. (1975).

procedimientos validados para la determinación de los parámetros del plasma a partir de espectros parcialmente resueltos²⁸. En este caso solo se puede medir la intensidad de un grupo de líneas o bandas superpuestas en las cuales cada componente no esta bien definido.

1.3 POLIMERIZACION VIA PLASMA (PP).

El origen de la PP data aproximadamente del año 1870 cuando, un grupo de investigadores de descargas eléctricas, notaron la presencia de una película delgada, indeseable para sus propósitos, dentro de la cámara de trabajo, pero solo fue hasta finales de la década del 50 del presente siglo, que al ser caracterizada descubrieron que estas películas, poseían propiedades que podrían ser de importantes aplicaciones prácticas. Entre las que se destacan, el alto grado de intercruzamiento estructural, la alta adhesión a diversos sustratos, control sobre la formación, etc^{29,30,31}.

Posteriormente estas películas llamadas carbonaceas fueron preparadas por Köning et al.³² en una descarga luminiscente con vapor de benceno usando un arreglo de electrodos de placas paralelas conectados a una fuente de voltaje de 50 hz. rectificada. De acuerdo con los espectros de absorción de infrarrojo (IR) ellos no solo fabricaron cadenas de hidrocarburos utilizando polimerización por plasma, sino también un polímero duro (C:H) y materiales similares a los carburos hidrogenados amorfos (a-C:H). A partir de aquí, la PP en la cual monómeros orgánicos son

²⁸ S. Pellerin, K. Musiol, O. Motret, B. Pokrzywka and J. Chapelle. Application of the (0,0) Swan Band Spectrum for Temperature Measurements. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, pp. 2850 – 2865. (1996).

²⁹ J. Goodman. “The Formation of Thin Polymers Films in The Gas Discharge”. En: *J. Polym. Sci. Lett. Ed.* V.44, No. 144, p. 551-552 (1960).

³⁰ T. Williams and J.H. Edwards. “The Glow Polymerization Process”. En: *Trans. Inst. Met. Finish.* V.44, p.119-122 (1966).

³¹ T, Williams and M.W. Hayes. “Polymerization in Glow Discharge”. En: *Nature.* V.209, p. 769-773 London (1966).

³² H. Köning, G. Helwig, *Y. Physik* 129 (1951) 491

polimerizados utilizando una descarga luminiscente, ha sido objeto de sistemáticas investigaciones por mas de 40 años³³.

La PP es un proceso de preparación de materiales y no un tipo más de polimerización, ya que los materiales formados por medio de esta técnica son diferentes de los polímeros convencionales sin embargo la PP ha sido tratada como una extensión de la polimerización desde el punto de vista académico y como una nueva tecnología para preparar películas delgadas desde el punto de vista práctico³⁴.

También cabe anotar que el crecimiento no ocurre por extensión de cadenas poliméricas, como en el proceso convencional, sino por adiciones a múltiples centros reactivos sobre la superficie, que dan origen a una estructura reticular tridimensional con un alto grado de inter cruzamiento. Ver Figura 5. Esta última propiedad es responsable, en gran parte, de la inercia química y de la impermeabilidad de las películas observada en estos materiales, lo que permite predecir, que las películas obtenidas con estas características poseen propiedades anticorrosivas^{35,36}.

³³ R. Reitz, F.J. Milford y R.W Christy, "Fundamentos de la teoría electromagnética", 4ª ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1996, cap. 14

³⁴ F.Arefi, p: Montazer-Rahmatin, V. Andre and J. Amouroux. "Surface Treatment of Polymer Films by Non Equilibrium Plasma", En: J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym.Symp. V.46 P.33-60 (1990).

³⁵ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

³⁶ T, Williams and M.W. Hayes. "Polymerization in Glow Discharge". En: Nature. V.209, p. 769-773 London (1966).

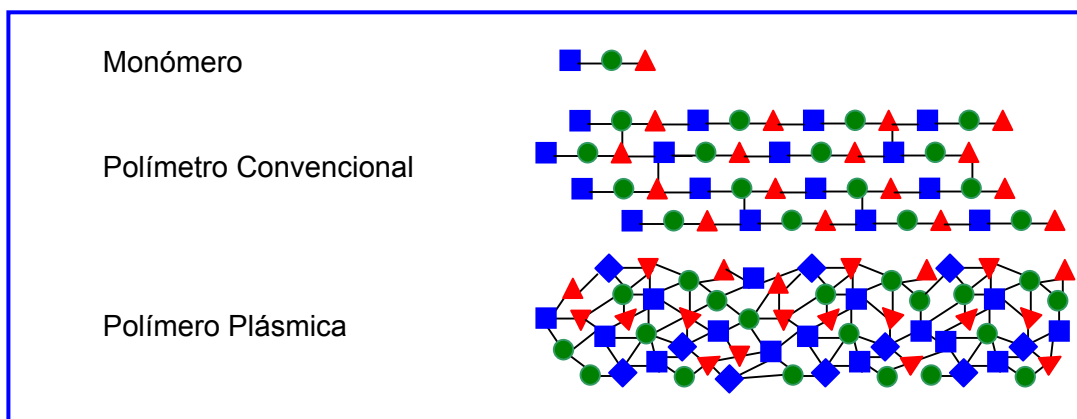


Figura 5. Esquema comparativo de una película convencional y película obtenida por polimerización plásmica.

Esta técnica cuyo auge y éxito se debe a las grandes perspectivas que aún ofrecen sus innumerables aplicaciones tecnológicas en áreas tan variadas como la química, la física, la energética, la ciencia de los materiales y la metalurgia, permite disponer de nuevos materiales aptos para trabajar en condiciones de alta temperatura, presión y en ambientes altamente agresivos³⁷.

1.3.1 Descripción del Proceso de Polimerización por Plasma

En el proceso de PP las especies activas (iones, radiaciones electromagnéticas, especies neutras, y radicales libres) son formadas en una descarga eléctrica de una mezcla gaseosa orgánica a bajas presiones o en un plasma de un monómero orgánico. Bajo estas condiciones, el sistema dispone de gran cantidad de energía, superior a cualquier enlace químico, por tanto todo enlace de esta naturaleza es susceptible de romperse para originar así especies reactivas³⁸. Estas especies actúan entre si o con las moléculas del monómero para formar recubrimientos poliméricos sobre la superficie de los sólidos que son expuestos al plasma. Las

³⁷ D. L. Cho and E. Sjöblom. "Plasma Treatment of Wood" En: A.C.S. Polym. Mater. Sci. And Eng. 62. p.48-49. Boston (1990).

³⁸ F. Chen. En: "Introduction to Plasma Physics". New York: Plenum Press (1974).

propiedades del recubrimiento pueden ser especificadas variando los parámetros del proceso durante la deposición³⁹.

En resumen el proceso de la PP consiste, en que átomos o especies altamente energétizadas del gas monómero se adicionan formando el polímero. El polímero impacta sobre la superficie del sustrato con una energía suficientemente grande, que le permite no solo arrancar algunos átomos de sus últimas capas, sino también formar enlaces químicos con ella. Este doble acoplamiento físico y químico explica la alta adhesión del polímero, observada en los recubrimientos obtenidos por plasma. Para que la película crezca sobre el sustrato, se requieren condiciones apropiadas de potencia de la descarga, presión y flujo del gas monómero, que garanticen el predominio de los procesos de adición de radicales y especies excitadas, sobre los procesos erosivos⁴⁰. Mediante esta técnica han sido polimerizados un amplio número de sustancias (monómeros), incluso algunos de ellos no son polimerizables por los métodos convencionales como lo son, el butano y el isobutano^{41,42,43}. El proceso se ilustra en la siguiente figura.

³⁹ A. Sarmiento y J. Castro. “Diseño y Construcción de un Reactor Plásmico de R.F. “En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga (1991).

⁴⁰ T. Williams and M.W. Hayes. “Polymerization in Glow Discharge”. En: Nature. V.209, p. 769-773 London (1966).

⁴¹ E. Jaramillo y J.R. Martínez. “Obtención de una película Plasco-Polimerizada y Caracterización Físico-Química”. En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).

⁴² N. Inagaki and H. Yasuda. “Adhesion of Glow Discharge Polymers to Metals and Polymers” En; J. Appl. Pol. Sci. V.26 No. 10, p. 3333-42. (1981).

⁴³ N. Morosoff, W. Newton and H. Yasuda. “Plasma Polymerization of Ethylane by Magnetron Discharge”. En: J. Vac. Sci. Technol. V.15, No. 6, p.1815-1822. (1978).

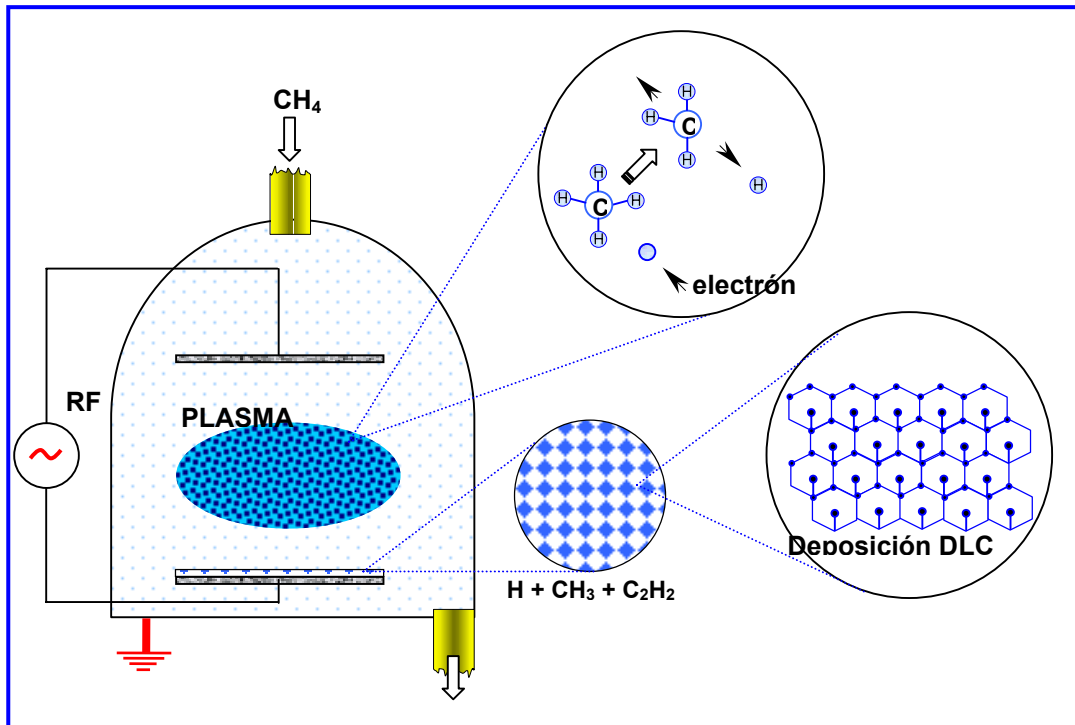
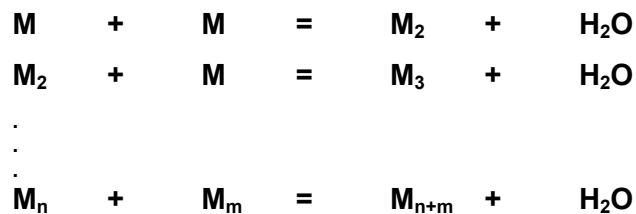


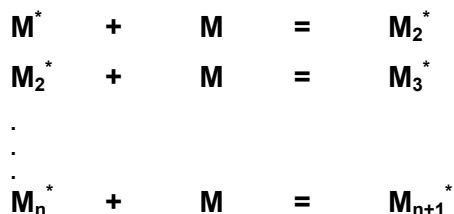
Figura 6. Representación del proceso de polimerización plásmica.

1.3.2 Modelos del Proceso de Polimerización por Plasma

Las reacciones en el plasma son bastante complejas y tratar de formular un modelo que explique todo lo que en él ocurre ha sido una tarea bastante difícil. Sin embargo, existen algunos modelos sencillos que intentan de algún modo dar explicación de estas reacciones. Uno de los primeros modelos que trataron de explicar este proceso es el denominado crecimiento por pasos, sugiere que el polímero se forma por la repetición sucesiva de la misma reacción obteniéndose además un subproducto. Su representación esquemática es la siguiente:



En el segundo modelo denominado crecimiento por cadenas, el polímero se forma por una serie de pasos simultáneos que forman las grandes cadenas moleculares, se esquematiza de la siguiente forma:



El tercer modelo, propuesto por Yasuda⁴⁴ representa el mecanismo más probable, este modelo denominado por etapas rápida, las reacciones ocurren entre moléculas neutras tanto monofuncionales como bifuncionales, como se aprecia en el esquema, en donde M_x son las especies neutras, M^* y $*M^*$ son las especies monovalentes y divalentes respectivamente y los subíndices i, j, k , indican solamente diferencia en el tamaño de las moléculas involucradas (es posible $i = j$). Así, $i = j = 1$ corresponde al monómero original.

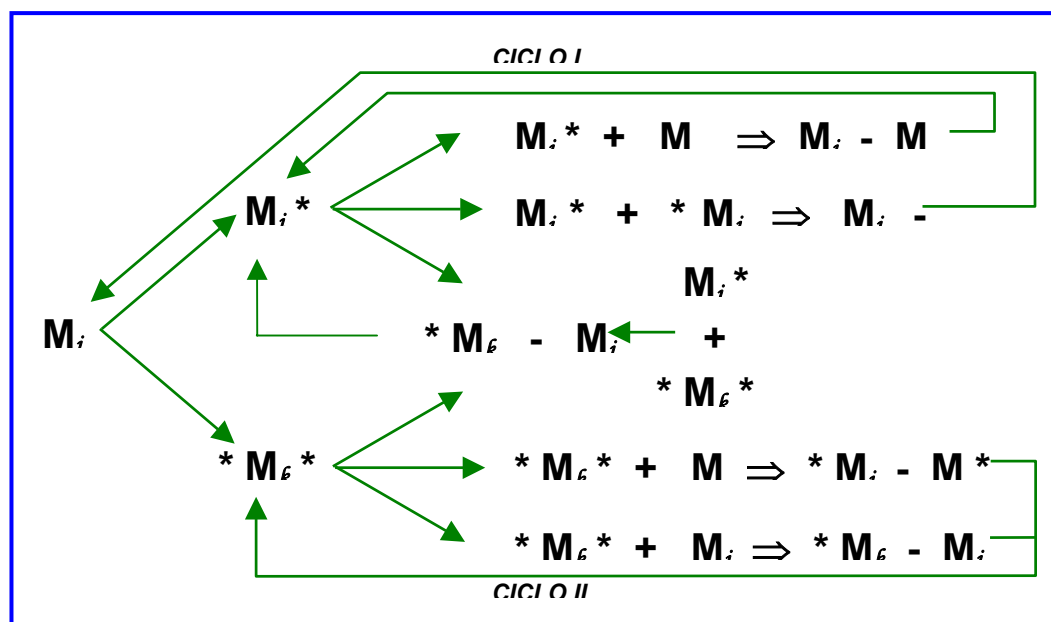


Figura 7. Crecimiento por etapas rápidas

⁴⁴ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

La gran mayoría de los compuestos orgánicos pueden ser polimerizados por plasma, las velocidades de deposición aumentan con el peso molecular del monómero, existen radicales libres atrapados en el producto de la polimerización y generalmente se encuentra hidrogeno en los gases producidos durante la reacción plasmática química. Las propiedades del polímero no solo dependen de la geometría y parámetros de funcionamiento sino también del sitio mismo donde ocurre la polimerización. Estas observaciones son un indicio de la complejidad de las reacciones en el plasma durante el proceso de polimerización.

Entre las especies neutras que pueden participar de este mecanismo de polimerización están los radicales libres, y por el hecho de encontrarse una alta concentración de ellos en el polímero final es que se puede afirmar que estas son las especies reactivas. Los radicales libres pueden haberse formado por impacto de partículas energéticas o por radiación presente en el plasma. Los hidrocarburos saturados producen radicales libres principalmente por rompimiento C-H, lo cual implica la generación de hidrógeno durante la reacción de polimerización.

Además de las reacciones propuestas para el mecanismo de polimerización por plasma otras reacciones, que incluyen el gas producido durante la reacción, tienen lugar en forma simultánea durante el proceso. Desde el punto de vista de la polimerización por plasma como un proceso de producción de material, se presentan dos procesos opuestos a saber: la formación de polímero (deposición de material) y la ablación (remoción del material). La ablación de materiales por plasma es debida principalmente a dos procesos: uno es el chisporroteo físico (Sputtering) y el otro es el grabado químico (Etching). Estos procesos se esquematizan en la figura 8⁴⁵.

⁴⁵ A. Sarmiento y J. Castro. "Diseño y Construcción de un Reactor Plásmico de R.F." "En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga (1991).

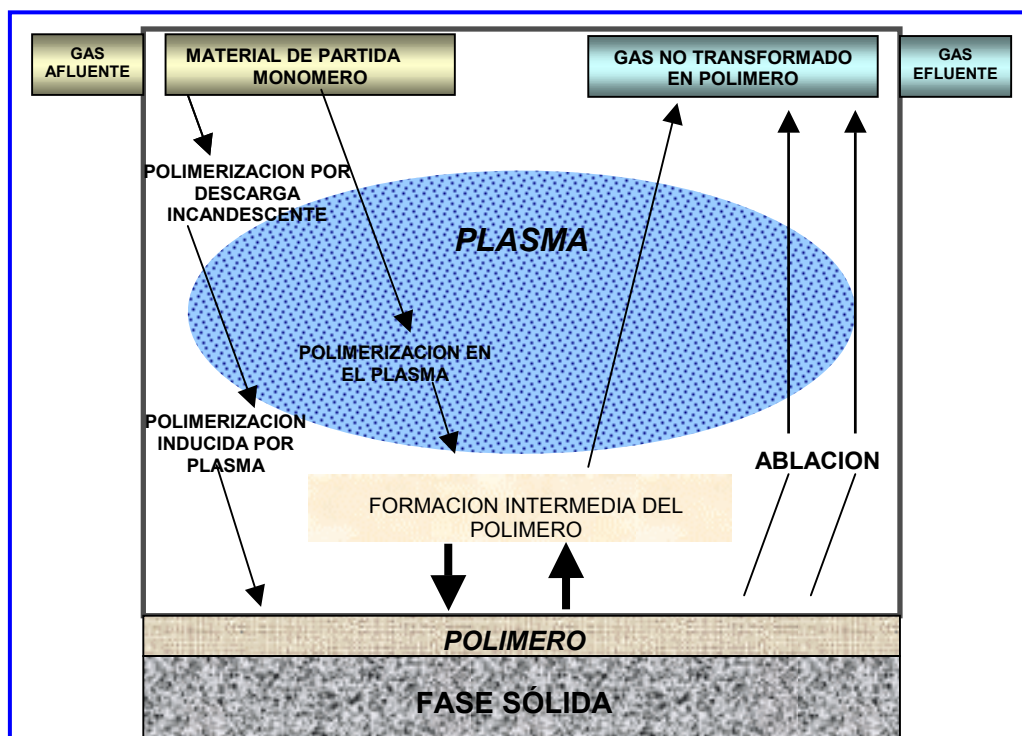


Figura 8. Mecanismos de reacción en el proceso de polimerización plásmica.

1.3.3 Parámetros Operativos del Proceso de Polimerización por Plasma

Las condiciones de la PP dependen de los parámetros operativos que la controlan, estos a su vez se dividen en dos categorías:

- ✚ Parámetros característicos del reactor⁴⁶, los cuales se pueden modificar, pero que en la mayoría de los casos no son variables, por ejemplo: el tamaño de los electrodos, la distancia entre ellos, la frecuencia de la corriente, etc., y
- ✚ Parámetros variables, que requieren ajustes en cada prueba, por ejemplo: la rata de flujo del monómero, la presión del sistema y la potencia⁴⁷.

⁴⁶ E. Jaramillo y J.R. Martínez. “Obtención de una película Plasma-Polimerizada y Caracterización Físico-Química”. En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).

⁴⁷ A. Sarmiento y J. Castro. “Diseño y Construcción de un Reactor Plásmico de R.F. “En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga (1991)

Los parámetros de la primera categoría son importantes en el diseño del reactor, pero los de la segunda categoría son de suprema importancia en la optimización de la PP para la obtención del producto deseado.

La potencia de la descarga es uno de los parámetros más críticos para la polimerización, su valor no puede considerarse por sí solo una variable independiente, debido a que a cierto nivel de potencia bajo un conjunto dado de condiciones de descarga para un monómero podría incluso no iniciar una descarga con otro monómero bajo las mismas condiciones. Por tanto se requiere un nivel relativo de potencia de la descarga que varíe de acuerdo con las características de los diferentes monómeros para poder describir la PP.

La mejor aproximación para tratar esta situación es utilizar el parámetro compuesto **W/FM**, donde W es la potencia de la descarga, F es la rata de flujo volumétrica del monómero y M es el peso molecular del mismo. El parámetro **W/FM** representa la energía suministrada por unidad de masa del monómero. Este parámetro no contiene términos que describan el factor geométrico por lo tanto, nos permite comparar las condiciones de la PP de diferentes reactores⁴⁸.

Como se mencionó anteriormente en la PP hay una gran disposición del polímero para adherirse a cualquier sustrato, además, se ha observado una excelente adhesión si se usa un ambiente magnético durante el proceso. También se ha observado una mejor uniformidad de la película cuando el proceso se realiza sobre un sustrato en movimiento^{49,50}.

Las características de adhesión de los polímeros plásmicos están estrechamente relacionadas con el mecanismo de deposición. Las mejores adhesiones se han

⁴⁸ H. Yasuda and t. Hirotsu. "Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization". En : J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. V.16, No. 4, p.743-760 (1978).




⁴⁹ N. Morosoff, W. Newton and H. Yasuda. "Plasma Polymerization of Ethylene by Magnetron Discharge". En: J. Vac. Sci. Technol. V.15, No. 6, p.1815-1822. (1978).

⁵⁰ H. Yasuda and C.E. Lamaze. "Polymerization of Styrene in an Electrodeless Glow Discharge". En: J. Appl. Sci. V.15 No. 9, p.2277-2292 (1971).

obtenido por medio de una deposición lenta y sobre polímeros orgánicos. Los polímeros plásmicos pueden ser utilizados como promotores de adhesión para cualquier tipo de material del sustrato y también proveen a la adhesión resistividad al agua⁵¹. La excelente adhesión de un polímero plásmico a un sustrato puede utilizarse para mejorar las características de la adhesión de otros materiales. Así, un adhesivo que no se adhiera bien a una superficie metálica, pero sí a la superficie de un polímero plásmico, podría usarse para unir dos piezas del metal. Utilizando el mismo principio, se pueden realizar muchas uniones heterogéneas, por ejemplo platino-teflón o acero-polietileno, aplicando el adhesivo sobre la superficie tratada.

1.3.4 Características Generales de los Polímeros Obtenidos Vía Plasma.

Las propiedades de estas películas poliméricas dependen de tres aspectos básicos que son:

-  las propiedades químicas del monómero o vapor orgánico
-  las condiciones de la PP incluyendo el diseño del reactor y
-  las características físicas y químicas del sustrato sobre el cual se deposita la película plasmopolimerizada

En general las propiedades de las películas poliméricas sintetizadas en plasmas se resumen así: son amorfas, libre de agujeros y altamente entrecruzadas, estas tienen una estabilidad térmica elevada, un alto punto de fusión y una baja solubilidad, además contienen una alta concentración de radicales y sufren una rápida oxidación superficial cuando se exponen a la atmósfera⁵².

Según lo anterior y siguiendo los lineamientos de este proyecto encontramos que específicamente para la protección contra la corrosión, los recubrimientos que se obtienen a partir de compuestos órgano-silíceos presentan una mejor protección

⁵¹ N. Inagaki and H. Yasuda. "Adhesion of Glow Discharge Polymers to Metals and Polymers" En; J. Appl. Pol. Sci. V.26 No. 10, p. 3333-42. (1981).

⁵² E. Jaramillo y J.R. Martínez. "Obtención de una película Plasmopolimerizada y Caracterización Físico-Química". En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).

que aquellos obtenidos a partir de hidrocarburos fluorados, y estos últimos se desempeñan mejor que los hidrocarburos normales⁵³. Leidheiser y otros encontraron que dentro de un grupo de compuestos órgano silíceos, el que presenta mayor protección a la corrosión es el metiltriacetoxy silane, también concluye que los silanes activos presentan un recubrimiento continuo el cual no se remueve de la superficie cuando es expuesto a una solución acuosa. Los silanes más óptimos para este tipo de tratamiento muestran el enlace Si-O-Si⁵⁴.

El metano constituye un caso especial porque produce películas bastante densas, que compiten en rendimiento con las de los compuestos que contienen silicio. El papel de la permeabilidad con respecto al agua, al oxígeno o a ciertos iones agresivos en el recubrimiento ha sido bastante discutido. Floyd y otros⁵⁵, han presentado análisis matemático de un amplio rango de propiedades en comparación con los resultados de pruebas de corrosión utilizando rociado de sales. Con base en estos formularon un mecanismo de “barrera” para el control de la corrosión, cuyas principales variables son la permeabilidad y la adhesión.

Para favorecer la baja permeabilidad se busca que el material polimérico posea una alta regularidad estructural, cristalinidad, y una baja movilidad segmental. La densidad de entrecruzamiento en el polímero se considera factor importante en la permeabilidad, pero Muizebelt y otros⁵⁶, han mostrado evidencias que sugieren que el grado de entrecruzamiento no afecta significativamente la permeabilidad al agua y también encontraron que la adhesión depende de la formación de complejos o aductos entre el metal y el material polimérico.

La composición del material polimérico es un factor de gran importancia en el control de la corrosión porque determina el comportamiento en relación con la adhesión y la

⁵³ H.P. Schreiber, Y.B. Tewari and M.R. Wertheimer. “Application of Microwave Plasma For The Passivation of Metals. En: Ind. Prod. Res. Dev. V. 17 (1) p. 27-30 (1978).

⁵⁴ H. Leidheiser, M. De Costa and R. Granata. “Corrosion Behavior of Steel Pre-Treated with Silanes”. En: Corrosion-NACE. P.382-387 (1987)

⁵⁵ F.L. Floyd and C.M. Frey. En: Org. Coatings Plasties Chem. V.43, p.580, (1980).

⁵⁶ W.J. Muizebelt and J.M. Heuvelsland. “Polymeric Materials For Corrosion Control”. En: A.C.S. Series 322, p.110. Washington (1986).

permeabilidad. Los detalles de una composición adecuada aplicada a cada situación es materia de investigación. Al diseñar recubrimientos orgánicos que sean protectores de la corrosión, deben tenerse en cuenta tres aspectos básicos: el electroquímico, el fisicoquímico y el adhesivo.

El mecanismo de protección electroquímico tiene que ver con la presencia de pigmentos anticorrosivos activos o inhibidores de la corrosión, que se agregan a la matriz polimérica. El mecanismo fisicoquímico consiste en bloquear la difusión de agentes corrosivos (H_2O y O_2 principalmente) o estimuladores de la corrosión. Esta acción se aumenta significativamente usando pigmentos o rellenos que debido a su geometría (laminillas o plaquetas) aumentan la longitud de los caminos de difusión a través de la sección transversal de la película polimérica. El mecanismo adhesivo consiste en fortalecer la resistencia al agua, del enlace entre el recubrimiento y el metal, normalmente agregando moléculas polares. Funke⁵⁷ sugiere la combinación de estos tres mecanismos para garantizar mejores resultados, pero las formas de optimizar cada uno de ellos son diferentes y en muchos casos son mutuamente excluyentes.

1.3.5 Aplicaciones de los Polímeros Obtenidos Vía Plasma.

La polimerización por plasma produce películas con propiedades únicas para su aplicación práctica en diferentes campos, por ejemplo: en la electrónica para la preparación de películas delgadas semiconductoras, ionicamente conductoras y micro sensores con aplicación en la física médica.

Entre otras aplicaciones dadas a los polímeros plásmicos tenemos las membranas para osmosis inversa, recubrimientos y modificación de superficies, aplicaciones en el campo de la óptica, adhesión por enlace de materiales incompatibles,

⁵⁷ W. Funke. "Polymer Materials For Corrosion Control". En: A.C.S. American Chemical Symposium. Series 322. p. 222, Washington (1986).

endurecimiento de superficies poliméricas, recubrimientos para blancos de fusión y prevención de la corrosión.


1.4 CORROSION METALICA.

El presente de trabajo de investigación apunta a obtener recubrimientos con características anticorrosivas, por esta razón el autor considera necesario fundamentar esta fase.

1.4.1 Definición y Generalidades Sobre el Proceso de Corrosión.

La corrosión metálica es un proceso natural (electroquímico), mediante el cual un metal se deteriora debido a su interacción química o electroquímica con el medio circundante, pues la mayoría de los metales se encuentran en su estado natural en forma de óxidos, hidróxidos y sulfuros. Estos compuestos químicos son el estado de energía más estable de cada metal. Al extraer el metal mineral es necesario efectuar una reducción, aportando energía (calor), dando como resultado un metal en un estado de energía mayor (inestable). De ahí la tendencia inherente del metal cuando al interaccionar con el medio (atmósfera, agua, suelo, etc.) tienda a recobrar su estabilidad energética. El proceso de corrosión es espontáneo y cuanto mayor es la energía gastada en la obtención del metal a partir del mineral, tanto mas fácil es para que el metal se revierta a su estado natural.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

-  Naturaleza de la sustancia corrosiva. Se clasifica como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

- ✚ Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.
- ✚ Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma mas completa, necesita establecer las diferencias entre la corrosión localizada de tipo microscópico y el ataque microscópico local. En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es muy mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible. En el siguiente esquema se presentan las diferentes formas de corrosión.

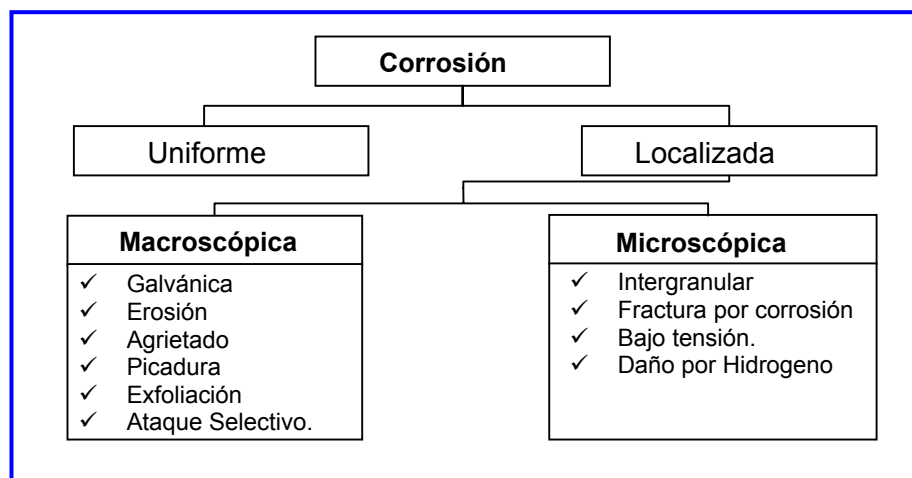


Figura 9. Diferentes formas de corrosión.

En concordancia con el mecanismo la corrosión química o directa se relaciona con las reacciones de los metales con otros elementos metálicos o no metálicos, o con compuestos químicos tales como el vapor de agua, oxígeno, azufre, cloro, entre otros, que estén presentes en el medio, generalmente a temperaturas altas. La corrosión electroquímica (mecanismo propuesto por De La Rive en 1830 y sustentado por el profesor Evans en 1926) tiene lugar dentro de líquidos o electrolitos (conductores de electricidad). Evans en sus trabajos realizados con

gotas salinas depositadas sobre placas de hierro, determinó que en el mecanismo corrosivo intervienen una zona anódica (lugar donde ocurre la oxidación o reacción anódica ($red \rightarrow ox + ne^-$)), una zona catódica (lugar donde ocurre la reducción o reacción catódica ($ox + ne^- \rightarrow red$)), un conductor iónico (electrolito) y un conductor electrónico (metal) y que el proceso se lleva a cabo en la interfase metal-solución.

Para que un trozo de metal se corroa debe estar formado por una zona anódica donde se produce la oxidación (disolución del átomo metálico) o sumidero de electrones, donde se da la deselectrolización (proceso mediante el cual el metal se corroe), un conductor electrónico (metal) que conduzca los electrones hasta la zona fuente de electrones o zona catódica, lugar donde se da la electrolización (proceso mediante el cual se produce la reducción o deposición) y un conductor iónico (electrolito), el cual cierra el circuito, para que mantenga el flujo de corriente de iones y actúe como medio para que se desarrolle la reacción electroquímica. A este modelo de sistema de corrosión se le conoce comúnmente como modelo de corrosión por "pilas locales", y se representa por una celda electrolítica y se ilustra en la figura 10.

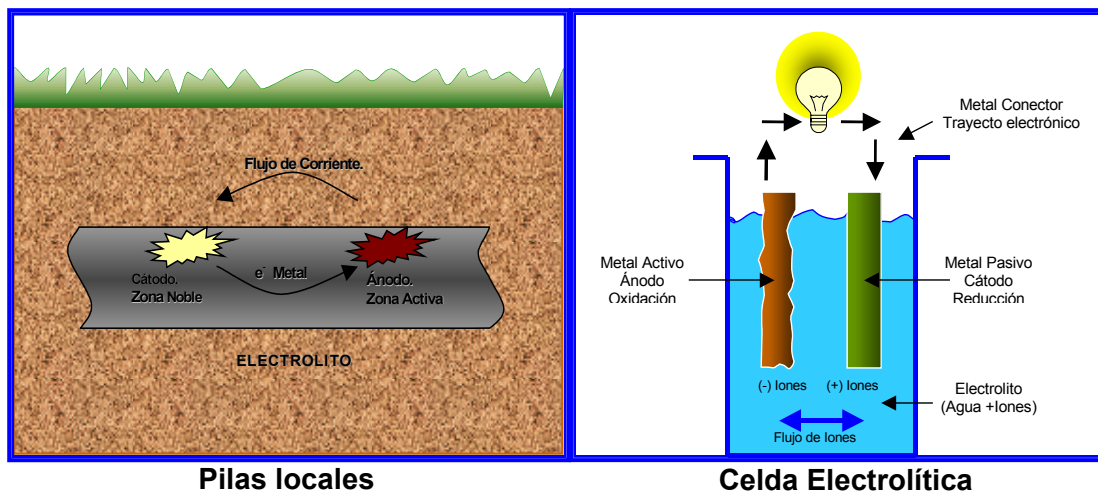






Figura 10. La convención de la celda electrolítica. El ánodo (oxidación) se escribe siempre a la izquierda y el cátodo (reducción), e- representa el flujo de electrones a través del circuito en corto-circuito.

Las diferencias del potencial entre dos zonas, son la causa para que esas regiones actúen anódicamente frente a otras que los hacen catódicamente. El conocimiento de los potenciales de electrodo, es de gran importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite determinar el grado de polarización de un electrodo y así determinar las velocidades de corrosión metálica^{58,59}.

Los procesos de corrosión de este tipo pueden ser debido a:

-  Composición heterogénea del material.
-  Imperfecciones, rugosidades e impurezas sobre la superficie metálica.
-  Presencia de bacterias sulfato-reductoras.
-  Tensiones residuales resultantes de los procesos de fabricación.

1.4.2 Prevención de la Corrosión.

Prevenir la corrosión es desarrollar técnicas que eviten el deterioro acelerado de los componentes metálicos, que acarrearán cuantiosas pérdidas económicas y en el peor de los casos hasta la pérdida de vidas humanas.

Aún cuando sea normal que un metal se degrade y pierda lenta e inexorablemente sus propiedades a causa de un proceso de corrosión generalizada sobre la superficie metálica, también hay otros tipos de corrosión en que la pérdida de material es mínima, no obstante las consecuencias son igualmente serias y generalmente el perjuicio económico es muy superior al total del componente dañado. Aunque mejoren con el tiempo las alternativas de protección contra la corrosión, las pérdidas pueden no disminuir, porque simultáneamente aumenta la agresividad de las atmósferas, y los progresos tecnológicos imponen condiciones cada vez más severas. Por esta razón la prevención de la corrosión ha sido una de





⁵⁸ D.L. Piron. En: The Electrochemistry of Corrosion. NACE. P.5-36. Houston (1991).

⁵⁹ R. Galvele. En: Corrosión de metales. Programa Multinacional de metalurgia. Argentina (1970).

las inquietudes más persistentes en el ámbito científico y de la ingeniería, lo que ha conllevado implementar valiosas técnicas anticorrosivas.

1.4.3 Métodos Experimentales en la Prevención de la Corrosión.

Las técnicas anticorrosivas se basan en los siguientes principios experimentales:

-  Modificación del medio y/o del metal.
-  Recubrimientos protectores.
-  Polarización electroquímica (anódica y catódica) y
-  Modificación del diseño de instalaciones.

Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y desventaja, por lo tanto el especialista escogerá la más conveniente dependiendo de las características del problema y del medio, tanto del punto de vista económico como de su conveniencia y eficacia práctica.

1.4.4 Los Recubrimientos Como Método de Protección (Mecanismo y Características).

Uno de los métodos más usados y más antiguos para proteger las piezas metálicas contra la corrosión es el aislamiento de estas por medio de un recubrimiento delgado como lo son las películas de pinturas o selladores en general, las cuales están elaboradas a base de polímeros. Un aislamiento efectivo de la pieza metálica exige que el material polimérico actúe como una buena barrera y permanezca adherida a la pieza aún en presencia de medios agresivos. Es claro que si la pieza pudiera ser aislada totalmente del medio ambiente, no ocurriría corrosión alguna. Sin embargo, en la práctica todos los recubrimientos poseen cierto grado de permeabilidad el cual determina su efectividad en la prevención a la corrosión.

1.4.4.1 Recubrimientos Convencionales.

Los recubrimientos convencionales (pinturas) generalmente son líquidos o sólidos que al aplicarse sobre un objeto metálico se adhieren a él, formando una película que cumple con las funciones para las que han sido diseñadas. Todo recubrimiento se compone básicamente de tres elementos fundamentales: pigmentos, un vehículo fijo o ligante y un vehículo volátil o disolvente. El pigmento y el vehículo fijo son los componentes que permanecen en la película del recubrimiento una vez seca y, el vehículo volátil, utilizado exclusivamente para hacer posible la aplicación del recubrimiento, se pierde totalmente por evaporación. Las propiedades y clasificación de los diversos tipos de recubrimientos se basan en el vehículo fijo utilizado en su formulación. De esta forma se habla de recubrimientos de aceite, alquídicos, fenólicos, epoxicos, uretanos, acrílicos, etc. Los pigmentos son polvos inmersos dentro del vehículo fijo y pueden ser anticorrosivos, cubrientes o activos, de acción específica o inertes⁶⁰. Un recubrimiento anticorrosivo se debe diseñar de tal manera que se adhiera fuertemente al sustrato, sea impermeable y posea pigmentos activos capaces de evitar o inhibir la corrosión metálica.

1.4.4.2 Recubrimientos No Convencionales.

Por otro lado desde ya hace más de cuatro décadas se empezó a estudiar y desarrollar recubrimientos no convencionales, los que poseen propiedades muy superiores a los convencionales. El procesamiento de superficies vía plasma hace referencia a todas aquellas técnicas en donde se aprovecha la interacción físico-química existente entre las especies activas generadas en una descarga eléctrica y la superficie de un sustrato, ya sea para generar cambios en su estructura cristalina o para la fabricación de nuevos materiales en vía de un requerimiento más funcional. Entre otras, las técnicas de tratamiento de superficies vía plasma incluyen: la Implantación Iónica (II) y la Deposición Química de Vapor asistida por Plasma (PECVD), esta última utilizada para la generación de películas delgadas. La técnica PECVD utilizada para la deposición de películas poliméricas o Plasmó-

⁶⁰ SIKA. Manual de recubrimientos para metal. Ed. 2003

Polimerización (PP), objeto del presente trabajo, parte del principio de la ionización de un gas monómero orgánico en donde sus especies activas (iones moleculares y radicales libres) interactúan entre sí para formar largas cadenas poliméricas, las cuales se disponen en la superficie de los electrodos en donde se encuentre confinado el plasma. Las películas así depositadas poseen características tales que las hacen únicas y no obtenibles bajo técnicas convencionales⁶¹.

1.5 CARACTERIZACION DE LAS PELÍCULAS POLIMERICAS.

Debido al gran interés que despierta conocer el comportamiento de las películas poliméricas formadas sobre sustratos y a medida que avanza la utilización de éstas y sus diversas aplicaciones es necesario conocer métodos precisos de caracterización. Estudiar las particularidades y/o propiedades que presentan las películas poliméricas depositadas sobre un acero AISI/SAE 4140 es uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación.

La mayoría de las películas plásmicas crecen en forma de una red tridimensional altamente entrecruzada y ramificada. Debido a la naturaleza insoluble e infusible de toda la red la caracterización de las películas por métodos analíticos convencionales esta gravemente obstaculizada. Además, debido al excelente enlazamiento, la recolección del material es prácticamente inútil por su insolubilidad y la inusual inercia química.

Existen dos formas de obviar estas dificultades. La primera es seleccionar condiciones de polimerización de modo que los productos poliméricos se puedan manipular por los métodos tradicionales; en este caso la información obtenida no es aplicable a los casos de polímeros insolubles e infusibles. La segunda opción esta

⁶¹ J. Goodman. "The Formation of Thin Polymers Films in The Gas Discharge". En: J. Polym. Sci. Lett. Ed. V.44, No. 144, p. 551-552 (1960).

relacionada con el análisis superficial, el cual nos da información directa sobre la capa superior del recubrimiento.

Existen varios tipos de técnicas electroquímicas que utilizan corriente directa (DC), con las cuales se determina la termodinámica y la cinética del sistema. Igualmente se emplean técnicas de corriente alterna (AC), con las que se puede estudiar el comportamiento electroquímico del sistema recubrimiento polimérico – sustrato. Para llevar a cabo este estudio se realizan pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y curvas Taffel. A continuación se describirán brevemente los métodos a los cuales fueron sometidas las probetas polimerizadas: Electroquímicas (EIS, Taffel, LPR), Ópticas (Microscopia interferométrica y SEM).

1.5.1 Caracterización electroquímica

Cualquier clase de material metálico sumergido en un medio agresivo tiene un potencial característico, aún sin influencias externas, conocido como potencial de reposo, en circuito abierto o de corrosión (E_{corr}). Cuando se habla de caracterización electroquímica, lo que se hace es registrar el comportamiento eléctrico que tiene un material al imponerle al sistema, una excitación de potencial o corriente, dependiendo del tipo de prueba a realizar.

Al valor $\eta = E - E_{\text{corr}}$, medida de la diferencia entre potencial aplicado y potencial de reposo se conoce como polarización y la relación que establece el potencial y la intensidad se conoce como curva de polarización.

Cuando se quiere polarizar un electrodo, se debe tener una señal de excitación eléctrica que al inducirla permita medir la corriente y el potencial. El potencial se mide con respecto a un electrodo de referencia mientras que la corriente es aquella que circula entre el contra electrodo y el electrodo de trabajo. Esto proporciona una

serie de parámetros sobre los cuales es conveniente realizar un monitoreo para hacer los cálculos respectivos.

El objetivo del estudio bajo técnicas de caracterización electroquímica, es proporcionar una idea del comportamiento de la película polimérica, formada en una descarga gaseosa, y conocer su comportamiento frente a fenómenos de corrosión.

1.5.1.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S.)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S.), es una técnica no destructiva señalada por muchos autores como una herramienta útil en la descripción de los mecanismos de protección de recubrimientos. La técnica consiste básicamente en la aplicación de un estímulo eléctrico de voltaje o corriente AC a un par de electrodos, que conforman una celda electroquímica, y monitorear la correspondiente respuesta; la cual es determinada por la impedancia total del sistema es decir la oposición combinada al flujo de electrones de cada uno de sus elementos resistores, capacitores e inductores. En otras palabras la impedancia electroquímica es usualmente medida por la aplicación de un potencial AC a una celda electroquímica y el registro de la corriente a través de la celda. Supóngase que se aplica un potencial de excitación sinusoidal, la respuesta a este potencial es una señal en corriente AC, conteniendo una frecuencia de excitación y unos armónicos. Esta señal de corriente puede ser analizada como la suma de fracciones sinusoidales (análisis de Fourier).

Como la impedancia es una resistencia y casi todo lo que se conoce acerca del concepto de resistencia eléctrica, es la habilidad de un elemento de un circuito a resistir al flujo de corriente eléctrica. La ley de ohm define la resistencia en términos de la relación entre el voltaje E y la corriente I:

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.6)$$

Mientras esta relación es bien conocida, su uso se limita a solo un elemento de un circuito “un resistor ideal”. Un resistor ideal tiene varias propiedades simplificadas:

- ✚ Cumple la ley de ohm para todo valor de voltaje y corriente
- ✚ Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia
- ✚ Las señales de corriente y voltaje AC a través de un resistor están en fase con cualquier otro elemento del circuito.

El mundo real contiene elementos de circuitos que exhiben comportamientos mucho más complejos. Estos elementos llevan a abandonar el simple concepto de resistencia, para usar en su lugar el termino impedancia, el cual es un parámetro, más general, en un circuito eléctrico. Igual que la resistencia, la impedancia es la medida de la habilidad de un circuito para resistir el flujo de una corriente eléctrica. Contrario a la resistencia la impedancia no esta limitada por las propiedades simplificadas listadas anteriormente.

Así pues, la impedancia puede ser expresada como un numero complejo, donde los resistores constituyen la parte real y la combinación de capacitores e inductores la parte imaginaria. Las reactancias o resistencia de los elementos capacitivos afectan no solo la magnitud $|Z|$, de la impedancia sino también su fase (ϕ). Por tanto la señal de excitación se expresa como una función del tiempo, y tiene la forma

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

Donde $E(t)$ es el potencial en un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia de la señal. La relación entre la frecuencia de la señal (expresada en Rad./seg.) y la frecuencia f (expresada en hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.8)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta I_0 , presenta un corrimiento de fase y tiene una amplitud diferente, (Ver figura 11).

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (2.9)$$

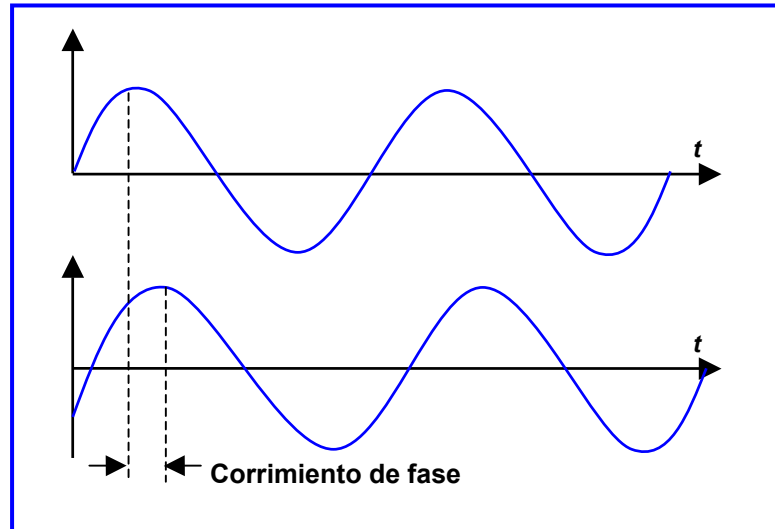


Figura 11 Respuesta en corriente sinusoidal en un sistema lineal

Una expresión análoga a la ley de ohm, permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (2.10)$$

La impedancia es entonces expresada en términos de una magnitud Z_0 y un corrimiento de fase ϕ . Si usamos la relación de Euler expresada como:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j \sin\phi \quad (2.11)$$

es posible entonces expresar la impedancia como una función compleja en donde el potencial es descrito como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.12)$$

y la respuesta en corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (2.13)$$

La impedancia es entonces representada como un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\operatorname{sen}\phi) \quad (2.14)$$

La expresión para Z , anteriormente descrita, esta compuesta de una parte real y una parte imaginaria. Si la parte real es graficada sobre el eje Z y la parte imaginaria sobre el eje Y , se obtendrá un “diagrama de Nyquist” (Ver figura 12-a). Nótese que en este grafico el eje Y es negativo y que cada punto sobre el diagrama de Nyquist es la impedancia a una frecuencia determinada.

En el diagrama de Nyquist la impedancia puede ser representada como un vector de magnitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje X es la fase ϕ , con $\phi = \operatorname{arc}(z)$.

El diagrama de Nyquist tiene un inconveniente y es que cuando se quiere ver cualquier dato de un punto sobre el diagrama, no aparece explícitamente la frecuencia que fue usada para generar dicho punto. El semicírculo es característico de una simple “constante de tiempo”.

El diagrama de Nyquist resulta del análisis del circuito eléctrico de la figura (12-a).

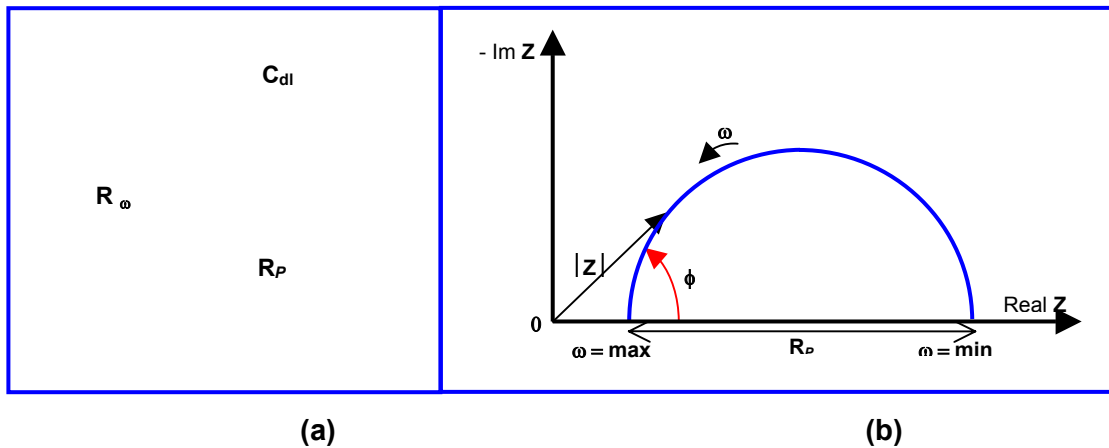


Figura 12. Diagrama de Nyquist con vector de impedancia y circuito equivalente.

Otro método de representación generalizado es el “Diagrama de Bode” en el cual la impedancia es graficada contra el Log de la frecuencia sobre el eje X (ambos en valor absoluto de la impedancia $|Z| = Z_0$) y el corrimiento de fase sobre el eje Y.

El diagrama de Bode para el circuito anterior se presenta en la figura 13. A diferencia del diagrama de Nyquist, este muestra explícitamente la información de frecuencia. Los datos de EIS son comúnmente analizados en un modelo de circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los modelos en un circuito equivalente son elementos eléctricos comunes tales como resistores, capacitores e inductores. Por lo regular la mayoría de los modelos contienen un resistor que “modela” la resistencia de la solución en la celda electroquímica

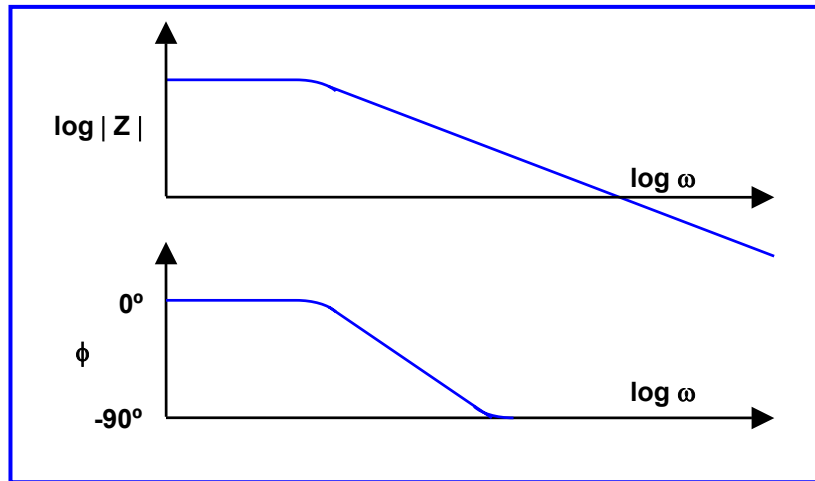


Figure 13. Diagrama de bode con constante de tiempo

La tabla 1 muestra la lista de elementos comunes para la modelación de un circuito, la ecuación para la corriente y la ecuación que relaciona corriente y voltaje e impedancia:

Tabla 1 Elementos eléctricos comunes.

Componente	Corriente Vs. Voltaje	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Nótese que la impedancia del resistor es independiente de la frecuencia y tiene solamente un componente real. Este no tiene impedancia imaginaria porque la corriente a través de un resistor está siempre en fase con el voltaje. La impedancia de un inductor aumenta con la frecuencia. El inductor tiene solamente una componente de impedancia imaginaria. Como resultado una corriente inducida tiene un cambio de fase de 90 grados con respecto al voltaje. El comportamiento de

la impedancia de un capacitor es opuesto a la de un inductor. En un capacitor la impedancia aumenta a medida que la frecuencia disminuye. Los capacitores tienen solo la componente de impedancia imaginaria. La corriente a través de un capacitor tiene un cambio de fase de 90 grados con respecto al voltaje.

Ahora una doble capa eléctrica existe en la interfase entre un electrodo y el electrolito en que esta inmerso. La doble capa está formada por iones que van desde la solución a la superficie del electrodo. La carga en el electrodo esta separada de las cargas de estos iones. El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables, incluyendo el potencial electrodo, temperatura, concentración iónica, tipos de iones, capas de oxido, etc.

1.5.1.2 Resistencia a la polarización.

Esta técnica de caracterización electroquímica se basa en la resistencia que ofrece, la interfase entre el material a evaluar y el electrolito de prueba, al transporte de carga.

Estas medidas se realizan con un barrido de potencial en DC y se registra el valor de la corriente I . La relación I vs. V , determina una resistencia denominada resistencia a la polarización Lineal (LPR). En las gráficas de I vs V el valor de la pendiente (resistencia), proporciona información sobre la velocidad de corrosión del sistema bajo estudio.

El procedimiento se basa en que las curvas de polarización (ver Figura 14) son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} (potencial de corrosión) y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. En la práctica se aplica una pequeña polarización generalmente un ΔE de ± 10 mV y se registra el Δi correspondiente, dando nombre al método el hecho que las dimensiones del cociente $\Delta e / \Delta i$ sean las de una resistencia. La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se afecta

prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evaluación del proceso de corrosión en el tiempo.

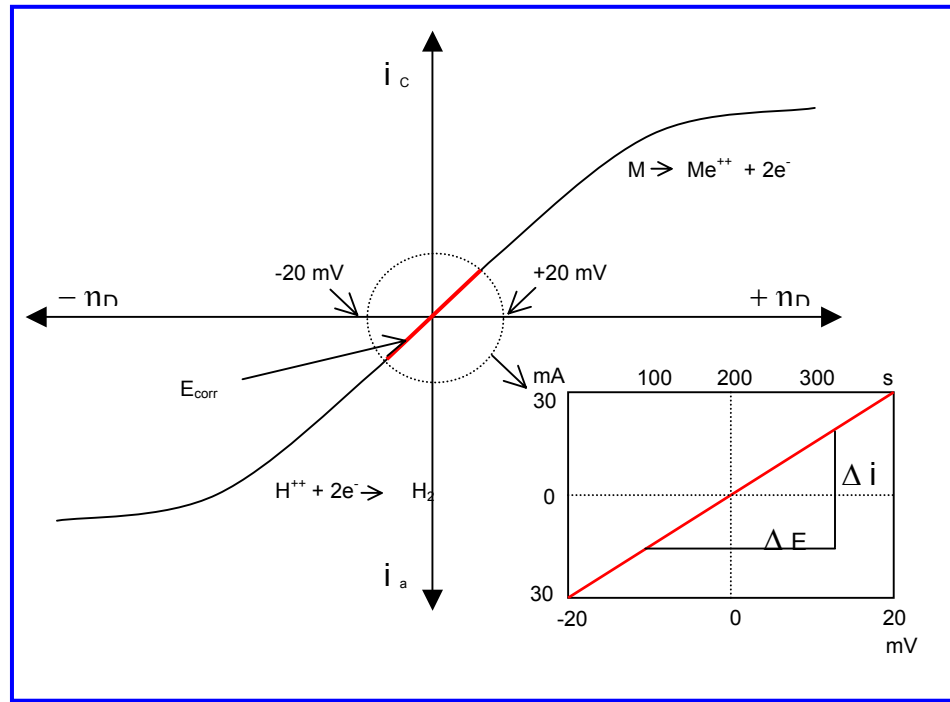


Figura 14. Curvas de resistencia a la polarización

En general cuando se polariza con un potenciostato se tienen dos curvas características: la de reducción y la de oxidación. La suma de estas curvas produce una curva neta en la que se tiene una porción lineal y dos porciones logarítmicas. Se escoge la porción lineal cuando se saca el electrodo del equilibrio, en esta región se puede determinar la resistencia como la pendiente de dicha porción lineal de la curva. Esta resistencia corresponde a la resistencia que está ofreciendo la interfase para que las cargas eléctricas se muevan a través de ella. Una vez se ha determinado la intensidad de corrosión del metal y la resistencia, a través de esta curva, se puede calcular la velocidad de corrosión, mediante la siguiente expresión:

$$V_{corr} = 0.13 \left(\frac{I_{corr.M}}{n.d} \right) \quad (2.15)$$

Donde V_{corr} es la velocidad de corrosión expresada en mpy (mili pulgadas por año), I_{corr} es la corriente, M corresponde al peso equivalente, d es la densidad del material bajo estudio y n es el número de electrones transferidos durante la reacción.

1.5.1.3 Pendientes Taffel.

Una técnica complementaria empleada para establecer la velocidad de corrosión, es el método de las pendientes Taffel (Ver figura 15) en donde en un diagrama semilogarítmico se ubican las curvas de polarización⁶². En principio, lo mejor es realizar resistencia a la polarización. La técnica de Taffel es destructiva desde el punto de vista de la interfase ya que la desordena, lo cual provoca el movimiento de iones que cambian su estado de equilibrio electroquímico.

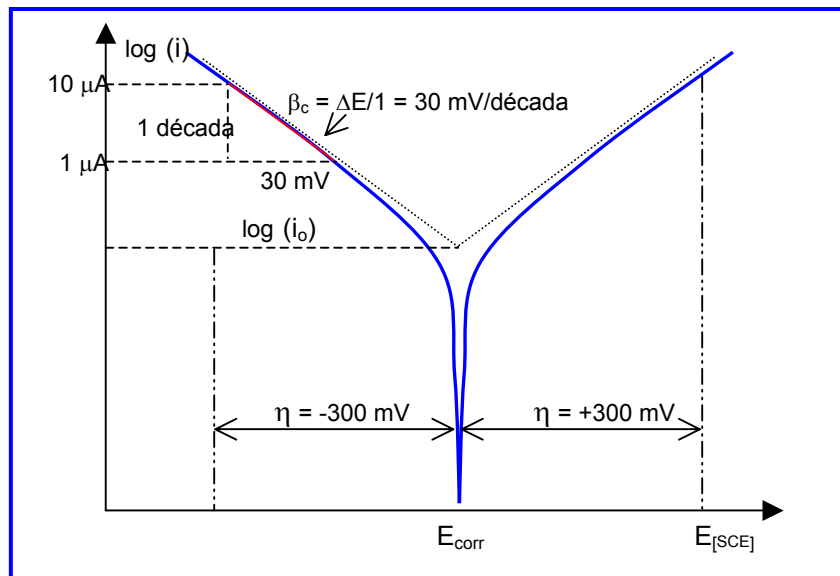


Figura 15. Comportamiento Taffel

1.5.2 Caracterización por Métodos Ópticos

⁶² M. D. Sola, D. Calzada and A. Gamero, J. Phys. D. Appl. Phys 28 (1995) 1099-1110

1.5.2.1 Caracterización por microscopia Interferométrica

Todo material metálico, semiconductor o aislante, se caracteriza ópticamente por tener espectralmente un índice de refracción (n) y un coeficiente de absorción (a) a partir de los cuales es posible definir las características morfológicas y composicionales. Estas propiedades ópticas dependen de las condiciones de elaboración y el método empleado.

Con un microscopio interferométrico, conformado por una fuente de luz blanca, una cámara digital y un piezoeléctrico, es posible establecer el espesor y la morfología (homogeneidad o no) de la película depositada sobre un sustrato ya sea metálico u otro material.

Para el caso particular de estudio se aprovecha la transparencia de las películas depositadas y la posibilidad de obtener, en el rango visible del espectro, un interferograma con el cual se mide la diferencia de camino óptico existente entre el haz incidente en la película, el transmitido hacia la superficie del sustrato y el reflejado por el sistema. Cuando se conoce el índice de refracción de la película es posible definir el espesor de la misma a través de la expresión:

$$\lambda = 2nd \quad (2.16)$$

En donde n es el coeficiente de refracción, d el espesor de la película y λ la longitud de onda de la señal incidente, pero en el caso en donde no se conoce dicha constante es posible definir el espesor de la película a partir del grado de desviación existente en las franjas de interferencia del sistema bajo estudio. Esto es la superficie del material muestra unas franjas de interferencia definidas que se desvían en la región en donde exista una interfase con el material depositado; el corrimiento de la franjas de interferencia mas la discontinuidad de las mismas en la interfase permite determinar el espesor de la película.

1.5.2.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de barrido




Las técnicas de microscopia electrónica permiten la observación de la micro estructura de toda clase de muestras con una resolución que supera la correspondiente a una observación por microscopia óptica. Básicamente existen dos técnicas de Microscopia electrónica: Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los instrumentos de este tipo comenzaron a desarrollarse en escala comercial en la década de 1960, su uso se extendió rápidamente dada la facilidad de preparación de las muestras y dado que la interpretación de las imágenes es inmediata. Actualmente es imprescindible en todo laboratorio de materiales.





En un microscopio electrónico de barrido se puede observar la superficie de toda clase de muestras cristalinas, amorfas o biológicas y eventualmente por dispersión de rayos X es posible determinar la composición estructural a partir del conteo de elementos comunes en la muestra. En este trabajo se utiliza la técnica SEM con el fin de corroborar el espesor de la película depositada, su morfología y elementos comunes.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La parte experimental fue desarrollada en siete fases y de acuerdo con el siguiente diagrama:

FASE.	ACTIVIDAD.	OBJETIVO.
 Optimización del reactor		<ul style="list-style-type: none">✓ Puesta en marcha de la línea de gases.✓ Puesta en marcha del circuito de acople.✓ Estabilización de la descarga.
 Obtención y ajuste de la	<ul style="list-style-type: none">✓ Obtención de descargas luminiscente en un régimen optimo para el tratamiento	<ul style="list-style-type: none">✓ Estabilización de la descarga en amplio rango de potencia y presiones con mezclas de CH₄.
 Obtención de películas		<ul style="list-style-type: none">✓ Corte, lijado y limpieza química de las probetas.✓ Descarga con potencia, separación electródica y presión seleccionada.✓ Deposición del

FASE.	ACTIVIDAD.	OBJETIVO.
 Caracterización de la	✓ Caracterización de la descarga por espectroscopia de emisión óptica.	✓ Obtención del espectro característico de la descarga luminiscente de metano
 Caracterización de las	✓ Análisis cualitativo de las muestras tratadas. <ul style="list-style-type: none"> ▪ Inspección visual ▪ Rayado. ▪ Cinta adhesiva. 	✓ Apariencia visual (Brillo, estado, uniformidad, ect.) <ul style="list-style-type: none"> ▪ El rayado, la cinta y la adherencia húmeda dará información sobre la deposición
	✓ Análisis cuantitativo de las muestras tratadas. <ul style="list-style-type: none"> ▪ Espectroscopia de impedancias. ▪ LPR. ▪ Taffel. 	✓ Caracterización electroquímica <ul style="list-style-type: none"> ▪ Certeza de la formación de la película polimérica. ▪ Resistividad y capacitancia de la película. ▪ Velocidad de corrosión del metal
	✓ Análisis por métodos óptico de las muestras tratadas. <ul style="list-style-type: none"> ▪ Interferometria óptica. ▪ Microscopia Electrónica de 	✓ Medida del espesor de la película polimerizada. ✓ Morfología de la película polimerizada.
 Análisis de los resultados		
 Conclusiones		

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Optimización del reactor plásmico.

Para la obtención de la película plasmopolimerizada se realizaron dos montajes el primero de ellos con las probetas en medio de la descarga, es decir flotante y el segundo con las probetas formando parte de un electrodo.

2.2.1.1 Probetas flotantes.

Se utilizó el reactor del **Laboratorio de Plasma y Corrosión (LAPCO)** de la **UIS**, el cual se esquematiza en la figura 16.

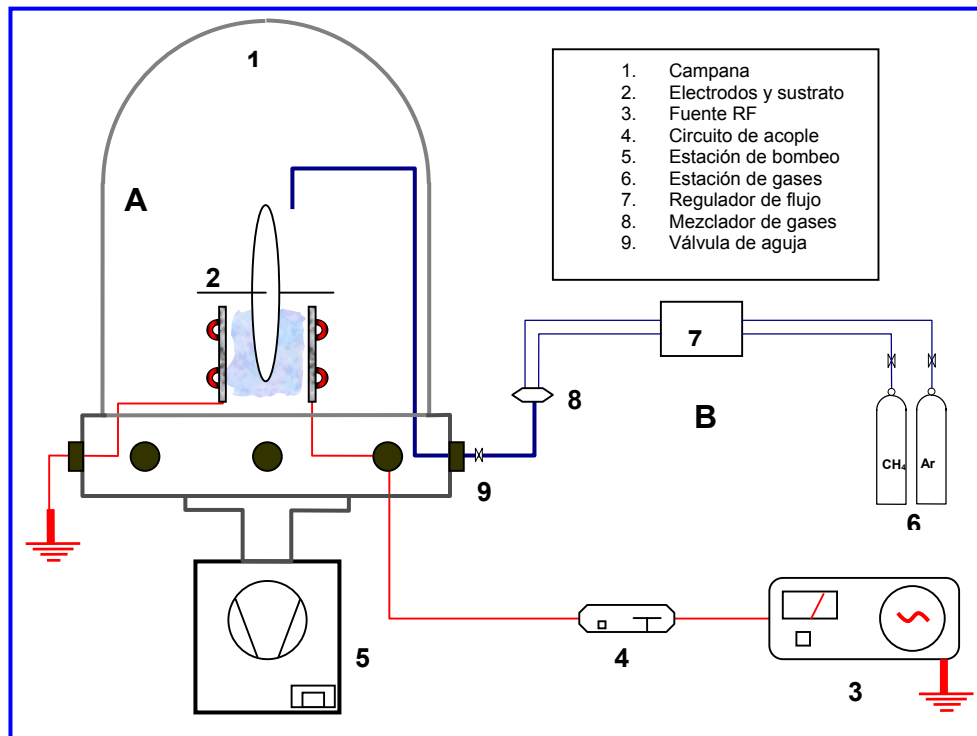


Figura 16. Esquema general del reactor-UIS utilizado en el tratamiento.

El reactor consta de tres partes: Sistema de vacío, eléctrico y línea de gases.

✚ A. Sistema de Vacío: Compuesto por una campana de vidrio pirex (45 cm de alto x 40 cm de diámetro), apoyada sobre una base de acero inoxidable en forma de copa con ocho entradas laterales. Dentro de la cámara se ubican dos electrodos circulares de igual área en aluminio (10 cm de diámetro) y un sistema rotativo construido en acero inoxidable. El vacío se realiza con una estación de bombeo VARIAN, compuesta por una bomba turbo molecular (VARIAN TURBO V – 60), acoplada con una bomba mecánica (VARIAN SD – 40), lográndose vacíos del orden de 10^{-6} Torr. Ver foto 1 y 2ab.

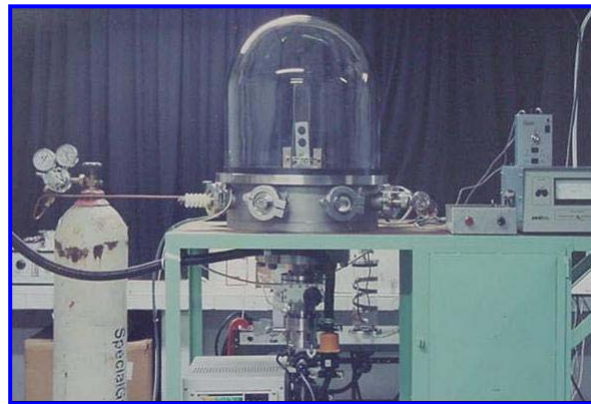


Foto 1. Vista global del reactor-UIS.

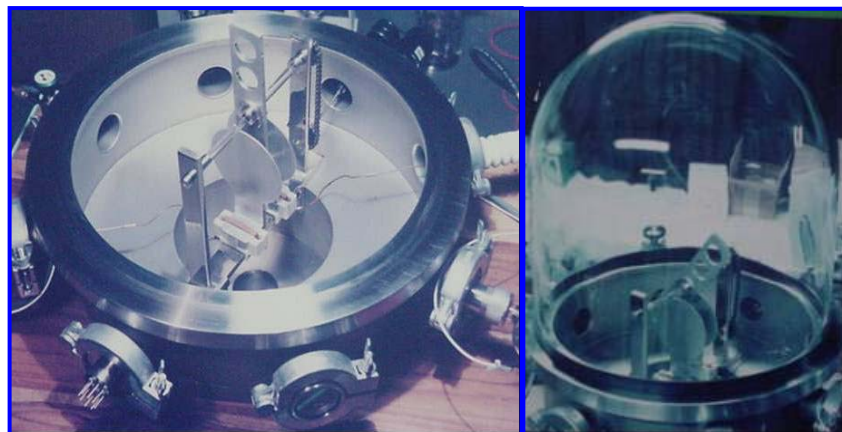


Foto 2 (a) Sistema rotativo y electrodos (b) Cámara de vacío.

✚ B. Línea de Gases: Construida en su totalidad y compuesta por una batería de gases con sus respectivos reguladores de salida, un controlador de flujo y una válvula de aguja a la entrada de la cámara. Las líneas de entrada están hechas en tubería de cobre de ¼". Además se cuenta con extractor de gases residuales.

✚ C. Sistema eléctrico: Consta de una fuente RF generadora de plasma de 13.56 MHz y hasta 700 W de potencia (ENI System Power, OEM-6), conectada a la cámara de vacío por medio de un circuito de acople de impedancias. En la figura 17, (dentro de las líneas punteadas) ,se muestra el circuito de acople, diseñado y construido en el laboratorio de plasma⁶³, el cual es una red tipo T, conformada por dos condensadores variables de aire, con capacitancias $C_1 = 42 - 1000$ pf y $C_2 = 19 - 530$ pf y una bobina con derivación central, construida en tubo de cobre de 5 mm de diámetro, con una inductancia de 20 mH. Adicionalmente en el circuito se muestra la capacitancia eléctrica C_c , la resistencia debida al plasma R_c y la resistencia propia del generador R_g .

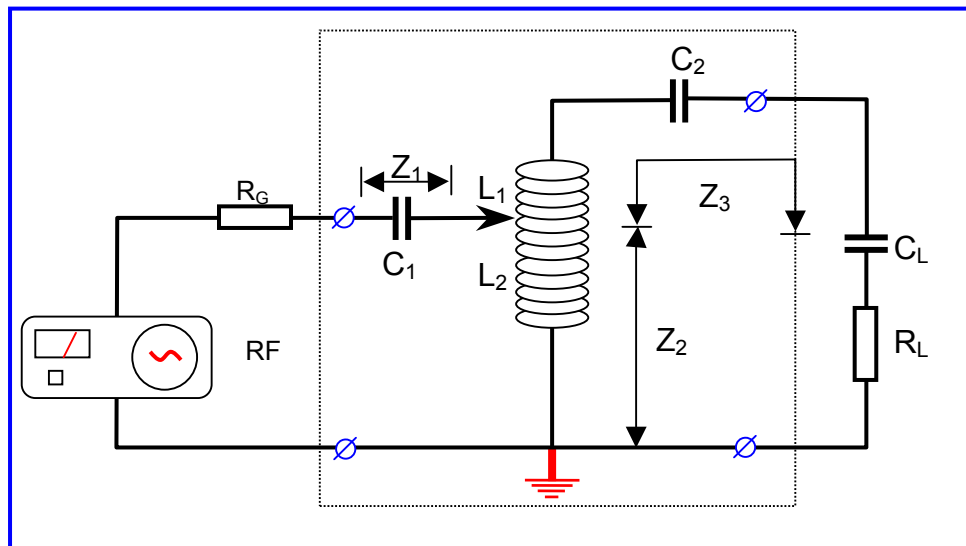


Figura 17. Entre líneas punteadas aparece el diagrama del circuito de acople, formado parte del circuito eléctrico general del montaje.

⁶³ Rojas, Luis Carlos. Modificación de la superficie de lo aceros AISI-SAE\4140 y 4340 por acción de un plasma de nitrógeno creado en una descarga luminiscente de RF. Tesis Maestría. Universidad Industrial de Santander. Pág. 12 -18. 1996.

2.2.1.2 Probetas como electrodos.

En el segundo montaje se utilizó el reactor ensamblado en el **Laboratorio de Plasma y Procesamiento de Materiales (PlasMatX)** de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (**CIC**), el cual en esencia es igual que al anterior, pero con cámara de descarga metálica y por la configuración electródica horizontal. Este reactor se esquematiza en la figura 18.

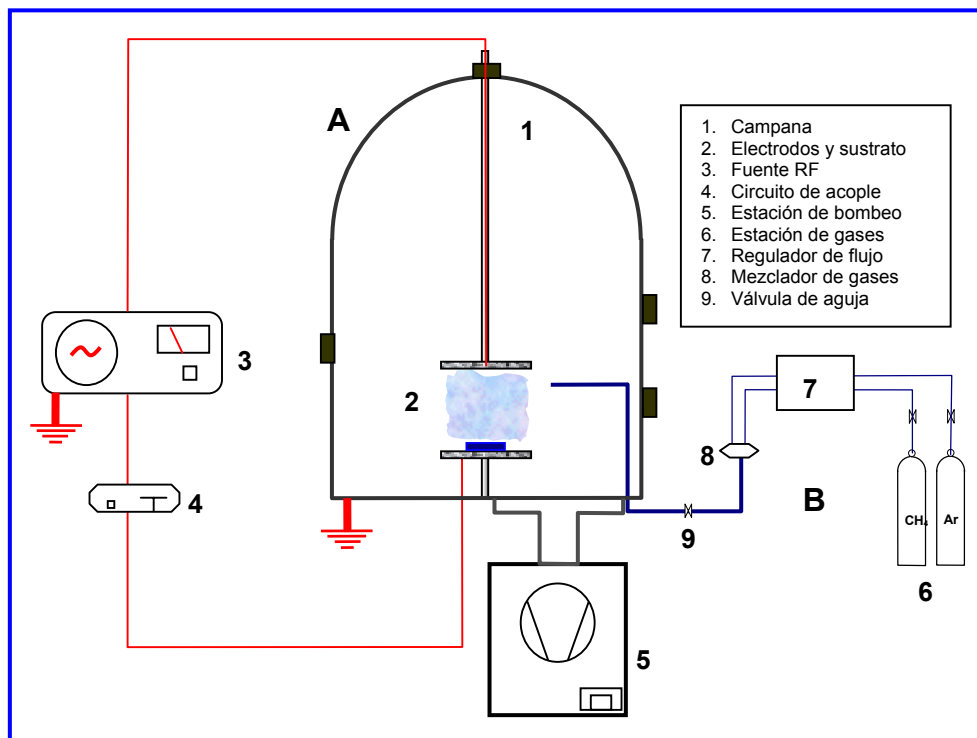


Figura 18. Esquema general del reactor-CIC utilizado en el tratamiento.

Este reactor consta de tres partes: Sistema de vacío, sistema eléctrico y línea de gases.

- A. Sistema de Vacío: Compuesto por una campana metálica marca ROBUSTA (68 cm de alto x 50 cm de diámetro), con dos ventanas de observación con visores de cuarzo y cuatro entrada a lo largo de su superficie diseñadas para ubicar sistemas de control y de medición del vacío. Esta se

encuentra apoyada sobre una base plana de acero inoxidable con múltiples accesos para la ubicación de dispositivos de operación experimental. Dentro de la cámara se ubican dos electrodos rectangulares de igual área en acero inoxidable (10 x 20 cm) La evacuación se realiza con una estación de bombeo BALZERS, compuesta por una bomba turbo molecular (BALZERS-PFEIFFER TPH 520), acoplada con una bomba mecánica (BALZERS DUO 030A), con capacidad de evacuación de 10^{-9} Torr, este sistema es controlado automáticamente mediante un dispositivo de control electrónico (BALZERS-PFEIFFER TPC 380). Ver foto 3 y 4ab.



Foto 3. Vista global del reactor-CIC.

Como medidores de vacío fueron empleados dos sensores (BALZERS) ubicados en la superficie de la campana (COMPACT PIRANI GAUGE TPR 250 con rango de medición entre 1000 torr y 3×10^{-4} torr y COMPACT COLD CATHODE GAUGE IKR 250 que opera entre 1×10^{-3} torr y 1×10^{-9} torr) controlados por un dispositivo de visualización MAXIGAUGE.

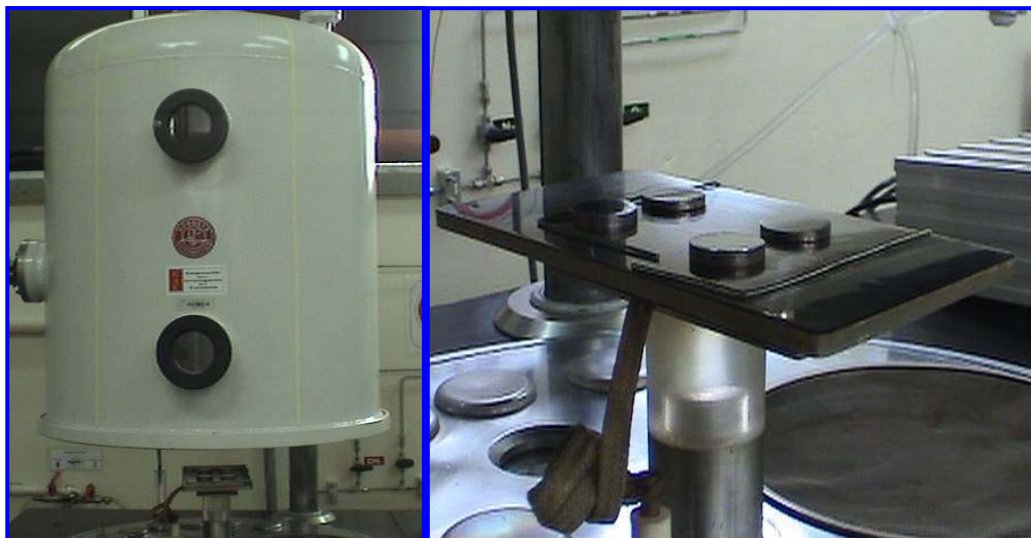


Foto 4 (a) Cámara de vacío. (b) Electrodo.

✚ B. Línea de Gases: Construida en su totalidad y compuesta por una batería de gases con sus respectivos reguladores de salida, un controlador de flujo y una válvula de aguja (BALZERS) a la entrada de la cámara. Todas las líneas de entrada están hechas en tubería de acero inoxidable de $\frac{1}{4}$ ". Además se cuenta con extractor de gases residuales.

✚ C. Sistema eléctrico: Para el encendido y sostenimiento de la descarga se utilizó una fuente RF generadora de plasma que opera 13.56 MHz en un rango de potencia entre 3 y 1000 W (ENI System Power, OEM-6B). La fuente está acoplada a la cámara de vacío a través de una red de acople de impedancias (ver figura 17) y por medio de un cable coaxial RG 392, con la que se asegura el suministro efectivo de potencia al sistema eléctrico (acoplamiento capacitivo).

2.2.2 Obtención y ajuste de la descarga.

Para la obtención de una descarga eléctrica se siguió el siguiente procedimiento:

- ✚ Se fija una separación electródica entre 1 y 5 cm.
- ✚ Se limpia la cámara y todos los accesorios internos con alcohol industrial.

- ✚ Se evacua el sistema de vacío hasta alcanzar una presión de aproximada 10^{-5} torr y por un tiempo de 30 minutos mínimo.
- ✚ Se inyecta el gas de trabajo hasta una presión entre 5 y 1×10^{-2} torr.
- ✚ Se enciende la descarga con una potencia entre 25 y 150 W por un periodo no menor de 30 minutos.

2.2.3 Obtención de películas vía plasma.

2.2.3.1 Preparación de probetas de acero.

Se selecciono como sustrato para la deposición de la película plasmopolimerizada el acero aleado AISI/SAE 4140 (ver composición en la tabla 2), de geometría cilíndrica con dimensiones de 2,54 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor.

Tabla 2. Composición del acero aleado AISI/SAE 4140.

Aleante	C	Mn	P _{max}	S _{max}	Si	Cr	Mo
Cantidad	.38-.43	.75-1.00	.035	.040	.15-.35	.80-1.1	.15-.25

Este es un acero aleado al cromo-molibdeno de buena penetración de temple y con buenas características de estabilidad en caliente hasta los 400°C sin fragilidad de revenido, muy versátil y apto para múltiples usos estructurales y herramientas.

Las probetas fueron cortadas y preparadas superficialmente con papel de lija con granulometría 80 hasta los 600, posteriormente fueron lavadas con agua destilada y alcohol o acetona, finalmente se secaron con aire caliente y se mantuvieron en un desecador hasta su montaje en el reactor plásmico. La siguiente fotografía muestra la probeta ya preparada superficialmente.

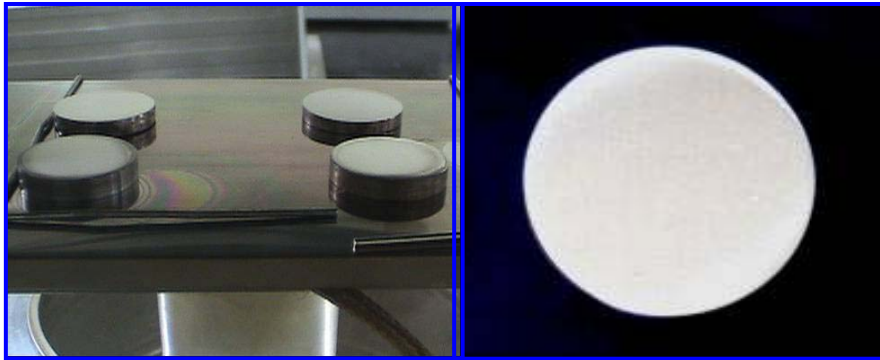


Foto 5 Probetas de acero preparadas para el tratamiento plásmico.

2.2.3.2 Montaje y tratamiento en la descarga de polimerización.

En cada uno de los ensayos de tratamiento se montaron cuatro probetas en el porta muestras rotativo dentro del reactor o distribuidas uniformemente sobre el electrodo acoplado a la fuente de RF. El proceso de la polimerización se desarrolló de la siguiente forma:

- ✚ Evacuación de la cámara de vacío hasta 10^{-6} torr aproximadamente.
- ✚ Inyección de Nitrógeno o Argón y nuevamente evacuación de la cámara hasta 0.5 torr aproximadamente.
- ✚ Encendido de la descarga con una potencia de 50 W durante un periodo aproximado de 30 minutos, el objetivo de esta descarga inicial es hacer limpieza superficial de la probeta.
- ✚ Apagado de la descarga y evacuación hasta alcanzar nuevamente una presión de 10^{-6} torr.
- ✚ Inyección del monómero, en este caso metano químicamente puro (99,93%), el cual se estabiliza en un rango de presión entre 1 – 5 torr.
- ✚ Encendido de la fuente y simultáneamente se sintoniza la descarga a través de la red de acople, hasta alcanzar su estabilidad con una potencia inicial de 50 W, la cual se mantiene durante todo el tratamiento.
- ✚ El tratamiento se realizó en el primer caso con las probetas rotando a 60 RPM y en segundo caso sobre el electrodo.

- ✚ Iniciado el tratamiento periódicamente se verifican los valores de la presión y potencia durante todo el proceso. Se hace necesario hacer evacuaciones e inyecciones periódicas del gas con el fin de retroalimentar el proceso dentro de la cámara de descargas.
- ✚ El tratamiento se realizó por periodos de tiempos entre 2 y 10 horas.
- ✚ Terminado el tratamiento se apaga la descarga, se hace una pequeña evacuación del gas y se espera a que se estabilice el sistema permitiendo que se reduzca la temperatura hasta temperatura ambiente.
- ✚ Se despresuriza la cámara de descargas a presión ambiente y las probetas son retiradas para su respectivo análisis.

2.2.4 Caracterización de las descarga por espectroscopia de emisión óptica.

Para la captura del espectro de emisión de la descarga generada en la mezcla de Metano y Aire en el interior del reactor se utilizó un espectrofotómetro portátil Ocean Optics (S2000 Miniature Fiber Optics Spectrometer) con una resolución efectiva del orden de $\Delta\lambda_{\text{efect}} \approx 1.5$ [nm].

El dispositivo de detección espectral opera en el rango UV-VIS (desde 200 [nm] hasta 750 [nm]) y consta principalmente de una rejilla de difracción, un arreglo de fotodiodos acoplados a un circuito de integración, una interfase digital de comunicación y un software de conversión e interpretación de la información. Para la captura de dicha información el dispositivo posee un juego de dos fibras ópticas con aperturas de 400 [μm] y 50 [μm].

2.2.5 Caracterización de las películas plasmopolimerizadas.

2.2.5.1 Análisis cualitativo de las películas.

- ✚ Inspección visual. Todas las probetas eran sometidas a una minuciosa inspección visual con el fin de establecer visualmente la presencia de la película formada sobre el sustrato, de esta inspección dependía la continuidad de las pruebas. Para realizar esta inspección se utilizó un lupa estereoscópica marca LEICA, modelo MZAPO, con una gama de aumentos desde 12,8X – 128X.



Foto 6. Lupa Estereoscópica LEICA.

- ✚ Prueba del rayado⁶⁴. De cada lote de probetas polimerizadas se toma una para realizar la prueba del rayado, esta probeta es previamente inspeccionada en la lupa estereoscópica, para determinar la uniformidad de la película. La prueba consiste en rayar la probeta con diversas puntas de lápiz en escala de dureza ascendente según la tabla 3⁶⁵. Su dureza se determina con la mina con la cual se rompa la película. Esta observación se realiza en la lupa estereoscópica. Ver foto 6. La dureza de las minas de grafito se indican con números, según la siguiente tabla:

⁶⁴ H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985)

⁶⁵ ASTM. D3363-00. Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test

Tabla 3. Clasificación de las minas de grafito.

Denominación	Numero	Dureza
2B	0	Muy blando
B	1	Blando
HB	2	Semiduro
H	3	Duro
2H	4	Mas duro



Foto 7 Probetas sometidas a la prueba del rayado.

✚ Cinta Adhesiva. Al igual que la prueba anterior, se toma otra de las probetas de cada lote polimerizado, se inspecciona en la lupa y se someta a la prueba. La prueba sigue los lineamientos de la norma ASTM D3359-90⁶⁶, especificada para clasificar la adhesión de los recubrimientos sobre sustratos metálicos. El procedimiento de la prueba es el siguiente:

1. Sobre la probeta recubierta se cuadrícula una superficie de 25 mm² con cuadros de 0,5 mm cada uno. Esto se realiza con el “Cross Hatct Cutter” Elcometer 107, equipo destinado para esta prueba. . Ver foto 8
2. Sobre la área de adhiere y se retira la cinta adhesiva Scotch 3M pressure sensitive.

⁶⁶ ASTM. D3359-02. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

3. Se observa y se cuenta en la lupa el desprendimiento de cada uno de los cuadros de la cuadrícula.
4. Se clasifica la adhesión de acuerdo con la siguiente tabla:

Tabla 4. Clasificación de la adhesión del recubrimiento.

Clasificación	Descripción y observaciones del ensayo. Porcentaje de Desprendimiento de la Película.
5B	Todos los bordes de cada uno de los cuadros de la cuadrícula están intactos. Ninguno de los cuadros ha sido desprendido. 0%
4B	Se observan pequeños desprendimientos en los bordes de la cuadrícula. El área afectada es menor al 5%
3B	Se observan desprendimientos en los bordes y en las intersecciones de la cuadrícula. El área afectada esta entre el 5 – 15%
2B	Se observan desprendimientos de parte de los cuadros y cuadro completos. El área afectada esta entre el 15 – 35%.
1B	Se observan desprendimientos de cuadros sucesivos. El área afectada esta entre 35 - 65%.
0B	Se observan desprendimientos casi total del recubrimiento. El área afectada es mayor al 65%



Foto 8 Probetas sometidas a la prueba de adherencia con cinta.

- ✚ Adherencia húmeda. La adhesión al acero de los polímeros obtenidos por plasma se estimó sumergiendo una probeta polimerizada en agua hirviendo con 0,9% de cloruro de sodio, prueba sugerida para este tipo de película^{67,68}. Para esta prueba se utilizó un baño termostataado con calentamiento a una temperatura de 95 °C. Se clasifica la adhesión del polímero sobre el sustrato según criterios cualitativos graduales que van desde el desprendimiento casi inmediato de la deposición al entrar en contacto con la solución salina hirviendo, hasta la resistencia a tres ciclos de calentamiento de ocho horas cada uno separados por 16 horas de espera entre ciclo y ciclo. Ver foto 9

⁶⁷ E. Jaramillo y J.R. Martínez. “Obtención de una película Plasmopolimerizada y Caracterización Físico-Química”. En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991)

⁶⁸ A. K. Sharma and H. Yasuda. Effects of surfaces energetics of substrates on adhesion characteristics of poly(p-xylylenes).En: J. Adhesion. Vol. 13, No 3-4 (Feb –Mar 1982) p. 201-214. Original no consultado. Resumen en: Chem. Abst. 111331f, 97, 1982.



Foto 9 (a) Baño termostatado. (b) Probetas en inmersión.

2.2.5.2 Análisis cuantitativo de las películas.

Las pruebas de caracterización electroquímica (EIS, LPR y Taffel) se hicieron en una celda electroquímica plana (ver foto 10) compuesta por 3 electrodos: Un electrodo de trabajo (Acero SAE 4140), un contra electrodo de platino y un Electrodo de Referencia de Ag/AgCl Este sistema de electrodos esta inmerso en una solución electrolítica de evaluación con un contenido de NaCl al 1% en peso.



Foto 10 Montaje experimental de la celda electroquímica.

La figura 19 muestra un diagrama del montaje y señala los diferentes elementos que conforman el equipo utilizado.

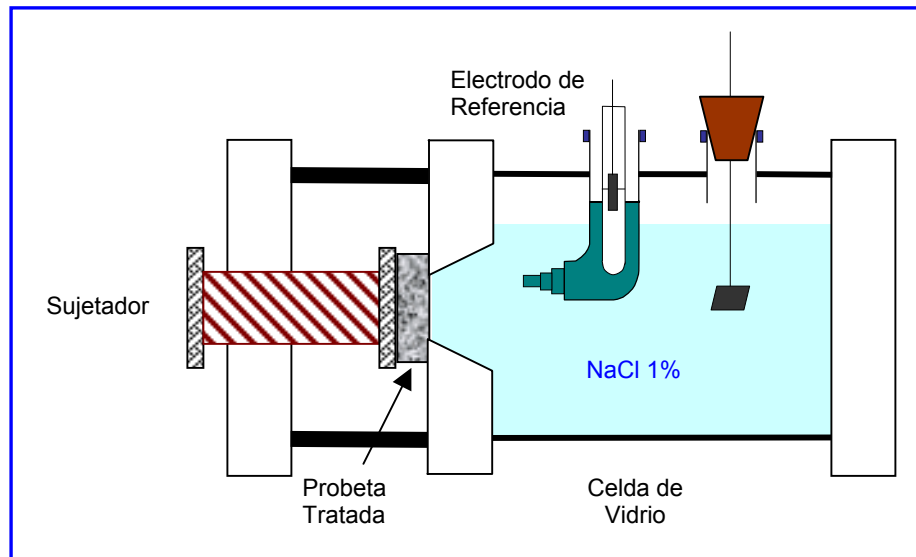


Figura 19. Diagrama general de una celda electroquímica.

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ \text{C}$) y utilizando como electrolito una solución de NaCl al 1 % (salmuera sintética) preparada a partir de agua destilada. La distancia entre el capilar del electrodo de referencia (Plata cloruro de plata, Ag/AgCl) y el electrodo de trabajo se fijó aproximadamente en 2 mm; como contra electrodo se utilizó una rejilla de platino.

Las probetas fueron inmersas previamente en la solución de prueba durante 20 minutos, tiempo en el cual se estabilizó el potencial de corrosión. El electrodo de trabajo lo constituyeron las películas plasmopolimerizadas y el acero AISI/SAE 4140 desnudo.

En las medidas electroquímicas se busca polarizar el electrodo de trabajo (separarlo de su potencial de reposo) a través de una señal de excitación eléctrica pero que al mismo tiempo nos permita medir la corriente y el potencial. El potencial se mide con respecto al electrodo de referencia mientras que la corriente es aquella que circula entre el contra electrodo y el electrodo de trabajo. Esto proporciona una serie de

parámetros monitoreados en línea por el equipo de impedancia (IMPEDANCE MEASUREMENT UNIT IM6) y analizados por el software THALES.

2.2.5.2.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

En esta técnica se aplica un voltaje sinusoidal (AC) de pequeña amplitud en un amplio rango de frecuencias, permitiéndonos tener idea de los procesos que ocurren en la interfase.

Para este ensayo se tomo el acero AISI/SAE 4140 sin recubrir y probetas polimerizadas a 50 W de potencia con tiempos de tratamiento de 4, 6, 8 y 10 horas.

Las condiciones de trabajo para esta prueba fueron:

- Amplitud de señal: 20mV.
- Rango de frecuencia: 20mHz y 200KHz.
- Área de exposición: 1 cm²

Circuitos Equivalentes

A partir de los diagramas de Bode obtenidos y haciendo uso de software ZHANER ELECTRONIK se simularon y calcularon los circuitos equivalentes de cada espectro experimental.

2.2.5.2.2 Curvas de resistencia de polarización lineal (LPR)

Las medidas de resistencia a la polarización lineal se efectuaron haciendo un barrido al valor del potencial (DC) y midiendo el valor de la corriente. A partir de estas medidas se obtiene una grafica de I Vs E cuya pendiente corresponde a la resistencia de polarización lineal.

Las condiciones de trabajo para estas pruebas fueron:

- Rango de Barrido: $\pm 20\text{mV}$.
- Velocidad de Barrido: $200 \mu\text{V/s}$.
- Área de exposición: 1 cm^2

Las graficas muestran el comportamiento de la resistencia a la polarización lineal para las probetas con y sin tratamiento plásmico

2.2.5.2.3 Curvas Taffel.

Las curvas Taffel se encontraron haciendo un amplio barrido del valor del potencial (DC) y midiendo el valor de la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo.

Las condiciones de trabajo para estas pruebas fueron:

- Amplitud de la señal: $\pm 250\text{mV}$.
- Área de exposición: 1 cm^2

2.2.5.3 Análisis por métodos ópticos de las películas.

2.2.5.3.1 Microscopia Interferometrica.

Para realizar la evaluación óptica (medida de espesor) de las películas poliméricas depositadas sobre el sustrato de acero SAE 4140 se utilizó un microscopio interferometrico (del Laboratorio de Óptica y Tratamiento de Señales de la UIS) el cual, como se expresó anteriormente, esta conformado por una fuente de luz

blanca, una cámara digital y un piezoeléctrico con paso de 3.3nm, sobre el cual se ubican las probetas. La figura 20 muestra un diagrama del montaje y señala los diferentes elementos que conforman el equipo utilizado para las pruebas de interferometría óptica y en la fotografía se aprecia el equipo utilizado y las probetas preparadas para este ensayo.

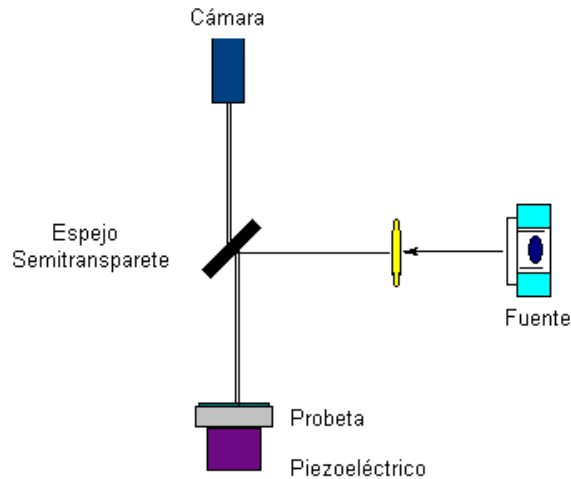


Figura 20. Diagrama general del equipo de microscopía interferométrica.

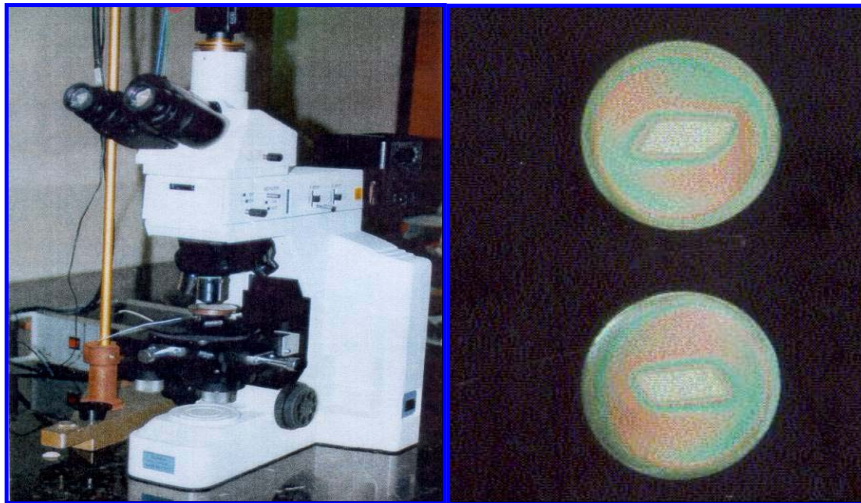


Foto 11 Montaje experimental del microscopio interferométrico y probetas.

Para determinar el espesor se realizó un montaje especial sobre el substrato, consistente en colocar una pequeña lámina o cuchilla en la superficie de la probeta, antes de iniciar el proceso de deposición, con el fin de evitar la formación de película

en un área definida de la superficie de esta. Esto genera la formación de un escalón cuya base inferior es la superficie de la probeta sin tratamiento y la base superior es la superficie de la película depositada en el resto de la probeta.

2.2.5.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

Estos ensayos se realizaron en la Universidad Tecnológica y Pedagógica de Tunja (UPTC). La evaluación con sonda EDAX se llevo a cabo en un microscopio electrónico de barrido LEO 430 con una sonda de cristal de silicio dopado con Litio. En la fotografía 12 se puede observar el equipo usado.



Fotografía 12. (a) Aspecto general del microscopio electrónico de barrido. (b) Interior del microscopio electrónico, el círculo muestra el lugar donde se ubican las muestras a analizar.

Como se había indicado anteriormente en un análisis por microscopia electrónica de barrido se puede visualizar la topografía de una material y por medio de dispersión de rayos X determinar la composición de elementos químicos presentes en el sistema.

3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

3.1 OBTENCIÓN Y AJUSTE DE LA DESCARGA.

En ambos reactores la obtención de un régimen de descarga estable se logró haciendo un barrido de presiones (entre 5 torr y 1×10^{-2} torr), potencias (entre 25 y 150 W) y la separación electródica (entre 1 y 4 cm) utilizando inicialmente el aire y argón como gas de descarga. Posteriormente se hizo el mismo procedimiento para metano-aire y metano químicamente puro. En la siguiente fotografía se muestran las descargas generadas con argón en ambos reactores:



Foto 13 Descarga en argón. (a) Reactor-UIS (b) Reactor CIC.

A través de estos ensayos se logró establecer que las descargas más estables y óptimas para el tratamiento con metano se obtienen con presiones entre los 2 y 4 Torr, potencias entre 50 y 150 wattios, conservando una separación electródica de 3 cm efectivos. Una vez establecidas se montaron los primeros ensayos de polimerización por plasma. La siguiente fotografía muestra el reactor en proceso de operación:

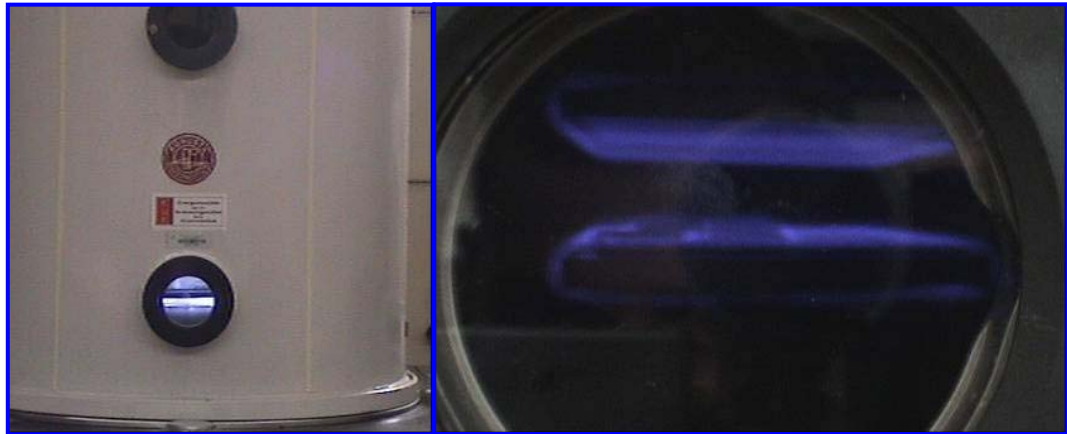


Foto 14 Forma y estructura de la descarga con Metano.

3.1.1 Obtención de películas vía plasma.

En todos los casos se obtuvieron películas plasmopolimerizadas. Todas las probetas procesadas en este estudio fueron tratadas bajo el mismo esquema operacional descrito en el capítulo anterior.

Se observó que las películas obtenidas eran bastante uniformes y homogéneas a simple vista, lo que se corroboraba al ser observadas con la lupa (a 80X), además cada probeta presentaba un patrón de difracción diferente dependiendo del tiempo de tratamiento y de la potencia aplicada.

En la siguientes fotografías se aprecia la formación de la película para un tratamiento de 2 horas a 50 W de potencia y un comparativo de películas poliméricas con diferente tiempos de tratamiento:

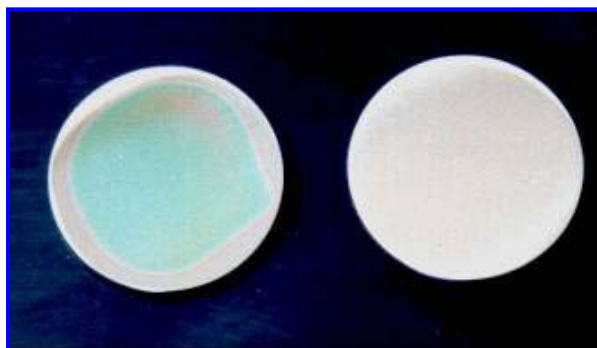


Foto 15 Probeta de acero polimerizada y no polimerizada.



Foto 16 Probetas polimerizadas con diferentes tiempos de tratamiento.

3.1.2 Caracterización de la descarga por espectroscopia de emisión óptica.

La información espectral que aparece en la figuras 21, 22, 23 y 24 se analizó y correlacionó con la información existente en la literatura. El espectro de emisión que aparece en la figura 21 corresponde a los datos promedio de 15 capturas bajo las mismas condiciones de operación del reactor de la CIC, en lo que respecta a la energía suministrada pero variando la presión de trabajo en el rango de 6 a 24 Torr. La caracterización de dichos espectros (identificación de líneas y bandas espectrales) se realizó siguiendo un recorrido puntual a lo largo de este,

identificando las longitudes de onda características y haciendo la correlación con la información disponible en la literatura⁶⁹.

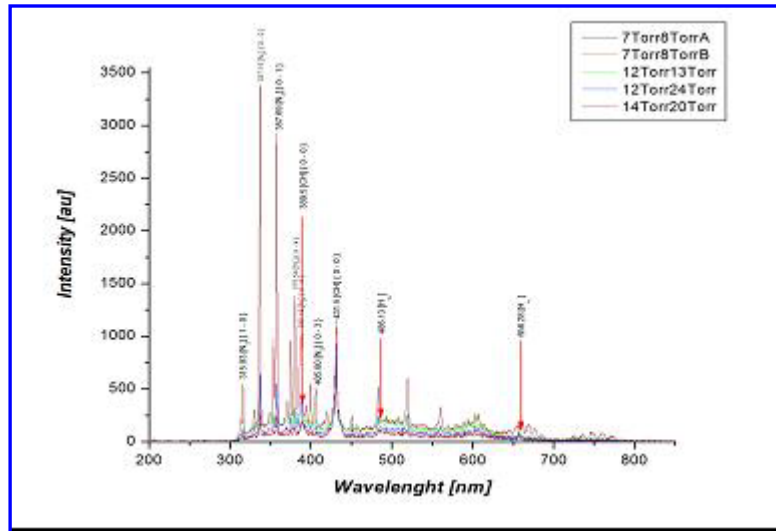


Figura 21. Espectro de Emisión de la Descarga Luminiscente. Identificación Global de Líneas y Bandas

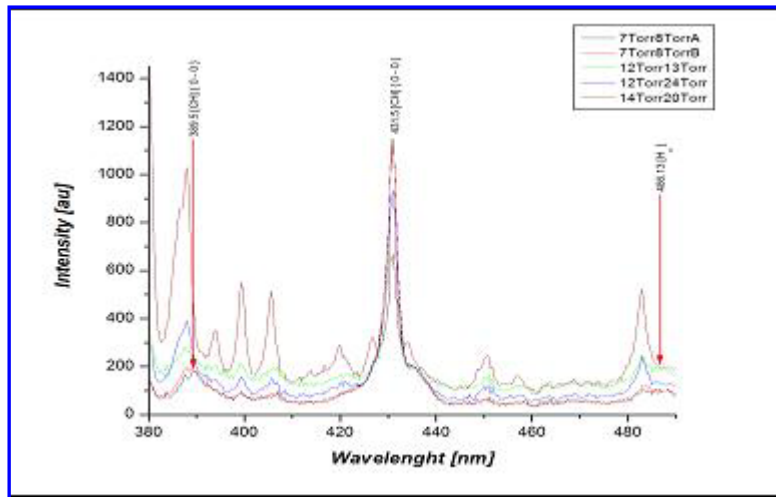


Figura 22. Espectro de emisión de la Descarga Luminiscente. Identificación de Banda CH.

⁶⁹ NIST Atomic Database Properties. http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.

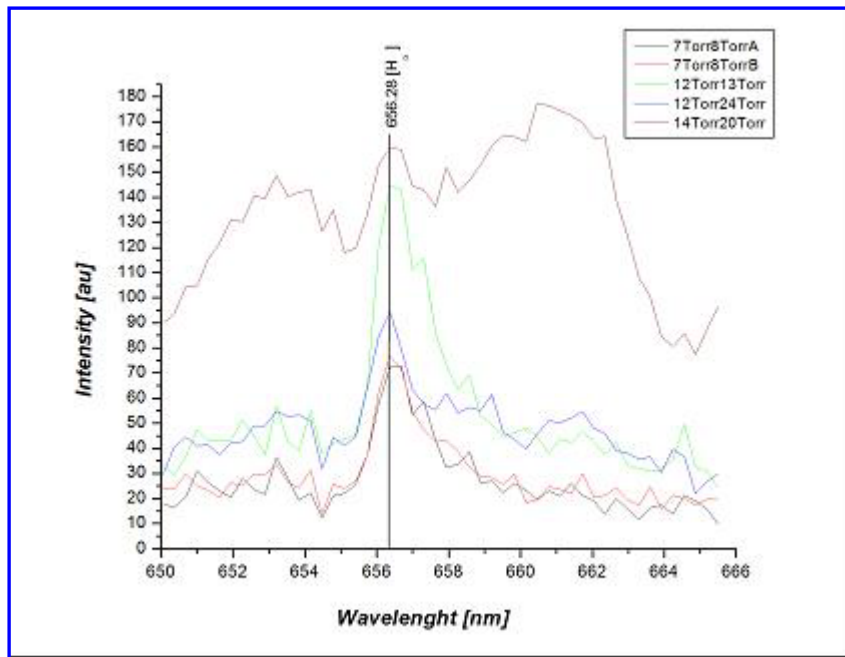


Figura 23. Espectro de emisión de la Descarga Luminiscente. Identificación de línea $H\alpha$

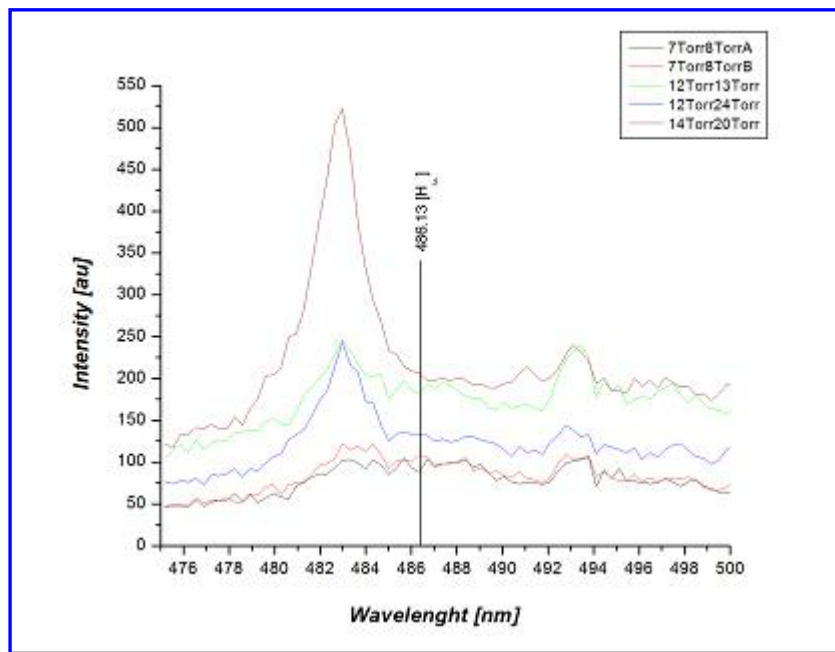


Figura 24 Espectro de emisión de la Descarga Luminiscente. Identificación de línea $H\beta$

Como se enunció anteriormente, esta información es útil para la determinación del estado de la descarga. A partir del análisis de las especies presentes y su predominio en el espectro es posible definir el régimen de descarga y el grado de reactividad, que en términos de aplicaciones tecnológicas resultan de gran utilidad para predecir el tipo de modificaciones que se pueden esperar en un material que sea expuesto.

3.1.3 Caracterización de las películas plasmopolimerizadas.

3.1.3.1 Análisis cualitativo de las películas.

3.1.3.1.1 Prueba del rayado

Los pruebas se realizaron en probetas polimerizadas a 50 y 100 W de potencia variando el tiempo del tratamiento. Los resultados de esta prueba se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5. Resultados de la prueba de rayado del recubrimiento⁷⁰.

No Probeta (50 W)	Tiempo de Tratamiento. (horas)	Resultado Norma ASTM	No Probeta (100W)	Tiempo de Tratamiento (horas)	Resultado Norma ASTM
1-50	2	2	1-100	2	3
2-50	4	3	2-100	4	3
3-50	6	3 y 4	3-100	6	3
4-50	8	+ 4	4-100	8	3 y 4
5-50	10	3	5-100	10	2

En ambos casos las durezas mas altas se lograron en probetas tratadas en un tiempo de 8 horas.

⁷⁰ ASTM. D3363-00. Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test

Este resultado indica, en primera aproximación que el tiempo óptimo para la formación de la película es de ocho horas, antes que se de inicio al proceso de ablación o remoción de material debido al chisporroteo (sputtering), lo que se evidencia en la baja dureza de las películas con tiempos de tratamientos superiores a este tiempo.

3.1.3.1.2 Adhesión con cinta.

Siguiendo el proceso descrito en la norma ASTM D3359, se realizaron las pruebas en probetas polimerizadas a 50 y 100 W de potencia con diferentes tiempos de tratamiento. Los resultados de esta prueba se condensa en la siguiente tabla:

Tabla 6. Resultados de la prueba de la adhesión con cinta⁷¹.

No Probeta (50 W)	Tiempo de Tratamiento (horas)	Resultado Norma ASTM	No Probeta (100W)	Tiempo de Tratamiento (horas)	Resultado Norma ASTM
1-50	2	3B	1-100	2	2B
2-50	4	4B	2-100	4	3B
3-50	6	3B y 4B	3-100	6	3B y 4B
4-50	8	5B	4-100	8	4B
5-50	10	4B	5-100	10	3B

Los resultados de la prueba señalan que las probetas con mejores adherencia sobre el sustrato de acero fueron las probetas con ocho horas de tratamiento y una potencia de 50 W, confirmándose así que este tiempo es el ideal para este tipo de tratamiento. La adhesión de la película sobre el sustrato de acero en probetas con tiempos de tratamiento de dos horas fue muy débil, posiblemente debido a la escasa formación de la misma.

⁷¹ ASTM. D3359-02. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test

3.1.3.1.3 Adhesión húmeda.

Como complemento a la prueba anterior se practicó la prueba de adhesión húmeda en cada grupo (50 y 100 W) de probetas polimerizadas con diferentes tiempos de tratamiento y siguiendo el procedimiento descrito en el numeral 3.2.5.1.

Los resultados de esta prueba se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 7. Resultados de la prueba de la adhesión húmeda⁷².

No Probeta	Tiempo de Tratamiento (horas)	Resultado (No Ciclos)	Observaciones.
1-50	2	1	Aparición de poros después del 1er ciclo. Se observan puntos de corrosión.
2-50	4	2	Fácil desprendimiento de la película después del 2do ciclo.
3-50	6	3	No se evidencia desprendimiento de la película al terminar el tercer ciclo.
4-50	8	+3	No se evidencia desprendimiento de la película al terminar el tercer ciclo
5-50	10	1	Desprendimiento de la película.
1-100	2	1	Aparición de poros después del 1er ciclo. Se observan puntos de corrosión.
2-100	4	3	Película con pequeñas zonas desprendidas después del 3er ciclo.
3-100	6	2	Aparición de poros después del 2do ciclo.
4-100	8	3	Película intacta después del tercer ciclo.
5-100	10	1	Desprendimiento de la película antes de finalizar el 1er ciclo.

Nota: Todas las observaciones se efectuaron con la lupa estereoscópica.

Se observó con claridad que las películas con tiempo de tratamiento de 8 horas y con 50 W de potencia presentan una buena adhesión al sustrato de acero. Este resultado de mayor adhesión se debe a la formación de enlaces entre la capa

⁷² H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985)

superficial de oxido de hierro y los carbones del polímero plásmico formado en el tiempo justo de tratamiento.

Durante el proceso de polimerización se hicieron las siguientes observaciones generales:

- ✚ La deposición de la película polimérica en electrodos flotantes (reactor-UIS) no fue buena y en algunos casos se removía con facilidad con solo tocarla.
- ✚ La adhesión de la película al vidrio de la campana (reactor-UIS) es muy pobre, pues, aunque es muy notoria ésta se removía con facilidad con un paño húmedo.
- ✚ Sobre los platos y los electrodos de ambos reactores la deposición fue constante y abundante por zonas, en algunos casos suave, en otros muy severa, esto debido a los continuos procesos de formación y remoción de la película.

3.1.4 Análisis cuantitativo de las películas.

3.1.4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Los resultados obtenidos de la técnica de EIS serán mostrados por medio de los diagramas Bode. Los diagramas de Bode permiten observar con mayor claridad los valores de impedancia obtenidos y la presencia de constantes de tiempo. Estos diagramas se pueden dividir en dos regiones, una zona de altas frecuencias donde es posible observar la evolución de la resistencia óhmica del sistema, en este caso, la resistencia del recubrimiento ($R\Omega$). A frecuencia intermedias y bajas es posible detectar la presencia de constantes de tiempo, que son el resultado de formación de películas en la superficie del acero.

La información que hace referencia al proceso de corrosión que ocurre en la interfase metal – recubrimiento, se observa en la zona a bajas frecuencias, la cual

está determinada por la resistencia a la transferencia de carga (R_c) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}).

El espectro encontrado para el acero AISI/SAE 4140 sin recubrir se presenta en el siguiente diagrama de Bode:

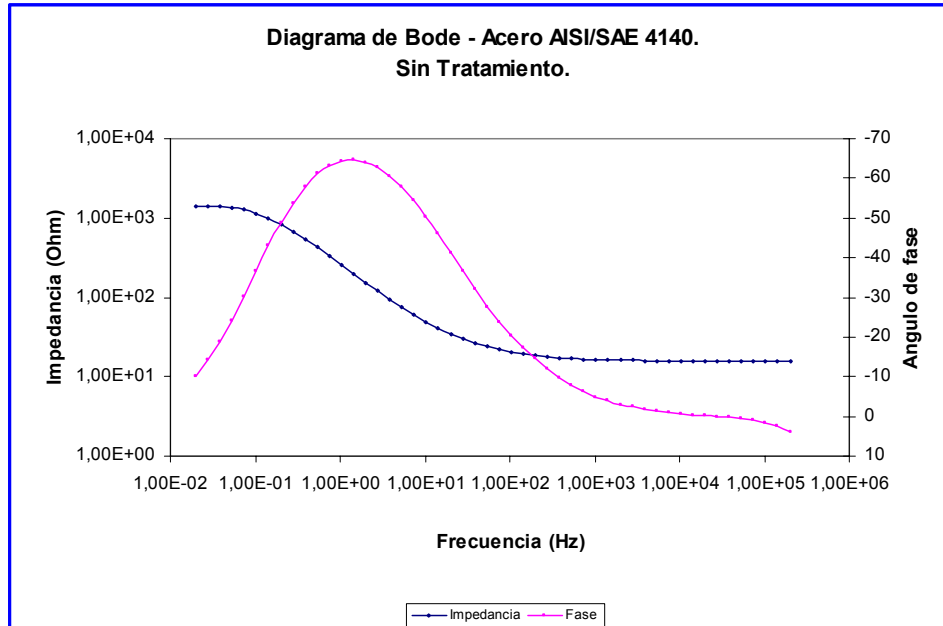


Figura 25. Diagrama de Bode para el acero 4140 sin recubrir. (Referencia).

Se observa, que solo existe el domo de bajas frecuencias (característica esencial de la doble capa eléctrica). Este resultado muestra que no existe una capa polimérica (no conductora) sobre el sustrato. Adicionalmente el ángulo de fase a altas frecuencias tiene un valor de cero lo cual es propio de sistemas resistivos.

Los siguientes diagramas muestran el comportamiento del acero AISI/SAE 4140 polimerizado a 50 W de potencia con tiempos de tratamientos de 4, 6, 8 y 10 horas:

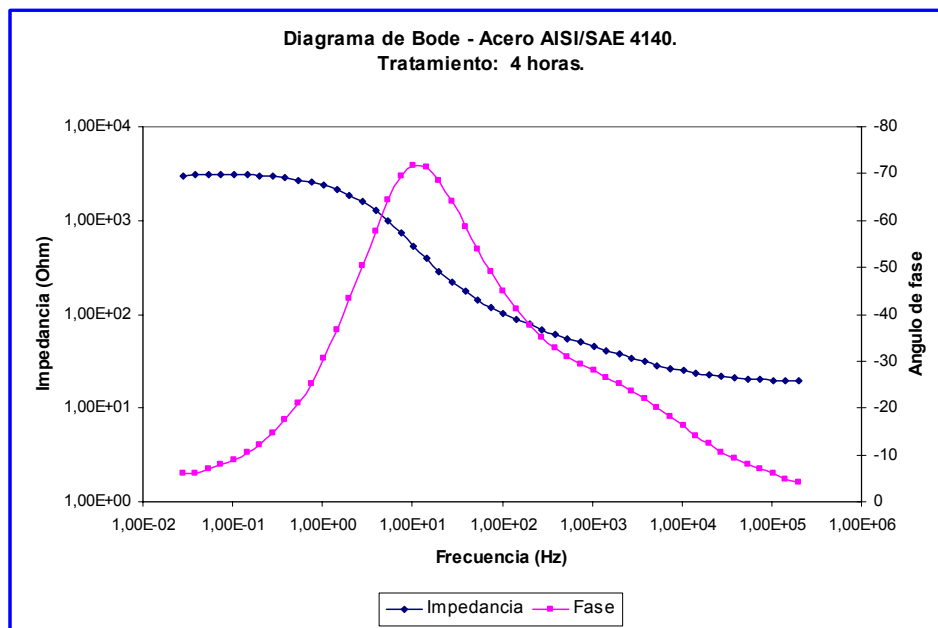


Figura 26. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 4 horas de tratamiento.

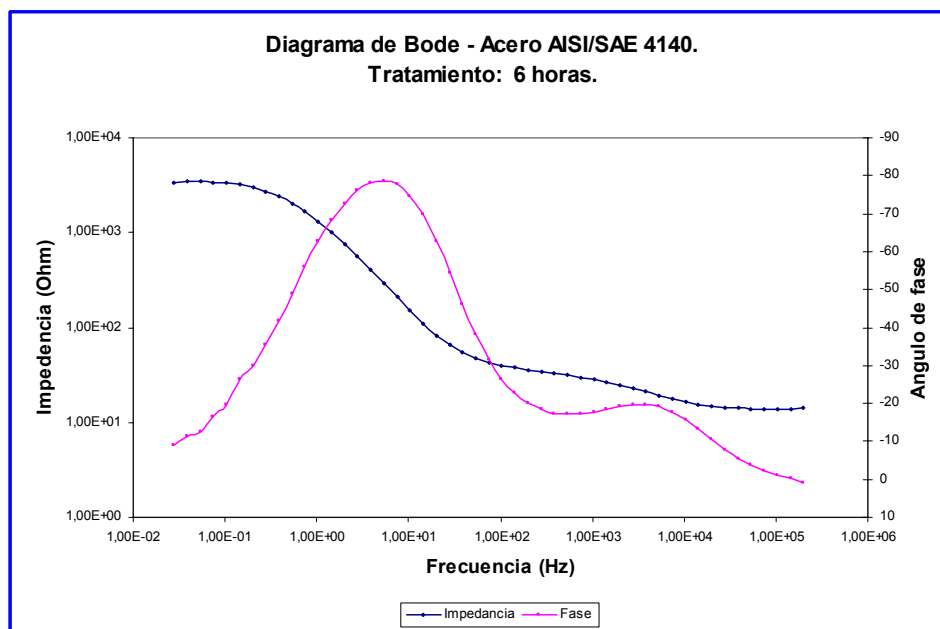


Figura 27. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 6 horas de tratamiento.

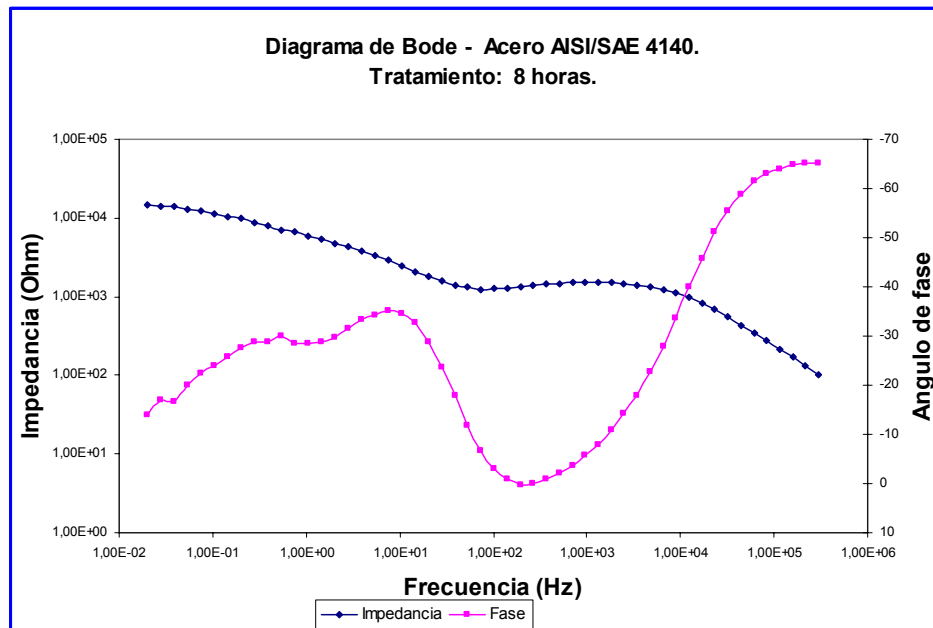


Figura 28. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 8 horas de tratamiento.

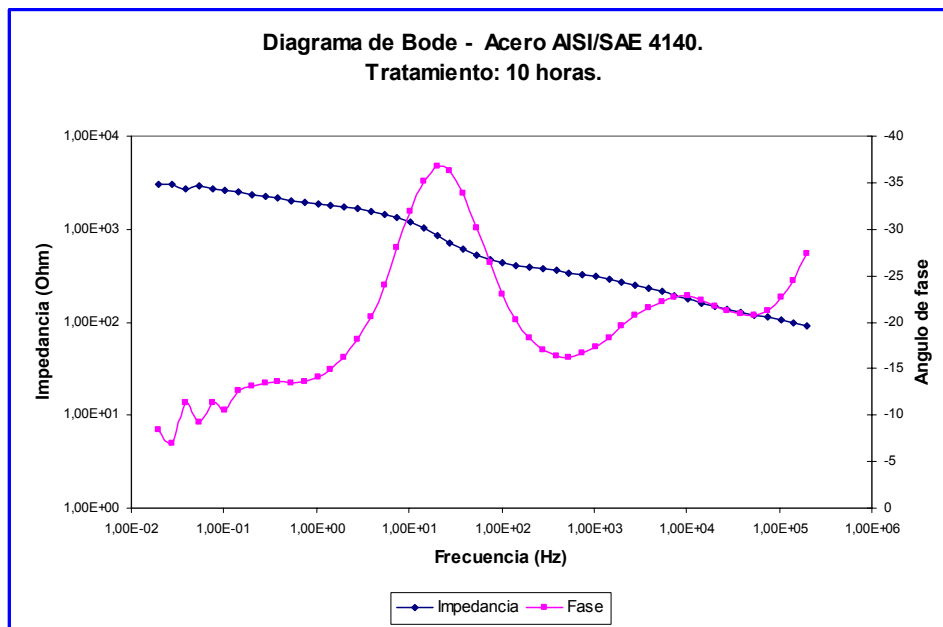


Figura 29. Diagrama de Bode. Acero 4140 con 10 horas de tratamiento.

En estos diagrama se puede observar que el ángulo de fase, a altas frecuencias para los sistemas tratados, es diferente de 0 grados esto significa que existe una capa polimérica no conductora formada sobre el substrato.

A lo largo del barrido en la frecuencia (en las 4 curvas) se observa la formación de dos domos (máximo en el ángulo de fase). El domo de alta frecuencia corresponde en la curva de fase a la capa polimérica depositada sobre el sustrato. Este comportamiento es característico de sistemas capacitivos. El domo de baja frecuencia corresponde a la formación de la doble capa eléctrica.

Los espectros obtenidos también nos indican la formación progresiva de la película a través de un pico que se va haciendo más notorio y que al final después de un tiempo de tratamiento de ocho horas crece considerablemente, obteniéndose una curva similar a la de un recubrimiento convencional (pintura) a pesar de tener una película muy delgada. A las 10 horas de tratamiento se evidencia un decaimiento en la eficiencia de la película, debido al debilitamiento de la misma por fenómenos continuos de formación y remoción de la película que ocurren en el plasma.

3.1.4.2 Circuito equivalentes

Con los circuitos equivalentes se simuló el comportamiento de los diagrama de Bode a partir de la combinación de resistores, capacitores e inductores para cada sistema con o sin recubrimiento. Las gráficas siguientes muestran estos resultados:

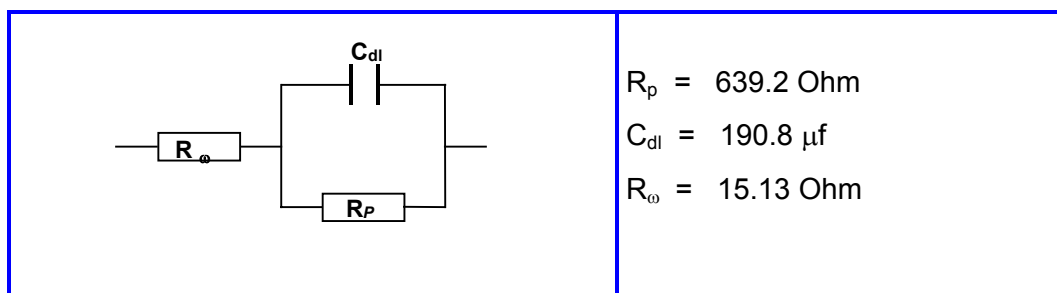


Figura 30. Circuito equivalente para el sistema sin recubrir, con sus respectivos valores.

Este circuito indica que existe la formación de una doble capa representada por los elementos R_p y C_{dl} para el sistema sin recubrimiento y una resistencia en serie con

la doble capa que se asocia con la resistencia del electrolito. Se evaluaron dos probetas sin tratamiento: en ambas se observó el mismo comportamiento.

Los valores encontrados para los elementos del circuito equivalente son muy semejantes y son típicos de una doble capa eléctrica R_p y C_{dl} , lo que demuestra que en ellos, no existe ninguna capa adicional que este protegiendo el sistema.

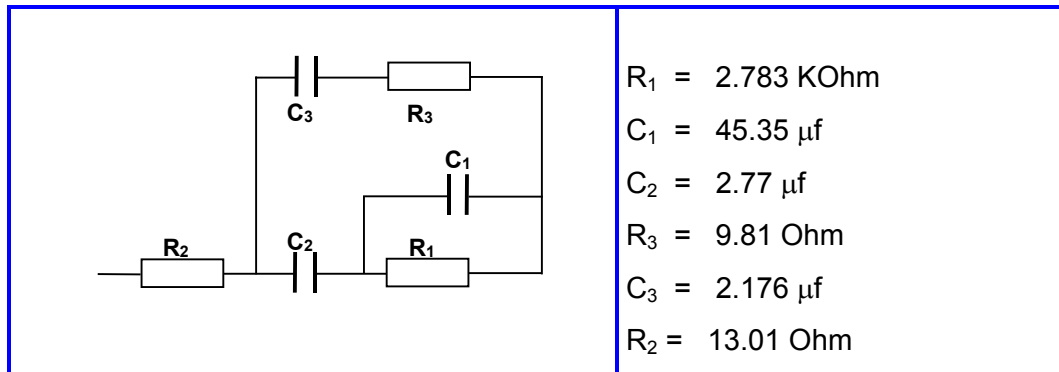


Figura 31. Circuito equivalente para el sistema de 4 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.

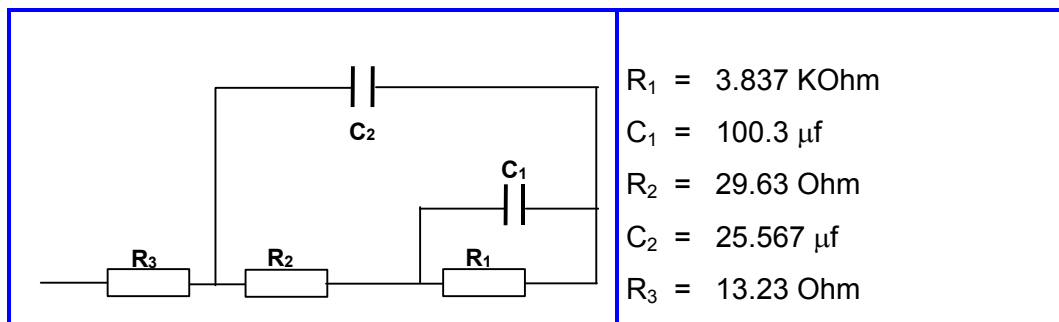


Figura 32. Circuito equivalente para el sistema de 6 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.

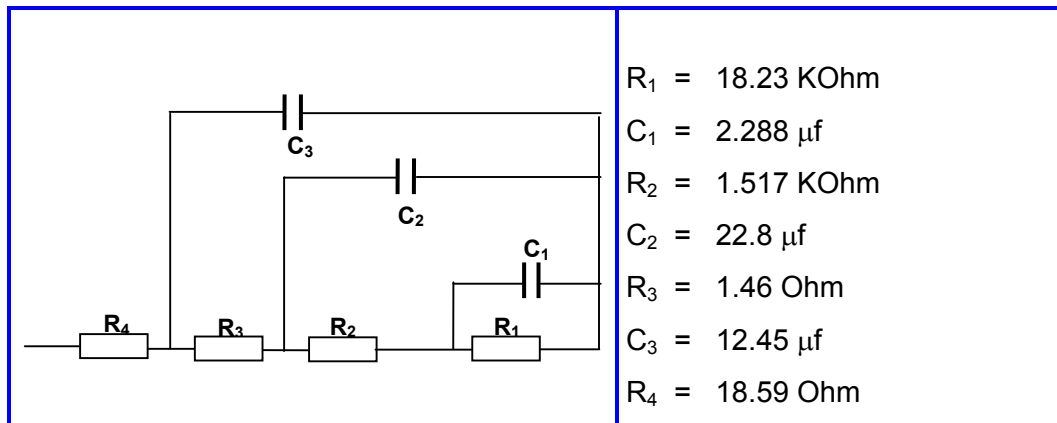


Figura 33. Circuito equivalente para el sistema de 8 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.

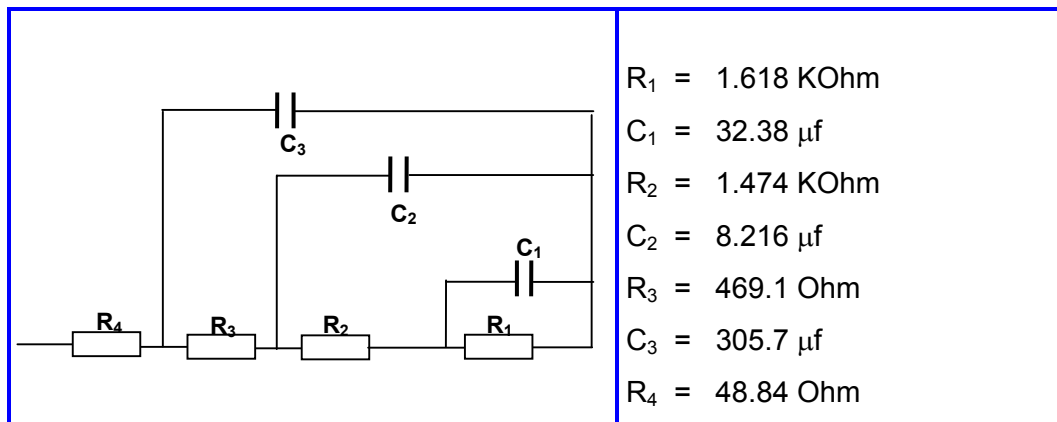


Figura 34. Circuito equivalente para el sistema de 10 horas de tratamiento, con sus respectivos valores.

Comparando el valor de la Resistencia R_2 , se nota que el valor para la probeta con 8 horas de tratamiento es mayor que el valor de la misma resistencia en los otros sistemas con tratamiento. Esto indica la formación de una capa que ofrece mayor protección al sustrato, ya sea porque es mas uniforme o porque es más gruesa

En cuanto a los valores de los elementos de fase constante (CPE) C_2 y C_3 , en todas los circuitos, nótese que para el sistema de 8 horas es menor que para los otros sistemas, esto quiere decir que la acumulación de carga es menor en este sistema; por lo tanto habrá una menor transferencia de carga.

Se encuentra adicionalmente que los valores para la R_1 , (resistencia de polarización) es mayor en el sistema de 8 horas comparados con los otros sistemas. Esto reafirma que el sistema de 8 horas posee una mayor protección contra la corrosión.

3.1.4.3 Resistencia a la Polarización Lineal (LPR).

Las graficas muestran el comportamiento de la resistencia a la polarización lineal para las probetas con y sin tratamiento plásmico

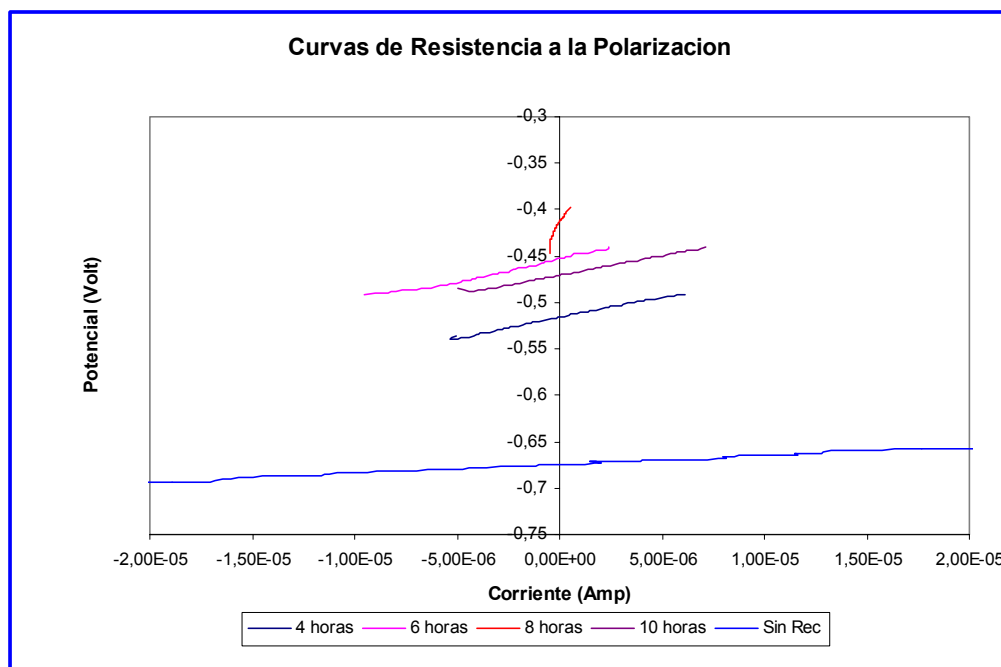


Figura 35. Curvas LPR para los sistemas con y sin deposición vía plasma

Donde el corte con el eje X nos representa el potencial de equilibrio o reposo del sistema y la pendiente de la recta determina el valor de la resistencia de polarización:

Tabla 8. Cálculos de Rp para cada sistema.

Tiempo de Tratamiento. (horas)	Potencial de Reposo. (V)	Resistencia a la Polarización. (Ohm/cm²)
Sin rec.	-0.674	904
4	-0.516	4392
6	-0.453	4668
8	-0.415	44263
10	-0.470	4136

Estos valores indican que la resistencia a la polarización lineal de las muestras tratadas es mucho mayor que la resistencia a la polarización lineal de la muestra no tratadas, siendo más evidente en el sistema con 8 horas de tratamiento. Ahora como la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a Rp. Se puede deducir que este sistema posee una menor velocidad de corrosión que los demás.

3.1.4.4 Curvas Taffel.

Las curvas Taffel resultantes del barrido se muestran en las figuras 35 y 36.

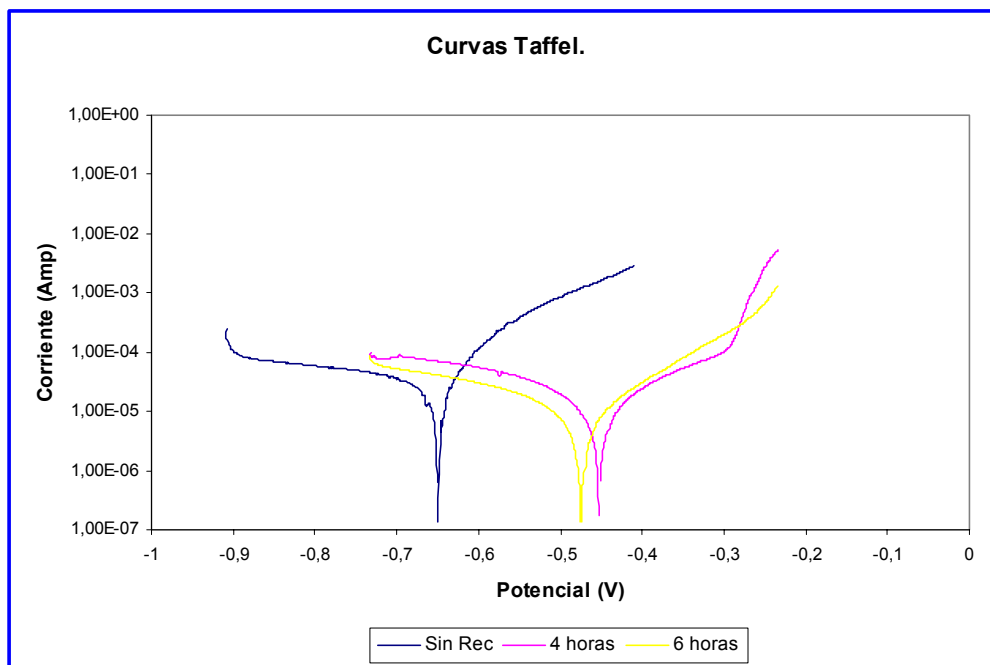


Figura 36. Curvas Taffel. Probetas sin recubrimiento y tratadas a 4 y 6 horas.

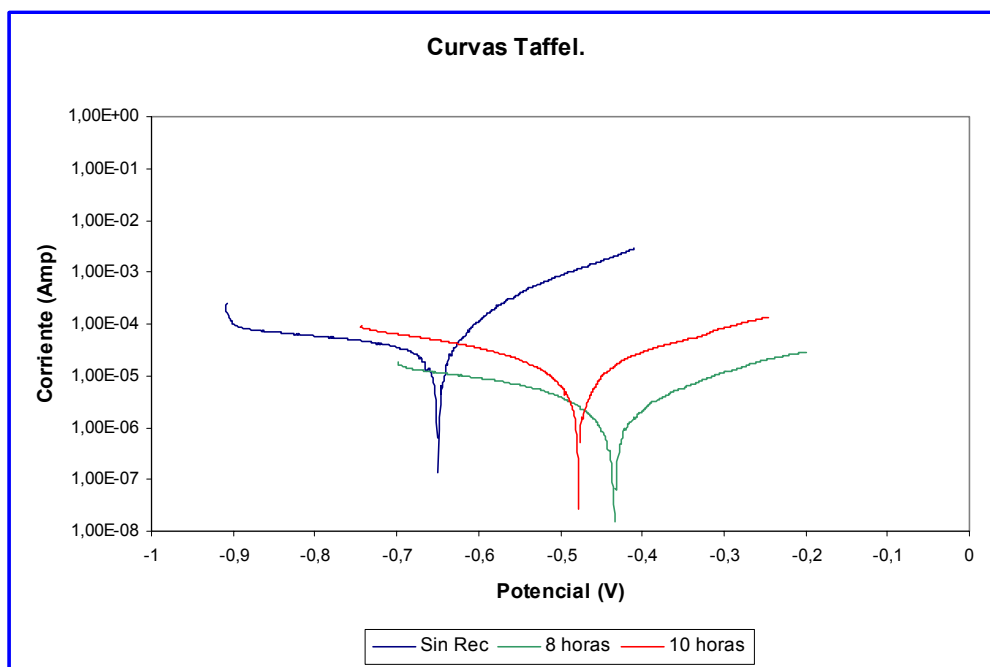


Figura 37. Curvas Taffel. Probetas sin recubrimiento y tratadas a 8 y 10 horas.

Estas curvas representan el comportamiento Taffel de cada uno de los sistemas bajo estudio. Se observa que en los sistemas tratados vía plasma el potencial de

reposito se hace cada vez mas positivo, es decir, hay un desplazamiento hacia potenciales más nobles. Esto es posiblemente debido a la uniformidad de la capa polimérica depositada.

A partir de las anteriores gráficas con y sin tratamiento plástico se obtuvieron los siguientes valores para β_a = pendiente taffel anódica y β_c = pendiente taffel catódica.

Tabla 9. Cálculos de las pendientes de Taffel.

Tiempo de Tratamiento. (horas)	Pendiente Taffel Catódica. (mV)	Pendiente Taffel Anódica. (mV)
Sin rec.	-506	85
4	-192	172
6	-194	118
8	-210	178
10	-244	200

3.1.4.5 Cálculo de la Velocidad de Corrosión.

A partir de los valores encontrados, de la Resistencia de Polarización y de las Pendientes de las Curvas Taffel, es posible calcular la velocidad de corrosión en mpy (mili pulgadas por año) para cada uno de los sistemas a partir de la siguiente relación:

$$V_{corr} = \frac{0,13 M I_{corr}}{z d} \quad (4.1)$$

Donde: M es el peso molecular del material base en gramos, d es la densidad del electrodo (gr/cm^3), z el número de electrones involucrados en la reacción y I_{corr} la densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$), dada en función de las pendientes de taffel por medio de la relación de Stern – Geary que se muestra a continuación:

$$i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{2.3(\beta_c + \beta_a)R_p} \quad (\text{Relación de Stern- Geary}) \quad (4.2)$$

Donde: Rp es la resistencia a la polarización en Kiloohmios, β_c y β_a pendientes de las Curvas Taffel catódica y anódica en milivoltios

Tabla 10. Cálculos de ICorr para cada uno de los sistemas.

Tiempo de Tratamiento. (horas)	Pendiente Taffel Catódica. - (mV)/dec	Pendiente Taffel Anódica. (mV)/dec	LPR (Kohm/cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)
Sin rec.	506	85	0.904	35.00
4	192	172	4.392	8.98
6	194	118	4.668	6.83
8	210	178	44.263	0.94
10	244	200	4.136	11.55

Teniendo en cuenta que M = 55,85 gr, D = 7,83 gr/cm³ y z = 2, se calcula la V_{corr} de cada uno de los sistema, además a través de la siguiente relación podemos calcular el nivel de eficiencia de cada uno de ellos:

$$Eficiencia Recubrimiento(\%) = \frac{I_{corr} \text{ acero desnudo} - I_{corr} \text{ acero rec}}{I_{corr} \text{ acero desnudo}} \times 100\% \quad (4.3)$$

En la siguiente tabla se resumen los valores de la velocidad de corrosión así como la eficiencia.

Tabla 11. Cálculos de V_{corr} y de la eficiencia del recubrimiento.

Tiempo de Tratamiento (horas)	V_{corr} (mpy)	Eficiencia (%)
Sin rec.	16.23	0.00
4	4.16	74.34
6	3.17	80.48
8	0.44	97.30
10	5.36	66.99

De acuerdo con esta tabla se puede notar que las velocidades de corrosión para los sistemas con tratamiento en la descarga gaseosa son menores que para el sistema de referencia sin tratamiento siendo esto un indicativo del nivel de protección que ofrece, ante fenómenos de corrosión, la película polimérica formada en la superficie del acero 4140 utilizado como sustrato

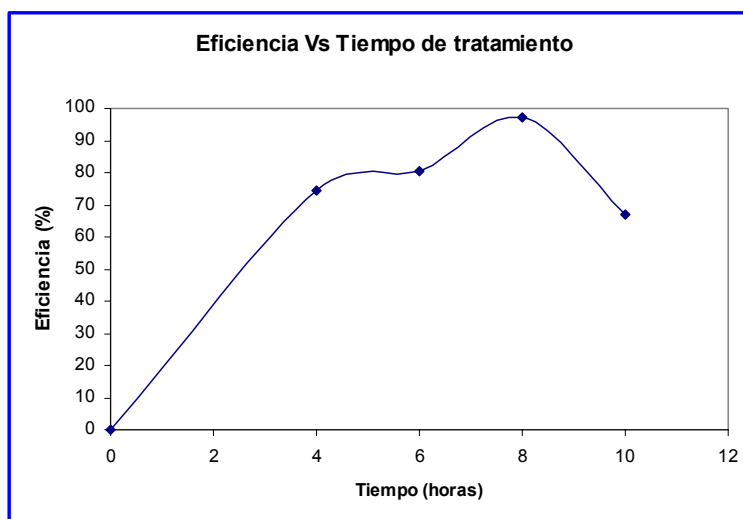


Figura 38. Curvas de eficiencia del recubrimiento en función del tiempo.

Lo anterior confirma el comportamiento protector de las películas poliméricas; las cuales actúan como una barrera entre el sustrato y el medio corrosivo, llegando a tener en el mejor de los casos una eficiencia inicial del 97 %, considerablemente alto para el espesor de esta película.

3.1.5 Análisis por métodos ópticos de las películas.

3.1.5.1 Microscopia Interferométrica.

La morfología de la película plasma polimerizada en la región en donde se presenta la interfase con la superficie del sustrato metálico se muestra en la figura 36. Como se nota y como era de esperarse en esta región la película no se presenta uniforme debido a la presencia de la laminilla metálica durante el proceso de crecimiento.

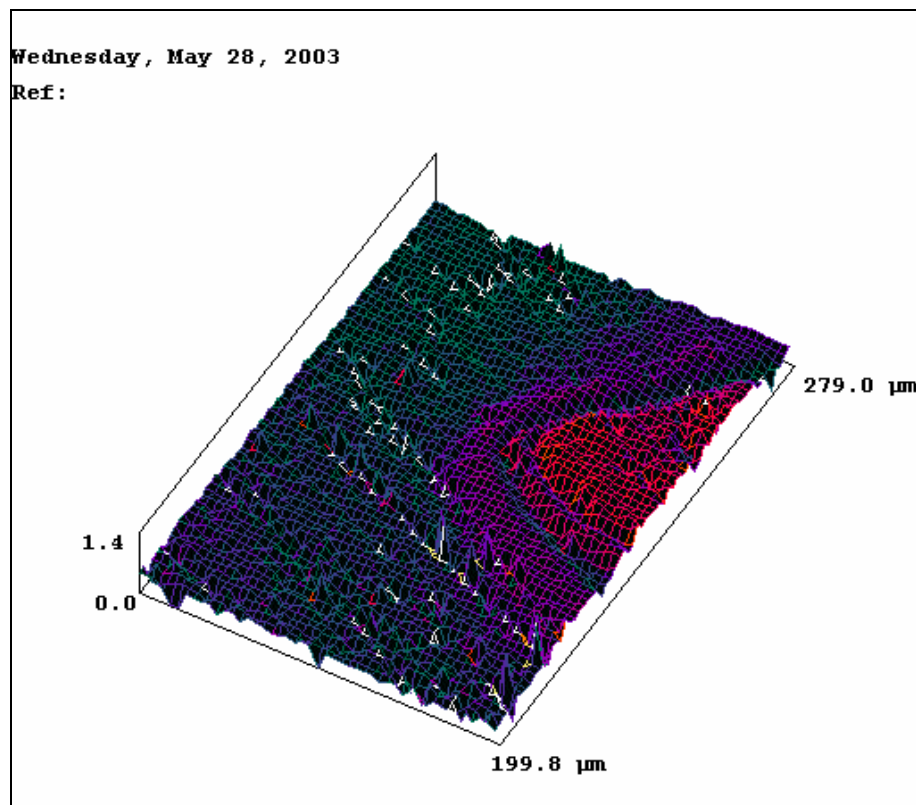


Figura 39. Topografía área seleccionada para determinar espesor

La medida del espesor se determina a partir de la generación de un patrón de interferencia el cual hace un barrido (nanométrico) a lo largo de la interfase (escalón) existente entre la región de la probeta con película depositada y la región sin tratamiento en donde fue ubicada la laminilla metálica. En las siguiente fotografía se aprecia los espectros interferométricos de 3 probetas.

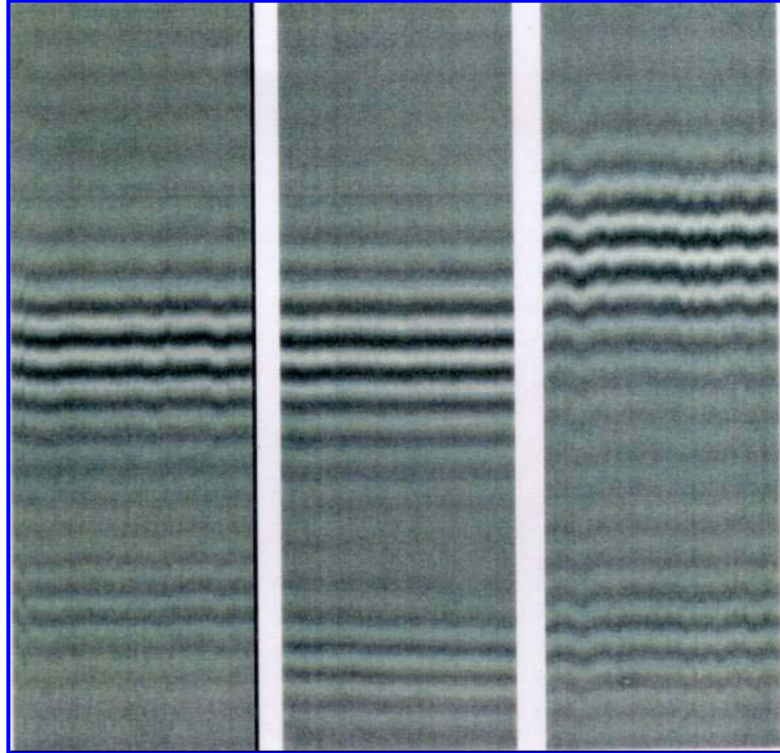


Foto 17. Espectros interferometricos de 4, 6 y 8 horas de tratamiento respectivamente.

Por medio de un software especializado se captura la información del barrido del interferograma y se discrimina la información respectiva a la diferencia de camino óptico existente entre los haces incidente, transmitido y reflejado. Después de un análisis estadístico y al comparar las regiones en donde existe o no película depositada se genera un histograma en donde se muestra, en promedio, la presencia de zonas a mayor o menor altura, con lo cual es posible definir su diferencia. Estas zonas se presentan como picos prominentes, con una ocurrencia definida, en el histograma resultado del análisis interferométrico.

El histograma (figura 40) muestra los picos más prominentes del área seleccionada y es de donde se obtiene la medida de espesor de la película depositada.

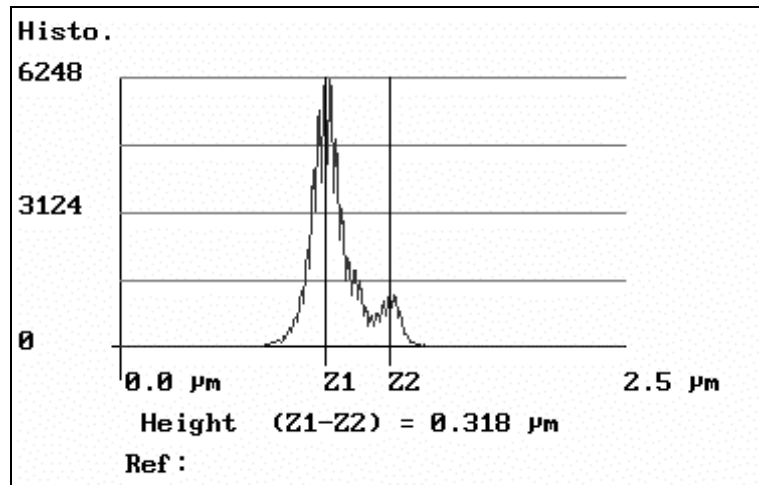


Figura 40. Histograma de picos más prominentes

La siguiente tabla recopila los valores para el espesor de la película y el coeficiente de refracción:

Tabla 12. Espesores típicos de cada una de las películas.

Tiempo de Tratamiento (horas)	Camino Óptico (μm)	Coefficiente de refracción.	Espesor (μm)
4	1.724	1.71	
6	2.128	1.71	0.622
8	2.679	1.71	0.783
10	2.887	1.71	0.843

Se observa una relación directa entre el tiempo de deposición de la película y el espesor de ésta. A las 10 horas de tratamiento se nota un aumento menos considerado del espesor, debido a los fenómenos de ablación (sputtering y etching) que tiende a degradar la película formada.

3.1.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

En este trabajo se realizó el análisis a sistemas con y sin tratamiento vía plasma con el fin de determinar la presencia de elementos químicos que tuvieron lugar en la película plasmó - polimerización obtenida. Para el sistema de referencia se obtuvo:

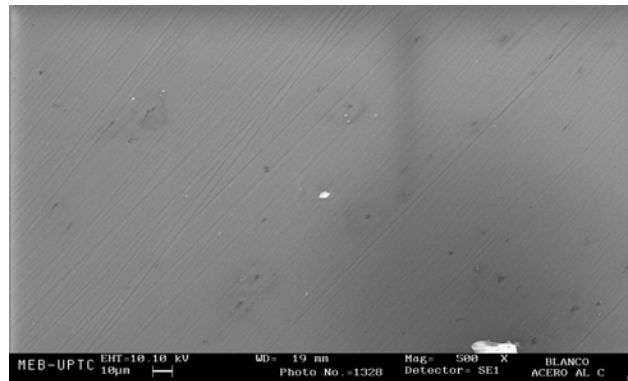


Foto 18. Micrografía del acero sin recubrir.

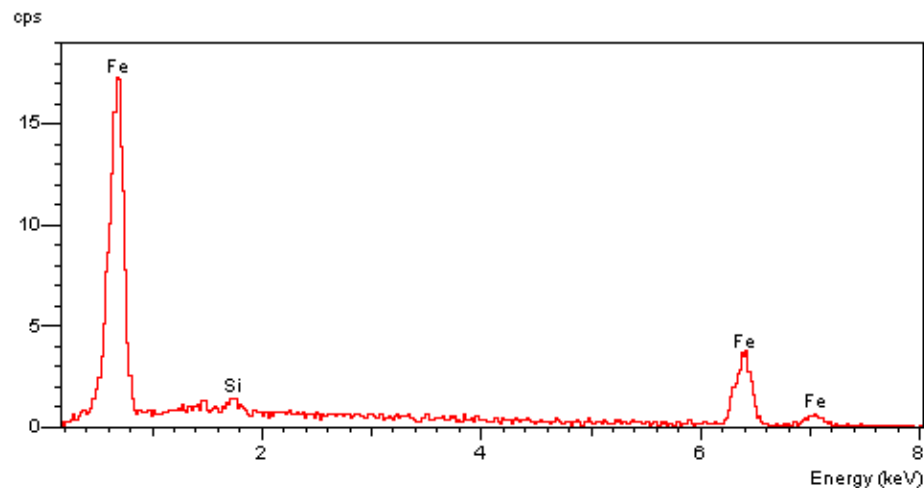


Figura 41. Espectro composición química para sistema de referencia

Como era de esperarse la presencia en gran proporción de hierro 96.5% demuestra que la probeta bajo este análisis es acero desnudo sin ninguna clase de tratamiento, también se ve una pequeña cantidad de silicio del 3.5% que es típico en ésta clase de aceros, aunque usualmente en estos aceros el porcentaje normal esta entre 0,15 %–0,35%, asumo que el silicio presente es debido a la preparación superficial de la probeta (la lija es de carburo de Silicio).

Para los sistemas tratados vía plasma se obtuvo

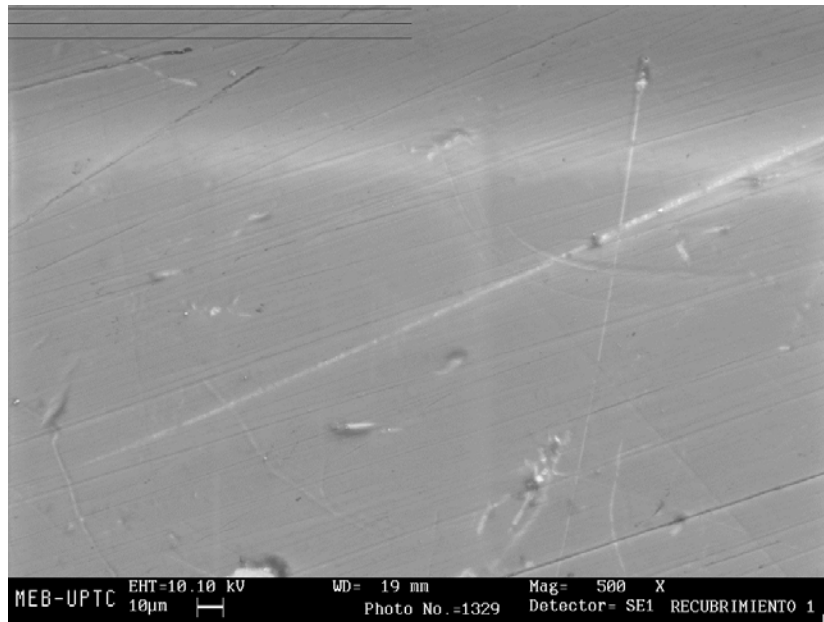


Foto 19. Topografía para el sistema plasmó – polimerizado

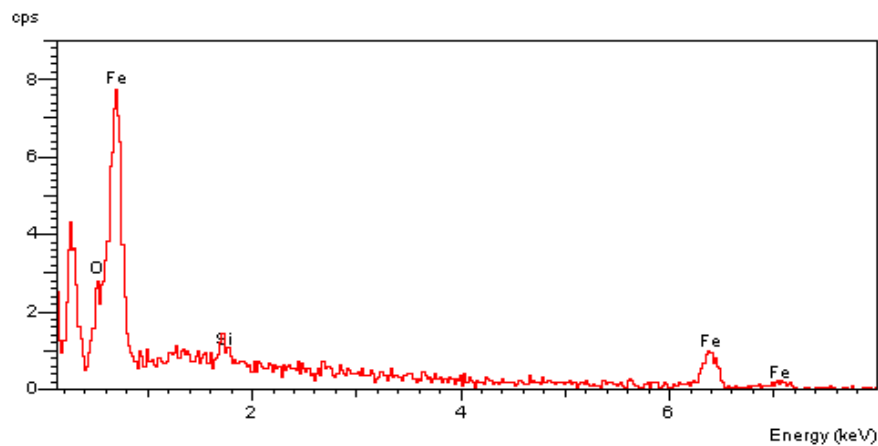


Figura 42. Espectro de composición química para sistema plasmó –polimerizado. (4 horas)

En el espectro de la figura 42 se observa la presencia de hierro con 45%, demostrando que hay menor presencia de éste comparada con el sistema de referencia, esto y la presencia de 35.5 % de carbono comprueba la existencia del polímero depositado sobre el substrato de acero. La existencia de 2.6% de oxígeno

se debe al proceso de predescarga (aire), recuerde que antes de comenzar el tratamiento con metano se hace descarga con aire y éste actúa dejando rastros de oxígeno sobre el substrato y en la película (óxidos). El 5.1% de silicio se explica como se había dicho por la preparación superficial del material bajo estudio.

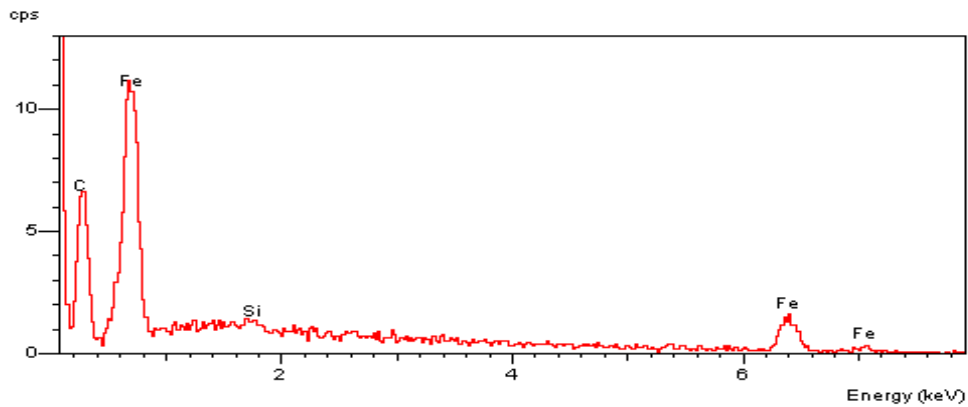


Figura 43. Espectro de composición química para sistema plasmopolimerizado (8 horas)

En la anterior figura se observa que aunque sigue predominando del hierro en porcentaje (51%), la cantidad de carbono aumenta (47.5%), esto demuestra que el polímero que se ha depositado sobre el substrato es más uniforme que la anterior, y una vez más hubo presencia de silicio con un 3,4%.

4 CONCLUSIONES

A continuación aparece una síntesis de los resultados obtenidos, durante el desarrollo de cada una de las fases del proyecto:

4.1 OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR PLÁSMICO

Se logró optimizar y comprender el funcionamiento de los dos reactores utilizados en el desarrollo del proyecto, el del **Laboratorio de Plasma y Corrosión (LAPCO)** de la **UIS** y el del **Laboratorio de Plasma y Procesamiento de Materiales (PlasMatX)** de la Corporación para la Investigación de la Corrosión (**CIC**).

4.2 OBTENCIÓN Y AJUSTE DE LA DESCARGA.

En ambos montaje se logró establecer una descarga luminiscente estable en un amplio rango de presiones y potencias, lo que facilita en gran medida la transferencia de energía de la fuente RF al plasma y por ende optimiza el proceso de Polimerización Vía Plasma.

4.3 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS VÍA PLASMA.

En ambos montaje se logró el crecimiento de películas poliméricas a partir del metano (monómero no polimerizable por métodos convencionales), sin embargo, se pudo establecer con claridad, la poca y débil deposición de la película sobre las probetas flotantes.

Las películas poliméricas depositadas sobre las probetas de acero mostraron ser poco uniformes, lo que se evidencia por el patrón de difracción observables en cada probeta.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA DESCARGA.

- ✚ A partir del análisis de las especies presentes y su predominio en el espectro es posible definir el régimen de descarga y el grado de reactividad, que en términos de aplicaciones tecnológicas resultan de gran utilidad para predecir el tipo de modificaciones que se pueden esperar en un material que sea expuesto.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS.

- ✚ Los recubrimientos obtenidos resultaron ser resistentes al rayado, lo que garantiza su dureza en forma cualitativa, siendo el de mejor desempeño los obtenidos a 50 w de potencia y ocho horas de tratamiento.
- ✚ La adhesión al sustrato de estas películas, sin llegar a ser excelente es buena, si se considera que su espesor no supera un μm , y en muchos casos supera a recubrimientos convencionales (pinturas). Las probetas de mejor desempeño fueron las obtenidas a 50 W de potencia y ocho horas de tratamiento. La alta adherencia es debida a los fenómenos superficiales que tienen lugar en el mecanismo de deposición.
- ✚ Las películas poliméricas obtenidas vía plasma resultaron ser no conductoras y con una resistividad considerable, lo que se verifica con los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica.
- ✚ En las pruebas electroquímicas realizadas se observaron velocidades de corrosión hasta 25 veces menores que las del acero desnudo, demostrándose la baja porosidad y su alta eficiencia protectora (+95%) contra el fenómeno de la corrosión.
- ✚ El espesor promedio de las películas formada en la descarga luminiscente fue de $0.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$; mostrando una dependencia directa con el tiempo de tratamiento.
- ✚ Tiempos de polimerización superiores a las 8 horas, tienden a debilitar el recubrimiento, debido al fenómeno de ablación presente en el proceso de formación.



En el espectro de la figura 42 se observa la presencia de hierro con 45%, demostrando que hay menor presencia de éste comparada con el sistema de referencia, esto y la presencia de 35.5 % de carbono comprueba la existencia del polímero depositado sobre el sustrato de acero.

Los resultados obtenidos respaldan las propiedades especiales con que gozan este tipo de películas poliméricas, quedando a la mano su posible implantación en el campo de la corrosión.

Su alta adherencia y nivel de eficiencia la convierten en un método alternativo para tener en cuenta en futuros desarrollos de técnicas anticorrosivas.

Es de vital importancia para la academia y la industria, continuar con el estudio y desarrollo de este tipo de técnicas innovadoras de fabricación de recubrimientos con propiedades especiales para sus posibles aplicaciones en nuestro medio.

BIBLIOGRAFIA

- A. K. Sharma and H. Yasuda. Effects of surfaces energeties of substrates on adhesion characteristics of poly(p-xylylenes).En: J. Adhesion. Vol. 13, No 3-4 (Feb – Mar 1982) p. 201-214. Original no consultado. Resumen en: Chem. Abst. 111331f, 97, 1982.
- A. Montaser and D. W. Golightly. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry. VCH Publishers. Cap. 2, pp. 58 – 62, Cap. 8, pp. 374 – 379 y pp. 392 – 400. (1992).
- A. Sarmiento y J. Castro. “Diseño y Construcción de un Reactor Plásmico de R.F. “En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga (1991).
- A.M. Howatson. En: An Introduction to Gas Discharges. 2da. Ed. Oxford. Pergamon press. 244p (1976)
- ASTM D3359-02. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test
- ASTM D3363-00. Standard Test Method for Hardness by Pénsil Test.
- D. L. Cho and E. Sjöblom. “Plasma Treatment of Wood” En: A.C.S. Polym. Mater. Sci. And Eng. 62. p.48-49. Boston (1990).
- D. M. Phillips. Determination of Gas Temperature from Unresolved Bands in the Spectrum from a Nitrogen Discharge. J. Phys. D: Appl. Phys. **8**, pp. 507 – 521. (1975).
- D.A. Swift. “Tha Electrical Discharge”. En: Contemp. Phys. V.22, No. 1, p.37-60 (1982).
- D.L. Piron. En: The Electrochemistry of Corrosion. NACE. P.5-36. Houston (1991).
- E. Jaramillo y J.R. Martinez. “Obtención de una película Plasmopolimerizada y Caracterización Físico-Química”. En: Proyecto de Grado. U.I.S. Bucaramanga. (1991).
- F. Chen. En: “Introduction to Plasma Phisics”. New York: Plenum Press (1974).

F.Arefi, p: Montazer-Rahmatin, V. Andre and J. Amouroux. "Surface Treatment of Polimer Films by Non Equilibrium Plasma", En: J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym.Symp. V.46 P.33-60 (1990).

F.L. Floyd and C.M. Frey. En: Org. Coatings Plasties Chem. V.43, p.580, (1980).

H. Conrads and M Schmidt. Plasma Generation and Plasma Sources.. Plasma Sources Sci. Technol. **9**, pp. 441 – 454. (2000).

H. Köning, G. Helwig, Y. Physik 129 (1951) 491

H. Leidheiser, M. De Costa and R. Granata. "Corrosion Behavior of Steel Pre-Trated with Silanes". En: Corrosion-NACE. P.382-387 (1987).

H. Yasuda and C.E. Lamaze. "Polymerization of Styrene in an Electrodeless Glow Discharge". En: J. Appl. Sci. V.15 No. 9, p.2277-2292 (1971).

H. Yasuda and t. Hirotsu. "Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization". En : J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. V.16, No. 4, p.743-760 (1978).

H. Yasuda. En: Plasma Polymerization. Academic Press. 432p. New York (1985).

H.P. Schreiber, Y.B. Tewari and M.R. Wertheimer. "Application of Microwave Plasma For The Passivation of Metals. En: Ind. Prod. Res. Dev. V. 17 (1) p. 27-30 (1978).

J. Castro B. En: Conferencias sobre descargas eléctricas en Gases. Bucaramanga (1991)

J. Goodman. "The Formation of Thin Polymers Films in The Gas Discharge". En: J. Polym. Sci. Lett. Ed. V.44, No. 144, p. 551-552 (1960).

J.L. Delcroix, "Introducción a la teoría de los gases ionizados", Ed. Alhambra, 1968.

J.R. Reitz, F.J. Milford y R.W Christy, "Fundamentos de la teoría electromagnética", 4ª ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1996, cap. 14.

L. Spitzer, "Física de los Gases totalmente Ionizados", Ed. Alhambra, 1969.

M. D. Sola, D. Calzada and A. Gamero, J. Phys. D. Appl. Phys 28 (1995) 1099-1110.

M. Venugopalan, "Basic Proceses in Glow discharge Plasmas" En: Nuclear Inst. And Methods in Phys. Research. P.405-417. Amsterdan (1987).

N. Inagaki and H. Yasuda. "Adhesion of Glow Discharge Polymers to Metals and Polymers" En; J. Appl. Pol. Sci. V.26 No. 10, p. 3333-42. (1981).

N. Morosoff, W. Newton and H. Yasuda. "Plasma Polymerization of Ethylene by Magnetron Discharge". En: J. Vac. Sci. Technol. V.15, No. 6, p.1815-1822. (1978).

Nasser. "Fundamentals of gaseous ionization and Plasma Electronics". Wiley-Interscience, 1971.

NIST Atomic Database Properties. . http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.

R. Galvele. En: Corrosión de metales. Programa Multinacional de metalurgia. Argentina (1970).

R. Reitz, F.J. Milford y R.W Christy, "Fundamentos de la teoría electromagnética", 4^a ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1996, cap. 14.

Rojas, Luis Carlos. Modificación de la superficie de los aceros AISI-SAE\4140 y 4340 por acción de un plasma de nitrógeno creado en una descarga luminiscente de RF. Tesis Maestría. Universidad Industrial de Santander. Pág. 12 -18. 1996.

S. Pellerin, K. Musiol, O. Motret, B. Pokrzywka and J. Chapelle. Application of the (0,0) Swan Band Spectrum for Temperature Measurements. J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, pp. 2850 – 2865. (1996).

T, Williams and M.W. Hayes. "Polymerization in Glow Discharge". En: Nature. V.209, p. 769-773 London (1966).

T. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication. From Fundamentals to Applications", IEEE Press, 1994, pag. 20

T. Williams and J.H. Edwards. "The Glow Polymerization Process". En: Trans. Inst. Met. Finish. V.44, p.119-122 (1966).

T.G. Cowling, "Magnetohidrodinámica", Ed. Alhambra, 1968.

W. Funke. "Polymer Materials For Corrosion Control". En: A.C.S. American Chemical Symposium. Series 322. p. 222, Washington (1986).

W.J. Muizebelt and J.M. Heuvelsland. "Polymeric Materials For Corrosion Control". En: A.C.S. Series 322, p.110. Washington (1986).