

Estudio del espesor del recubrimiento de carburo de silicio sobre aleación de MgAZ31 en un reactor CVD en función del tiempo de operación

Study of the coating thickness of silicon carbide on MgAZ31 alloy in a CVD reactor as a function of operating time

Presentación: 8- 9/10/2024

Doctoranda:

Paula TOROS

Centro de Tecnologías Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires,
Universidad Tecnológica Nacional-Argentina
ptoros@frba.utn.edu.ar

Director:

Carlos LASORSA

Codirector:

Juan APHESTEGUY

Resumen

En este estudio, se investigó el efecto del espesor del recubrimiento de carburo de silicio (SiC) depositado mediante un proceso de plasma en función del tiempo de operación, utilizando un reactor del tipo Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) sobre una aleación de magnesio (MgAZ31). El objetivo fue determinar el espesor óptimo que garantice una buena resistencia a la corrosión. Las muestras se sometieron a diferentes tiempos de deposición, utilizando como precursores metano (CH₄) y hexametildisilazano (HMDS), resultando en la obtención de cuatro espesores distintos variando el tiempo de deposición (30, 60, 90 y 120 minutos).

La caracterización de las muestras se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y curvas de polarización en medio fisiológico simulado (SBF) para evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Los resultados obtenidos por SEM mostraron una relación lineal entre el espesor del recubrimiento y el tiempo de deposición.

La muestra con un espesor de 3.68 μm , correspondiente a 90 minutos de deposición, presenta el recubrimiento óptimo. En contraste, en las muestras con espesores más delgados se detecta el material del sustrato. Por otro lado, en la muestra con un espesor de 5.13 μm , obtenida tras 120 minutos de deposición, se observa la presencia del sustrato debido a fallas en el recubrimiento. Estas fallas se deben a un espesor excesivo del recubrimiento, que generó tensiones internas y condujo a una falla estructural del material.

En términos de velocidad de corrosión, la muestra con espesor de 3.68 μm de deposición mostró la velocidad de corrosión más baja, en concordancia con las imágenes de SEM. La caracterización por FTIR confirmó que el recubrimiento correspondía efectivamente a SiC.

Palabras clave: magnesio-recubrimiento-plasma-espesor

Abstract

In this study, the effect of the silicon carbide (SiC) coating thickness deposited via a plasma process was investigated as a function of operating time, using a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) reactor on a magnesium alloy (MgAZ31). The objective was to determine the optimal thickness that ensures good corrosion resistance. Samples were subjected to different deposition times, using methane (CH₄) and hexamethyldisilazane (HMDS) as precursors, resulting in four distinct thicknesses varying the deposition time (30, 60, 90, and 120 minutes).

The characterization of the samples was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and polarization curves in a simulated body fluid (SBF) to evaluate the corrosion resistance of the coating. The results obtained by SEM showed a linear relationship between the coating thickness and deposition time. The sample with a thickness of 3.68 μm, corresponding to 90 minutes of deposition, presented the optimal coating. In contrast, in samples with thinner coatings, the substrate material was detected. On the other hand, in the sample with a thickness of 5.13 μm, obtained after 120 minutes of deposition, the presence of the substrate was observed due to coating failures. These failures were due to an excessive coating thickness, which generated internal stresses and led to structural failure of the material.

In terms of corrosion rate, the sample with a 3.68 μm deposition thickness showed the lowest corrosion rate, in accordance with the SEM images. The FTIR characterization confirmed that the coating was indeed SiC.

Keywords: magnesium-coating-plasma-thickness

Introducción

La protección contra la corrosión es un desafío crucial en el uso de aleaciones de magnesio, especialmente en aplicaciones biomédicas e industriales donde la integridad estructural y la durabilidad son esenciales. En el ámbito de la fabricación de prótesis óseas, el titanio ha sido ampliamente utilizado debido a sus excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, presenta desafíos significativos como su elevado costo y los efectos adversos de la osteopenia relacionada con los implantes protésicos, debido a la disparidad en el módulo elástico entre el material del implante y el tejido receptor.

En este contexto, la aleación de magnesio MgAZ31 emerge como una opción prometedora para aplicaciones en prótesis óseas debido a su biocompatibilidad y un módulo elástico (45 GPa) similar al del hueso. Sin embargo, su elevada velocidad de corrosión constituye un obstáculo significativo, ya que la corrosión puede elevar el pH alrededor de los tejidos, interfiriendo con el crecimiento celular y comprometiendo la integridad del implante. La aplicación de recubrimientos protectores se presenta como una solución efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión de esta aleación. (Pino, 2008)

El carburo de silicio (SiC) destaca como un material con alta dureza, resistencia al desgaste y excelente comportamiento frente a la corrosión, siendo el proceso de deposición de vapor químico asistido por plasma (PECVD) una técnica eficiente y económica para su aplicación. Este método permite la creación de recubrimientos con gran adherencia mediante la modificación estructural del sustrato, gracias a las fuerzas de enlace químico involucradas, lo que mejora la dureza superficial, reduce el coeficiente de fricción y aumenta la resistencia a la corrosión. (Lasorsa, 2013) Esto es posible debido a la compatibilidad de los módulos de elasticidad y los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales. Esta compatibilidad asegura una excelente adherencia del recubrimiento, ya que minimiza las tensiones intersticiales que podrían comprometer la integridad del recubrimiento en ausencia de tales propiedades coincidentes. Si no existiera esta compatibilidad, la adherencia del recubrimiento no sería tan efectiva, dado que las diferencias en estas propiedades podrían inducir tensiones que afectarían la calidad del recubrimiento.

El PECVD, al operar a altas temperaturas y en un sistema de vacío, posibilita la deposición de recubrimientos que no se podrían lograr con técnicas como el "dip-coating". Además, es un proceso económicamente rentable y no contaminante, resultando en superficies tratadas que presentan características y prestaciones superiores a las del sustrato original. (Torós et al., 2018)

La posibilidad de utilizar un material en implantes está ligada a su respuesta bioquímica, electroquímica, superficial y mecánica en el organismo. La biocompatibilidad es crucial, definida como la capacidad de un material de ser utilizado en una aplicación específica con una respuesta adecuada del tejido receptor, sin generar efectos nocivos debido a la corrosión y desgaste

Desarrollo

Las muestras de MgAZ31 fueron sometidas a un proceso de corte por medio de una electroerosionadora de hilo marca Mitsubishi, modelo MV1200s.

La electroerosión por hilo, o wire-cut EDM, es un proceso de remoción de material de alta precisión que emplea descargas eléctricas para erosionar materiales conductores por medio de un fino alambre de latón.

Luego, se acondicionan las mismas realizando un pulido con 4 granulometrías distintas (#150, #320, #600 y #1000) y posteriores lavados mediante lavador ultrasónico Testlab® (modelo: TB 10 TA) en acetona, alcohol etílico y finalmente agua destilada.

Posteriormente se procedió a realizar el recubrimiento mediante la técnica de plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Para obtener el recubrimiento de SiC se utilizaron los precursores metano (CH₄) y hexametildisilazano (HMDS) y se recubrieron las muestras con tiempos de deposición de 30, 60, 90 y 120 minutos a una temperatura de 630°C y descarga continua de 700V. El equipo operó durante distintos períodos con la finalidad de encontrar el espesor óptimo en función del tiempo de operación, trabajando a una presión absoluta de 70,5 mmHg y con un caudal de ingreso de precursores de 0,4 dm³/h.

Para analizar la velocidad de corrosión del material, se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámicas utilizando un potencióstato/galvanostato Teq_4Z, controlado por microprocesador que opera en el rango de corriente que va desde 5 nA hasta 250 mA. Los ensayos potenciodinámicos se efectuaron a una velocidad de barrido de 1,67 mV/s, desde -2000 mV a 0 mV. Se empleó una celda convencional de vidrio Pyrex de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. Las curvas de polarización se determinaron en medio fisiológico simulado (SBF) (0,85% NaCl, 0,04% KCl, 0,034% CaCl₂·2H₂O, %m/m) a 37°C a fin de evaluar el poder protector de la película aplicada.

Los espectros fueron obtenidos por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR), y se realizaron en modo transmisión en un rango espectral de frecuencias 4000 a 500 cm⁻¹, con 16 scans y resolución de 4 cm⁻¹. (Kaneko, 2005)

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y las caracterizaciones por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) fueron realizadas en el Departamento de Ensayos no Destructivos perteneciente al INTI.

Resultados

En la figura 1 se presentan las micrografías por SEM del recubrimiento de SiC sobre MgAZ31 para los distintos espesores obtenidos en función de los tiempos de deposición. A: 30min, B:60min, C:90min, D:120min.

De las imágenes obtenidas mediante SEM se determinó el espesor de los recubrimientos evidenciando un comportamiento lineal entre espesor y tiempo de deposición.

La muestra con un espesor de 3.68 μm, correspondiente a 90 minutos de deposición, presenta el recubrimiento óptimo. En contraste, en las muestras con espesores más delgados se detecta el material del sustrato. Por otro lado, en la muestra con un espesor de 5.13 μm, obtenida tras 120 minutos de deposición, se observa la presencia del sustrato debido a fallas en el recubrimiento. Estas fallas se deben a un espesor excesivo del recubrimiento, que generó tensiones internas y condujo a una falla estructural del material

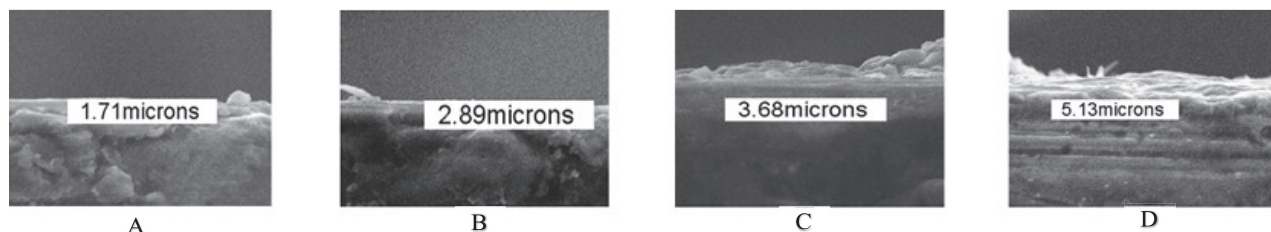


Figura 1: Micrografía por SEM del espesor del recubrimiento de SiC sobre MgAZ31 en función los distintos tiempos de deposición. A: 30min, B:60min, C:90min, D:120min

En la figura 2 se puede observar un análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) mediante el cual, se obtuvo información sobre la composición química de la muestra.

Al realizar un análisis de EDS en combinación con la SEM, se genera un espectro de rayos X característico de los elementos presentes en la muestra. La EDS funciona mediante la detección y medición de la energía de los rayos X emitidos por la muestra cuando es bombardeada con un haz de electrones de alta energía en el SEM.

El espectro de EDS proporciona información sobre los elementos químicos presentes en la muestra y su intensidad relativa. Cada elemento químico tiene líneas de emisión de rayos X características correspondientes a las transiciones electrónicas dentro de los átomos. Estas líneas de emisión de rayos X se detectan y se convierten en un espectro que muestra picos de energía correspondientes a los diferentes elementos presentes en la muestra (Montoya, 2009).

La muestra con un espesor de 3.68 μm (tiempo 90 min de deposición) no se detecta el material base, mientras que en las muestras con espesores inferiores se observó un recubrimiento muy delgado ya que se detecta el material del sustrato y para la muestra con un espesor de 5.13 μm (tiempo 120 min de deposición) se vuelve a detectar el mismo por fallas del recubrimiento debido a un espesor excesivo lo que origina tensiones internas del material y su falla estructural.

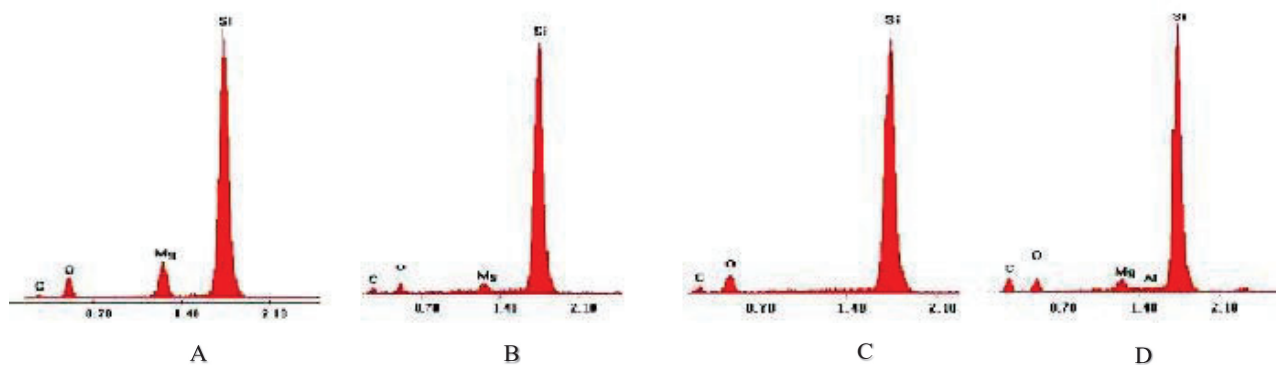


Figura 2. Análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) del recubrimiento de SiC sobre MgAZ31 de los distintos espesores en función de tiempos de deposición. A: 30min, B:60min, C:90min, D:120min

En la figura 3 se representan las curvas correspondientes a los ensayos potenciodinámicos de aleación MgAZ31 sin recubrir (curva azul), y del recubrimiento de SiC mediante la técnica PECVD sobre MgAZ31 para los distintos tiempos de deposición. Curva amarilla: 30 min, curva roja: 60min, curva verde: 90min y curva púrpura:120min. Todas con un tratamiento térmico a 630 $^{\circ}\text{C}$.

Se observa un desplazamiento hacia valores mayores del potencial de corrosión y una disminución de valor de intensidad específica i_{corr} , más significativo en el caso de la muestra con un recubrimiento de 3.68 μm (tiempo de operación de 90 minutos). Encontrando de esta manera el espesor óptimo.

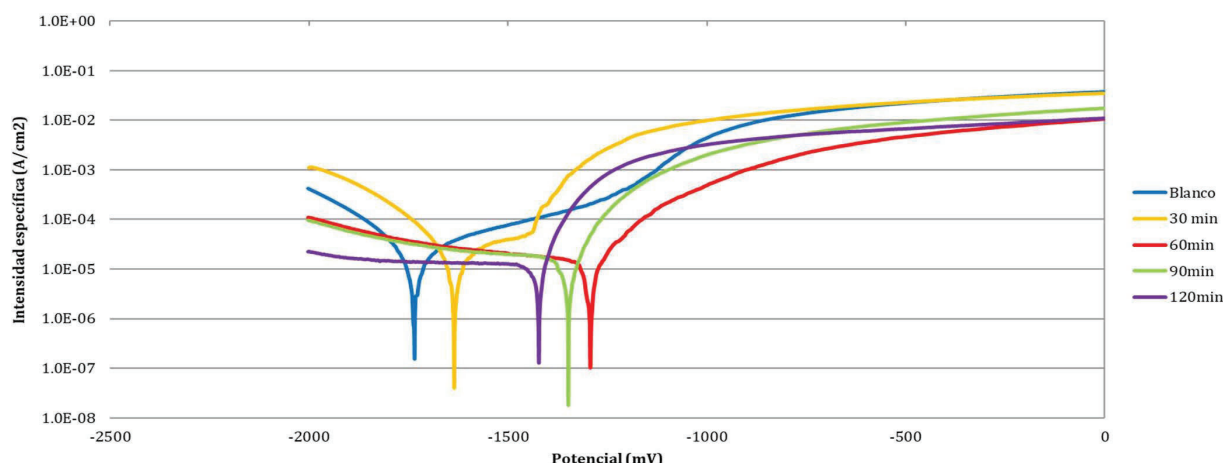


Figura 3. Curvas potenciodinámicas del recubrimiento de SiC sobre MgAZ31 para los distintos tiempos de Deposición

Por último, en la figura 4 se puede evidenciar mediante el espectro infrarrojo entre 4000 y 400 cm^{-1} del film de SiC depositado sobre una probeta de MgAZ31 presenta varias bandas de absorción, que incluyen: banda de estiramiento (stretching) Si-C (s) a aprox. 770-800 cm^{-1} , banda de oscilación (wagging) C-H (w) en (CH₂)-Si y (CH₃)-Si entre 980 y 1000 cm^{-1} .

Como la unión Si-C es altamente activa al IR, se confirma la presencia de Si-C en los films depositados por la presencia de la banda a 800 cm^{-1} .

Se aprecian, además, con muy baja intensidad, una señal de baja intensidad a 1230 cm^{-1} correspondiente a torsión (wending) de Si-CH₃, una banda a aprox. 2300 cm^{-1} que se corresponde con estiramiento Si-C y otra banda a 2917 – 2852 cm^{-1} asignadas a estiramientos C-H en (CH₂)-Si y (CH₃)-Si. La banda a 490 sugiere la formación de Si nanocristalino (518 cm^{-1}) o bien Si amorfo (480 cm^{-1}). Uniones Si-Si y C-C no pueden ser detectadas en espectros FTIR.

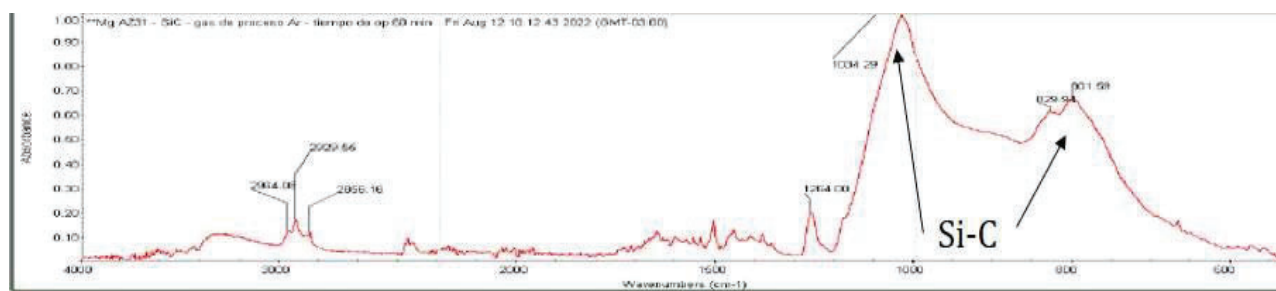


Figura 4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras MgAZ31 con recubrimiento de SiC

Conclusiones

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron determinar el espesor de los recubrimientos, mostrando un comportamiento lineal entre el espesor y el tiempo de deposición.

La muestra con un espesor de 3.68 μm , correspondiente a 90 minutos de deposición, presentaron un recubrimiento óptimo. En contraste, las muestras con tiempos de deposición inferiores presentaron un recubrimiento muy delgado, lo que permitió la detección del material del sustrato. Por otro lado, las muestras con 120 minutos de deposición también mostraron la presencia del material del sustrato, debido a fallas en el recubrimiento provocadas por un espesor

excesivo que generó tensiones internas y fallas estructurales.

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) confirmó que el recubrimiento corresponde a carburo de silicio (SiC). Además, las curvas de polarización potenciodinámicas revelaron que la velocidad de corrosión más baja se presentó en la muestra con un espesor de 3.68 μ m (90 minutos de deposición).

En conjunto, los resultados obtenidos a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y las curvas potenciodinámicas corroboran que el espesor de 3.68 μ m (tiempo de deposición de 90 minutos) es el óptimo para obtener un recubrimiento de SiC eficaz sobre la aleación AZ31, proporcionando una mejor protección contra la corrosión.

Referencias

Kaneko, T., (2005). FTIR analysis of a-SiC: H films grown by plasma enhanced CVD. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2), e1097-e1101.

Lasorsa, C., (2013) "Propiedades de un recubrimiento de carburo de silicio producido mediante la técnica de Plasma PECVD" CONAMET/SAM (Asociación Argentina de Materiales, Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales). Misiones- Argentina

Liu, L. J., (2009) "Corrosion of magnesium and its alloys" *Corrosion Science*, v.51, pp. 1733–1737.

Montoya, J. E. (2009). Evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos Ni-SiC y Ni-Co-W depositados por proyección térmica. *Dyna*, 76(160), 195-206.

Salas, K. J.; García, V. J.; Briceño, J. M.; Fernández, F.; Martín, J., y Novák, R., (2006). Deposición y caracterización de recubrimientos de carburo de silicio depositados sobre un acero inoxidable por la técnica de ablación láser. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 21(2), 05-12.

Shaw, B. A., (2003) Corrosion resistance of magnesium alloys. In: Stephen D, editor. ASM

Suárez, E. H. T., (2019). Deposición mediante pulverización catódica y caracterización de películas delgadas de carburo de silicio (SiC) sobre sustrato de acero (Doctoral dissertation, Pontificia Universidad Católica del Perú - Perú).

Torós, P., Fontinovo, F., Di Stefano, M. y Gilabert, U. (2018) "Obtención y caracterización de recubrimientos de biovidrio sobre la aleación de Mg AZ31". *Matéria (Rio J.)*, 2018, vol.23, no.2. ISSN 1517-7076