

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

*2ej.*

FACULTAD DE QUIMICA

"PREPARACION, CARACTERIZACION Y CONTROL  
FRENTE A LA CORROSION DE PELICULAS  
DELGADAS DE HEXAMETILDISILOXANO  
DEPOSITADAS POR PLASMA"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRIA EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN METALURGIA**  
P R E S E N T A  
**I.Q.M. PABLO IVAN ROSALES LOMBARDI**

ASESOR: DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*263605*



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION

DISCONTINUA

Jurado asignado:


Presidente: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.  
Primer vocal: M. en C. Rubén César Vásquez Medrano  
Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.  
Primer suplente: Dr. Luis Salvador Hernández Hernández.  
Segundo suplente: Dr. Esteban García Ochoa.

Sitio donde se desarrollo el tema:

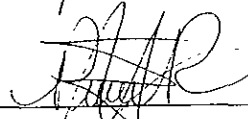
Laboratorio de Corrosión y Protección del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.

Laboratorio de Depositación por Plasma del Departamento de Materiales de la Universidad de Cincinnati.

Asesor

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Joan Genesca Longueras.

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
I.Q.M. Pablo Iván Rosales Lombardi

A mis Padres, Marcela y Pablo, ya que por sus enseñanzas, experiencia y momentos compartidos he culminado esta importante meta.

A mis hermanos: Yira Martha, Tatiana Marcela y Jorge Manuel

A mis sobrinos: Tatiana, Ilse, Yira y Víctor Hugo.

A mis amigos: Alejandro, Fausto, Jorge Antonio y Ramón.

Con especial cariño y respeto para las familias Abella López, Pretelín Muñoz y Torres Bayardo

A la UNAM, por el orgullo y privilegio de pertenecer a la Máxima Casa de Estudios

Al Dr. Joan Genescá Llongueras, por su invaluable apoyo y motivación mostrados durante la realización de este trabajo y a través de mi formación como universitario

Al Departamento de Materiales de la Universidad de Cincinnati, principalmente al Dr F James Boerio y a la sección de polímeros (Giles, Robert, Craig, Wei-Wen, Amirtha, I-Sam, y Jin), por las facilidades brindadas. Thanks a lot, Buddies!

A Fundación UNAM, CONACYT y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), ya que sin ellos no hubiese sido posible la elaboración de esta tesis

Agradezco a José Trinidad por su ayuda durante la edición de este trabajo

También quiero agradecer a todos aquellos con quienes he convivido y compartido momentos agradables, haciendo de la vida un instante placentero.

Ramón Abella y familia; Alejandro Ahumada; Claudia Alcántara S ; José L. Alvarado L; Jorge Amado; J.J. Arreola; René Avilés F; J.S. Bach; Isaac B. Singer; José A. Barrera; Honore de Balzac; Arturo Bayardo, Jorge Becerril, I.Bergman, Ludwig Van Beethoven; Craig Bertelsen; Rosana Blanco; F. James Boerio; Jorge Luis Borges; Teresa Bosques T; Ray Bradbury; Laura Bucio; Chico Buarque; Charles Bukowski; Eric Burdon; William Burroughs; Maria Callas; Alfonso Campaña; Albert Camus; Joan Capseta; Truman Capote; Carlos Carreón; J. C. Carrión; Carles-Marc Cassails; Homero Castañeda; Enrique Cerezo; Eric Clapton; Kurt Cobain; John Coltrain; F.Ford. Coppola, Julio Cortázar; Claudet Cruz; Héctor Cruz; Rubén Darío; Giles Dillingham y familia; R. J. Dio; Fedor Dostoyevski; Thomas Dylan; Bob Dylan; T. E. Elliot; Alicia Gallardo O; Gabriel García Márquez, Miguel A. Gasca; Joan Genescá; Nicolás Guillén; Allan Ginsberg; Sergio Godínez Mora; W Goethe; Jorge A. González; Norma González: Joe Green; L.C. Greenwood; Yolanda Guzmán; Jack Ham; Knut Hamsun; Franco Harris; Jimi Hendrix; Carla Hernández; Hugo Hernández; W. Herzog; Herman Hess, Antonio Huerta, Tanya Huerta; Vicente Huidobro; Jorge Ibarguengoitia; Eugene Ionesco; Victor de Isolbi I. y familia; Tatiana de Isolbi R; Victor de Isolbi R.; Hugo Jiménez, Antonio Carlos Jobim; Janis Joplin; José Agustín; James Joyce; Franz Kafka; Jack Kerouac; Milan Kundera; Jack Lambert; Par Lagervist; Marcela Julia Lombardi T; Vince Lombardi; H.P. Lovecraft; Patricia Madrigal M.; Norman Mailer; Yngwie Malmsteen, José Martí; Miguel Martínez M; Angel Mateos; Emiliano Maya; Henry Miller; Manuel Miranda; José Mojica; Mona; Jim Morrison; W.A. Mozart; Robert Musil; V Nabokov, Pablo Neruda; Luis Ochoterena; Juan Carlos Onetti; Arturo Ortega; George Orwell; Nicolo Paganini; Guillermina Palafox; Cesare Pavese; Octavio Paz; Diana Fernanda Peralta; J. Trinidad Pérez; Fernando Pessoa; Julián Peña, Alejandra Pérez C; E. A. Poe; Adriana Ponzanelli; Ezra Pound, Fausto Pretelín y familia; Marcel Proust; Horacio Quiroga; Naomi Quiroz, Juan E. Ramírez Gómez; A. Rimbau; Israel. Robles; Ilse A. Rodarte R ; J. Jesús Rodarte S y familia; Yira M. Rodarte R.; Arturo Rodríguez; Francisco J. Rodríguez; Pablo A. Rosales González; Jorge Manuel Rosales L; Tatiana M. Rosales L; Yira M Rosales L; Juan Rulfo; Carlos Santana, José Saramago; Joe Satriani; Martin Scorsese; Donnie Shell; John Stalwort; Marie y Marcela Stichová; Lynn Swann; Rafel Su; A Tarkowski; Alejandro Torres Bayardo y familia; Robert Turner y familia; J. Truffaut; John Updike, Cesar Vallejo; Mario Vargas Llosa: Victor Vega; G Verdi; A. Vivaldi, Wim Wenders; Walt Whitman, Wei-Wen Zhao.

Pablo Ivan

## LOS HERALDOS NEGROS

Hay golpes en la vida, tan fuertes. . Yo no sé.  
Golpes como del odio de Dios; como si ante ellos,  
la resaca de todo lo sufrido  
se empozara en el alma. .Yo no sé!

Son pocos; pero son... Abren zanjas oscuras  
en el rostro más fiero y en el lomo más fuerte.  
Serán tal vez los potros de bárbaros atifas;  
o los heraldos negros que nos manda la Muerte.

Son las hondas caídas de los Cristos del alma,  
de alguna fe adorable que el Destino blasfema.  
Esos golpes sangrientos son las crepitaciones  
de algún pan que en la puerta del horno se nos quema.

Y el hombre. Pobre... Pobre! Vuelve los ojos, como  
cuando por sobre el hombro nos dan una palmada;  
vuelve los ojos locos, y todo lo vivido  
se empoza, como un charco de culpa, en la mirada.  
Hay golpes en la vida, tan fuertes.. Yo no sé!

César Vallejo.

Gaudeamus igitur, juvenes dum sumus. Proverbio latino.

Nessun maggior dolore che ricordarsi del tempo felice nella miseria.

Dante Alighieri, Divina Comedia. Inferno, Canto V, 121-123



## Índice

Resumen.	1
Abstract	ii
I. Principios generales.	
1.1 Ventajas del uso del plasma	1
1.2 Polimerización por plasma.	2
1.3 Aspectos mecanísticos de la depositación mediante plasma.	5
1.4 Depositación de polímeros orgánicos mediante plasma.	9
1.5 Efecto de los parámetros en la depositación por plasma.	10
1.6 Propuestas de mecanismos de reacción para la polimerización por plasma para monómeros tipo orgánico.	14
1.7 Propiedades y posibles aplicaciones de películas depositadas por plasma.	16
1.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio del comportamiento de recubrimientos poliméricos.	18
II. Objetivos.	25
III. Técnica experimental.	
3.1 Materiales.	27
3.1.1 Substratos.	27
3.1.2 Gases.	27
3.2 Preparación de las muestras.	28
3.2.1 Limpieza.	28
3.2.1.1 Lámina de ferrocromo	28
3.2.1.2 Acero 1010 laminado en frío.	28
3.2.2. Depositación en el reactor R.F	28

3.3 Técnicas de análisis	30
3.3.1. Elipsometría.	31
3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	31
3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS o ESCA)	31
3.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	31
IV. Resultados y discusión	
4.1 Caracterización de las películas de HMDSO	34
4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo	34
4.1.2 XPS (ESCA)	35
4.2 EIE	37
4.2.1 Acero 1010	37
4.2.2 Comportamiento electroquímico de películas de HMDSO	37
4.3 Análisis e interpretación de los diagramas de impedancia	42
V. Conclusiones	45
VI. Referencias bibliográficas	47
Tablas	
Gráficas	
Apendice	

## Resumen

El problema de la corrosión en los metales ha sido punto de interés en científicos e investigadores desde hace muchos años. En esta lucha constante contra la corrosión, el hombre ha ideado medios y mecanismos, si no para detener, si para retardar los daños y pérdidas materiales que causa este fenómeno <sup>1</sup>

Uno de los mecanismos utilizados consiste en aislar al metal del medio agresivo, utilizando para ello pinturas o recubrimientos orgánicos o inorgánicos; estos recubrimientos deben tener características dieléctricas y retardar así el proceso electroquímico de la corrosión.

El desarrollo de la tecnología en la ciencia de los polímeros ha permitido crear películas delgadas con un aceptable funcionamiento anticorrosivo; durante las dos últimas décadas, la deposición de polímeros por medio de plasma ha tenido un considerable incremento, especialmente la deposición por plasma a bajas temperaturas, el cual se considera un proceso no dañino para el ambiente.<sup>2</sup>

El objetivo de esta investigación fue depositar mediante la polimerización por plasma del monómero hexametildisiloxano en presencia de grandes cantidades de oxígeno recubrimientos delgados sobre acero que inhiban la corrosión de este metal. La estructura física y química de las películas se determinó usando espectroscopia de infrarrojo (IR) y espectroscopia de rayos X (XPS o ESCA), mientras que el funcionamiento como barrera protectoras contra la corrosión se determinó utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

## Abstract

Although metals such as steel and aluminum are widely used in the fabrication of automobiles and aircraft, they are susceptible to degradation by corrosion in aggressive environments. As a result, methods for inhibiting the corrosion of steel and aluminum and delaying, if not stopping, the damage and material losses that are associated with corrosion phenomena have always been required <sup>1</sup>

One of the mechanisms used to inhibit corrosion of metals consists of isolating the metal from the aggressive environment with paints or coatings (organic or inorganic). These coatings must have dielectric characteristics and by this property *retard the electrochemical process of corrosion.*

Recently, there has been considerable interest in the use of plasma polymerized coatings for inhibiting corrosion of metals. Plasma polymerized films are thin, highly crosslinked, defect-free, and strongly adherent to the substrate on which they are deposited. In addition, plasma polymerization does not involve processes or chemicals which are harmful to the environment.<sup>2</sup>

The goal of this research was to deposit thin, corrosion-inhibiting coatings onto steel by plasma polymerization of the monomer hexamethyldisiloxane in the presence of a large excess of oxygen.

The physical and chemical structure of the films was determined using infrared (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA) while their performance as protective barriers for inhibiting corrosion of the substrates was determined using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

# **I. PRINCIPIOS GENERALES.**

## Capítulo I

### PRINCIPIOS GENERALES

#### **1.1 Ventajas del uso de plasma.**

El tratamiento de superficies mediante plasma a baja temperatura fue diseñado originalmente para la industria de los semiconductores. La limpieza por plasma ha demostrado ser una técnica versátil y ha motivado al sector industrial a utilizarla, debido a su relativo bajo costo y efectividad para modificar las propiedades físicas y químicas de las superficies de los materiales. El tratamiento tradicional de superficies se ha logrado utilizando reactivos químicos acuosos, los cuales son usualmente tóxicos y consumen grandes cantidades de agua

El uso de técnicas mediante plasma a baja temperatura trae grandes beneficios como la escasa o nula producción de desechos. Los productos depositados son muy limpios por realizarse bajo condiciones de alto vacío. Las películas protectoras pueden ser depositadas en una gran variedad de sustratos mediante la polimerización por plasma en reactores, presentando propiedades químicas y físicas muy útiles en la Ingeniería de Materiales.

El polímero hexadimetildisiloxano (HMDSO en lo sucesivo) ha sido uno de los precursores en la deposición por plasma. Este polímero es un líquido con un punto de ebullición bajo, no presenta riesgos significativos al contacto humano y es fácil de manejar

Durante la depositación de películas poliméricas mediante plasma se deben considerar muchas variables inherentes al proceso, tales como presión de operación, fuente de potencia, flujo del monómero, etc.

Los procesos de polimerización por plasma juegan un papel importante en la compleja tecnología de modificación de superficies por plasma. Es por esta razón que en los últimos años se ha puesto un interés particular al estudio de las relaciones generales durante la formación, estructura y propiedades de los polímeros depositados por plasma.<sup>3</sup>

## 1.2 Polimerización mediante plasma

El plasma puede ser definido como un gas parcialmente ionizado con igual número de cargas positivas y negativas, permaneciendo las demás partículas neutras.

Se puede decir que el plasma es cuasineutro, ya que posee una neutralidad macroscópica o un balance en la densidad de carga macroscópica de iones y electrones. El plasma exhibe un comportamiento colectivo para ayudar a mantener la neutralidad eléctrica y ésta se mantiene al aplicarse campos magnéticos o eléctricos.

El campo eléctrico se utiliza para iniciar y mantener el plasma; la aplicación de un campo eléctrico sobre un electrón libre dentro del gas acelera al electrón y éste impacta con otros átomos dentro del gas para formar átomos excitados, radicales, iones, así como electrones libres

Bajo la aplicación de un campo eléctrico fuerte, los electrones acelerados chocarán e ionizarán al gas dentro del plasma en estado estable.

Los plasmas pueden ser agrupados en dos categorías: isotérmicos y no isotérmicos. El plasma isotérmico, formado a presiones superiores a 1 Torr, tiene suficiente velocidad de colisión entre electrones, iones y partículas neutras, provocando iones y energías neutras (temperaturas) que son similares a la temperatura promedio de los electrones. Entre los plasmas isotérmicos están los de arco de soldadura, corte por plasma y rociados por jet, y plasmas de hornos de arco, los cuales tienen una temperatura muy alta.

El plasma no isotérmico (también conocido como plasma en frío) se forma típicamente a presiones entre  $1 \times 10^{-6}$  y 1 Torr. A estas presiones, las velocidades de colisión entre los electrones con alta energía y neutrones son bajas y la temperatura de los neutrones permanece baja (~ 300 °K).

Los electrones en el plasma pueden tener muy altas temperaturas (~50,000 °K), ionizando y disociando a las moléculas cuando está sujeto a un campo eléctrico acelerado.

Las colisiones entre electrones y partículas neutras ocurren sin necesidad de aplicar mucha energía térmica, debido a la baja capacidad calorífica de los electrones, y por esto el plasma es llamado en frío.

En los últimos años se ha prestado atención a la depositación mediante plasma en frío debido a que esta técnica, además de ser factible y económica, proporciona películas que exhiben una alta integridad y generalmente están libres de huecos <sup>4</sup>



Otro aspecto importante es la relativa facilidad con la cual estas películas pueden ser modificadas químicamente para añadirles propiedades específicas. Una característica común de las películas depositadas por plasma es su relativo alto grado de entrelazamiento, el cual les confiere una alta resistencia al ambiente, y su tendencia general de adherirse firmemente a los sustratos, presentando así buena resistencia al desgaste y la abrasión.<sup>5</sup>

Las películas orgánicas depositadas por plasma son amorfas; su composición estequiométrica difiere marcadamente del monómero utilizado. Es evidente que películas depositadas por plasma presentan mayores densidades y energías superficiales que sus correspondientes polímeros depositados mediante métodos convencionales.

### 1.3 Aspectos mecánicos de la deposición de películas mediante plasma

Durante la limpieza de la muestra y la posterior deposición del polímero ocurren diversas reacciones; la densidad de electrones y la energía promedio controlan ampliamente la velocidad a la cual las especies activas son generadas en el plasma.

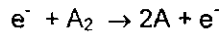
Alguno de los procesos elementales son los siguientes:

a) Reacciones por impacto de electrones tales como:

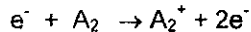
*Disociación del enlace*



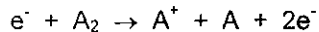
*Disociación*



*Ionización*

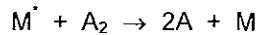


*Ionización disociativa*

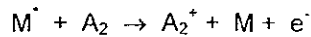


b) Colisiones inelásticas entre partículas pesadas ( $M^*$  = Molécula en estado de excitación).

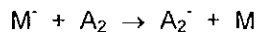
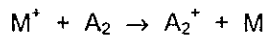
*Disociación de Penning*



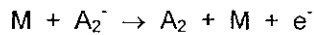
*Ionización de Penning*



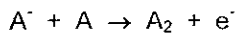
*Transferencia de carga*



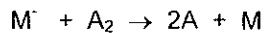
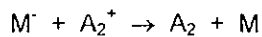
*Separación por colisión*



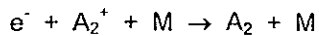
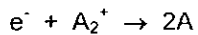
*Separación por asociación*



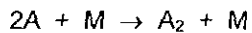
*Recombinación ion-ion*



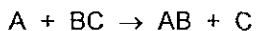
*Recombinación electrón-ion*



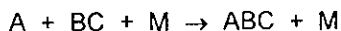
*Recombinación en el átomo*



*Sustitución de átomos*

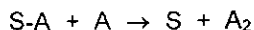


Adición de átomos

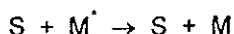


c) Reacciones heterogéneas (S= superficie sólida en contacto con el plasma).

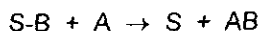
Recombinación de átomos



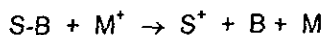
Desexcitación metaestable



Adición de átomos



Bombardeo



A pesar de que varios autores han supuesto que la polimerización por plasma ocurre vía iónica, por ejemplo, especies catiónicas, hay suficiente evidencia para indicar que los radicales libres son los principales responsables del crecimiento del polímero en el plasma. Estos hechos sugieren lo siguiente:

- a) Los radicales libres de las moléculas reaccionan de 10 a 100 veces más rápidamente que las reacciones ion-molécula.
- b) La adición de pequeñas cantidades de halógeno a monómeros que contienen hidrocarburos ha demostrado acelerar la velocidad de polimerización significativamente, causando al mismo tiempo una disminución en la relación H/C del polímero.

Estos efectos han sido interpretados asumiendo que los átomos libres de halógenos liberados en el plasma aumentan la concentración de radicales libres por sustitución de hidrógeno.

c) La alta concentración de radicales libres encontrada en la superficie de los polímeros expuestos al plasma permite la reacción con monómeros no saturados

Los procesos elementales que ocurren en la polimerización por plasma, tales como iniciación, propagación (precedida por absorción), terminación y reiniciación han sido descritos ampliamente en la literatura.<sup>6,7</sup>

Se cree que la absorción de tanto el monómero como de los radicales libres ocurre en la superficie de la película polimérica en contacto con el plasma.

La velocidad de crecimiento de la película es determinada entonces por la velocidad de desorción en relación con la de absorción. La propagación del crecimiento de la cadena puede realizarse tanto en la fase gaseosa como sobre la superficie de la película depositada.

#### 1.4 Deposición de polímeros orgánicos mediante plasma

A pesar que los mecanismos de deposición no se han comprendido totalmente e involucran a una gran cantidad de reacciones homogéneas y heterogéneas, ciertos factores han sido considerados. Como se mencionó anteriormente, la experimentación ha demostrado que los radicales libres son las primeras especies que propagan el crecimiento de la cadena tanto en la fase gaseosa como en la superficie de la película depositada. Estas especies se forman en la fase gaseosa por medio de colisiones de los electrones libres con las moléculas del monómero y son formadas en la superficie de la película polimérica que crece debido a los impactos de iones y electrones.

Asimismo, los radicales superficiales se producen por la adsorción de algunos de los radicales formados en la fase gaseosa. El subsecuente crecimiento de la película polimérica tiene lugar mediante la interacción de los radicales libres de la superficie con los radicales libres de la fase gaseosa o del monómero insaturado.

Una característica del plasma es su potencia para polimerizar virtualmente cualquier especie volátil orgánica u organometálica. En el plasma que contiene hidrocarburos se han identificado una gran cantidad de iones, tales como  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ , prevaleciendo la especie  $\text{C}_2\text{H}_3^+$

Poco trabajo se ha publicado sobre el efecto de las pulsaciones de la descarga de potencia. En la polimerización convencional por radicales libres, la

velocidad de producción de radicales es constante, por lo tanto, ningún radical libre es atrapado en el polímero formado.

En la polimerización por plasma, la velocidad de producción y consumo no están directamente relacionadas. Existe, no obstante, una situación diferente cuando una descarga de frecuencia radial (r.f. en lo sucesivo por sus siglas en inglés) es aplicada mediante bombardeo.

Se esperaría que la formación de radicales libres fuese proporcional a la duración de la descarga r.f.

Al momento de quitar la descarga, ningún radical se genera, pero durante este período, los radicales creados durante la descarga actúan entre sí, con una molécula neutra o con especies excitadas. Por lo tanto, se espera que la pulsación de la descarga altere el balance entre los radicales libres generados y consumidos

### **1.5 Efecto de los parámetros en la depositación por plasma**

La influencia de los parámetros de depositación, tales como presión total en la cámara ( $P_{total}$ ), potencia de descarga ( $W_{r.f.}$ ) y temperatura del sustrato sobre el crecimiento cinético de películas depositadas a partir de HMDSO puro (sin ningún otro reactante) ha sido presentado en detalle por S. Sahli y colaboradores.<sup>8</sup>

Sus resultados muestran la variación en la velocidad de depositación contra la presión relativa de oxígeno ( $P_{rO_2} = PO_2/P_{total}$  en la mezcla HMDSO + O<sub>2</sub>)

La mayor velocidad de depositación a 25 ° C, 80 Wats y  $10^{-1}$  mbar se presentó a valores de  $P_rO_2$  cercanos a 0.1 ( $1250 \text{ \AA min}^{-1}$ ), disminuyendo hasta  $325 \text{ \AA min}^{-1}$  cuando se utilizó una relación igual a 0.8.

Los autores proponen que este decremento puede ser debido a la reducción de moléculas de HMDSO en la fase gaseosa y/o a la alta reactividad del oxígeno con los elementos orgánicos.

A una presión total constante dentro de la cámara del reactor, la potencia de descarga contribuye a la disociación e ionización tanto de moléculas de oxígeno como de HMDSO. Un incremento en el contenido de oxígeno reduce la proporción de moléculas de HMDSO adsorbidas sobre el sustrato, por otra parte, incrementa la probabilidad de formación de especies volátiles tales como CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a través de las interacciones de los átomos de oxígeno añadidos a las moléculas de HMDSO y/o fragmentos de HMDSO.

La formación de estos compuestos volátiles produce una disminución en la velocidad de crecimiento.

Esta variación en la velocidad de crecimiento, como una función del porcentaje de oxígeno, ha sido también reportada para películas de SiO<sub>2</sub> depositadas a partir de mezclas de TEOS/O<sub>2</sub> (orto-tetraetisilicato/ O<sub>2</sub>) utilizando la técnica de descargas mediante microondas.<sup>9</sup>

Otro factor importante que debe ser considerado en el proceso de polimerización es la potencia de descarga. Los resultados de las pruebas de Sahli y colaboradores muestran un decrecimiento en la velocidad de crecimiento cuando la potencia de descarga es mayor de 50 Wats.<sup>10</sup>



Los autores sugieren que los siguientes fenómenos pueden explicar este decrecimiento:

a) El aumento en la potencia de descarga incrementa la energía cinética de los iones, modificando la superficie y cuando esta energía alcanza su valor crítico se proyecta sobre la película formada, produciendo una disminución rápida en la velocidad de crecimiento.

b) La disociación de las moléculas HMDSO y O<sub>2</sub> es mucho más pronunciada a cargas muy altas, seguida por un mayor contenido atómico de oxígeno dentro de la cámara y por lo tanto una más favorable condición para la oxidación de ciertos elementos, tales como carbono e hidrógeno.

Por otra parte, el efecto de la temperatura del sustrato también ha sido ampliamente documentado.

Wrobel et al.<sup>11</sup> observaron que las velocidades de deposición sobre sustratos calentados caen drásticamente para el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 200 °C para las películas de HMDSO depositadas por plasma.

También se ha determinado la densidad de las películas, mostrándose que las películas depositadas sobre sustratos a temperaturas mayores presentaban una mayor densidad. El espectro infrarrojo de las películas más densas mostró un menor carácter orgánico en comparación con aquellas depositadas sobre sustratos a temperaturas menores. Wrobel concluye que la energía térmica adicionada al sustrato mejora la oxidación de la fracción orgánica de la película.

Bourreau et al.<sup>12</sup> estudiaron la velocidad de crecimiento de películas HMDSO como una función de la temperatura del sustrato y observaron un constante decrecimiento de la velocidad utilizando diversas relaciones de flujo para CO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>. Se atribuye a la reacción controlada por adsorción este comportamiento. Al aumentar la temperatura del sustrato, las especies activas ganan más energía cinética y la probabilidad de desorción se vuelve mayor y/o la probabilidad de adsorción se vuelve menor. Por lo tanto, el crecimiento de las películas es controlado por las reacciones entre las especies adsorbidas.

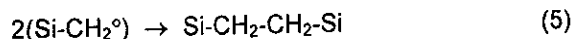
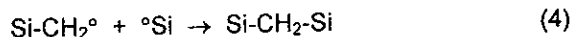
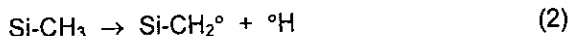
Wertheimer y colaboradores<sup>13</sup> atribuyen las diferencias en las películas depositadas como una función de la temperatura del sustrato con los posibles efectos.

- a) Los radicales formados en la película y las moléculas adsorbidas son activadas térmicamente y la velocidad de polimerización varía exponencialmente con la temperatura.
- b) La energía térmica adquirida del sustrato por las moléculas excitadas causará constituyentes con enlaces débiles propensos a la desorción (v.g. el grupo metil).
- c) La transferencia de calor hacia la fase gaseosa podría tener efectos marcados sobre el tipo de película formada.
- d) El coeficiente de adhesión de las especies que entran a la película disminuye a altas temperaturas debido a la adsorción, resultando en un decremento en la velocidad de depositación.

## 1.6 Propuestas de mecanismos de reacción para polimerización por plasma para monómeros tipo orgánico.

Wrobel et al.<sup>14</sup> han propuesto esquemas de reacciones para la formación de películas de HMDSO tipo orgánico. Los espectros infrarrojos de las películas que han utilizado transformadas de Fourier (FTIR) muestran la presencia de grupos SiH y Si(CH<sub>2</sub>)<sub>1,2</sub>Si, a pesar de que el monómero no contiene ninguno de estos grupos.

Una propuesta de la formación de las especies es la siguiente:



En las reacciones anteriores ° significa que el elemento o compuesto se encuentra en estado de plasma.

La reacción (4) ilustra el mecanismo de ligación cruzada evidente en las propiedades físicas y en los espectros FTIR de las películas de HMDSO.

Sahli et al.<sup>15</sup> observaron que las bandas de absorción infrarrojas debidas a Si-CH<sub>2</sub>-Si aumentan elevando la temperatura cuando las bandas de Si-H y Si-CH<sub>3</sub> decaen.

De esta manera los substratos a mayores temperaturas inducen el ligamento cruzado mediante la activación de las reacciones (1), (2) y (4).

Además, se observaron mayores valores de densidad en las películas cuando las temperaturas de depositación eran mayores

Rau y Kulisch<sup>16</sup> corroboraron las reacciones anteriores al observar iones fragmentados de HMDSO en la forma  $Me_xH_{3-x}Si^+$  ( $x= 1,2,3$ ) mediante espectroscopia de masa.

Las películas poliméricas depositadas por plasma de HMDSO se preparan fácilmente inyectando HMDSO dentro de un plasma de oxígeno. Las reacciones químicas entre el oxígeno y el HMDSO resultan en la formación de una película inorgánica del tipo sílice que puede tener un contenido de carbono extremadamente bajo.

Las interacciones químicas, durante la depositación entre el plasma de oxígeno y el monómero, son complicadas considerando los numerosos niveles de excitación del plasma para el oxígeno, moléculas de HMDSO y demás fragmentos.

Bourreau et al.<sup>17</sup> propusieron un modelo cinético para explicar la velocidad de depositación de películas inorgánicas tipo sílice. El modelo asume que el crecimiento de la película es el resultado de las reacciones entre radicales absorbidos y átomos. El factor controlante del proceso fue la formación de la película y la eliminación de los productos adsorbidos al substrato. La velocidad de depositación, a presiones parciales de oxígeno constantes, se derivó como una función directa de la presión parcial de HMDSO. Se depositaron películas sobre substratos a bajas temperaturas para diversas relaciones de flujo y los resultados mostraron una concordancia con el modelo propuesto

Los resultados obtenidos al medir las velocidades de deposición contra las presiones parciales del monómero mostraron una mala concordancia con el modelo. Se propuso que a mayores temperaturas del sustrato, el factor limitante en la velocidad de deposición era la reacción de oxidación entre los radicales y el oxígeno adsorbidos sobre el sustrato, lo cual no ocurre a bajas temperaturas. El modelo fue modificado tomando en cuenta estos factores y los resultados experimentales concordaron con el modelo.

### **1.7 Propiedades y posibles aplicaciones de películas depositadas por plasma.**

Durante los últimos quince años se han estudiado las propiedades y posibles aplicaciones de películas poliméricas depositadas por plasma. Lin et al<sup>18</sup> proponen el uso de estas películas como barreras protectoras resistentes a la corrosión con una alta resistencia térmica y abrasiva, proporcionando al mismo tiempo una adecuada adherencia y biocompatibilidad. Las películas silico-orgánicas polimerizadas por plasma han tenido un constante interés durante los últimos años en diversos campos como en óptica, electrónica y en ciencias biomédicas.

El principal estudio de las propiedades anticorrosivas de estas películas se ha realizado utilizando sustratos de acero

Schreiber et al <sup>19</sup> investigaron el uso de películas poliméricas tipo siloxanos para la protección del acero al bajo carbono.

El balance de las propiedades físicas y mecánicas en películas poliméricas puede variar extensamente, dependiendo del amplio intervalo de variables que controlan el proceso de polimerización por plasma.

A partir de los resultados experimentales, los autores sugieren que la buena adherencia de las películas confiere grados inusuales de protección al sustrato, independientemente del medio en el que éste se encuentre.<sup>20</sup>

El comportamiento excelente encontrado en este estudio parece ser debido a la buena adherencia y uniformidad de las películas, contrario a las discontinuidades de las capas en los recubrimientos convencionales.

El comportamiento anticorrosivo para películas con espesores de 2 $\mu$ m después de estar inmersas en agua de mar artificial durante 28 días fue bueno, aunque se encontraron principios de corrosión en las muestras para recubrimientos con espesores menores a 2 $\mu$ m. Los autores atribuyen este comportamiento a la no-uniformidad del espesor en las películas.

Cabe señalar que las películas mencionadas en este artículo presentan una relación de gas oxígeno/monómero diferente a la utilizada en este trabajo, además de ser depositadas en un reactor de microondas.

## 1.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) en el estudio del comportamiento de recubrimientos poliméricos.

Uno de los campos más exitosos de estudio de la técnica de EIE ha sido la evaluación de las propiedades de metales protegidos con recubrimientos poliméricos, así como sus cambios con respecto al tiempo al estar inmersos en una solución electrolítica.<sup>21, 22</sup>

La técnica de EIE también ha mostrado ser útil para predecir el tiempo de vida de recubrimientos orgánicos sobre diferentes metales.<sup>23</sup>

Mansfeld.<sup>24</sup> sintetiza las ventajas de EIE sobre las técnicas que utilizan corriente directa (c d). Especialmente para el caso de protección anticorrosiva de recubrimientos poliméricos, ha sido muy difícil obtener información mecanística con las tradicionales técnicas de corriente directa.<sup>25</sup>

Mansfeld et al. estudiaron la aplicación de EIE a inhibidores de la corrosión, recubrimientos por conversión, recubrimientos poliméricos, películas anódicas en aluminio y protección catódica del acero inoxidable en agua de mar.

Quizás la aplicación más exitosa de EIE ha sido la evaluación del comportamiento anticorrosivo de metales recubiertos con polímeros. Basado en los modelos de circuitos equivalentes, los datos de impedancia pueden ser comparados con el mecanismo del proceso. Por ejemplo, la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento durante el tiempo de exposición con el electrolito puede ser calculada por el incremento de la capacitancia del recubrimiento.

En el modelo propuesto, la capacitancia del recubrimiento es calculada como una función del espesor y de la constante dieléctrica mediante la siguiente ecuación

$$C_c = A\epsilon\epsilon_0 / d \quad (1)$$

en donde A representa el área expuesta del metal recubierto, d el espesor del recubrimiento,  $\epsilon_0$  la permisividad del espacio libre ( $8.85419 \times 10^{-12}$  F/m) y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material

El circuito equivalente se muestra en la Figura 1 en donde  $R_p$  caracteriza la reacción de corrosión en la intercara metal/recubrimiento,  $C_{dt}$  representa la capacitancia de la doble capa,  $C_c$  es la capacitancia del recubrimiento,  $R_{elt}$  es la resistencia del electrolito y  $R_{po}$  es la resistencia de los poros del recubrimiento

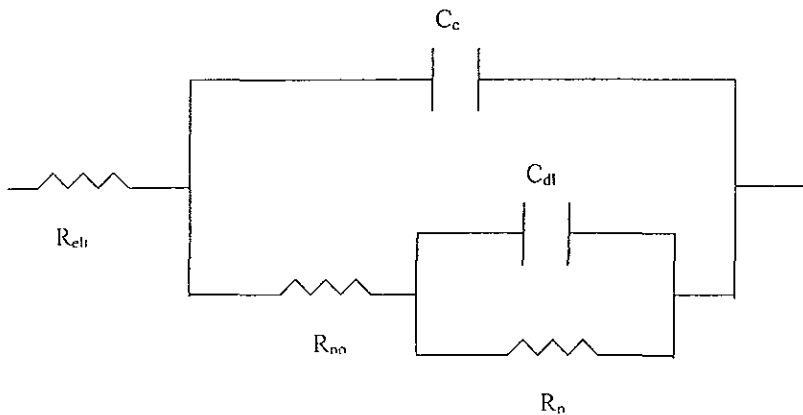


Fig 1 Circuito equivalente para impedancia de un metal recubierto con un polímero



Kendig y Mansfeld<sup>26</sup> observaron un decrecimiento de  $R_{po}$  con respecto al tiempo de exposición, proponiendo que esta disminución es debida al daño del recubrimiento y a la formación de vías conductoras a través del recubrimiento.

Por otra parte, Haruyama et al.<sup>27</sup> considera que la frecuencia del punto de ruptura es proporcional al área delaminada

Los recubrimientos se comportan como un material dieléctrico al tiempo inicial de exposición y muestran un comportamiento puramente capacitivo. Se ha observado que la resistencia del recubrimiento disminuye con el tiempo debido a la gradual penetración del electrolito conductor a través de la estructura del recubrimiento.<sup>28, 29</sup>

Mansfeld propone utilizar el Diagrama de Bode, en el cual el logaritmo de la magnitud del módulo de Impedancia,  $|Z|$ , y del ángulo de fase,  $\Phi$ , son graficados contra el logaritmo de la frecuencia aplicada,  $f$ , ya que los puntos de las mediciones se grafican equidistantes, mientras que en los diagramas de Nyquist ( $Z$  real contra  $Z$  imaginaria), la mayoría de los puntos se encuentran juntos en ambos extremos del espectro. Además de que en el diagrama de Bode las regiones de la resistencia y de la capacitancia están claramente definidas.

La interpretación del diagrama de Nyquist puede ser complicada para metales recubiertos, principalmente cuando hay pequeños defectos en el recubrimiento. Teóricamente, el diagrama de Nyquist para un recubrimiento defectuoso en un ambiente corrosivo presentará dos semicírculos como

respuesta, una respuesta a alta frecuencia debido al recubrimiento y otra a baja frecuencia debido a la celda de corrosión formada en la base de los poros.<sup>30</sup>

Thompson y Campbell<sup>31</sup> analizaron las respuestas del diagrama de Nyquist como una función del tamaño del defecto, conductividad del electrolito y espesor del recubrimiento. Los cambios relativos en los valores de la resistencia del recubrimiento ( $R_c$ ), resistencia de los poros ( $R_{po}$ ), resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), capacitancia del recubrimiento ( $C_c$ ), capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ) y la impedancia de Warburg debida a difusión durante la vida del recubrimiento pueden proporcionar valiosa información mecánica, así como ayudar a comparar el funcionamiento de diferentes sistemas.

Estos investigadores han encontrado diversas situaciones experimentales que pueden conducir a obtener un semicírculo único:

- a) Deterioro del recubrimiento, previo a la corrosión bajo el recubrimiento (respuesta debida a la constante de tiempo,  $R_c C_c$ );
- b) Los poros microscópicos se llenan con la solución de baja conductividad y se expanden en el recubrimiento hacia el sustrato metálico, previo a la corrosión (respuesta debida a la constante de tiempo,  $R_{po} C_c$ );
- c) Corrosión en la base del poro lleno con la solución con alta conductividad (respuesta debida a la constante de tiempo  $R_{ct} C_{dl}$ ).

El origen del semicírculo es difícil de confirmar, especialmente cuando ocurre a frecuencias intermedias (1 Hz a 1 mHz). En teoría, las respuestas que ocurren a altas frecuencias son debidas al recubrimiento y las respuestas a baja frecuencia son asignadas a la celda de corrosión

Cuando la respuesta es un solo semicírculo es difícil determinar si esta respuesta es debida al recubrimiento o a la celda de corrosión.

Thompson y Campbell<sup>31</sup> propusieron el uso de varias amplitudes de onda para potencia determinar el origen del semicírculo. Cuando el semicírculo está asociado a la celda de corrosión, al aumentar la perturbación en el voltaje se observa una disminución en la transferencia de carga. Cuando la respuesta en el diagrama de Nyquist es debida a la constante de tiempo ( $R_{po}C_c$ ), la perturbación causará un incremento en  $R_{po}$  al bloquear el producto de corrosión los poros o defectos en el recubrimiento. Este fenómeno ocurre más rápidamente al aumentar la perturbación en el voltaje.

Por otra parte, la respuesta del recubrimiento debida a la constante de tiempo ( $R_cC_c$ ) no se ve afectada por la perturbación en el voltaje.<sup>32</sup>

Al parecer, este simple procedimiento podría coadyuvar a determinar el origen del semicírculo y asociarlo a la respuesta del recubrimiento o de la celda de corrosión.

Los experimentos realizados por los investigadores anteriormente mencionados muestran la eficacia de este método.

Uno de los principales factores en el funcionamiento de un recubrimiento anticorrosivo es la adherencia de éste al substrato metálico.

Se ha estudiado a fondo el efecto del tratamiento de superficie antes de recubrir un substrato en diversos medios, principalmente en los recubrimientos orgánicos.<sup>33</sup>

Como se sabe, la eficiencia en la protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos depende de varios factores, siendo la adherencia el principal de ellos.

Una adecuada adherencia al metal bloquea los sitios electroquímicamente activos; la función del recubrimiento es evitar, o al menos retardar, que las especies activas alcancen la superficie del metal y *difundan a través de la intercara metal/recubrimiento*.

Sin embargo, la relación entre el proceso de corrosión y la pérdida de adherencia no es clara aún.

Seré et al <sup>34</sup> analizaron el efecto de la condición de la superficie sobre la adherencia y la resistencia a la corrosión en el sistema acero /caucho clorado/ agua de mar artificial.

Los resultados muestran que el grado de adherencia depende directamente de la rugosidad del sustrato. Al aumentar la rugosidad se incrementa el número de *sitios activos* y consecuentemente la superficie efectiva de enlace

La fuerza de adherencia no depende sólo del sistema metal/recubrimiento, sino también de las características del ambiente.

Durante esta investigación se encontró que las muestras con menos pérdida de adherencia después de estar inmersas en la solución de agua de mar artificial por 2100 horas presentaron niveles de corrosión menores.<sup>35</sup>

## **II. OBJETIVOS**

- 1 Preparar recubrimientos de películas de HMDSO mediante plasma sobre acero 1010 laminado en frío
- 2 Caracterizar las películas de HMDSO mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja (IRS) y Espectroscopia de Rayos X (XPS).
- 3 Evaluar y seguir el comportamiento del sistema acero/recubrimiento en una solución 0.5 M de NaCl empleando XPS y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

### **III. TÉCNICA EXPERIMENTAL**

Capítulo III.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

3.1.1 Substratos

Durante el procedimiento experimental del presente trabajo se utilizó como sustrato acero 1010 laminado en frío.

Para el correcto funcionamiento del acero, al igual que otros metales, se requiere comprender las propiedades físicas y mecánicas del material. El acero al bajo carbono laminado en frío es fácil de fabricar y presenta una resistencia mecánica aceptable; su acabado rugoso le confiere propiedades y compatibilidad con diversos recubrimientos. La composición de este tipo de acero corresponde 0.08 - 0.13 % C, 0.30 - 0.60 % Mn, 0.040% máximo de P y 0.050% S máximo.<sup>36</sup>

Durante la deposición de las películas se colocaron testigos de ferrocromo con el fin de poder determinar el espesor de las mismas mediante el uso de la técnica de Elipsometría, y verificar la composición orgánica de la película de HMDSO.

3.1.2 Gases

Las películas depositadas emplearon el monómero HMDSO de la compañía Aldrich Chemical bajo la forma de líquido volátil.

Se empleó argón con una pureza de 99.999% para limpiar las muestras aplicando plasma durante 10 minutos y oxígeno como gas transportador con una pureza del 99.98%.



## 3.2 Preparación de las muestras

### 3.2.1 Limpieza

Todos los substratos fueron limpiados previamente a la deposición de las películas poliméricas.

#### 3.2.1.1 Lámina de ferrocromo.

Las probetas testigos de lámina de ferrocromo se limpiaron con ultrasonido en un baño de acetona durante 10 minutos antes de ser colocados en el reactor. Posteriormente se quitaron los residuos orgánicos al colocar los testigos bajo un chorro de agua y finalmente se secaron con nitrógeno.

#### 3.2.1.2 Acero 1010 laminado en frío:

Las probetas de acero 1010 fueron limpiadas en un baño ácido (Parco Cleaner 338) a 60° C, colocadas bajo el chorro de agua y secadas con nitrógeno para quitar cascara de óxido e impurezas sobre el acero.

### 3.2.2 Depositación en el reactor R.F.

La limpieza y depositación por plasma fueron efectuadas en el mismo reactor; los substratos, limpiados previamente con el agente químico, se colocaron en la base rotatoria del reactor para ser limpiados con plasma de argón por 10 minutos (Figura 2).

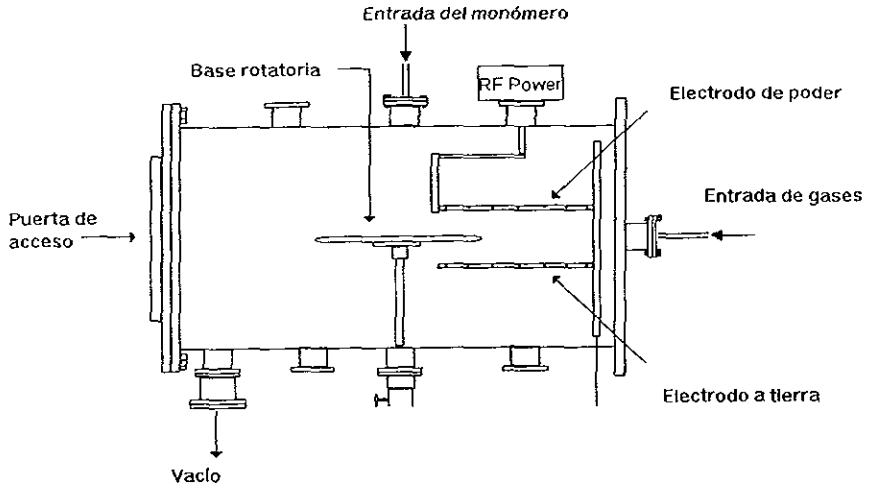


Fig. 2. Vista lateral del reactor R.F. utilizado para depositar las películas de HMDSO

El tiempo de deposición varía de acuerdo al espesor deseado; se encontró una velocidad de deposición promedio de  $40 \text{ \AA min}^{-1}$  para este monómero.

Los parámetros utilizados para la limpieza con argón y la deposición de HMDSO se muestran en la Tabla 1, al igual que los parámetros de los controladores de flujo, Tabla 2.

Tabla 1. Parámetros utilizados en el reactor R.F.

Proceso	Presión (mTorr)	Flujo de inyección (scc)	Gases	Potencia (W)
Limpieza con Ar	500	100	100 % Ar	50
Deposición	500	100	99% O <sub>2</sub> 1% HMDSO	15

Tabla 2. Parámetros de los controladores de flujo del reactor.

Controladores de flujo	1	2	3
Tipo de gas	O <sub>2</sub>	Ar	HMDSO
Flujo (slm)	0.5	0.5	0.05
Factor de calibración	0.99	1.398	0.121

Las películas tipo sílice utilizaron oxígeno como gas transportador.

La configuración del reactor utilizada presentó una separación de 7.6 cm entre electrodos y durante la polimerización la base rotatoria giró a 4 r.p.m. El monómero fue introducido por la parte superior del reactor, mientras que el oxígeno fue inyectado desde la parte posterior del mismo.

Cabe mencionar que las paredes interiores de la cámara del reactor fueron limpiadas con acetona y posteriormente con plasma de oxígeno para promover la reacción de este elemento con el material orgánico y así evitar contaminar la película polimérica

### 3.3 Técnicas de análisis

#### 3.3.1 Elipsometría

El valor aproximado del espesor de la película depositado fue determinado utilizando un elipsómetro Rudolph Research Modelo 436.

Para calcular los valores del espesor de película fue necesario conocer los parámetros de elipsometría delta ( $\Delta$ ) y psi ( $\Psi$ ) antes de la depositación.

Estos valores también fueron medidos después de la depositación, utilizándose un programa desarrollado por McCrackin<sup>37</sup> para calcular el índice de refracción y el espesor de las películas a partir de los valores obtenidos de  $\Delta$  y  $\Psi$ .

Durante la parte experimental se utilizaron películas con espesores de 700, 4000 y 20,000Å (2  $\mu$ m).

### 3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR):

Los espectros infrarrojos se obtuvieron empleando un espectrómetro de infrarrojo mediante transformadas de Fourier, Perkin-Elmer 1800. Los espectros de las películas poliméricas por plasma se obtuvieron al promediar 100 mediciones a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y restarle el espectro del sustrato sin depósito.

### 3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS o ESCA).

Se utilizó un espectrómetro de rayos X Perkin-Elmer modelo 5300, utilizando radiación  $K\alpha$  Mg con un poder de excitación de 300 Wats.

La energía de paso fue de 44.75 eV con 0.5 eV por etapa, con una resolución de 1.0 eV.

Se obtuvieron espectros de alta resolución con ángulos de 45, 15 y 75°, utilizando una energía de paso de 17.9 eV y 0.05 eV por etapa con una resolución de 0.7 eV.<sup>38</sup>

Los datos fueron analizados empleando un programa y una computadora integrada al equipo.

### 3.3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

Durante la realización de las pruebas de EIE se utilizó un equipo analizador de respuesta de frecuencia, Auto AC, el cual está acoplado a una computadora; la computadora se encarga de recibir los datos del barrido de frecuencias simultáneamente a la respuesta del barrido mediante un programa de computo.

Las pruebas de EIE se realizaron al acero 1010, desnudo y recubierto con diferentes espesores de la película HMDSO (700, 2000 y 20, 000 Å) empleando una solución 0.5 M de NaCl como electrolito.

El intervalo de barrido de las frecuencias en las pruebas de impedancia fue de 100 kHz hasta 1 MHz y la amplitud de la señal de excitación de 10 mV. Valores mayores a 10 mV perturban drásticamente la interfase electrodo-electrolito, dando como resultado un diagrama con demasiada interferencia. Como sistema de estudio se utilizó una solución 0.5 M de NaCl como electrolito, un electrodo de referencia de calomelanos saturados, una probeta metálica recubierta con la película tipo sílice como electrodo de trabajo con 1 cm<sup>2</sup> de área y un contraelectrodo de platino en forma de malla como se muestra en la siguiente figura .

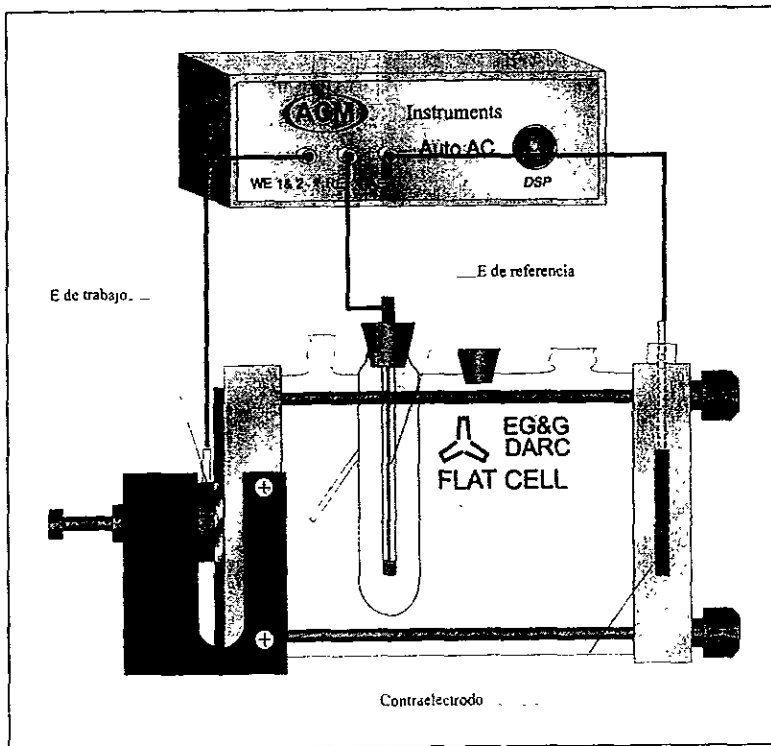


Fig. 3 Celda de trabajo durante la realización de las pruebas de EIE.

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de las películas de HMDSO:

La caracterización de las películas de HMDSO se efectuó mediante las técnicas de XPS y de IR.

Se caracterizaron las probetas testigos de ferrocromo colocadas en el reactor durante la depositación utilizando la técnica de IR y determinando de esta manera las características químicas del recubrimiento.

La técnica de IR sirvió para precisar si la película contenía los compuestos orgánicos requeridos en este recubrimiento y posteriormente analizar su composición química utilizando la técnica de XPS.

Se empleó la técnica de XPS para conocer la composición química del recubrimiento antes y después de usar EIE para evaluar su comportamiento frente a la corrosión en un ambiente agresivo.

4.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR):

La Figura 4 representa el espectro infrarrojo del sustrato metálico utilizado (acero), mientras que en la Figura 5 se muestra el espectro típico de una película de HMDSO depositada sobre el mismo sustrato, en este caso con un espesor de 2000 Å, el cual presenta un pico característico y muy marcado a aproximadamente  $1143\text{ cm}^{-1}$ , representativo de los siloxanos y correspondiente al enlace Si-O-Si.<sup>39</sup> Se coloca una probeta de acero desnudo y una de acero recubierto para obtener el espectro de la película mediante la comparación de los diagramas obtenidos.

Todas las figuras y las tablas citadas en este capítulo aparecen en el anexo correspondiente en la parte final de este trabajo.

Para efectos de control, en cada deposición se colocó un testigo de ferrocromo, el cual una vez finalizado el experimento se analizó por IR para verificar la correcta formación de la película de HMDSO.

En la Figura 6 se presenta un ejemplo correspondiente al depósito de una película de 2000 Å y en la Figura 7 para 4000 Å.

### 4.1.2 XPS (ESCA)

Las películas de HMDSO depositadas por plasma se caracterizaron mediante la técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

En la Figura 8 se presenta el espectro obtenido para una probeta, el cual muestra los diferentes elementos presentes identificados en función de su energía de enlace. El correspondiente análisis cuantitativo se presenta en la tabla 3, pudiéndose comprobar la alta pureza de la película obtenida.

En la Figura 9 se presenta el espectro ESCA de la misma película pero obtenido con un ángulo de incidencia mayor (75°), observándose de nuevo la alta pureza de la película obtenida en la tabla 4. Durante el análisis por rayos X se varió el ángulo de incidencia del haz para obtener valores a diferentes profundidades de la película.

Se caracterizaron los productos formados en una muestra de HMDSO de 4000 Å de espesor expuesta en una solución de NaCl 0.5 M durante 35 días. Un esquema de la probeta después de la exposición se presenta en la Figura 10.

Para facilitar el análisis se utilizó el siguiente código:

Los análisis en la zona que presentaba sin productos de corrosión se identificaron como EIE 1X y la zona con productos de corrosión como 2X, el segundo número corresponde a la identificación del ángulo de incidencia. Así por ejemplo, la probeta EIE 21 significa el análisis ESCA en la zona corroída con un ángulo de incidencia de 45°. A continuación se presentan los diferentes espectros obtenidos:



La zona que no presentaba productos de corrosión se muestra en las Figuras 11, 12 y 13. Estas Figuras muestran los espectros ESCA a 45, 15 y 75° respectivamente; los correspondientes análisis cuantitativos se presentan en las Tablas 5, 6 y 7 respectivamente. El elemento mayoritario es en todos los casos el oxígeno, seguido por el carbono y silicio.

Por otra parte, las Figuras 14, 15 y 16 muestran los espectros para la zona corroída, los cuales fueron obtenidos a 45, 15 y 75° respectivamente y el correspondiente análisis cuantitativo se presenta en las Tablas 8, 9 y 10, pudiéndose comprobar la presencia significativa de hierro en los tres casos, así como la disminución en el contenido de silicio encontrado.

4.2 EIE:

4.2.1 Acero 1010:

El diagrama de Nyquist del acero utilizado como sustrato presenta un solo semicírculo al tiempo cero (Fig. 17)

El diagrama de Bode (Fig. 18) para el mismo acero desnudo al tiempo cero presenta evidencia de un comportamiento capacitivo a partir de 100 Hz, mientras que a altas frecuencias el comportamiento es puramente resistivo. El diagrama del ángulo de fase presenta un pico claramente definido, característico de un comportamiento capacitivo, con un ángulo a 60 °.

Del comportamiento anterior puede suponerse que se está obteniendo información sobre las características de transferencia de carga del sustrato de acero, con alguna pequeña evidencia de la presencia de una película de óxido superficial

Después de tres semanas de inmersión en el electrolito de NaCl, el diagrama obtenido (Fig. 19) es sensiblemente diferente, disminuyendo la impedancia a baja frecuencia hasta valores cercanos a 660 Ω, mientras que para el mismo acero después de un tiempo de inmersión igual a 5 semanas (Fig. 20) el valor de impedancia a bajas frecuencias es de 380 Ω, demostrándose con ello una disminución en la transferencia de carga, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión en los términos de la ecuación de Stern-Geary, lo cual sería una evidencia de que el acero no se protege bajo estas condiciones.

4.2.2 Comportamiento electroquímico de películas de HMDSO:

Las películas de HMDSO con un espesor de 700 Å presentan un comportamiento muy diferente a lo esperado para un metal recubierto, dado que en el diagrama de Nyquist (Fig. 21) aparece un único semicírculo deformado y el diagrama de Bode (Fig. 22) presenta un comportamiento resistivo hasta la frecuencia de 10 Hz y capacitivo en el intervalo 10-10<sup>-2</sup> Hz. Este comportamiento característico de un circuito R(RQ) viene refrendado por el diagrama del ángulo de

fase en función de la frecuencia. Comparando los valores de la impedancia a frecuencias bajas (Fig.18 y Fig.22) puede observarse que el incremento en el módulo de la impedancia debido a la presencia de la película de HMDSO pasa de  $980 \Omega$  a  $24829 \Omega$ , que si bien indica un cierto grado de protección, no llega a los valores característicos de una buena película protectora (Fig. 22), ( $1 \times 10^8 \Omega$ ).

Del comportamiento observado puede suponerse en principio que la respuesta obtenida en los diagramas de impedancia no permite discriminar el comportamiento del recubrimiento de la del sustrato metálico, sin embargo cabe señalar el aumento en el valor de impedancia a baja frecuencia, lo cual indica un aumento en las características protectoras del sistema.

La evolución con el tiempo de este recubrimiento se puede ver en la Fig. 23 en la que se puede observar el diagrama de Bode después de un día de inmersión en una solución de NaCl 0.5 M. El comportamiento es prácticamente idéntico con un descenso en el valor de la impedancia a bajas frecuencias de  $24828 \Omega$  a  $2765 \Omega$ , lo cual habla en sí mismo del deterioro sufrido por la película en apenas un día de inmersión.

Todos los ensayos se realizaron por duplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. De manera ilustrativa se presenta la gráfica obtenida para otra probeta con el mismo espesor y después de un día de inmersión (Fig. 24), entendiéndose que en todos los experimentos realizados se da esta misma circunstancia.

En la Figura 25 se presenta el diagrama de Bode después de 3 semanas de inmersión en la solución de NaCl. El deterioro de la película se hace visible al obtenerse un valor para  $|Z|$  a baja frecuencia de aproximadamente  $617 \Omega$ .

Así pues, la película de HMDSO con un espesor de  $700 \text{ \AA}$  presenta un deterioro progresivo, por lo que puede afirmarse que su comportamiento no es el característico de una barrera protectora.

Al cabo de 5 semanas, la película de  $700 \text{ \AA}$  presenta un comportamiento de la impedancia prácticamente idéntico al del acero ( $|Z|$  igual  $371 \Omega$  para acero, Fig. 20, y  $|Z|$  igual a  $318 \Omega$  para  $700 \text{ \AA}$ , Fig. 26).

El comportamiento de películas de HMDSO con un espesor mayor (4000 Å) se presenta en la Fig. 27. Comparando el diagrama de Bode con el correspondiente al tiempo cero de inmersión pero con un espesor menor (Fig. 22) no se observa ninguna mejora en la calidad protectora de la película, pese al substancial incremento del espesor de la misma.

El comportamiento de la película de 4000 Å después de 3 semanas de inmersión en NaCl se presenta en la Fig. 28, pudiéndose notar un comportamiento general semejante al obtenido para tiempo cero de inmersión para el mismo espesor.

Pero al cabo de 5 semanas de inmersión (Fig. 29), el valor del módulo de impedancia disminuye hasta 1307  $\Omega$ , que si bien es cercano al valor para acero desnudo al tiempo cero, permite aún suponer que la película de HMDSO continúa presente.

El efecto de la amplitud de la perturbación sobre el diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å después de 5 semanas de inmersión se presenta en las Figuras 30, 31 y 32. De acuerdo a la literatura<sup>40</sup>, los cambios en la amplitud producen cambios en el diagrama de Nyquist cuando la respuesta obtenida corresponde a un proceso de transferencia de carga. En este caso, los cambios son evidentes, lo cual sugiere que el sistema acero/HMDSO debe presentar un alto grado de porosidad o de defectos, ya que su comportamiento en impedancia es el característico de un metal que se corroe libremente bajo control de transferencia de carga.

El mayor espesor estudiado corresponde a películas de 2  $\mu\text{m}$  (20000Å). En la Fig. 33 y 34 se presenta el diagrama de Bode durante el primer día y al cabo de 3 semanas respectivamente.

De nuevo puede observarse el deterioro de la película con el tiempo de inmersión, obteniéndose valores para  $|Z|$  que oscilan de 10647  $\Omega$  a 522  $\Omega$  aproximadamente.

Una diferencia substancial que presentan estos diagramas respecto a los anteriores es la evidencia de dos procesos capacitivos, tanto en el diagrama de Bode como en el ángulo de fase (Fig. 33).

En este caso puede suponerse que el diagrama de impedancia discrimina perfectamente el comportamiento del sustrato, posiblemente por el relativamente alto espesor de la película.

A partir de los estudios realizados puede plantearse la hipótesis de que independientemente del espesor de las películas de HMDSO (700 a 20000 Å), éstas se deterioran en una solución de NaCl 0.5 M de una manera progresiva, debiendo presentar una gran cantidad de defectos que se podrían manifestar como porosidad de la película o discontinuidades en el recubrimiento como resultado de la rugosidad del sustrato metálico.

Para corroborar esta hipótesis se depositaron películas de HMDSO con espesores de 2000, 4000 y 20, 000 Å sobre acero pulido y sin pulir. Primeramente se desbastaron mecánicamente las probetas usando lija de carburo de silicio número 60 y posteriormente se pulieron con alúmina con un tamaño de partícula que varió de 14.5 a 3  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se limpiaron las probetas pulidas con ultrasonido para eliminar el exceso de alúmina sobre la superficie.

Se tomó una probeta de 400 Å depositada sobre acero pulido y otra con el mismo espesor depositada sobre acero sin pulir y se sumergieron en una solución de sulfato de cobre, considerando que se depositaría cobre en las zonas que presentarían defectos.

En las figuras 35 y 36 se muestran las fotografías para una probeta de HMDSO depositadas sobre acero no pulido y pulido respectivamente después de la inmersión en la solución de sulfato de cobre.

Los resultados de impedancia obtenidos en todos los casos muestran una ligera mejoría en el comportamiento contra la corrosión. El diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å sin pulir se muestra en la Figura 37 y en la Figura 38 se presenta el mismo diagrama, pero para una probeta pulida. El diagrama de Nyquist de la figura 39 compara los valores para el sustrato metálico, pulido y sin pulir, pudiéndose observar un semicírculo mayor para la probeta pulida.

Con este resultado podría pensarse en el predominio del efecto de la continuidad de la superficie sobre la formación de defectos.

Con el desbaste mecánico y pulido posterior se obtuvo una superficie lisa y por consiguiente, una película más uniforme, ya que al tratarse de espesores muy delgados quizá algunas zonas del substrato (valles) queden sin recubrir, lo cual indicaría que la corrosión presente es localizada.

Se podría suponer de los resultados de impedancia obtenidos que esta técnica para este caso particular no parece ser la más adecuada para el seguimiento del proceso que se lleva a cabo en el sistema HMDSO/Acero, lo cual contrasta con los resultados de Mansfeld<sup>41</sup> y su propuesta de utilizar esta técnica como la mejor opción para el estudio de películas poliméricas.

Sin embargo, los resultados presentados por R. Dies S.<sup>42</sup> de ruido electroquímico para la misma película de HMDSO depositada sobre aluminio muestran que dicha técnica es efectiva para detectar la presencia de poros, mientras que la presencia de éstos impide que la técnica de EIE evalúe correctamente el funcionamiento de la película de HMDSO.

### 4.3 Análisis e interpretación de los diagramas de impedancia

Dada la dificultad de interpretar los diagramas de impedancia se han propuesto en la literatura científica diferentes metodologías para analizarlos

Haruyama<sup>43</sup> ha propuesto utilizar la frecuencia del punto de ruptura como una técnica de análisis.

Aplicando esta metodología a los resultados obtenidos (Fig. 41) no puede sacarse ninguna conclusión, por lo que esta metodología de análisis no aporta información relevante. Ello podría ser debido a que esta metodología no es recomendable cuando las películas presentan una resistencia de poro muy grande.<sup>44</sup>

Se puede considerar que la porosidad es la posible causa del mal comportamiento de las películas, presentándose evidencia experimental de la porosidad durante la inmersión del sistema acero/HMDSO en una solución de  $\text{CuSO}_4$ .

Otra metodología de análisis consistió en ajustar mediante la aplicación del programa Z view un semicírculo al obtenido experimentalmente.

En la figura 42 se presenta la variación de la resistencia en función del tiempo para diferentes espesores, se observa claramente una disminución en la resistencia con el tiempo de inmersión que indicaría un deterioro progresivo de la película.

Cabe señalar que no necesariamente un aumento en el espesor supone un aumento en la resistencia.

La figura 43 muestra la disminución progresiva de la resistencia con respecto al tiempo para una película de 700 Å.

Esta metodología de análisis permite el seguimiento del proceso de deterioro del sistema, comprobándose en todos los casos el aumento en la tendencia a la corrosión en función del tiempo de inmersión.

Otra metodología utilizada por otros autores, principalmente por Skerry y Eden<sup>45</sup> consiste en la determinación del área de poro aparente, aunque esta técnica no puede aplicarse en este caso por el espesor pequeño de las películas estudiadas como lo demostró A. Corona.<sup>46</sup>



## **V. CONCLUSIONES**

CAPÍTULO V.

**CONCLUSIONES**

1. Mediante el uso de las técnicas de espectroscopia de rayos X e infrarrojo fue posible evaluar la correcta formación de las películas de HMDSO.
- 2 Los resultados de las *pruebas de impedancia* muestran que esta técnica parece *no ser la adecuada para analizar el comportamiento de películas delgadas cuando éstas presentan defectos o poros ocasionados durante la deposición por plasma.*
- 3 *Las probetas presentan un mejor comportamiento cuando la superficie se ha preparado previamente a la deposición por plasma, mostrando un incremento substancial en el semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist.*
- 4 Los resultados contrastan con *evaluaciones previas para el mismo monómero de diferentes autores, lo cual sugiere que las películas contienen porosidades generadas durante el proceso de deposición*
- 5 El funcionamiento de las películas *debe mejorar con un tratamiento previo a la deposición por plasma, mediante el uso de diferentes técnicas de deposición como podría ser el uso de reactores de microondas o sellando los poros*

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 J M West, Corrosión y oxidación. Fundamentos. México, Limusa, 11, (1986).
- 2 Boening, Herman V Advances in low-temperature Plasma Chemistry Technology, applications. USA Technomic Publishing Company, Inc. VI. 153, 154 (1978)
3. Ibid 153
- 4 Idem
- 5 Ibid, 154
6. Thin solid film, 250, 207(1994).
7. Ibid., idem., 208
8. S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani and Z. Takkouk, *Thin Solid Films* 250, 206-212 (1994)
9. Idem
- 10 Idem
11. A M Wrobel, J.E. Klemberg, M.R Wertheimer and H.P. Schreiber, *J. Macrol. Sci. Chem.*, A15 (2), 197 (1981).
12. C. Bourreau, Y. Catherine and P. García, *Materials Sci. Eng.*, A 139, 376 (1991).
13. A.M Wrobel, J.E Klemberg, M.R. Wertheimer and H.P. Schreiber, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A15 (2), 197 (1981).
14. A M Wrobel, M.R. Wertheimer, J. Dib, and H.P. Schreiber, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A14(3), 321 (1980).
- 15 S Sahli, Y. Segui, S. Hadj Moussa and M. A. Djouadi, *Thin Solid Films* 217, 17 (1992)
- 16 C. Rau, and W. Kulisch, *Thin Solid Films* 249, 28 (1994)
- 17 C Bourreau, Y. Catherine, and P. García, *Plasma Chem Plasma Process.*, 10 (2), 247 (1990)
- 18 T J. Lin, B. H Chun, H.K. Yasuda, D J Yang, and J. A. Antonelli, *J adhesion Sci. Technol* , 5(10), 893 (1991).
19. H.P. Schreiber, M R. Wertheimer, and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films* 72, 487-493 (1980).

- 20 *Ibid*, *idem*, 491
21. D.F Wei, I. Chatterjee and D. A Jones, *Corrosion*, 51(2), 97-104 (1995)
22. F Mansfeld, *Corrosion-NACE* 36 (5), 301-307 (1981)
- 23 J R Scully, and A. T. Hensley, *Corrosion* 50 (9), 705-716 (1994).
24. F. Mansfeld, *Electrochimica Acta*. 35 (10), 1533-1544 (1990).
- 25 F. Mansfeld, *Journal of Applied Electrochemistry* 25, 187-202 (1995).
- 26 F Mansfeld, M. W. Kendig and S. Tsai, *Corrosion-NACE* 38 (9), 556 (1982).
- 27 S. Haruyama, M Asari and T. Tsuru. *Proc. Electrochem. Soc.* 87-2, 197 (1987).
- 28 *Ibid*
- 29 *Ibid*
30. I. Thompson and D. Campbell, *Corrosion Science*, 36(1), 187, 188 (1994)
- 31 *Ibid*, 187-198
32. *Idem*.
33. P R. Seré, A R Armas, C. I. Elsner and A. R. Di Sarli, *Corrosion Science*, 38 (6), 853-866 (1996)
34. *Ibid*, 853
- 35 *Ibid*, 853-866
- 36 *Metals and Alloys in the Unified Numbering System*, 5<sup>th</sup> Edition, Society of Automotive Engineering and ASTM, p 32, (1989)
- 37 F.L. McCrackin and J. Colson, *Natl. Bur. Stds. Tech Note 242 US Govt. Print. Off.*, Washington, D. C., 1964
- 38 Y. M. Tsai, F J. Boerio, W. J. Vand Ooij, D K. Kim and T. Rau, *Surface and interface analysis*, 23, 261-275 (1995)
39. Robert M. Silverstein & G. Clayton Bassler. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1967 pp 102, 103
40. Thompson and D. Campbell, *Corrosion Science*, 36 (1), 187, 188 (1994).
41. F Mansfeld and M.W. Kendig. *ASTM STP 866*, 122 (1985).
42. R. Dies Suárez. *Comportamiento frente a la corrosión de películas delgadas de siloxanos sobre sustratos de Aluminio*. UNAM. Facultad de Química. 1997
43. Haruyama, *Op. Cit.*

44. C.H. Tsai and F. Mansfeld. *Corrosion* 49(9), 726 (1993).
- 45 Skerry and Eden. *Progress in Organic Coatings*, 15, 269-285 (1987).
- 46 Arturo Corona D. Evaluación por impedancia electroquímica de películas delgadas poliméricas. Facultad de Química. 1997

ESTA COPIA NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# TABLAS

Tabla 5. Concentración atómica de una película de INUSO de 2000 Å.

	User Settings	Previous	New	Atomic Concentration	Element Name
	Mode	Area	Height	Linear	Integrated
1	Regions	C1	01	Si1	

File: afm12  
 Source: Standard

Atomic Concentration Table  
 crs, 2000 Å silica like film  
 Source: Standard

Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	35425	0.250	8.54
O1s	709180	0.660	64.73
Si2p	119826	0.270	26.73



Tabla 4. Concentración atómica para una película de IIRSO de 2000 Å a un ángulo de incidencia de 75°.

**a** User Settings Previous New  
**b** Mode Area Height d Baseline Linear Integrated  
**c** Regions C1 01 S11 Fe1  
**d** Element Name

**File:** afm16  
**Units:** Standard  
**Atomic Concentration Table**  
 cps, 2000 Å silica like film  
**Source:** Standard

Element	Area (cts-ev/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	26210	0.250	8.41
O1s	527380	0.660	64.07
Si2p	92660	0.270	27.52

Tabla 5 . Concentración atómica para una película de ILMDSO de 1000 Å después de realizar la prueba de EIF. La muestra estuvo 35 días en la solución 0.5 M NaCl.

**User Settings**   **Previous**   **New**   **Atomic Concentration**   **Element Name**  
**Mode**   **Area**   **Height**   **d**   **Baseline**   **Linear**   **Integrated**  
**Regions**   C1   01   N1   Si1   Na1   Zn1   Ca1   Ag1   Al1   Fe1

**File:**   eis11   **Atomic Concentration Table**  
**Source:**   Standard   crs, 4000Å silica film, 35 days in sea water, after eis

Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	374679	0.250	26.41
O1s	1923663	0.660	51.36
N1s	24720	0.420	1.04
Si2p	274625	0.270	17.92
Na1s	65551	2.300	0.50
Zn2p3	59182	4.800	0.22
Ca2p	21694	1.580	0.24
Ag3d	10954	5.200	0.04
Al2p	18912	0.185	1.80
Fe2p	79286	3.000	0.47

Tabla 6. Concentración atómica para una película de IMDSO de 4000 Å después de realizar la prueba de IIT.

La muestra estuvo 35 días en la solución 0.5 N de NaCl.

**3** User Settings **Previous** New  
**4** Mode Area Height **d** Baseline **Linear** Integrated  
**5** Regions C1 01 Ni S11 Na1 Ca1 Ag1 Al1 **Fe1**

**File:** eis13 **Atomic Concentration Table**  
**Source:** Standard CRS, 4000Å silica film, 35 days in sea water, after eis

Element	Area (cts-ev/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	392970	0.250	34.05
O1s	1389126	0.660	45.59
N1s	23915	0.420	1.23
Si2p	190743	0.270	15.30
Na1s	37580	2.300	0.35
Zn2p3	63604	4.800	0.29
Ca2p	16069	1.580	0.22
Ag3d	7143	5.200	0.03
Al2p	18749	0.185	2.20
Fe2p	101480	3.000	0.73

Tabla 7. Concentración atómica para una película de PMMO de 1000 Å después de realizar la prueba de EIE después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M NaCl.

**3** User Settings **Previous** New **Atomic Concentration** **5** Element Name  
**4** Mode **Area** Height **Baseline** **Linear** Integrated  
**2** Regions C1 01 Ni Si1 Na1 Zn1 Ca1 Ag1 Al1 Fe1

**File:** eis15 **Atomic Concentration Table**  
**Units:** Standard **crs,** 4000Å silica film, 35 days in sea water, after eis **Source:** Standard

Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	216146	0.250	20.68
O1s	1516417	0.660	54.96
N1s	14754	0.420	0.84
Si2p	230452	0.270	20.42
Na1s	37111	2.300	0.39
Zn2p3	29071	4.800	0.14
Ca2p	17455	1.580	0.26
Ag3d	6694	5.200	0.03
Al2p	14051	0.185	1.82
Fe2p	57378	3.000	0.46

Tabla 5. Concentración atómica de una película de  $\text{TiN}_{1.50}$  de 4000 Å después de realizar la prueba de EIT.

Zona 2.

**a** User Settings Previous New  
**c** Mode Area Height d Baseline Linear Integrated  
**g** Regions C1 01 N1 Si1 Na1 Fe1 Ca1 Al1

**Atomic Concentration**

**b** Element Name

**Title:** eis22  
**Units:** Standard

**Atomic Concentration Table**  
 crs, 4000Å sillica film, 35 days in sea water, after eis  
**Source:** Standard

Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	131215	0.250	41.59
O1s	355726	0.660	42.71
N1s	8633	0.420	1.63
Si2p	30235	0.270	8.87
Na1s	6670	2.300	0.23
Fe2p	131620	3.000	3.48
Ca2p	6860	1.580	0.34
Al2p	2686	0.185	1.15

Tabla 9. Concentración atómica para una película de INDSO de 4000 Å después de realizar la prueba de ILE.  
 Zona 2 después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 N de NaCl.

**3** User Settings **Previous** New **Atomic Concentration** **5** Element Name  
 Mode Area Height **Baseline** **Linear** Integrated  
 Regions C1 01 NI Si1 Na1 Fe1 Ca1 Al1

**File:** eis24  
**Units:** Standard

**Atomic Concentration Table**  
 cps, 4000Å silica film, 35 days in sea water, after eis  
**Source:** Standard

Element	Area (cts-ev/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	94140	0.250	45.82
O1s	214753	0.660	39.59
N1s	5600	0.420	1.62
Si2p	10510	0.270	4.74
Na1s	8655	2.300	0.46
Fe2p	125315	3.000	5.08
Ca2p	6000	1.580	0.46
Al2p	3386	0.185	2.23

Tabla 10. Concentración atómica para una película de HfSO de 1000 Å.  
 Zona 2 después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

**Atomic Concentration**  
**Element Name**  
**User Settings** Previous  New   
**Area**  **Height**  **Baseline**  **Linear**  **Integrated**   
**Regions** C1 01 Ni Si1 Na1 Fe1 Ca1 Al1

**File:** eis26  
**Source:** Standard

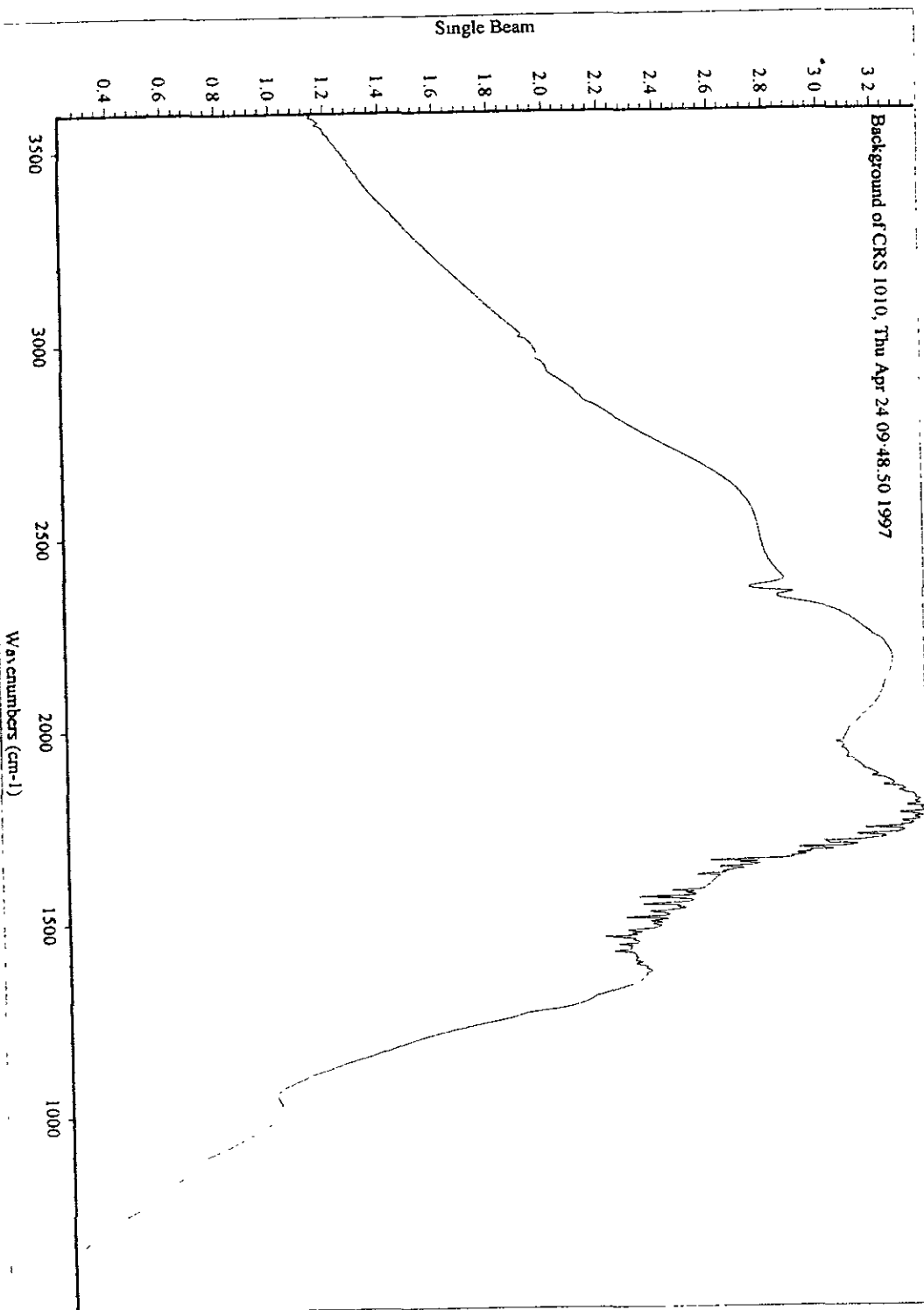
**Atomic Concentration Table**  
 crs, 4000Å silica film, 35 days in sea water, after eis  
**Source:** Standard

Element	Area (cts-eV/s)	Sensitivity Factor	Concentration (%)
C1s	85580	0.250	38.12
O1s	262266	0.660	44.25
N1s	5433	0.420	1.44
Si2p	21680	0.270	8.94
Na1s	10730	2.300	0.52
Fe2p	130715	3.000	4.85
Ca2p	6066	1.580	0.43
Al2p	2413	0.185	1.45

# GRÁFICAS



Figura 4. Diagrama de Infrarojo para substarto metálico (acero 1010).



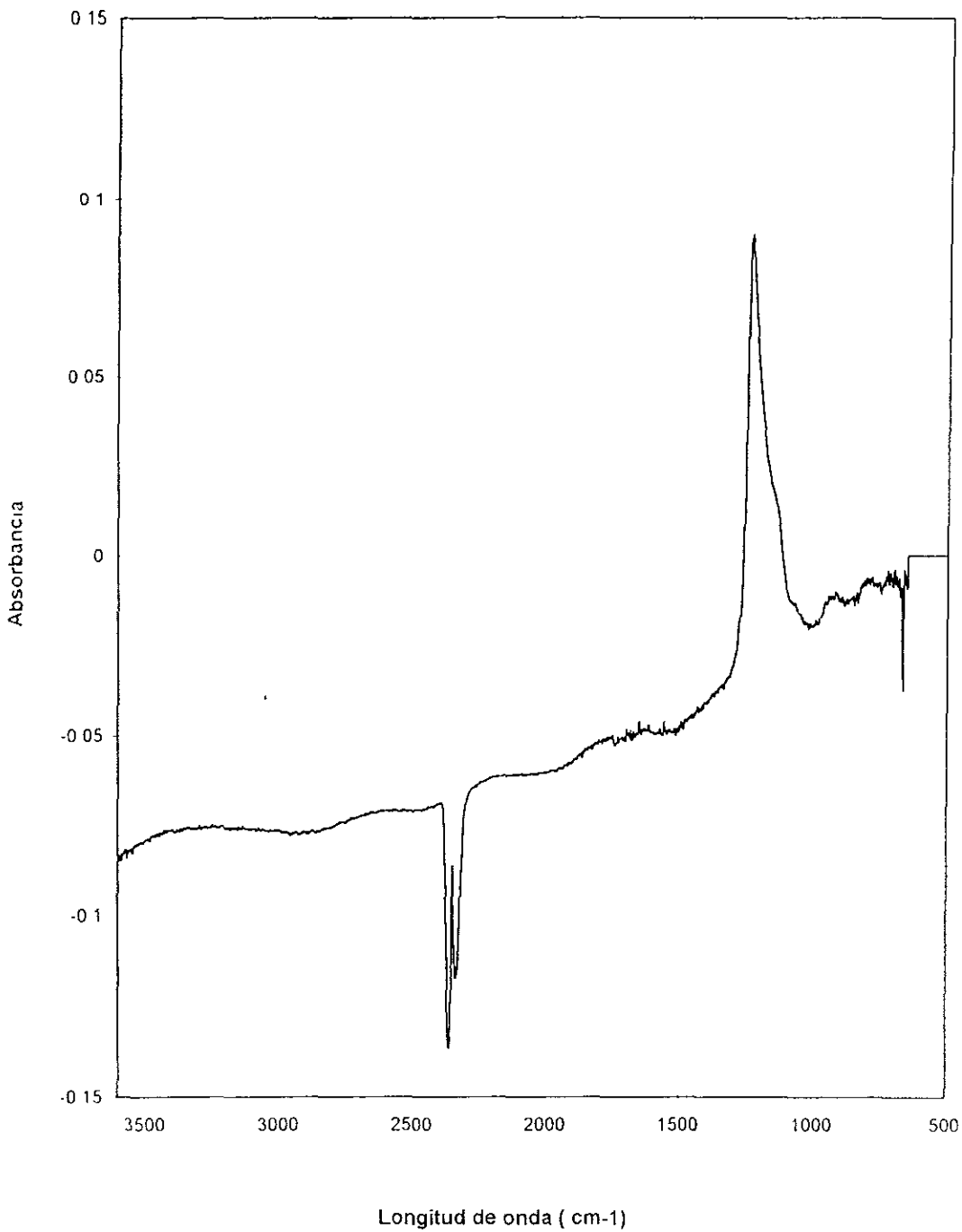


Figura 5. Diagrama de Infrarrojo para una película HMDSO de 2000 Å.

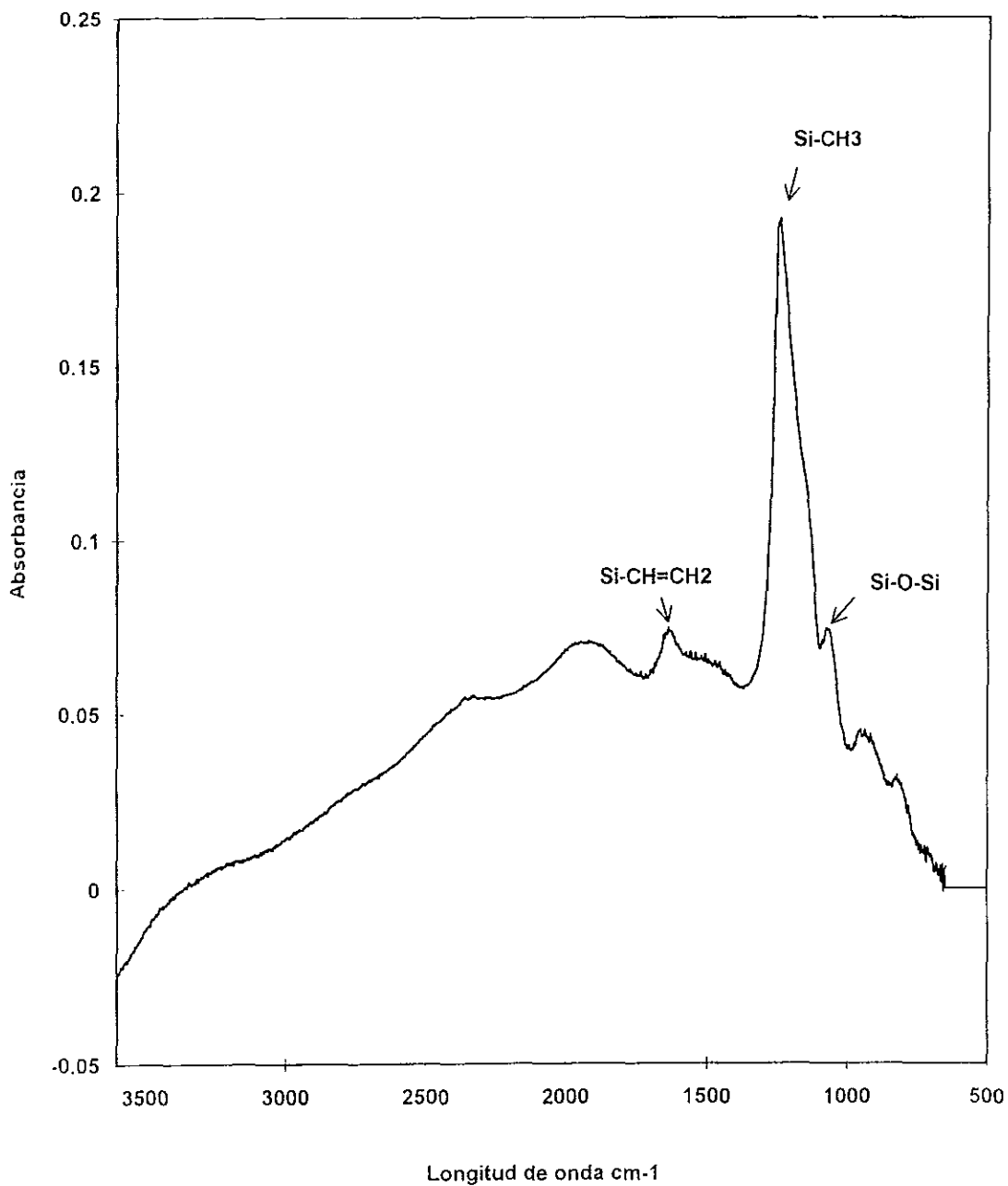


Figura 6. Diagrama de Infrarrojo para una película HMDSO de 2000 Å sobre acero

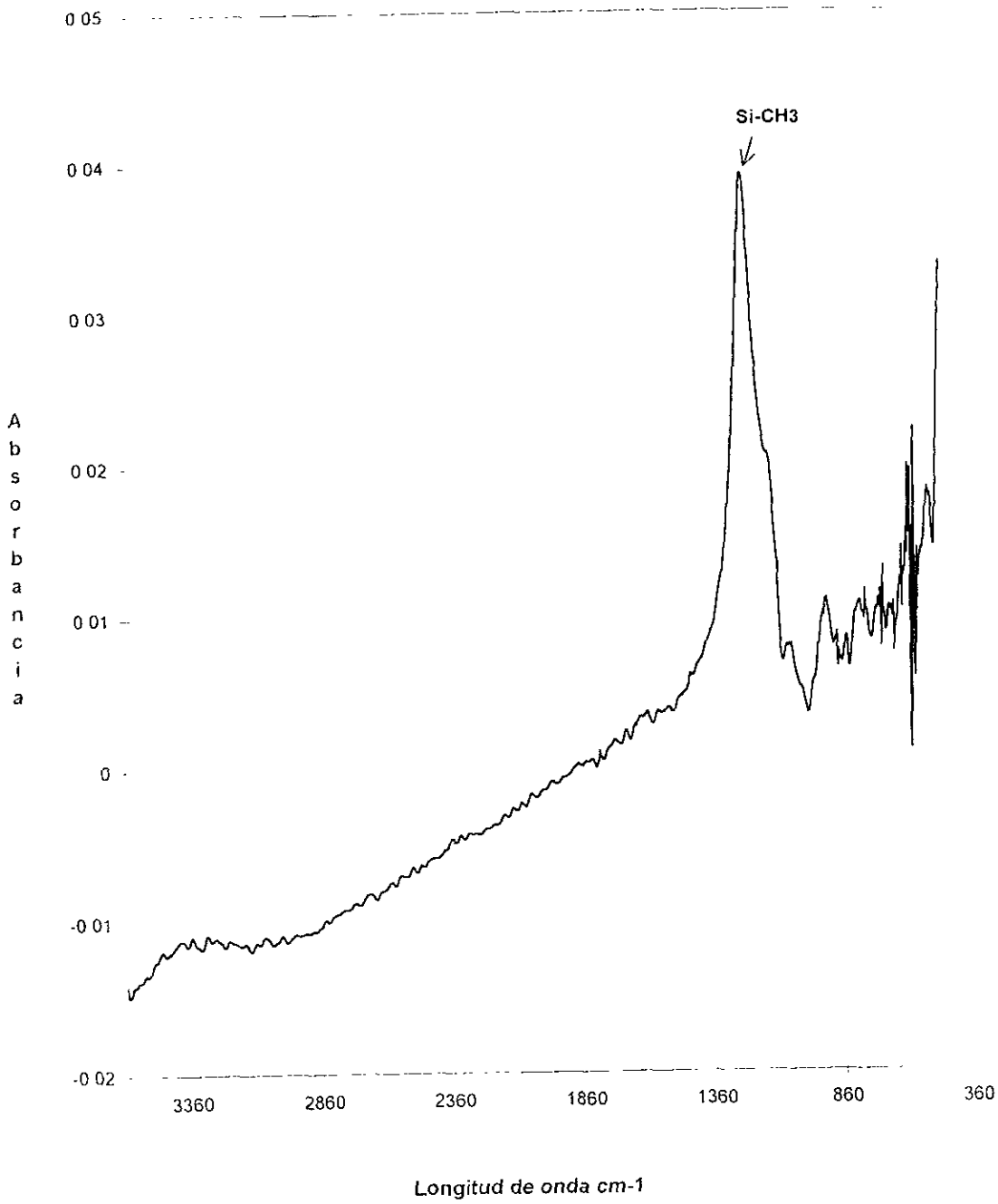


Figura 7. Diagrama de Infrarrojo para una película HMDSO de 4000 Å.

ESCA SURVEY 5/27/97 ANGLE= 15 deg ACQ TIME=2.93 min  
FILE: afm13 cns, 2000 Å silica like film  
SCALE FACTOR=102.341 k c/s, OFFSET= 4.512 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 M

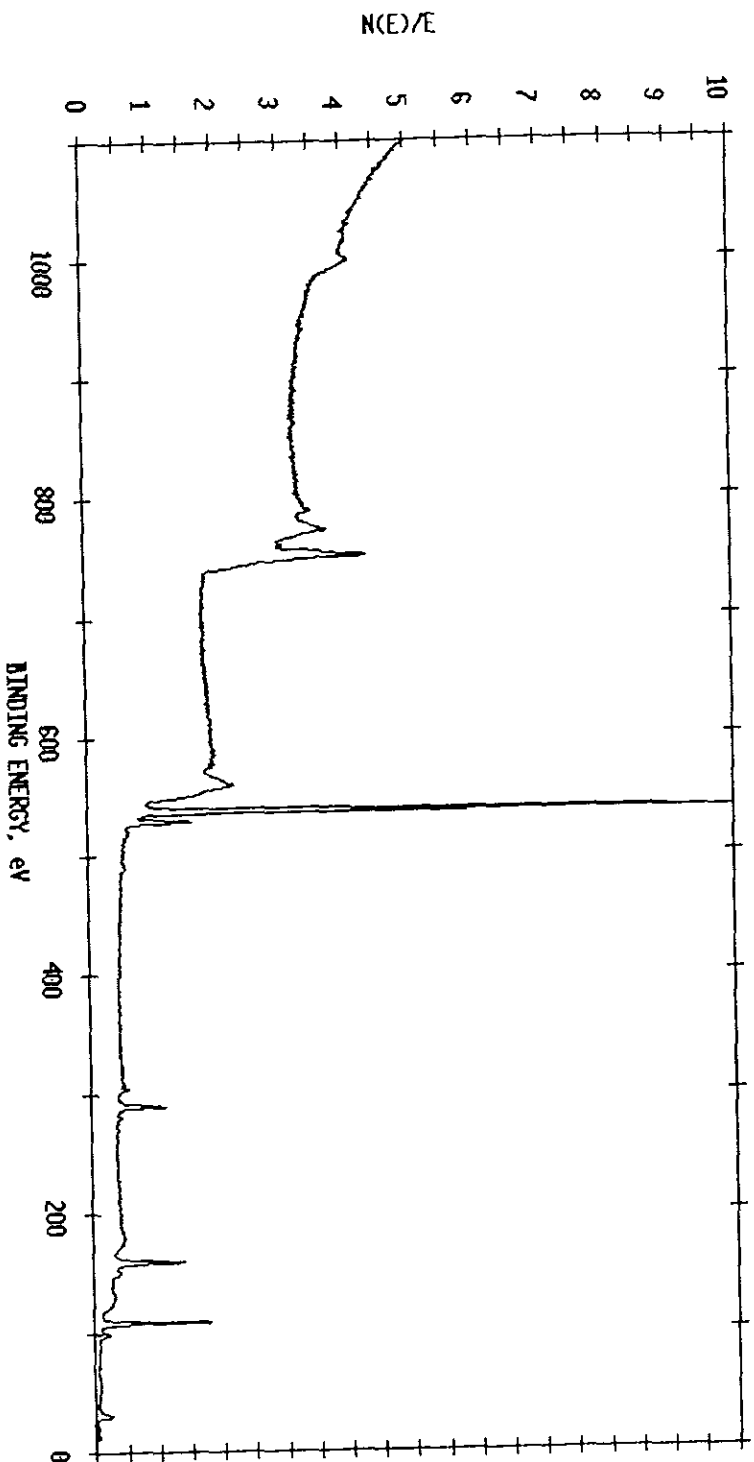


Figura 8. Película de 2000 Å. Ángulo de incidencia de 15°

ESCA SURVEY 5/22/97 ANGLE= 75 deg ACD TIME=2.93 min  
FILE: afn15 crs, 2000 Å silica like film  
SCALE FACTOR=107.278 K c/s, OFFSET= 4.375 K c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 N

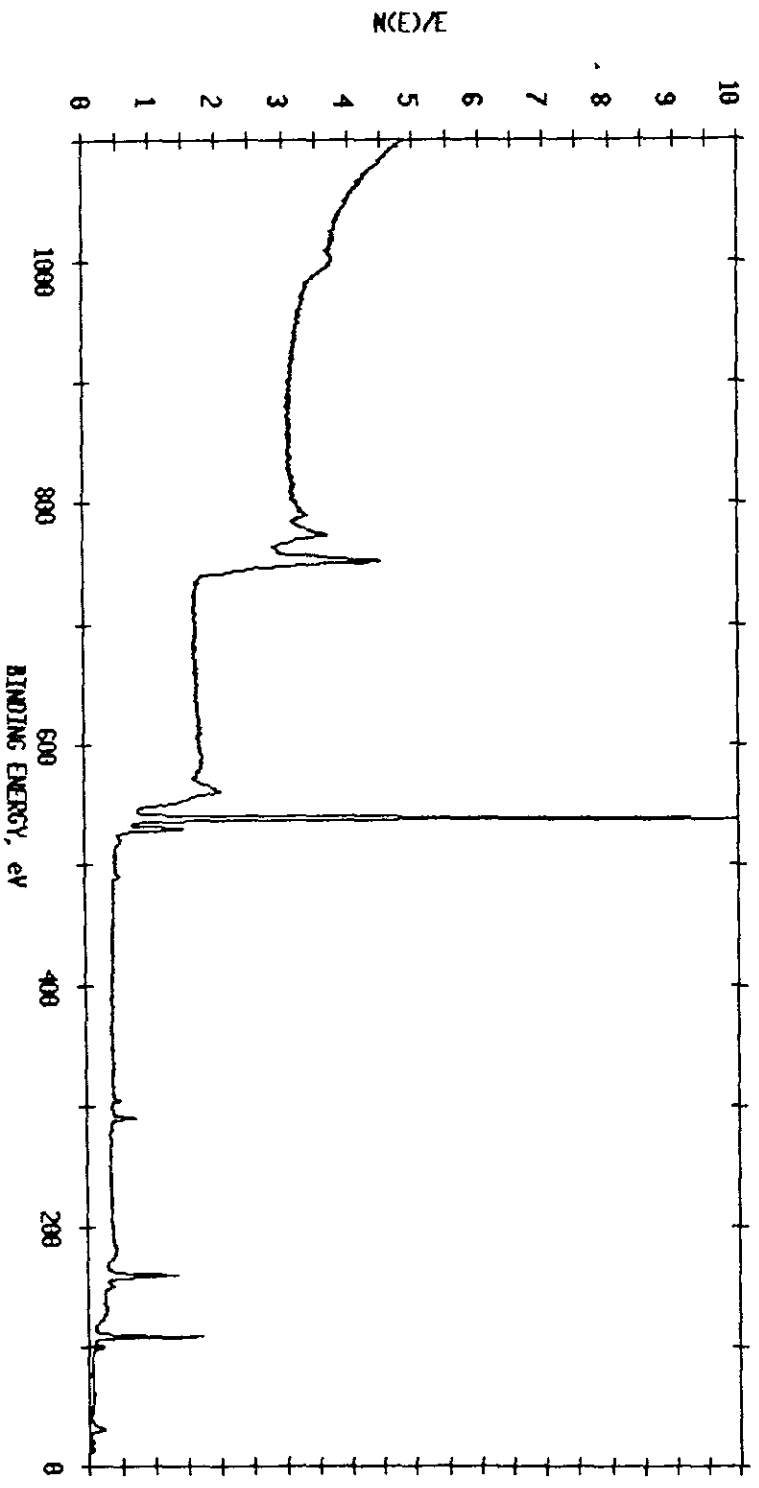


Figura 9. ESCA para una película de 2000 Å usando un ángulo de incidencia de 75°

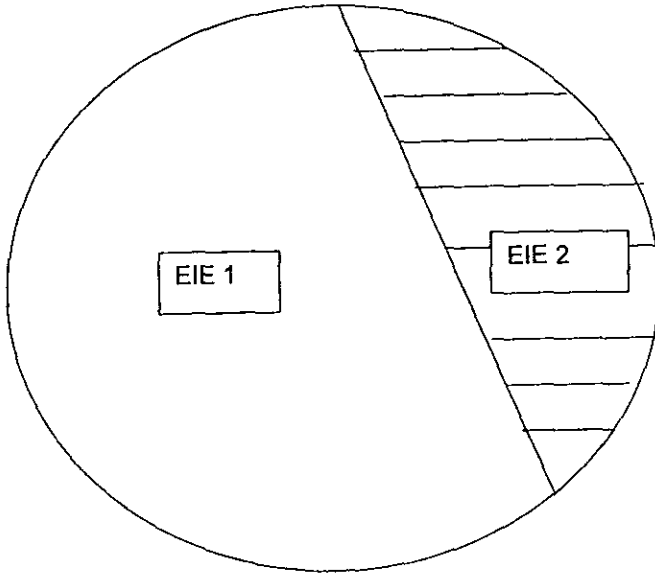
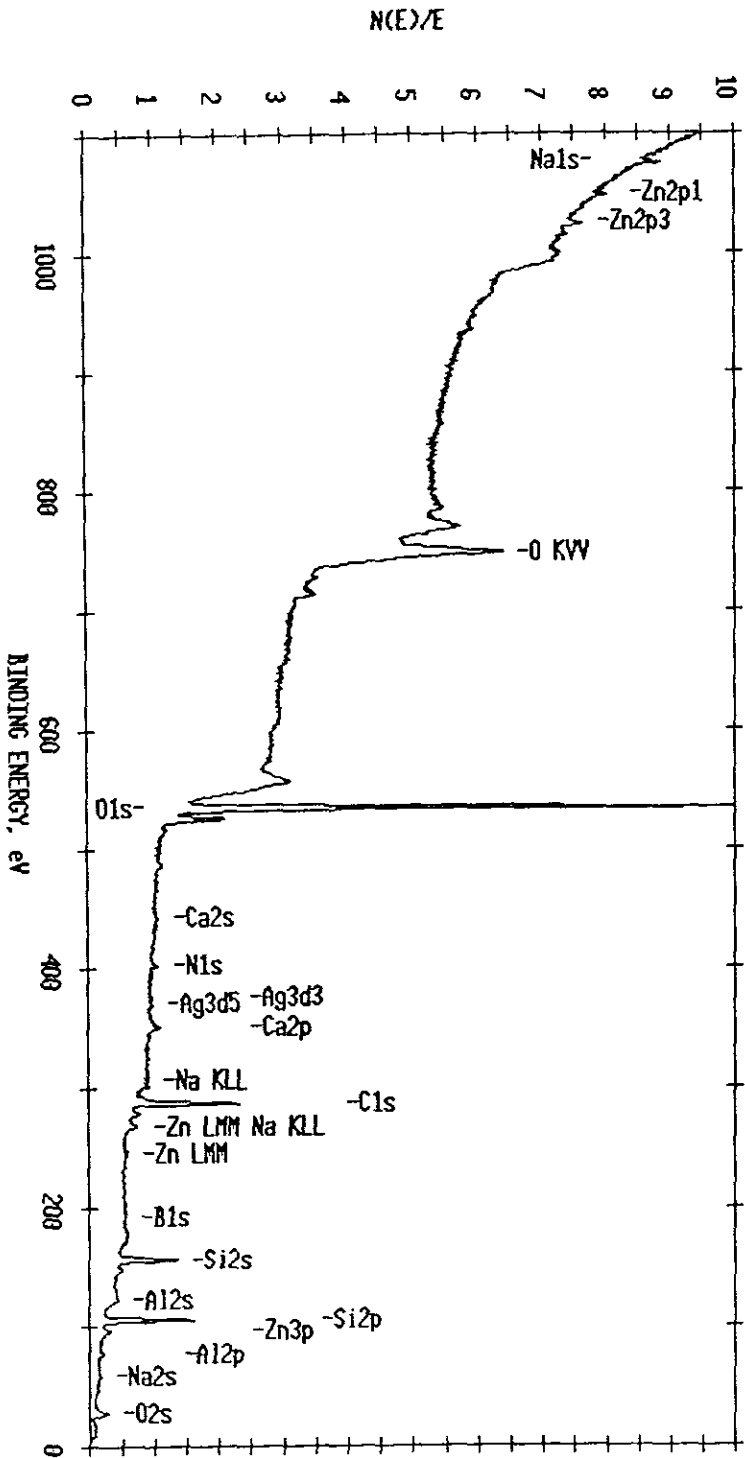


Figura 10. Probeta después de estar inmersa en una solución 0.5 M de NaCl.

EIE 1 representa la zona no corroída y EIE 2 la zona corroída



ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 45 deg ACD TIME=2.93 min  
 FILE: eis11 crs, 4000A silica film, 35 days in sea water, after eis  
 SCALE FACTOR= 89.505 k c/s, OFFSET= 6.713 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 M

Figura 11. ESCA para una película de 4000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M NaCl. Ángulo de incidencia 15°.



ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 15 deg ACQ TIME=2.93 min  
FILE: eis13 crs, 4000A silica film, 35 days in sea water, after eis  
SCALE FACTOR= 67.759 k c/s, OFFSET= 5.175 k c/s PASS ENERGY= 89.650 eV Mg 300 M

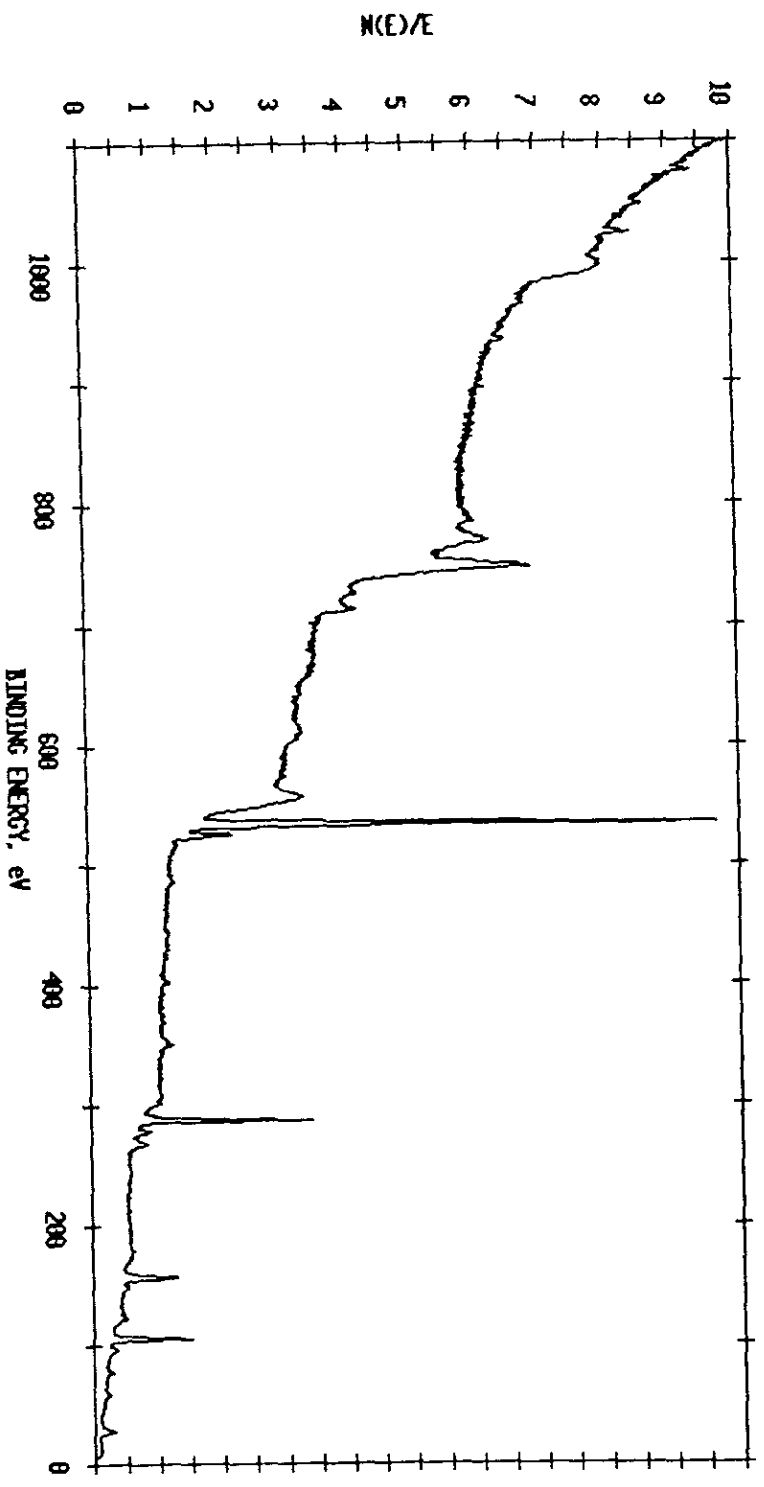


Figura 12. ESCA para una película de 4000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M NaCl usando un ángulo de incidencia de 15 °

ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 75 deg ACO TIME=2.93 min  
FILE: eisl5 cfs, 40000 silica film, 35 days in sea water, after eis  
SCALE FACTOR= 71.101 k c/s, OFFSET= 4.775 k c/s PRSS ENERGY= 89.650 eV Mg 300 N

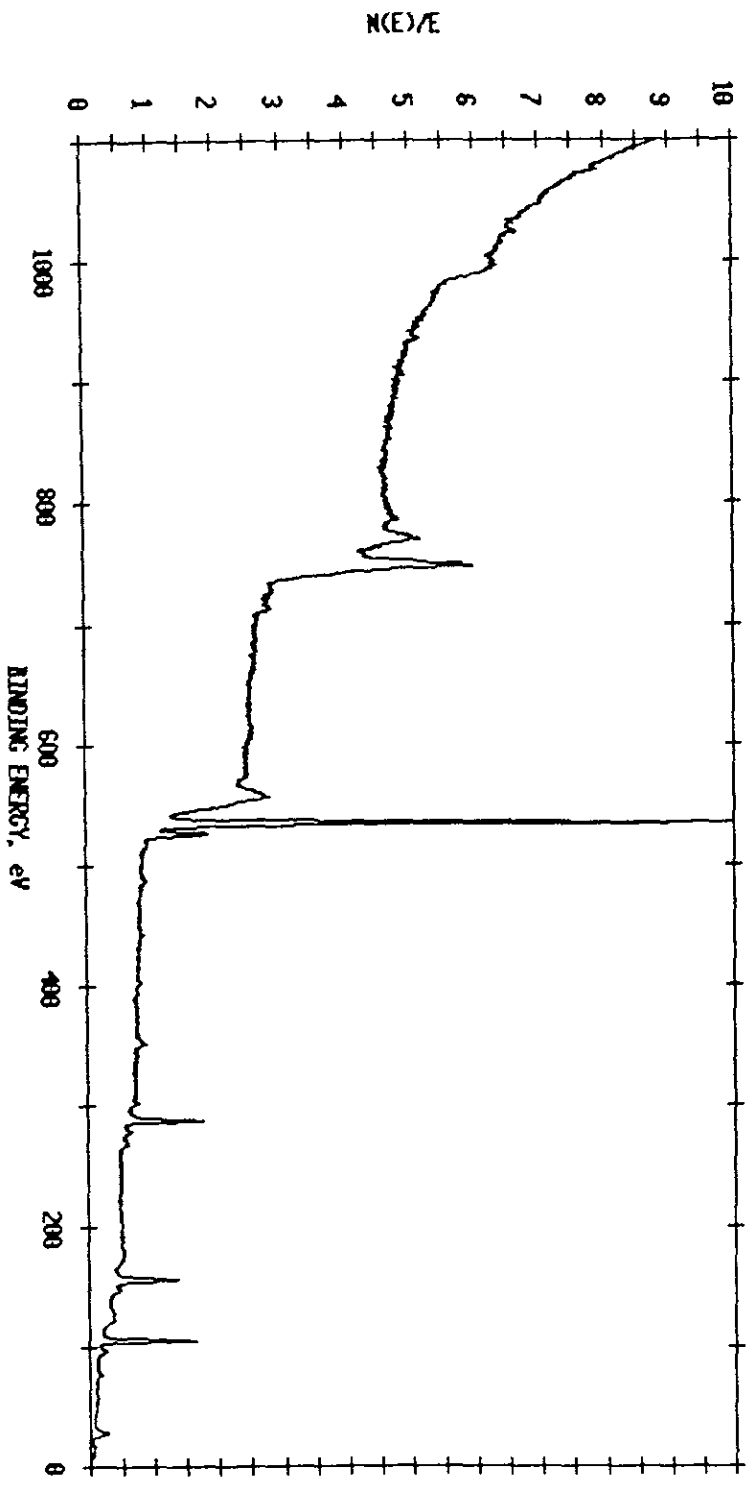


Figura 15. ESCA para una película de 1000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl usando un ángulo de 75°.

ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=2.93 min  
FILE: eis21 crs, 4000A silica film, 35 days in sea water, after eis  
SCALE FACTOR=109.615 k c/s. OFFSET= 7.537 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 N

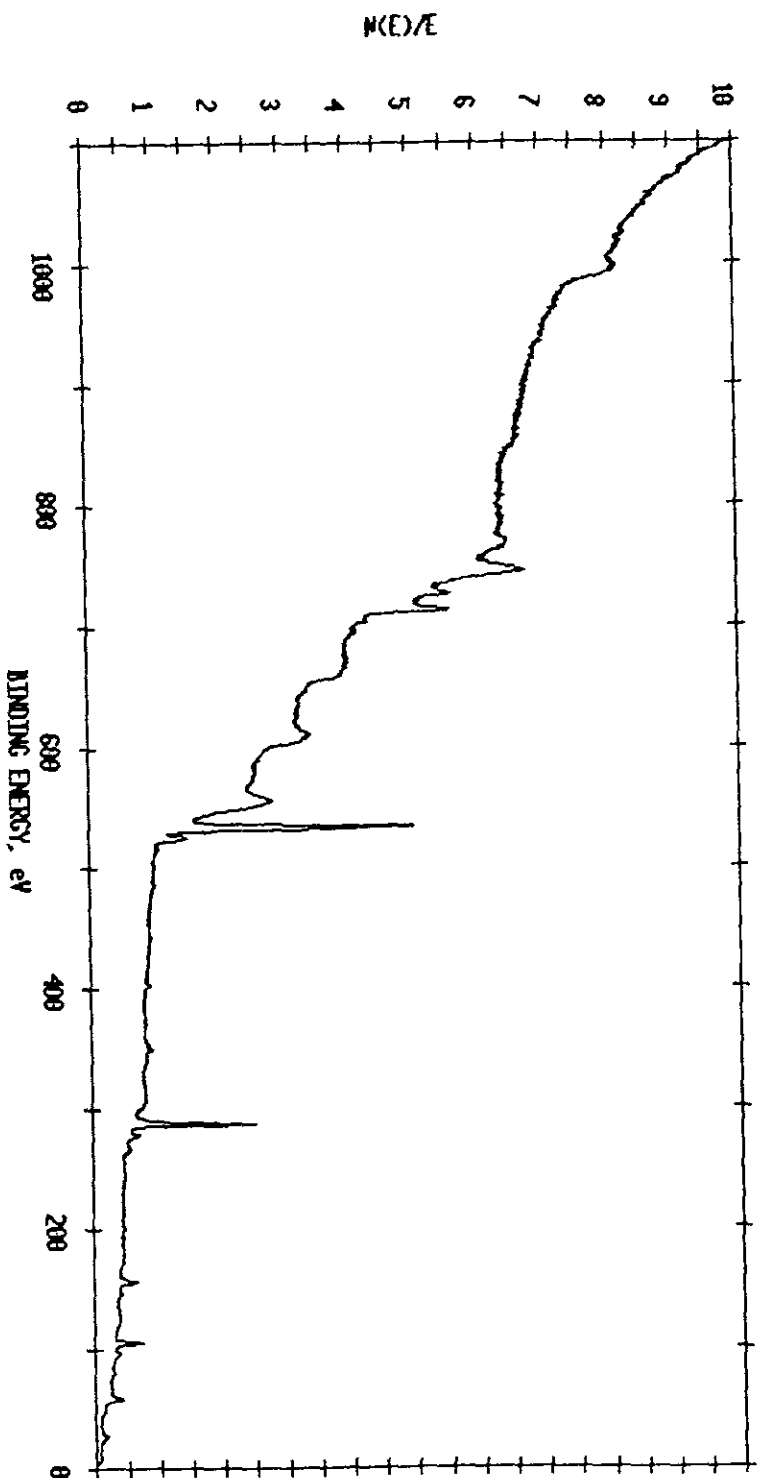


Figura 14. ESCA para una película IMISO de 4000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl usando un ángulo de incidencia de 45°

ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 15 deg FCD TIME=2.93 min  
FILE: eis23 c/s, 40000 silica film, 35 days in sea water, after eis  
SCALE FACTOR= 93.189 k c/s, OFFSET= 5.137 k c/s PRSS ENERGY= 89.458 eV Mg 300 M

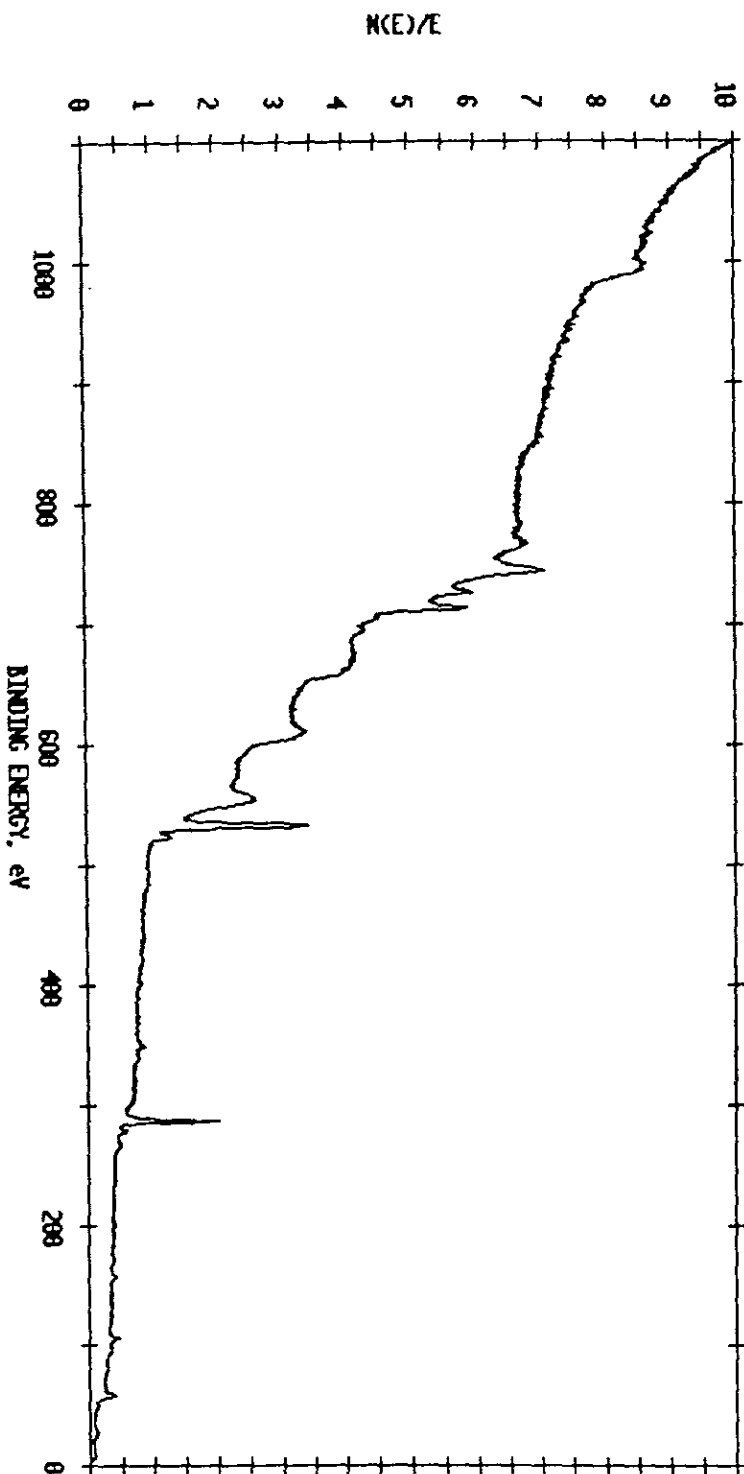


Figura 15. ESCA para una película de 4000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl utilizando un ángulo de incidencia de 15°

ESCA SURVEY 5/15/97 ANGLE= 75 deg ACQ TIME=2.93 min  
FILE: eis25 crs, 40004 silica film, 35 days in sea water after eis  
SCALE FACTOR= 97.770 k c/s, OFFSET= 5.637 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 W

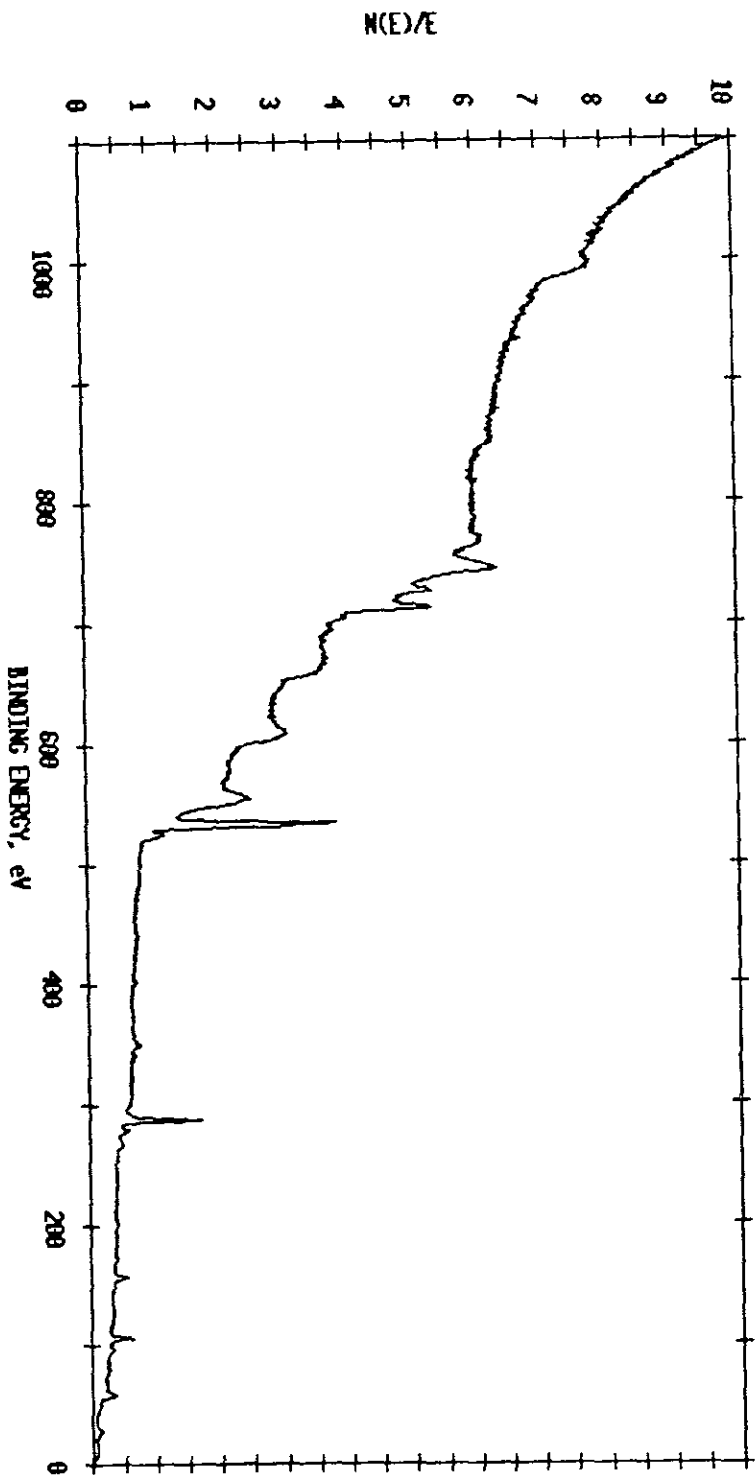


Figura 16. ESCA para una película de IMDSO de 4000 Å después de 35 días de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl usando un ángulo de incidencia de 75°.

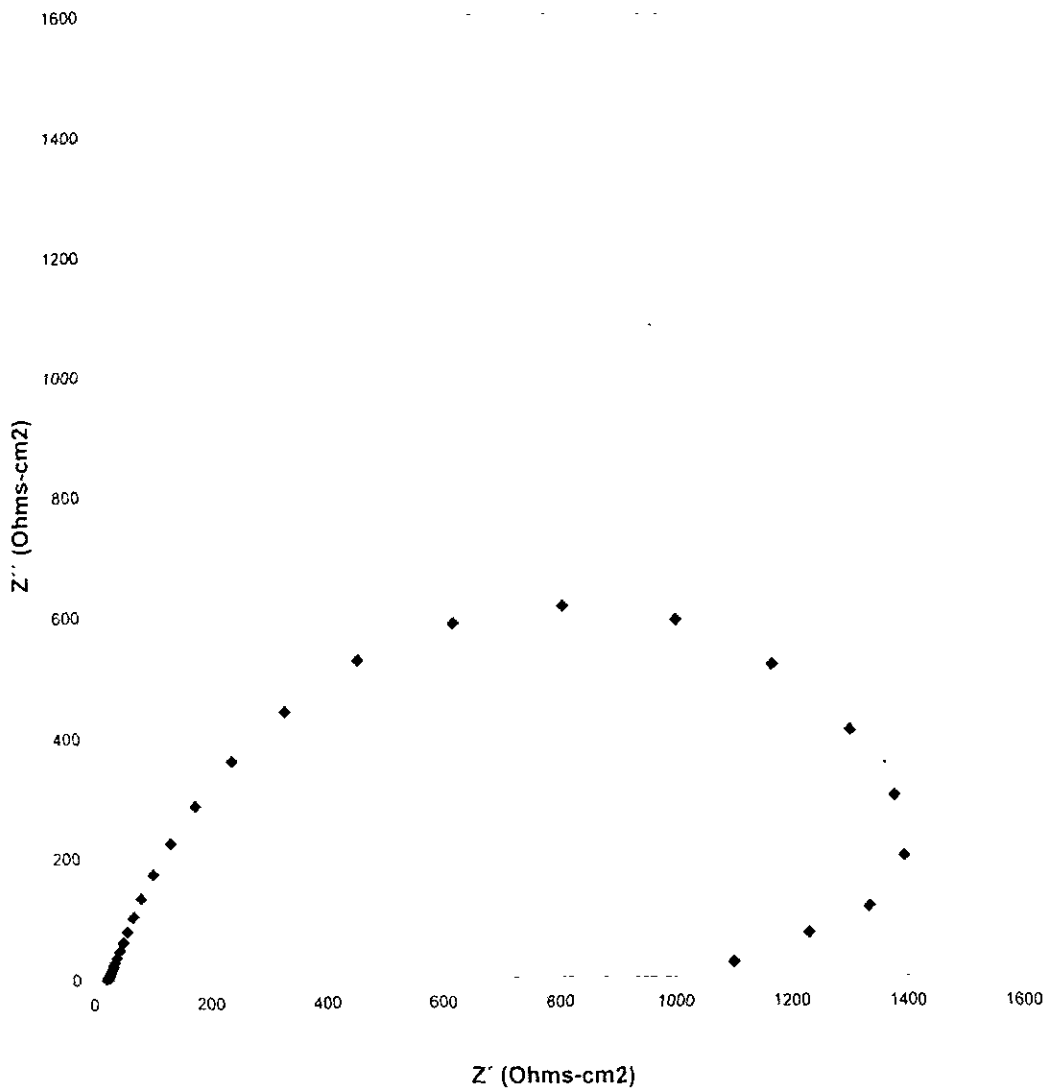


Figura 17. Diagrama de Nyquist para Acero 1010 al tiempo 0.

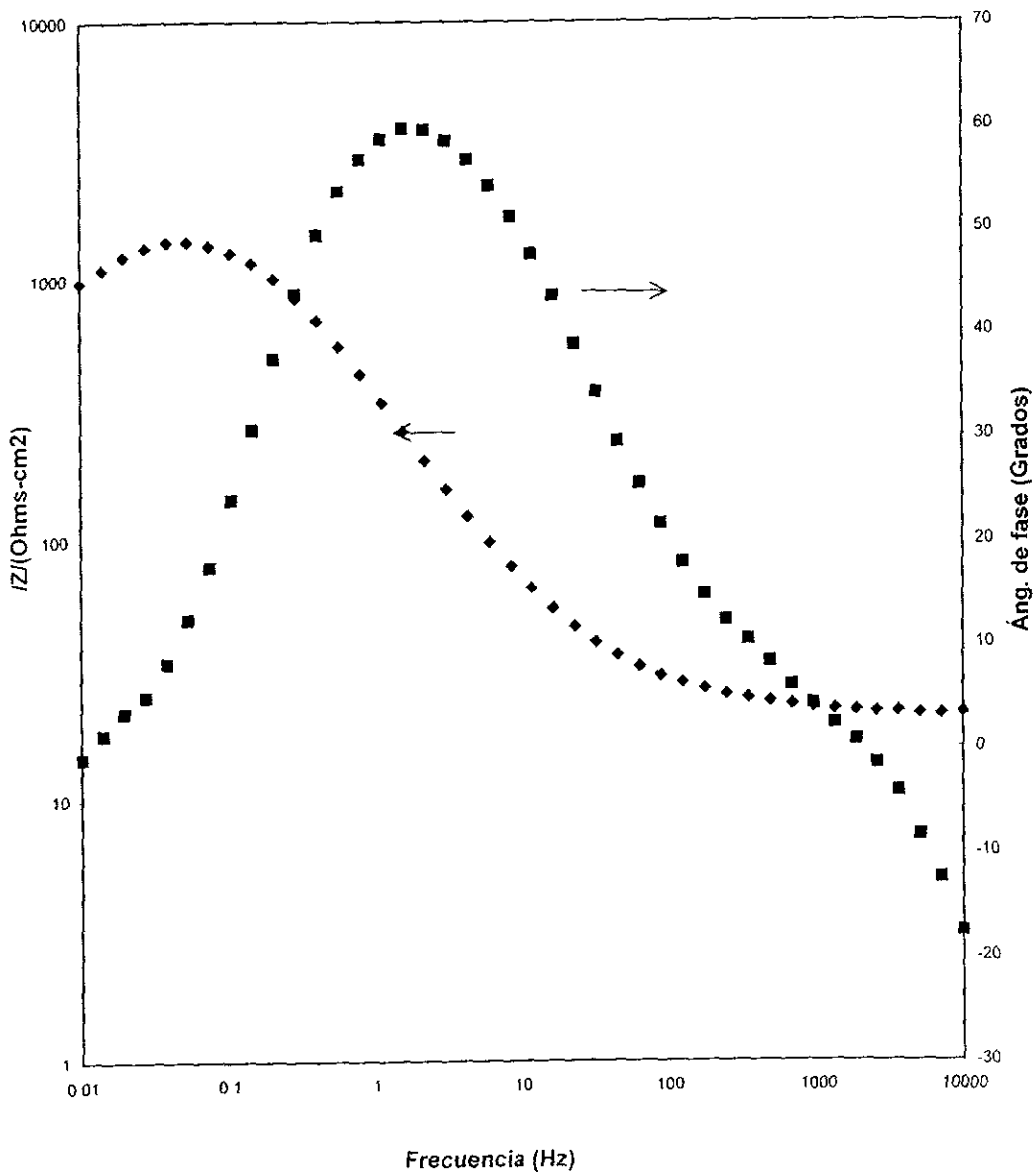


Figura 18. Diagrama de Bode para Acero 1010 al tiempo 0 .

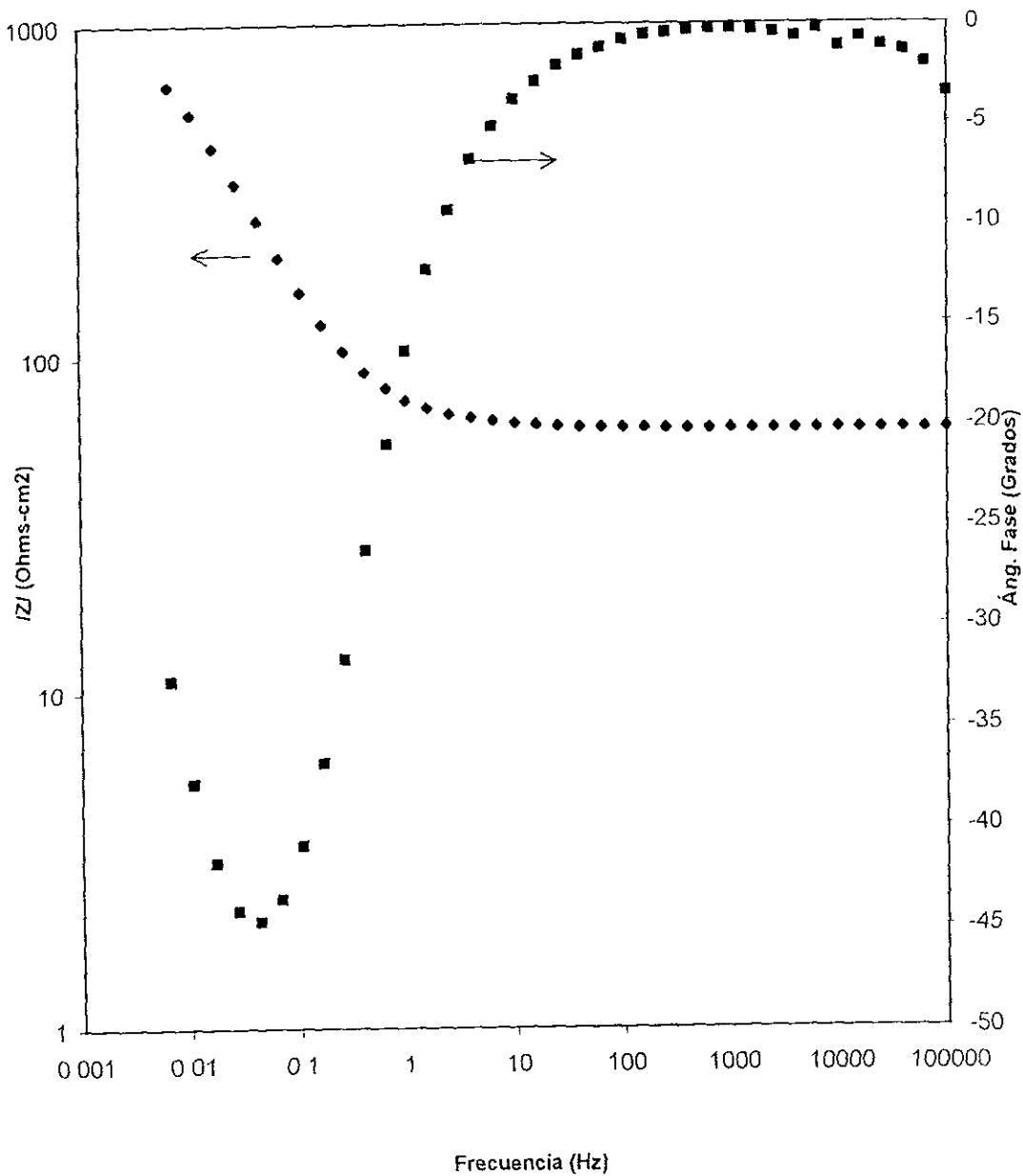


Figura 19. Diagrama de Bode para acero a las 3 semanas de inmersión en una solución de NaCl 0.5 M.



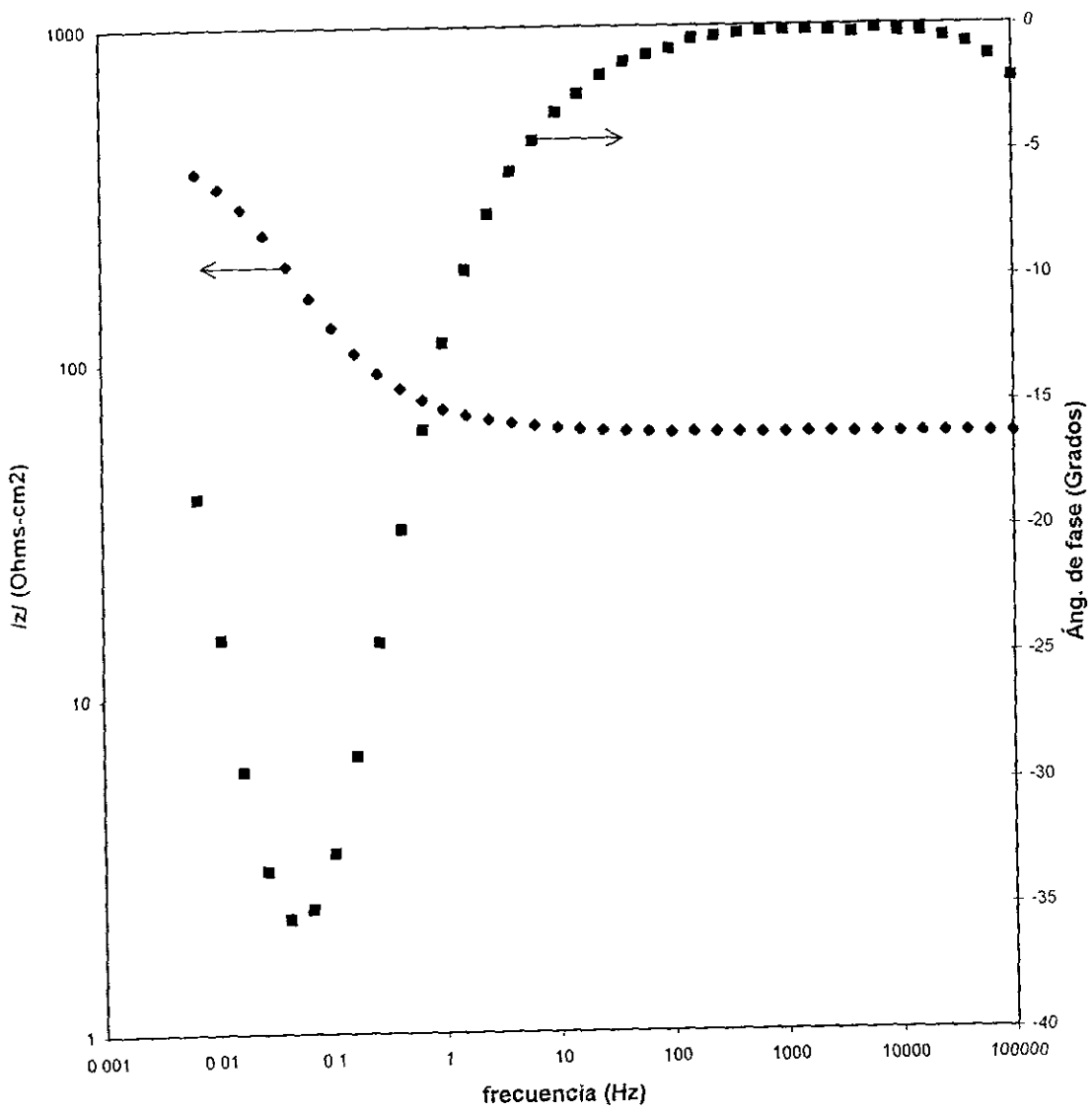


Figura 20. Diagrama de Bode para acero después de estar inmerso durante 5 semanas en una solución 0.5 M de NaCl

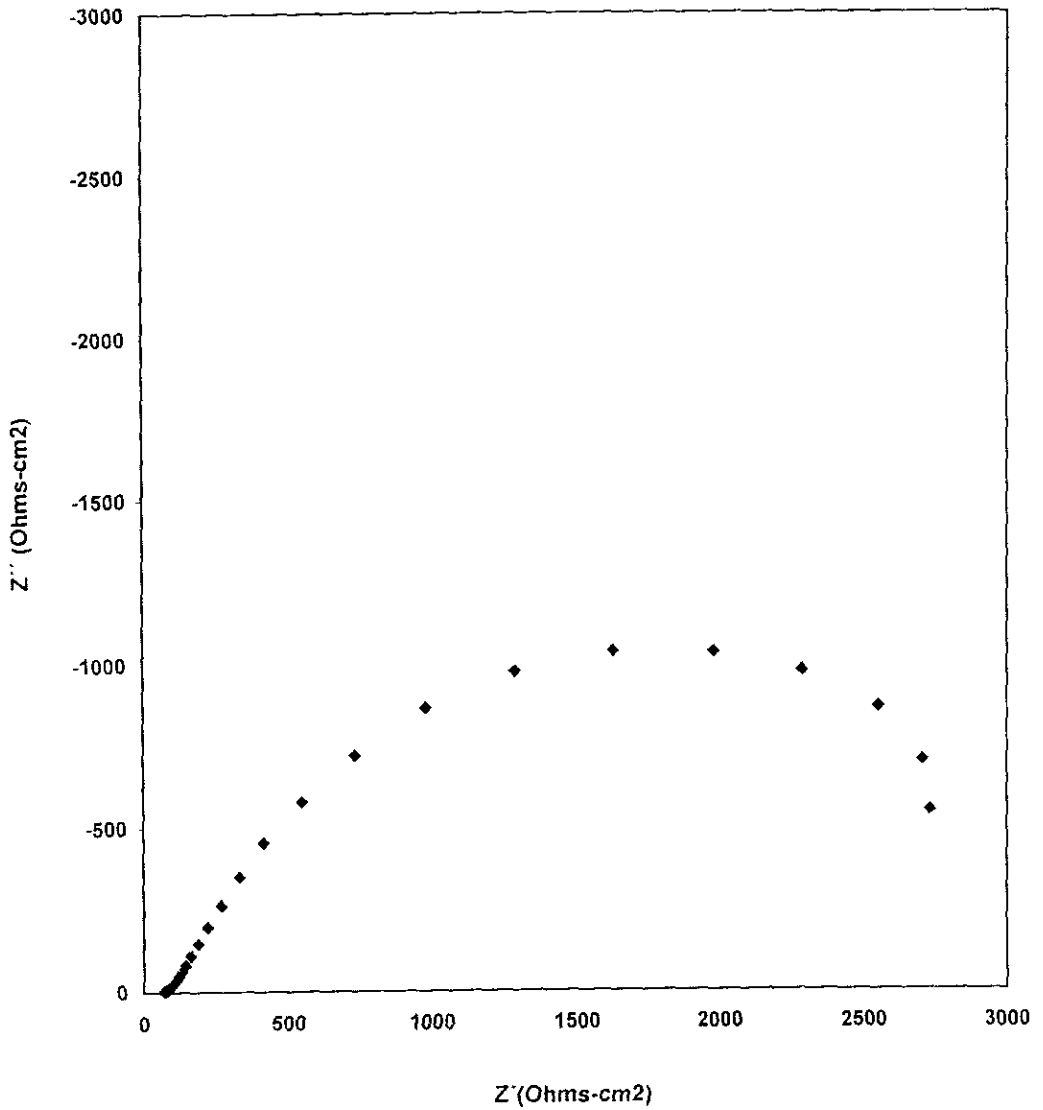


Figura 21. Diagrama de Nyquist para una película de HMDSO de 700 Å al tiempo cero de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

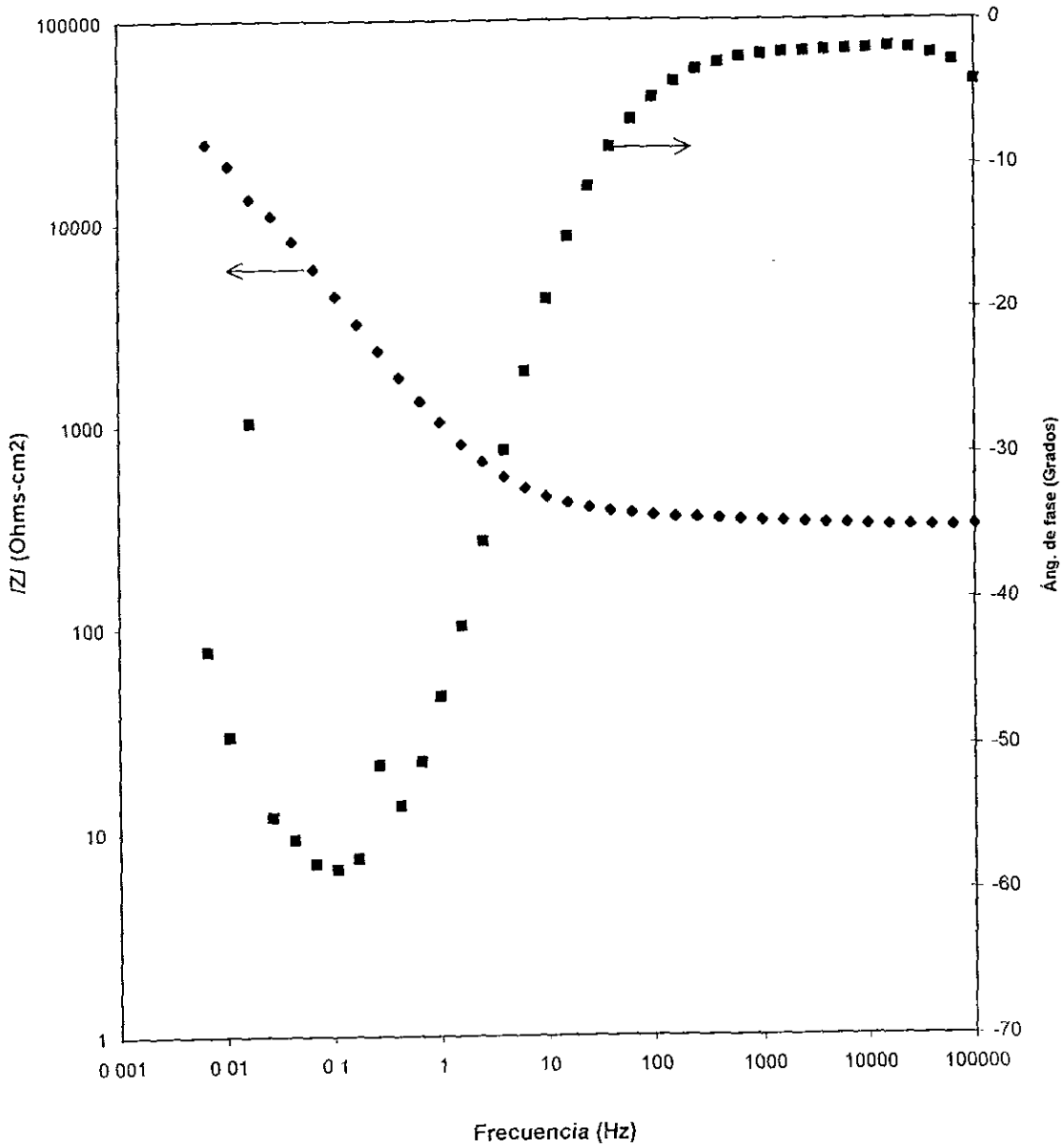


Figura 22. Diagrama de Bode para una película HMDSO de 700 Å al tiempo 0 de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl

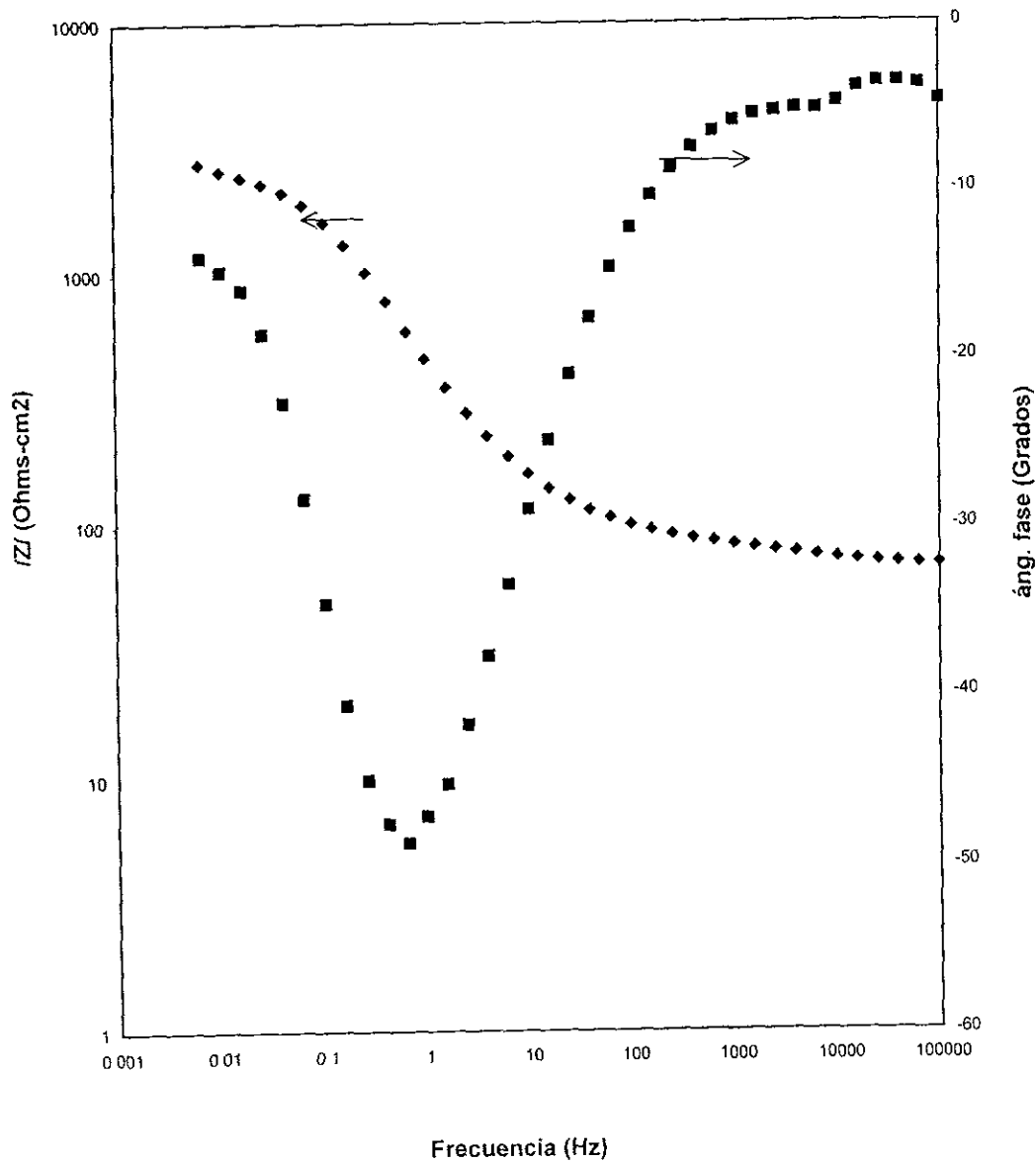


Figura 23. Diagrama de Bode para una película HMDSO de 700Å después de 1 día de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

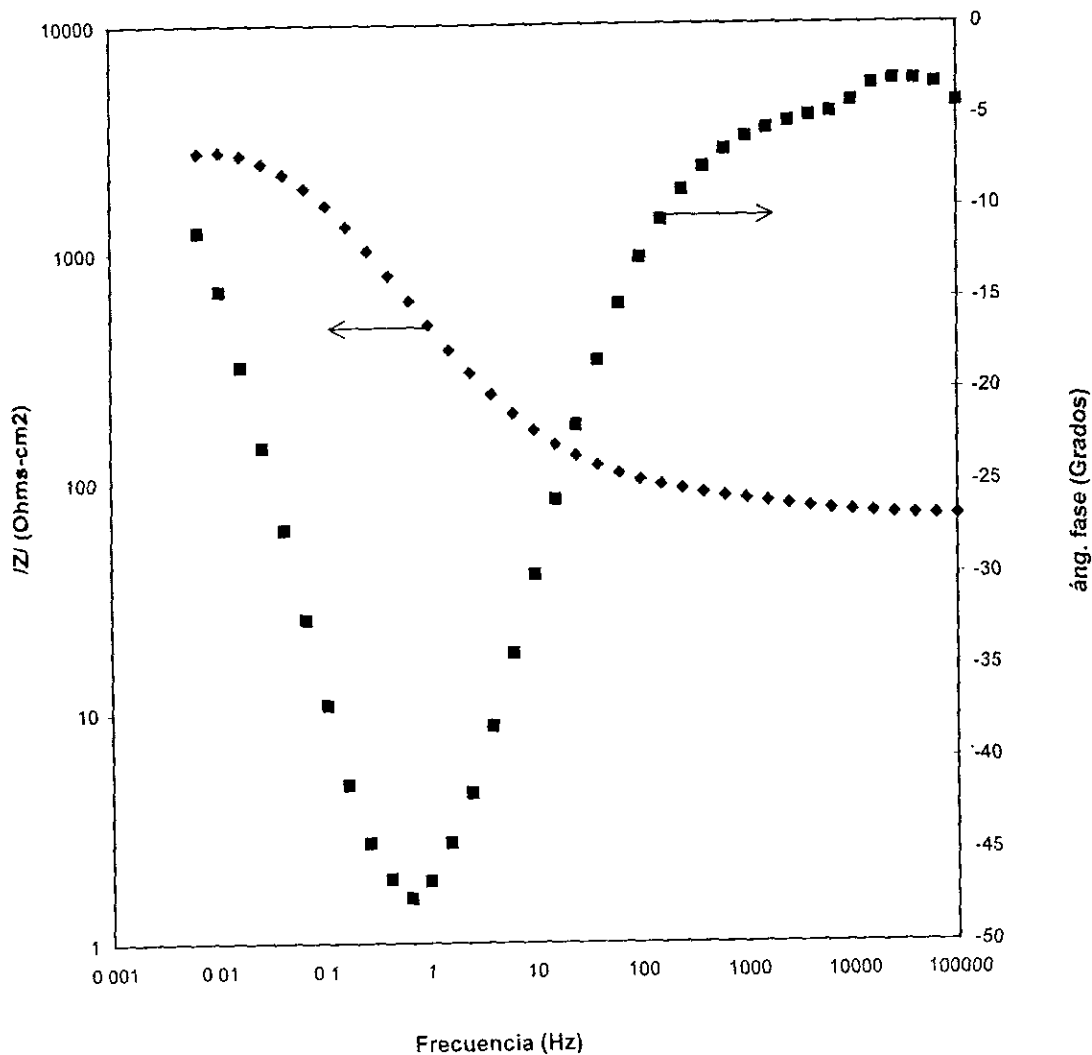


Figura 24. Diagrama de Bode para la segunda probeta con una película HMDSO de 700 Å después de 1 día de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

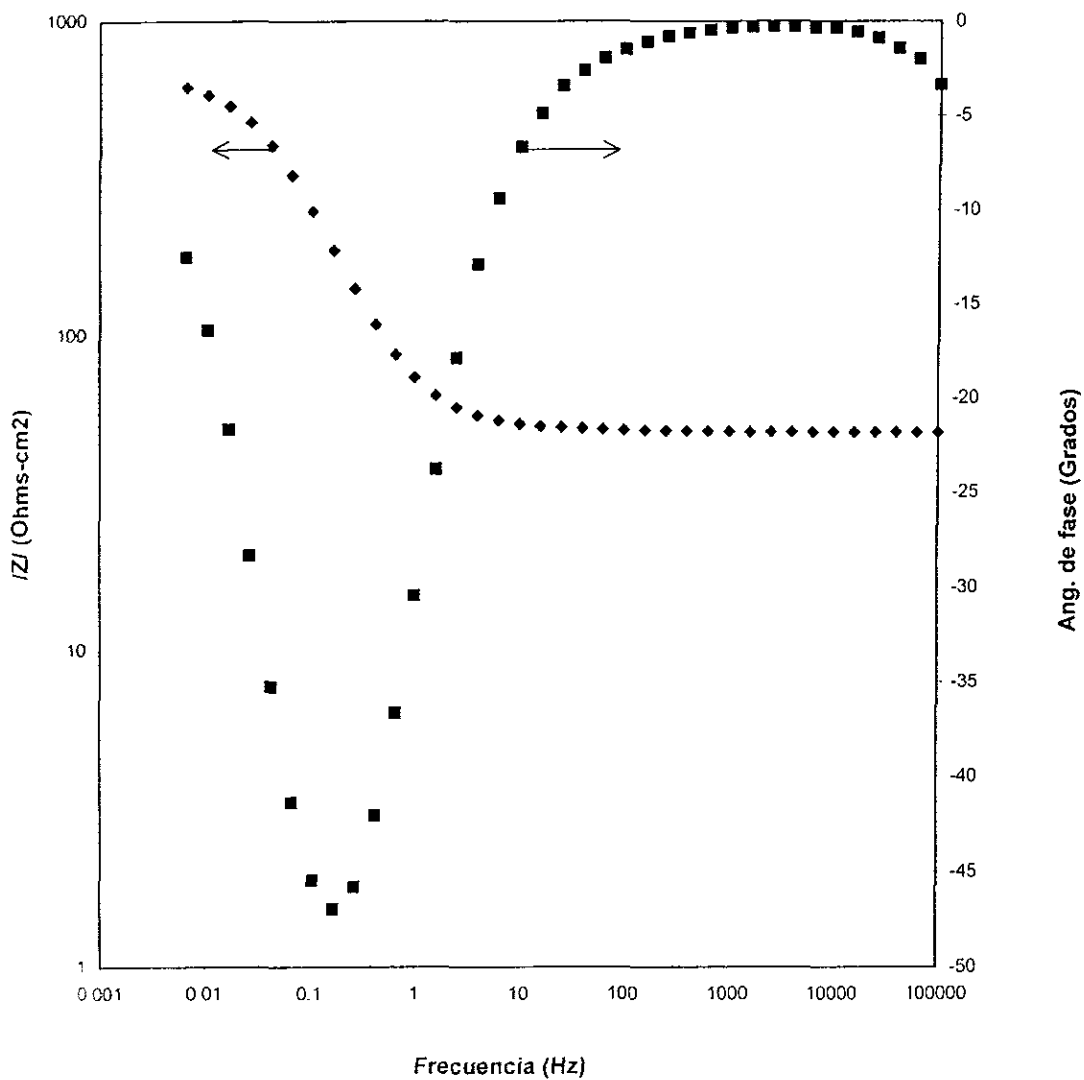


Figura 25. Diagrama de Bode para una película de HMDSO de 700 Å después de estar inmersa en una solución 0.5 M de NaCl durante 3 semanas.

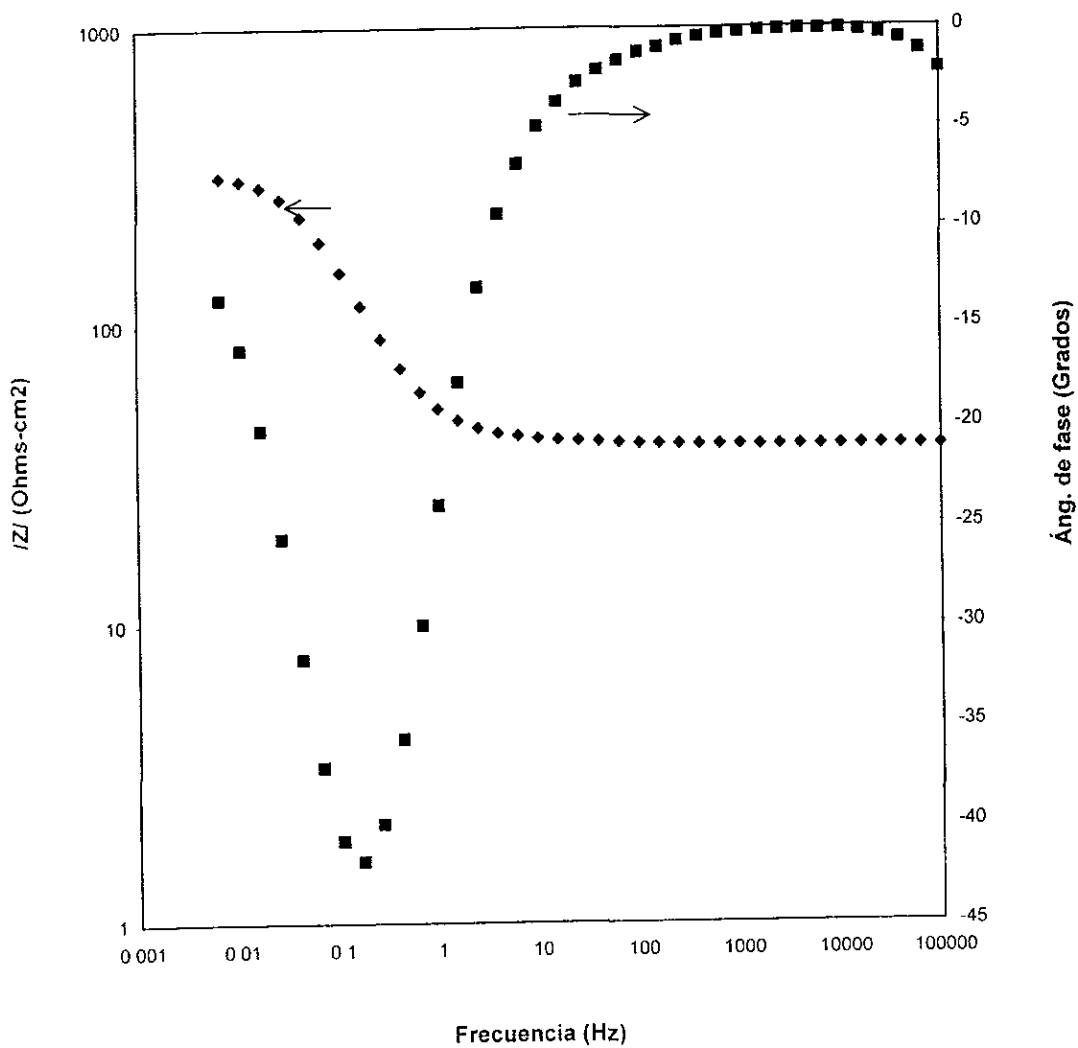


Figura 26. Diagrama de Bode para una película de HMDSO de 700 Å después de estar inmersa en una solución 0.5 M de NaCl durante 5 semanas.

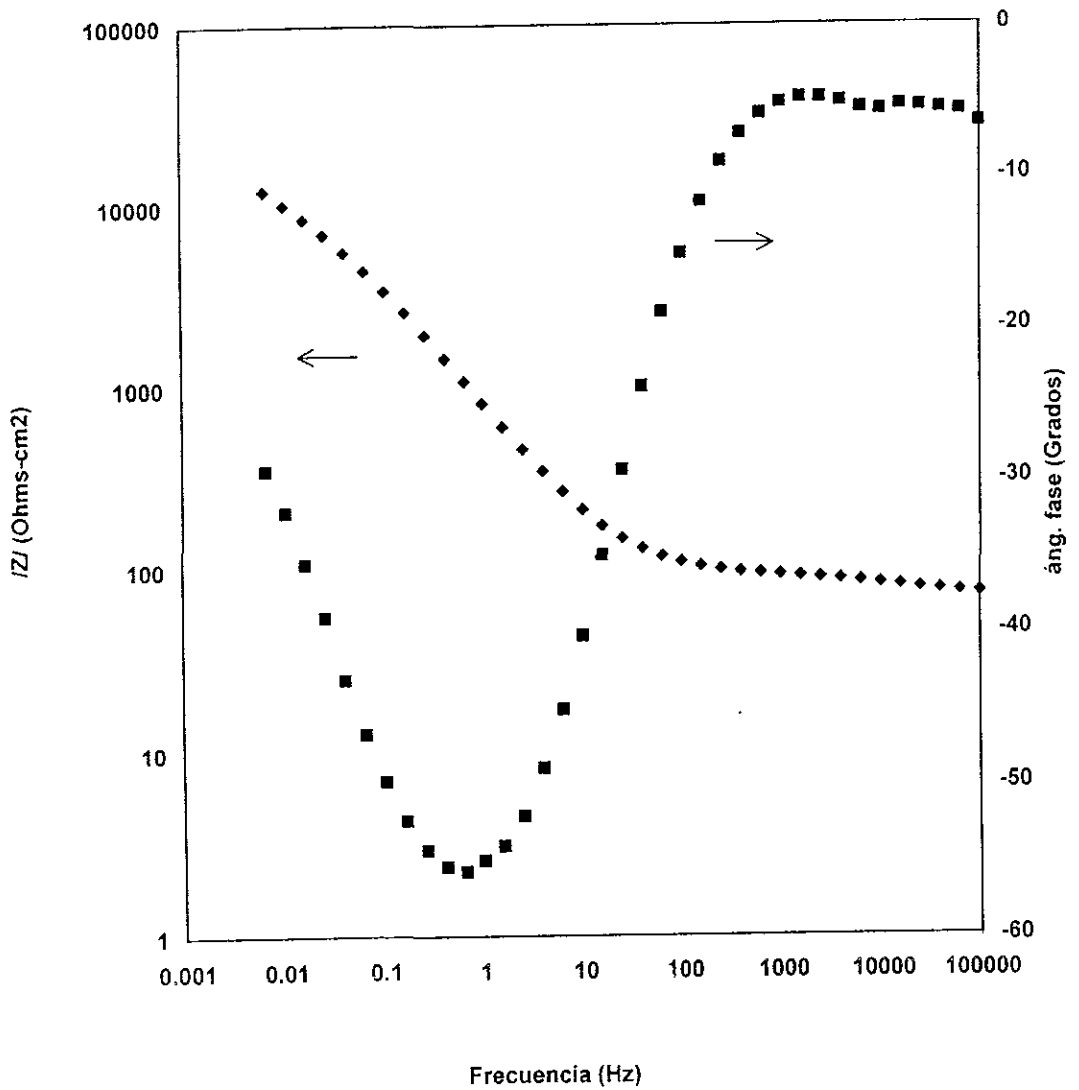


Figura 27. Película de HMDSO de 4000 Å de espesor al tiempo 0 de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl



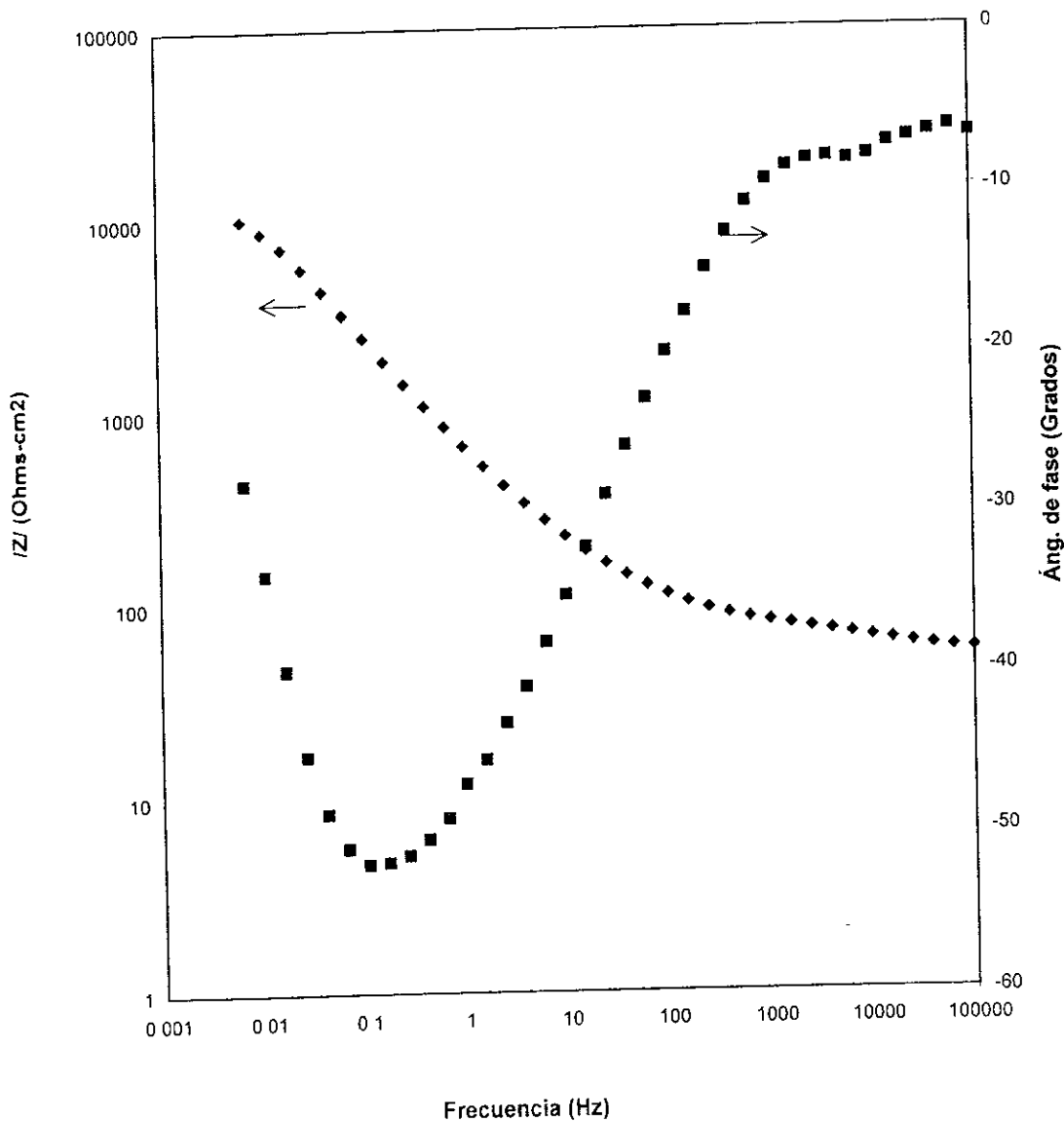


Figura 28. Película de HMDSO de 4000 Å de espesor después de estar inmersa en una solución de 0.5 M de NaCl durante 3 semanas.

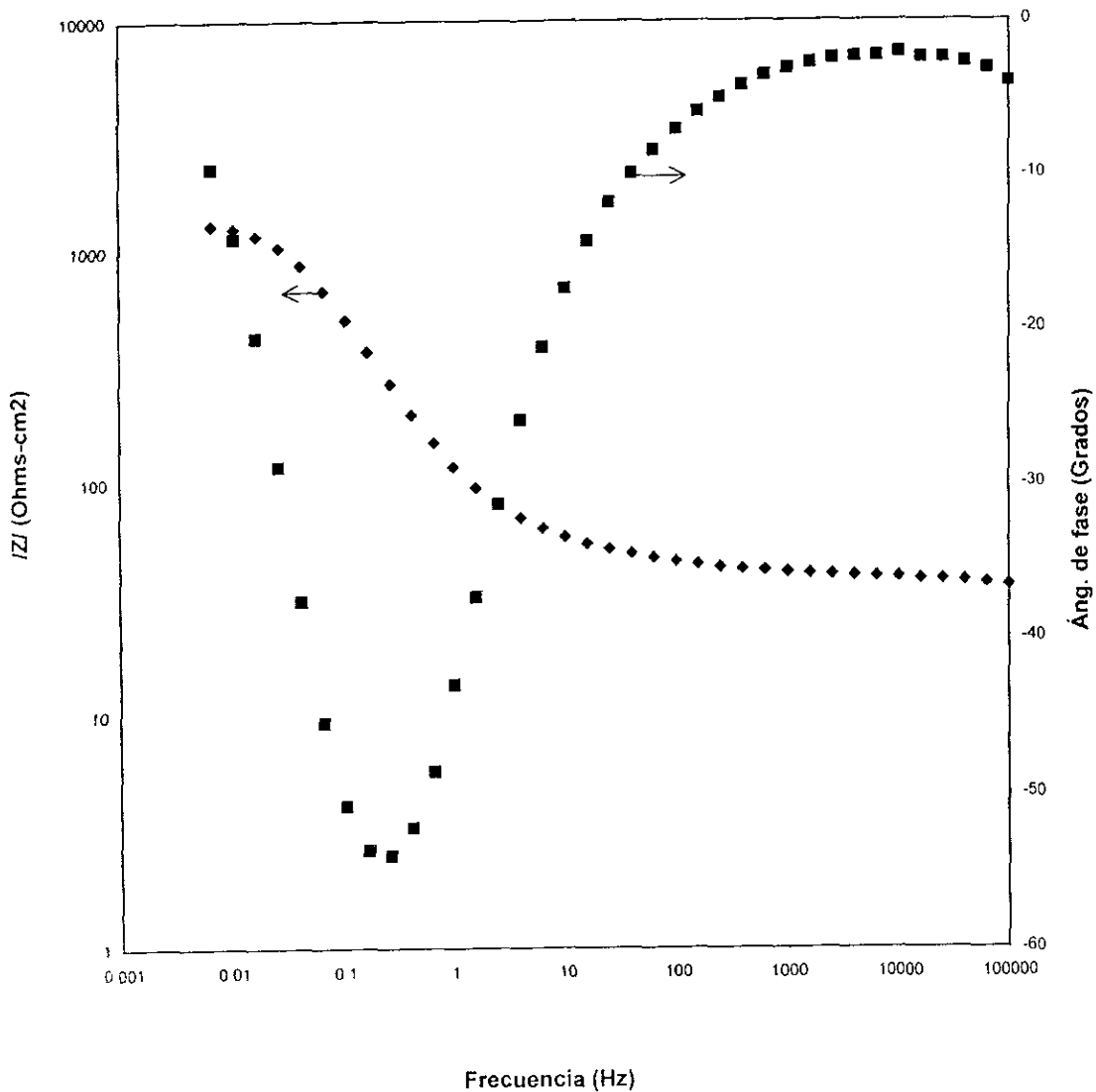


Figura 29. Diagrama de Bode para una película de HMDSO de 4000 Å después de estar inmersa en una solución 0.5 M de NaCl durante 5 semanas

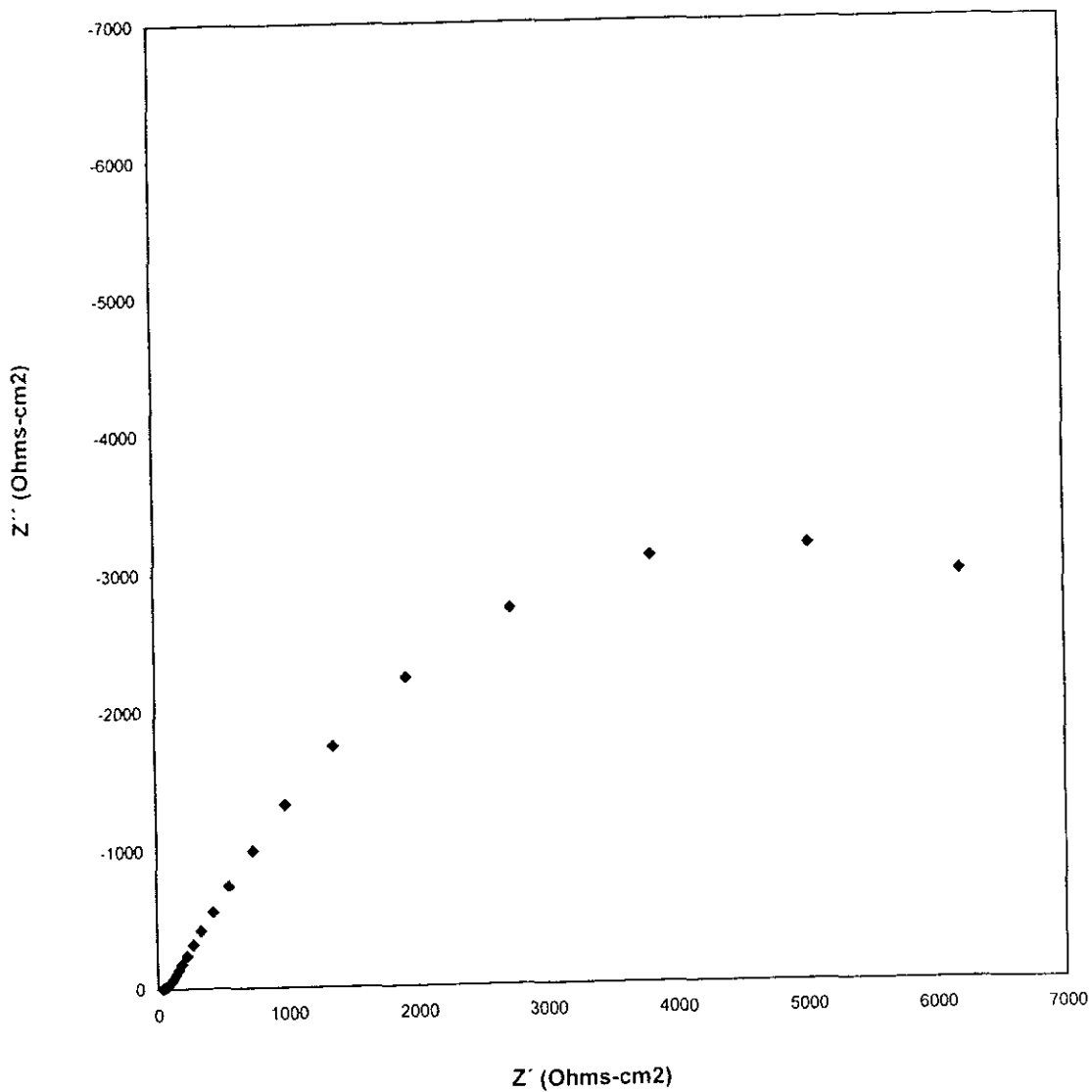


Figura 30. Diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å después de 5 semanas de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl utilizando una amplitud de 10 mV

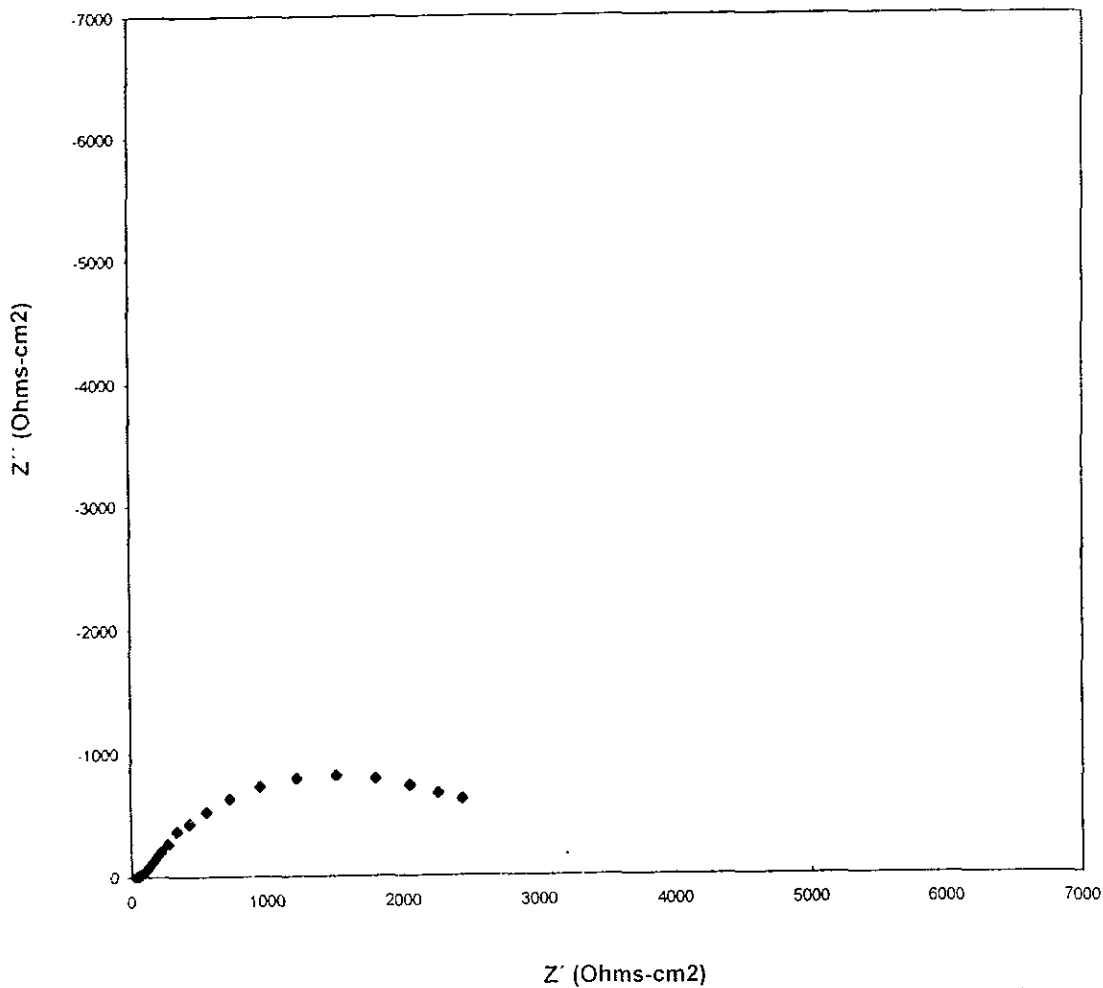


Figura 31. Diagrama de Nyquist para una película de HMDSO de 4000 Å después de 5 semanas de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl utilizando una amplitud de 50 mV

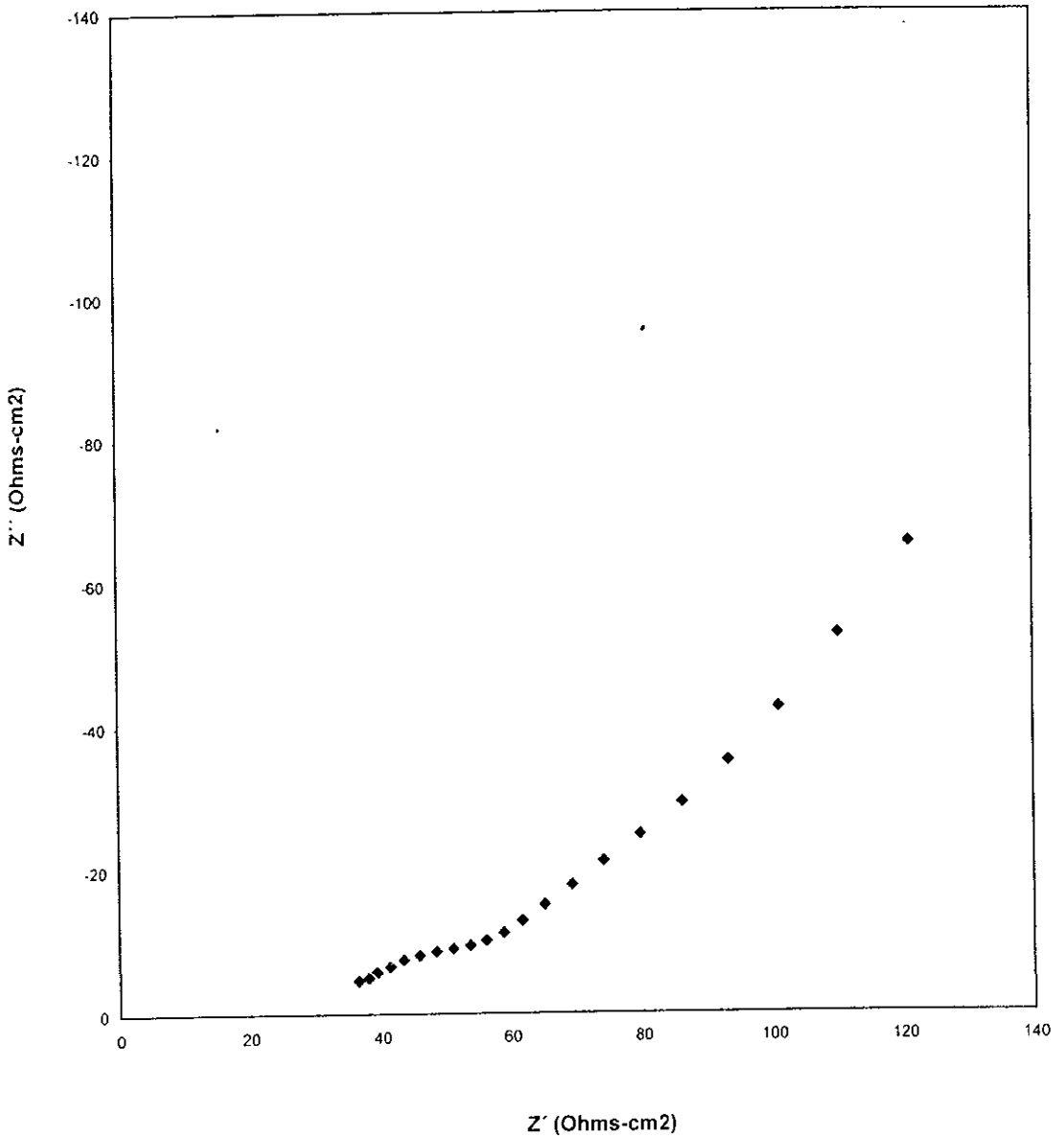


Figura 32. Diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å después de 5 semanas de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl utilizando una amplitud de señal de 100 mV

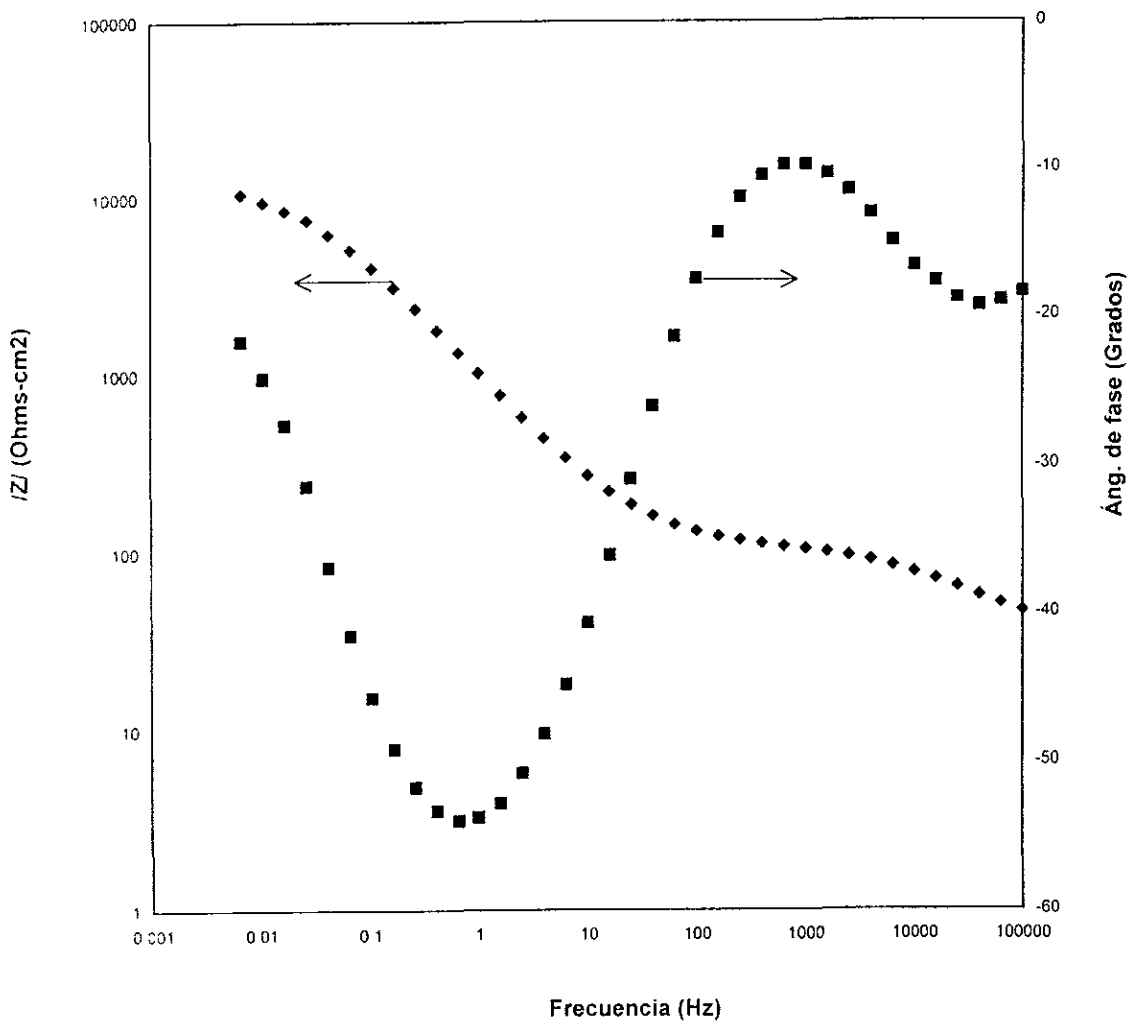


Figura 33. Diagrama de Bode para una película HMDSO de 2 micrómetros al tiempo 0 de inmersión en la solución 0.5 M de NaCl

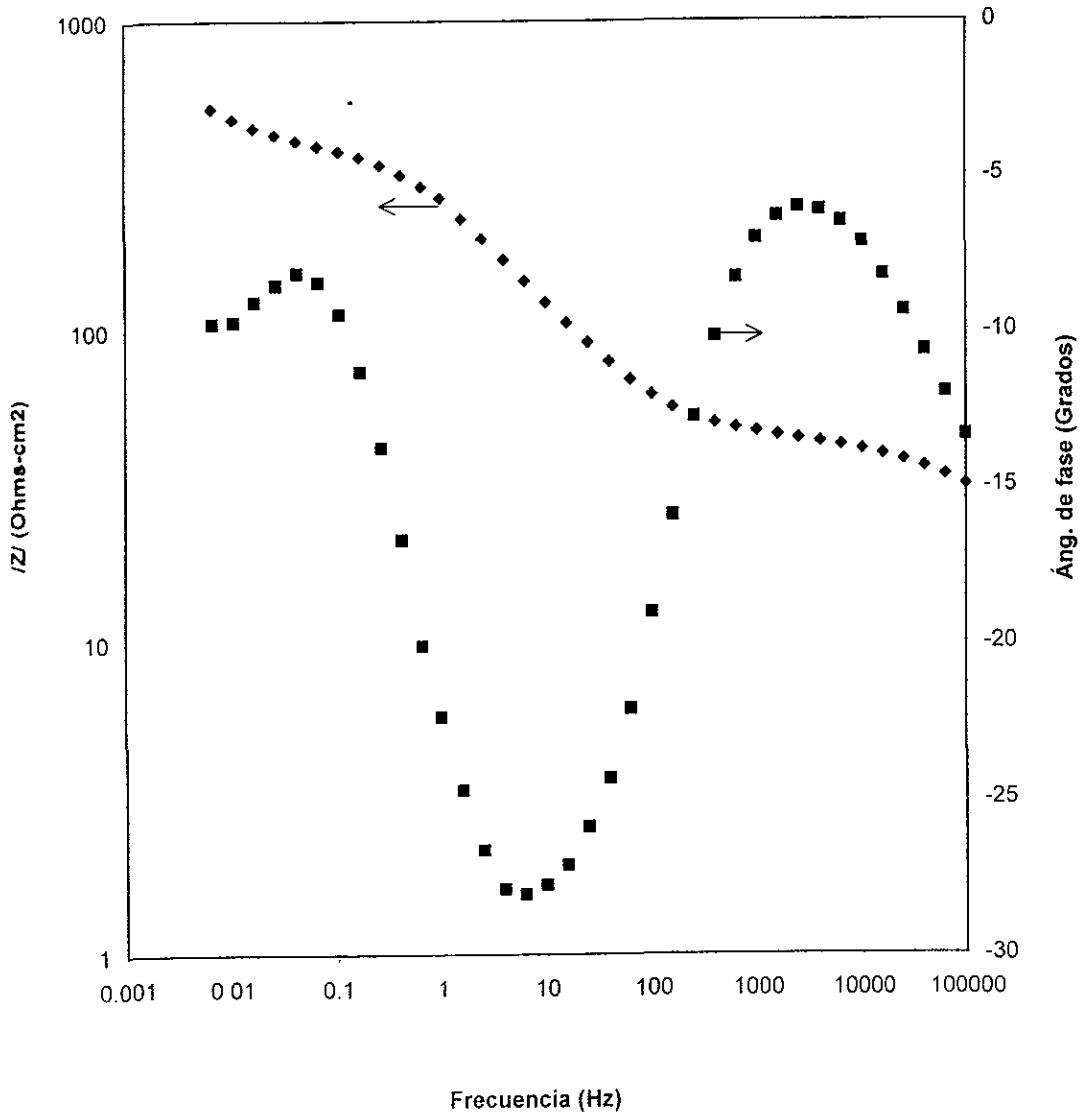


Figura 34. Diagrama de Bode para una película de HMDSO de 2 micrómetros después de estar inmersa en una solución 0.5 M de NaCl durante 3 semanas.



Figura 35. Fotografía de una probeta de HMDSO de 4000 Å depositada sobre Acero 1010 sin pulir.



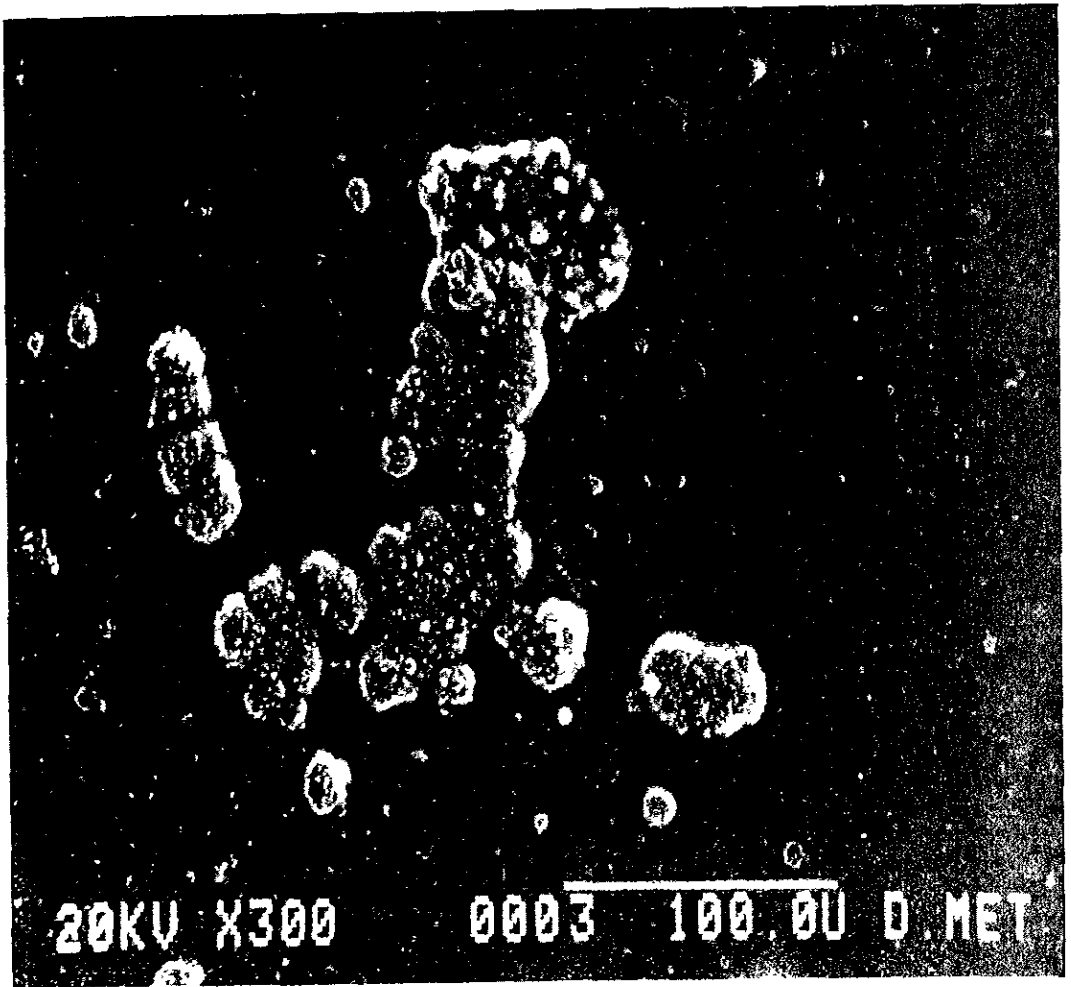


Figura 36. Fotografía de una probeta de HMDSO de 4000 Å depositada sobre Acero 1010 pulido.

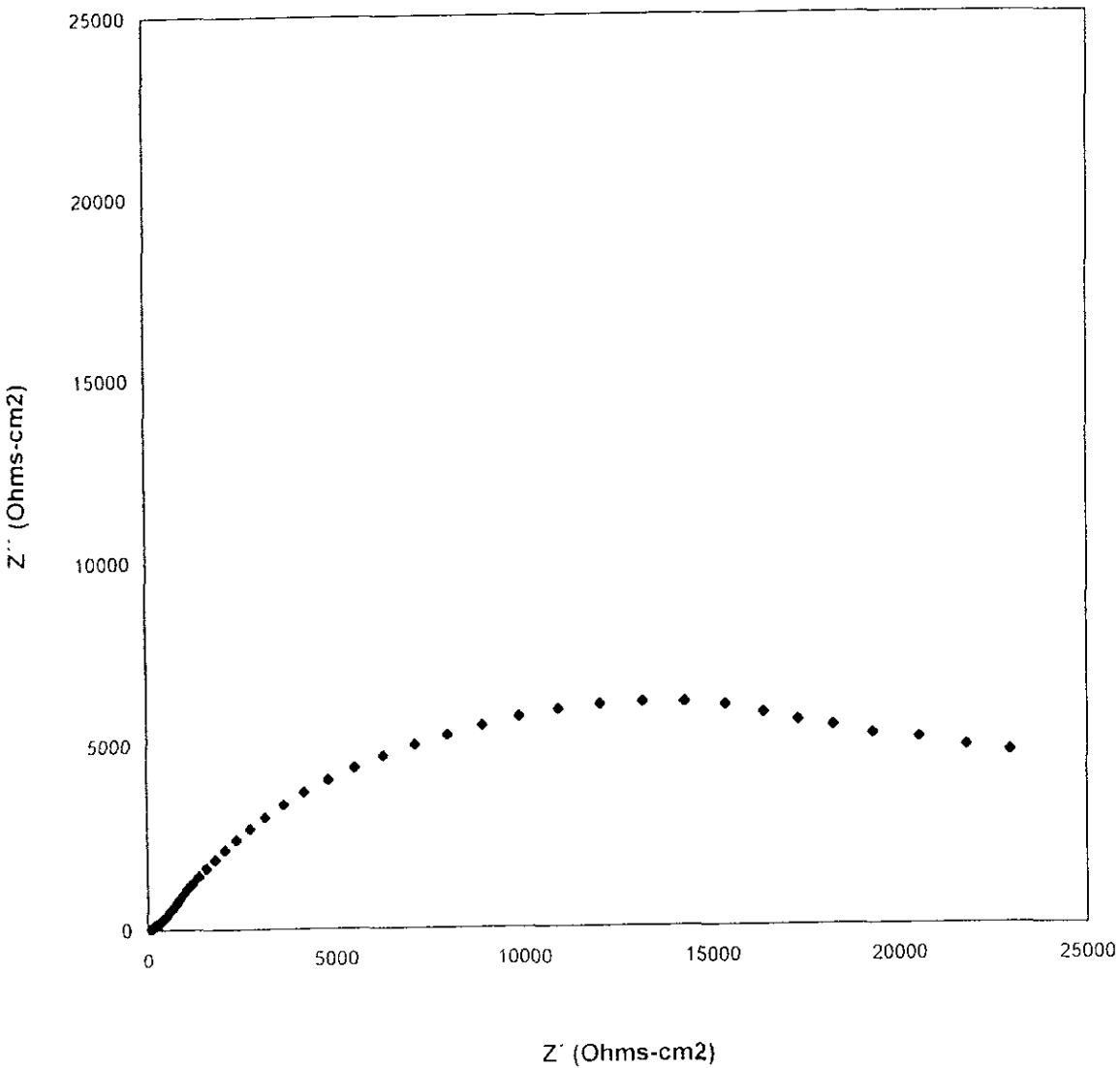


Figura 37. Diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å sobre acero 1010 sin pulir al tiempo 0 de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

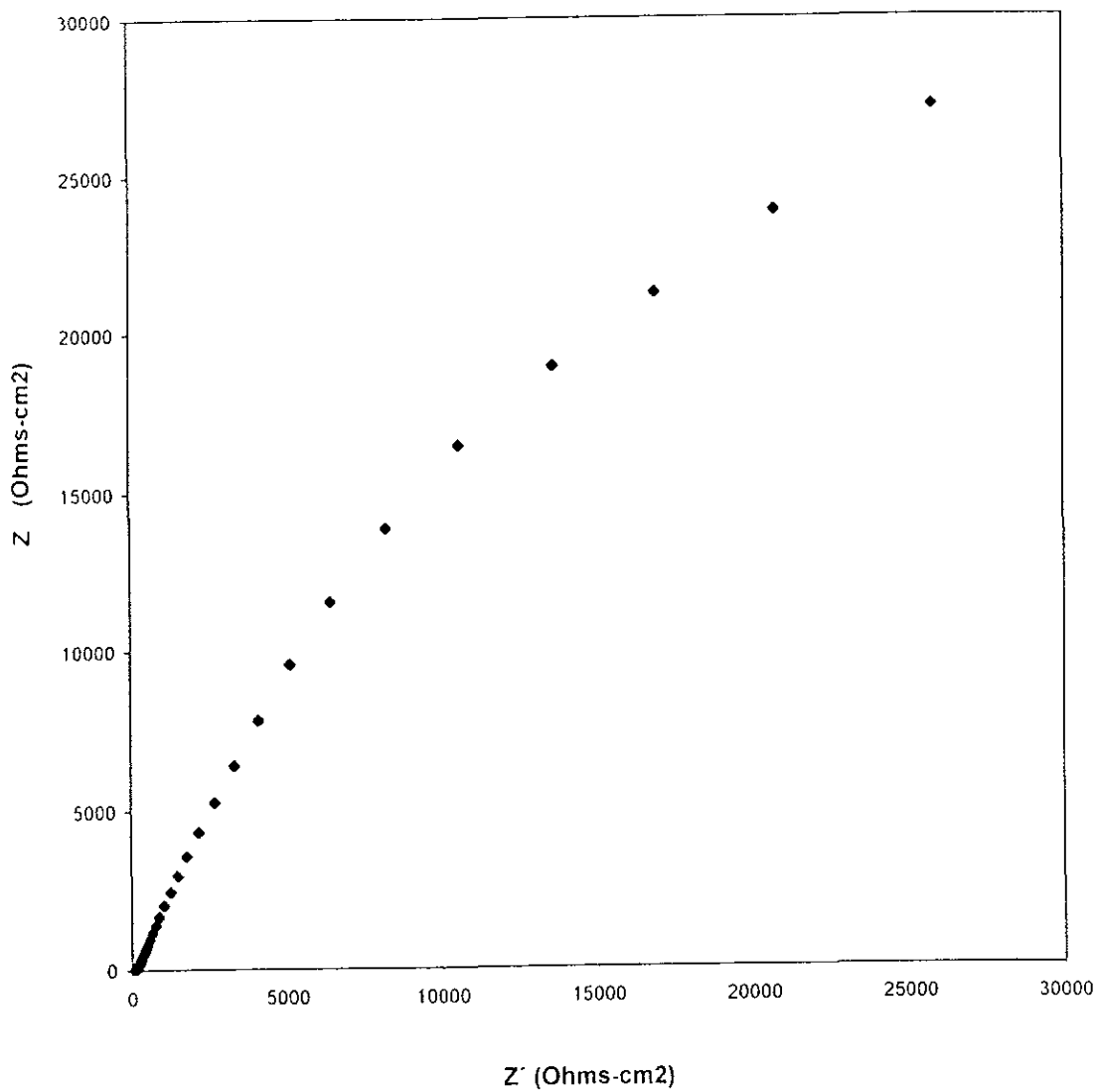


Figura 38. Diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å sobre Acero 1010 pulido al tiempo 0 de inmersión en una solución NaCl 0.5 M .

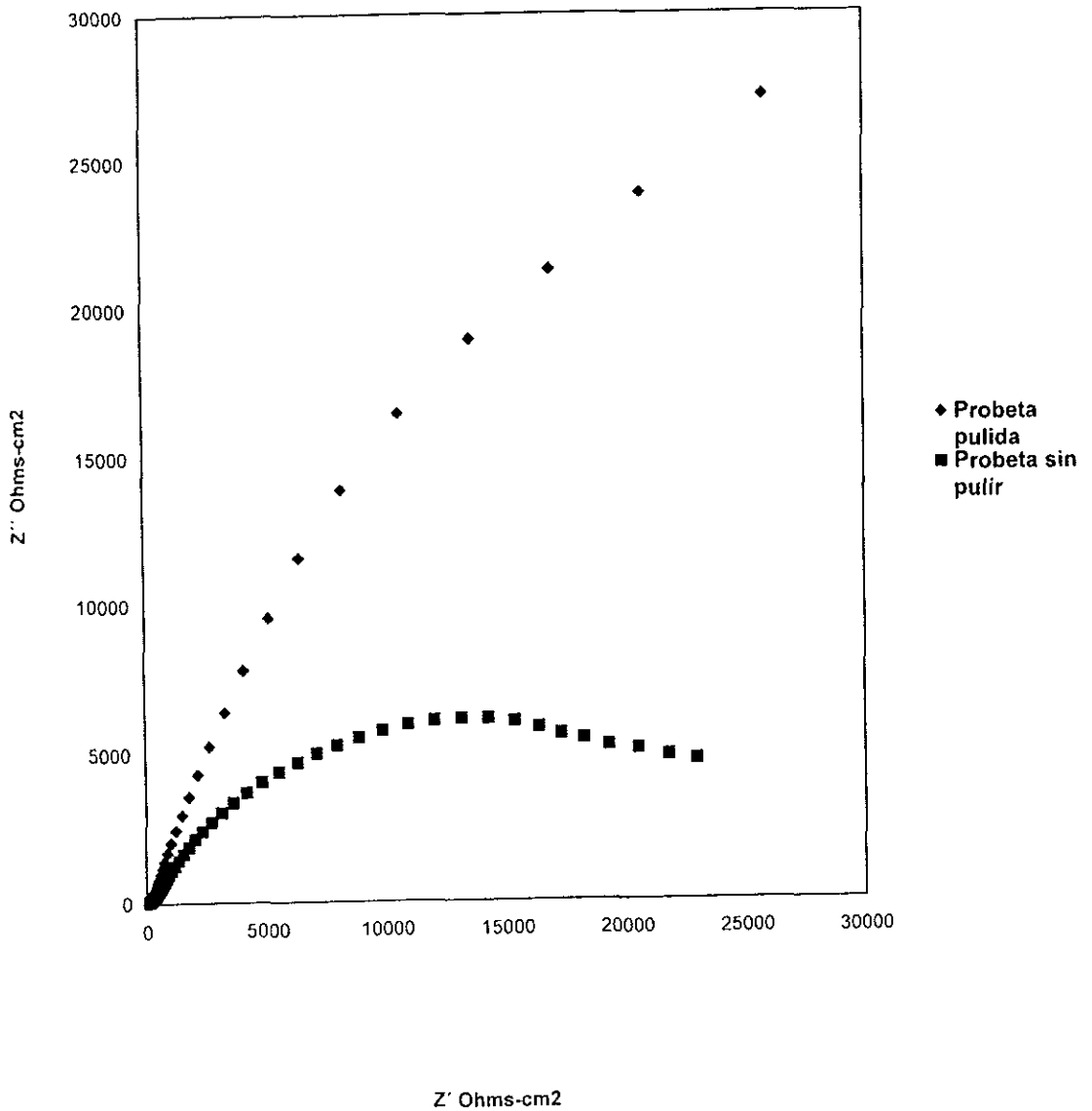


Figura 39. Diagrama de Nyquist para una película de 4000 Å de HMDSO sobre acero pulido y sin pulir al tiempo 0 de inmersión en una solución 0.5 M de NaCl.

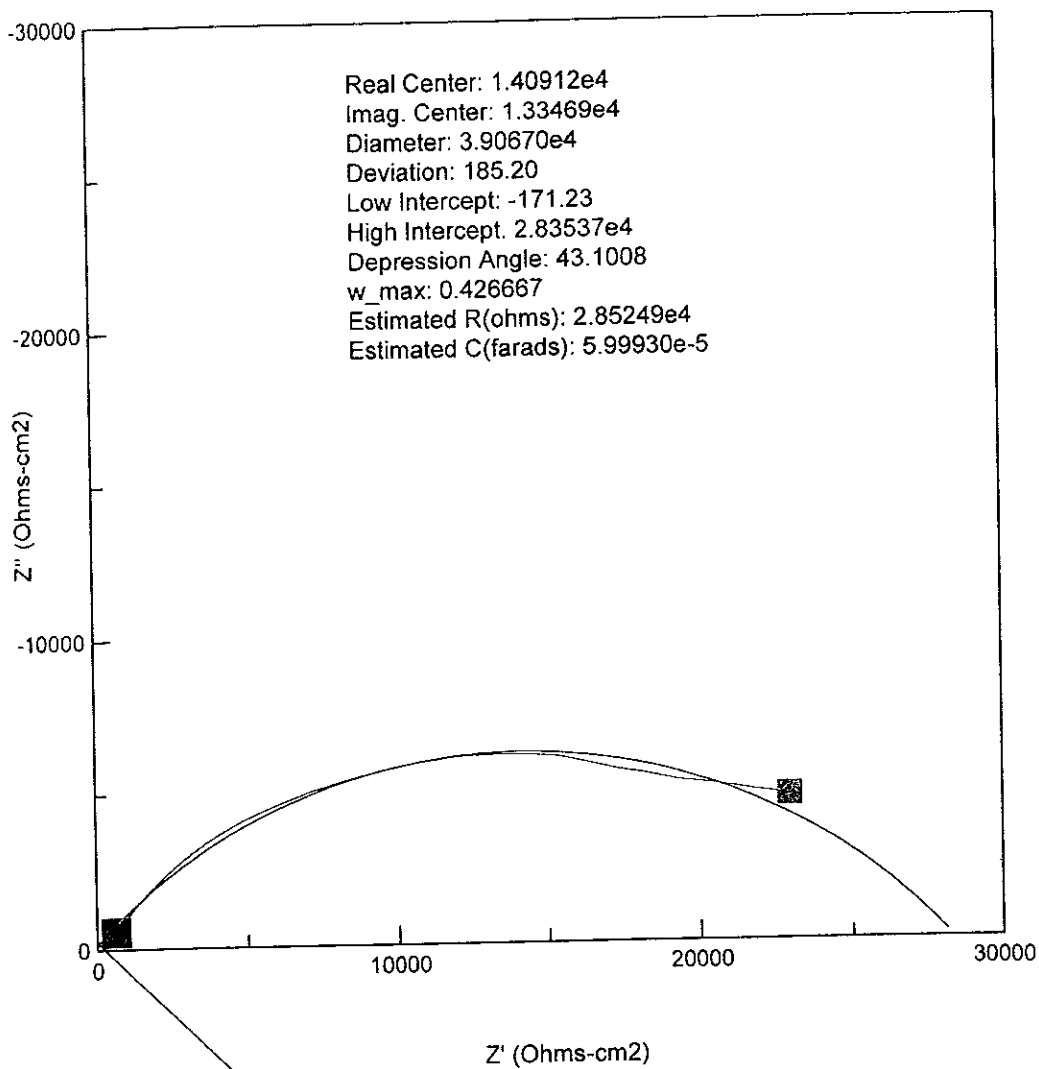


Figura 40 Diagrama de Nyquist con un semicírculo obtenido para una película de 4000 Å

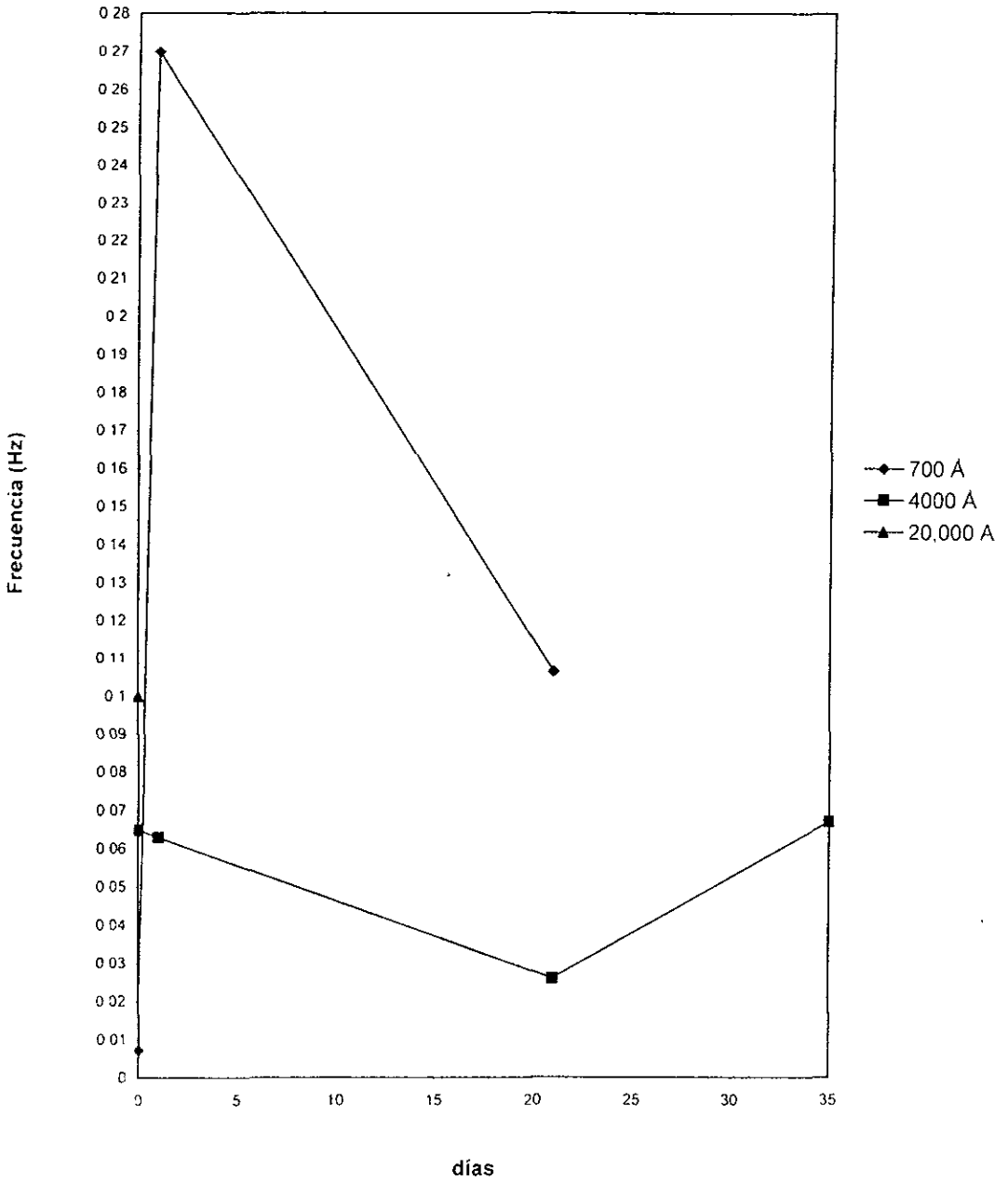


Figura 41. Frecuencia de punto de ruptura para diferentes espesores de película HMDSO sobre acero.

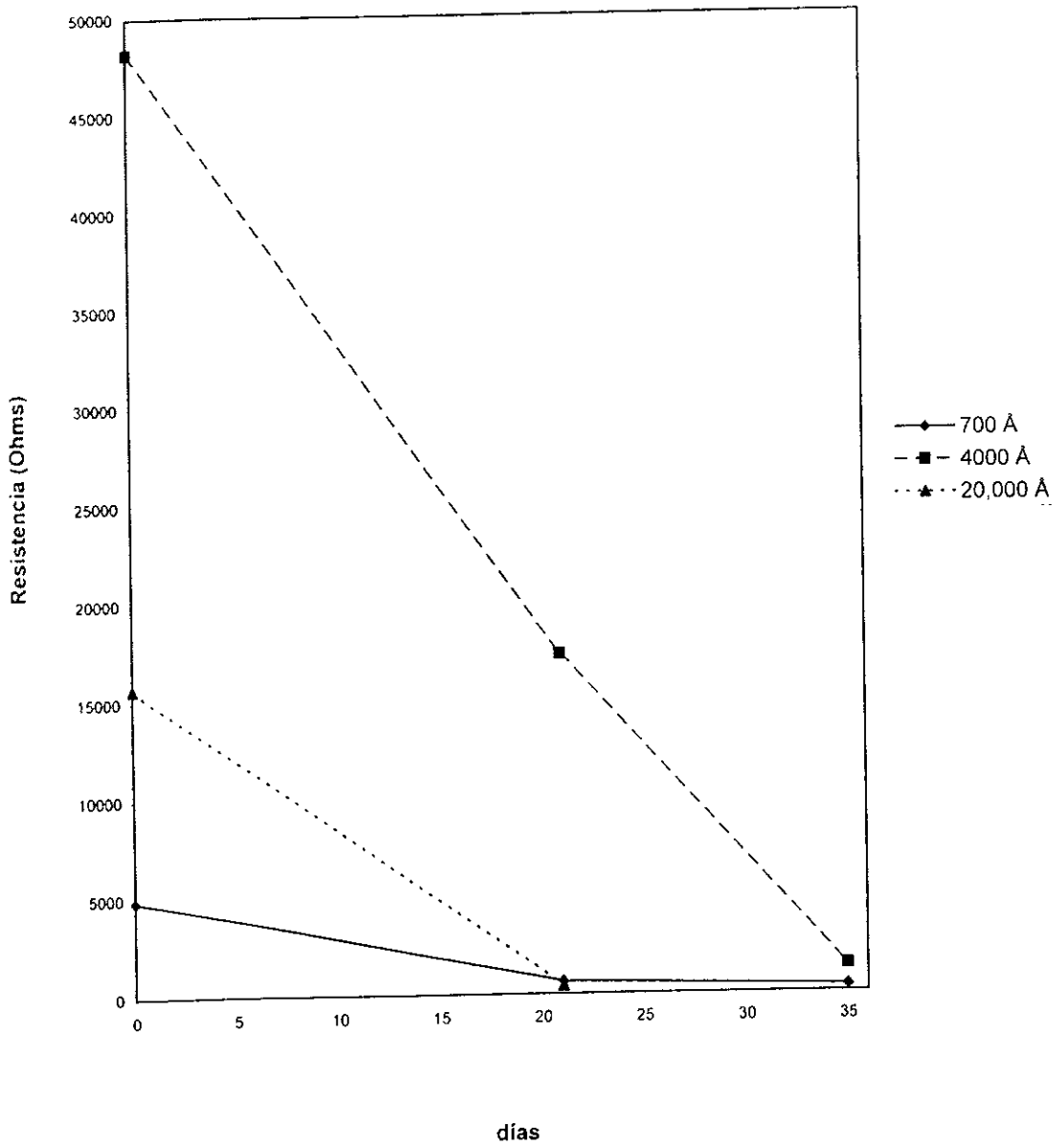


Figura 42. Variación de la resistencia con respecto al tiempo para diferentes espesores de película HMDSO

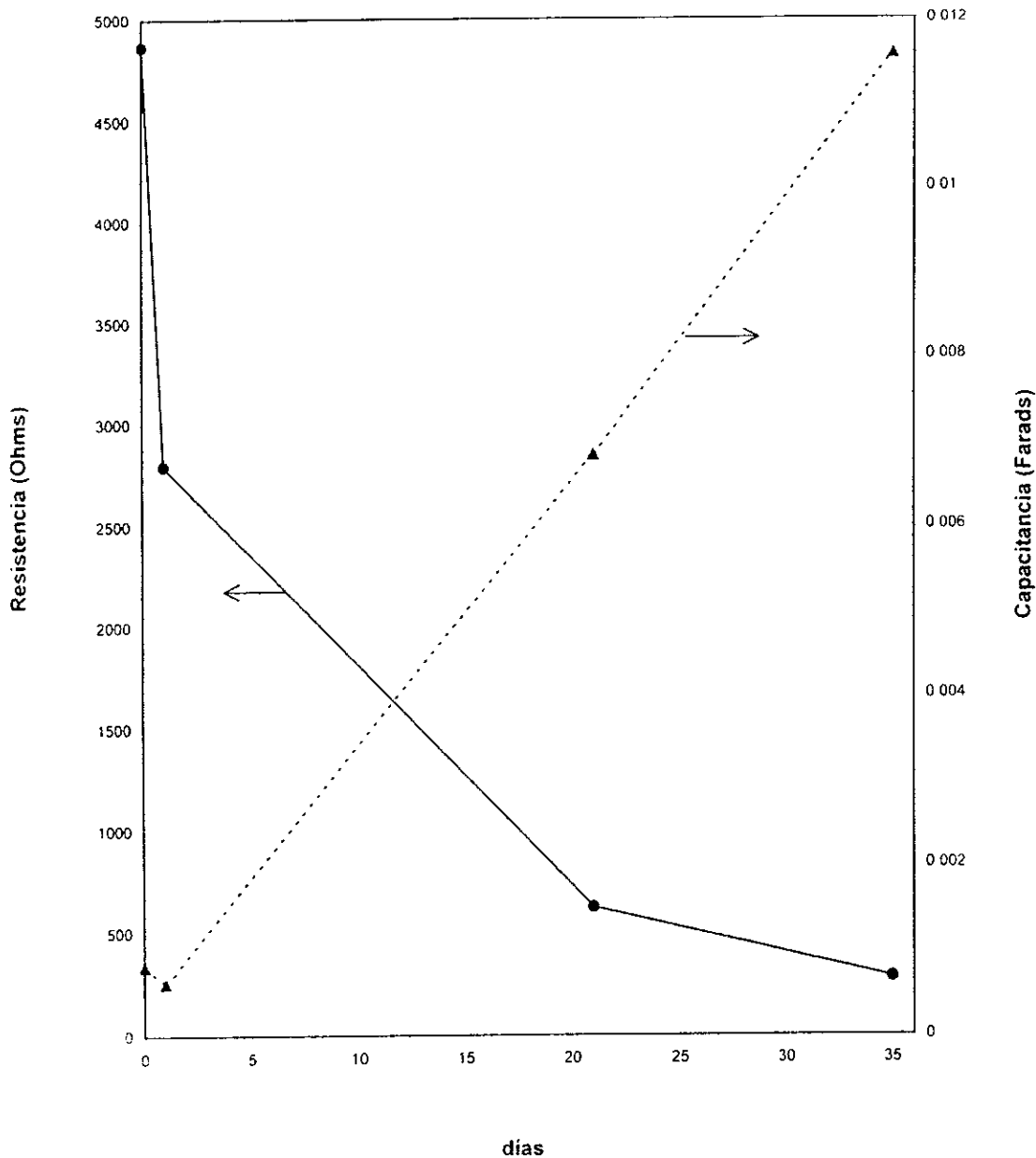


Figura 43. Variación de la resistencia y de la capacitancia con respecto al tiempo para una película de 700 Å



# **ANEXO**

Algunos de los resultados de impedancia obtenidos, tanto para acero solo como para acero recubierto con la película de HMDSO, presentan un semicírculo deprimido en su diagrama de Nyquist como se observa en la figura 40. La interpretación teórica de la presencia del semicírculo es la siguiente:

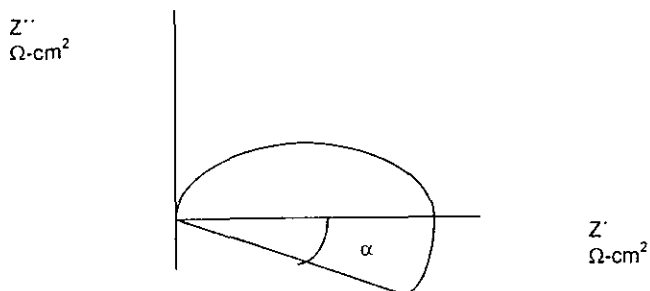
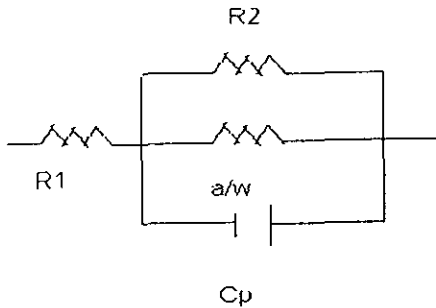


Figura 1. Plano complejo que define al semicírculo obtenido

En la figura 1, el semicírculo obtenido en el plano complejo está definido un ángulo  $\alpha$  respecto al eje de las abscisas,  $Z'$ . Esta depresión puede haber sido causada por una distribución inadecuada del campo eléctrico en la interfase electrodo/electrolito, estando la capacitancia en paralelo con una resistencia de valor  $a/\omega$  en el correspondiente circuito eléctrico equivalente, donde  $\omega$  es la frecuencia y  $a$  es una constante que depende de las características superficiales del electrodo.<sup>1</sup>

1 Iseki, K Okashi and S. Nagaura, *Electrochim. Acta* 17(12), 2249-2265 (1972).

Entonces el circuito eléctrico puede representarse como:



La impedancia puede expresarse como:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1)$$

La Z para el circuito eléctrico puede expresarse como

$$Z = R_1 + \frac{1}{[(1/R_2) + (\omega/a)] + j\omega C_p} =$$

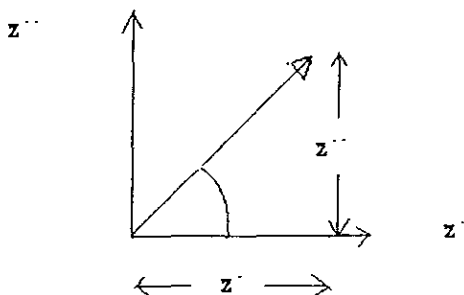
$$Z = R_1 + \frac{[R_2 a(a + \omega R_2)]}{(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2} - \frac{a^2 R_2^2 \omega C_p j}{(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2} \quad (2)$$

Entonces

$$Z' = R_1 + \frac{[R_2 a(a + \omega R_2)]}{(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2} \quad (3)$$

$$Z'' = \frac{a^2 R_2^2 \omega C_p}{(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2} \quad (4)$$

Ya que  $R_1$  es el pivote de la depresión del semicírculo en el plano complejo, entonces puede despreciarse temporalmente, teniendo como nuevas coordenadas para el nuevo punto de origen  $(R_1, 0)$  y la impedancia puede expresarse en coordenadas polares como se muestra en la figura siguiente:



Entonces:

$$\tan \theta = \frac{a^2 R_2^2 \omega C_p}{[R_2 a (a + \omega R_2)]} = \frac{a R_2 \omega C_p}{a + \omega R_2} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{1}{R_2} \tan \theta / [C_p \tan \theta / a] \quad (6)$$

Y

$$\begin{aligned} r^2 &= \frac{[a^2 R_2^2 \omega C_p / ((a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2)]^2 + [R_2 a (a + \omega R_2) / ((a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2)]^2}{a^2 R_2^2 / [(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2]} \\ &= a^2 R_2^2 / [(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2] \end{aligned} \quad (7)$$

ya que

$$r \sin \theta = a^2 R_2^2 \omega C_p / [(a + \omega R_2)^2 + (a R_2 \omega C_p)^2] = r^2 \omega C_p \quad (8)$$

$$\text{entonces} \quad r = \sin \theta / (\omega C_p) \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación (9) se obtiene la siguiente ecuación

$$r = R_2 [\text{Cos}\theta - (\text{Sen}\theta / (aC_p))] \quad (10)$$

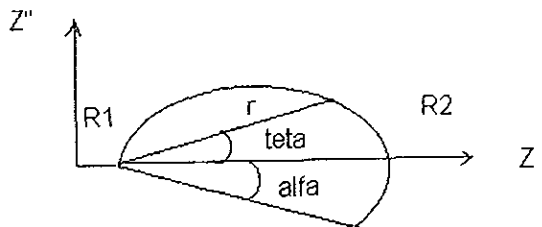
considerando  $1/(aC_p) = \tan\alpha$  (11)

se obtiene:

$$r = R_2 [\text{Cos}\theta - (\text{Sen}\theta \tan\alpha)] = R_2 [\text{Cos}\theta (\text{Cos}\alpha / \text{Cos}\alpha) - (\text{Sen}\theta (\text{Sen}\alpha / \text{Cos}\alpha))] \quad (12)$$

$$r = R_2 / (\text{Cos}\alpha) * \text{Cos}(\theta + \alpha)$$

La ecuación 11 corresponde a la de un semicírculo en coordenadas polares con un ángulo de depresión  $\alpha$  respecto al eje  $Z'$ , siendo  $R_2/(\text{Cos}\alpha)$  el diámetro de este semicírculo de acuerdo a la figura



De la ecuación 11, cuando  $a=0$ ,  $\alpha = -\pi/2$ , ya que el plano complejo está construido sobre el primer cuadrante en vez del cuarto, usando  $-Z''$  en lugar de  $Z''$ , entonces  $\alpha = 0$ .

Entonces la ecuación 12 se convierte en.

$$r = R_2 \text{Cos}\theta \quad (13)$$

que corresponde a la ecuación de un semicírculo de impedancia sin depresión en coordenadas polares.

En la ecuación 12,  $r = R_2$  para  $\theta = 0$ . Entonces  $R_2$  es la intersección del semicírculo con el eje real.  $Z'$  en lugar de con la longitud completa del diámetro del semicírculo

Cuando se toma en consideración  $R_1$ , las intersecciones del semicírculo con el eje real  $Z'$  son  $R_1$  y  $R_1 + R_2$  respectivamente.

La pseudo capacitancia  $C_p$  puede ser calculada a partir de la ecuación (9), donde los valores correspondientes a  $r$  y  $\theta$  para cada frecuencia pueden obtenerse del plano complejo. La constante  $a$  entonces puede calcularse de acuerdo a la ecuación (11), midiendo  $\alpha$  en el plano complejo.