

Estudio comparativo del recubrimiento de carburo de silicio (SiC) depositado mediante reactor PECVD sobre sustratos de MgAZ31 y AISI316

Paula Torós¹, Pedro Pineda², Fernando Reina¹, Rodrigo Amaya¹,
María Cristina Di Stefano¹, Carlos Lasorsa⁽²⁾

1 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química, Centro de Tecnologías Químicas (CTQ), Av. Medrano 951, (C1179AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

2 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, París 532 (1706), Haedo, Buenos Aires, Argentina

ptoros@frba.utn.edu.ar

Recibido el 10 de junio de 2023, aprobado el 17 de julio de 2023

Resumen

En este artículo, se presenta un estudio comparativo del recubrimiento SiC depositado en un reactor PECVD sobre sustratos de MgAZ31 y AISI 316. El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del sustrato en las propiedades del recubrimiento y demostrar que la técnica PECVD ofrece la posibilidad de realizar recubrimientos de SiC, lo cual amplía las posibilidades en el desarrollo de nuevos productos y aplicaciones. El estudio demostrará que la técnica PECVD ofrece la posibilidad de realizar recubrimientos de SiC que podrían no ser viables con otras técnicas de deposición. Esto amplía las oportunidades en el desarrollo de nuevos productos y aplicaciones que requieran las propiedades características del SiC. Al comparar los dos sustratos, se evaluarán parámetros como la adherencia del recubrimiento, la estructura cristalina, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión.

PALABRAS CLAVE: CARBURO DE SILICIO – RECUBRIMIENTO – PLASMA

Abstract

This article presents a comparative study of SiC coating deposited in a PECVD reactor on MgAZ31 and AISI 316 substrates. The main objective is to analyze the influence of the substrate on the properties of the coating. Furthermore, it will be demonstrated that the PECVD technique offers the possibility of producing SiC coatings that would not be viable with other deposition techniques, thus expanding the possibilities in the development of new products and applications. The study will show that the PECVD technique offers the potential to achieve SiC coatings that may not be feasible with other deposition techniques. This broadens opportunities for the development of new products and applications that require the unique properties of SiC. When comparing the two substrates, parameters such as coating adhesion, crystal structure, mechanical properties, and corrosion resistance will be evaluated

KEYWORDS: SILLICOM CARBIDE - COATING - PLASMA

Introducción

Los recubrimientos superficiales son procesos físico-químicos que modifican las propiedades de la superficie de un material en una escala del orden de los micrones. Estos recubrimientos confieren propiedades específicas, como dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión, sin requerir que todo el material de la pieza posea estas propiedades. Esto resulta en un ahorro económico significativo, especialmente en casos donde se utiliza un material de base de bajo costo. Al dotar a la superficie de la pieza de una calidad superior, se logra un comportamiento similar al de una pieza construida completamente con un material de alto costo y elevadas prestaciones.

La dureza de estos recubrimientos se debe a su estructura y la naturaleza de los enlaces químicos presentes en ella. Estos recubrimientos tienen una dureza de 9,5 Mohs, considerablemente mayor que la del sustrato original que es de 2,5 Mohs, lo que mejora la resistencia al desgaste y a la abrasión de la pieza.

Es importante destacar que, si bien los recubrimientos pueden aumentar la dureza superficial, no alteran la dureza del material en su totalidad. La dureza de un material se basa en su composición y estructura interna, mientras que los recubrimientos actúan como una capa adicional en la superficie.

El carburo de silicio (SiC) es un material ampliamente reconocido por sus propiedades, como una alta dureza, resistencia mecánica, estabilidad térmica y resistencia química. Estas características lo convierten en un candidato ideal para aplicaciones de recubrimiento en entornos adversos y de alta exigencia. Sin embargo, la deposición de recubrimientos de SiC sobre sustratos mediante técnicas convencionales puede ser desafiante debido a la alta temperatura requerida o la dificultad de lograr una buena adherencia.

Entre las tecnologías avanzadas utilizadas para el procesamiento de recubrimientos, destaca el uso del plasma. Esta tecnología ofrece nuevas oportunidades para producir recubrimientos altamente adherentes y mejorar y modificar las propiedades superficiales de una amplia gama de materiales. El procesamiento por plasma permite alcanzar temperaturas más elevadas durante la deposición, lo que facilita la aplicación de recubrimientos de SiC sobre sustratos diversos y sensibles al contacto con el medio ambiente. Además, el plasma proporciona una activación química y física de la superficie, lo que mejora la adherencia del recubrimiento y permite obtener propiedades específicas superiores en comparación con otras técnicas de deposición.

Materiales y métodos

Las probetas del presente estudio 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.

A continuación, se procedió al acondicionamiento de las muestras tanto la de magnesio AZ31 (3 % Al, 1% Zn, 0,2 % Mn, Fe<0,005%, %m/m) y como la de acero AISI 316. Este proceso se llevó a cabo mediante el pulido de las mismas con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de cuatro granulometrías diferentes (#150, #320, #600 y #1000). Posteriormente, las muestras fueron sometidas a lavados utilizando un lavador ultrasónico Testlab® (modelo: TB 10 TA) con alcohol étílico y, finalmente, con agua destilada. Es importante destacar que esta etapa de acondicionamiento es crucial para lograr una buena adherencia del recubrimiento en las muestras (Torós, 2018).

En cuanto a la técnica de plasma, se dispone de un reactor del tipo PECVD (*Plasma*

Enhanced Chemical Vapor Deposition) el cual está conformado por un tubo de vidrio Pyrex de 100 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno. (Figura 3).

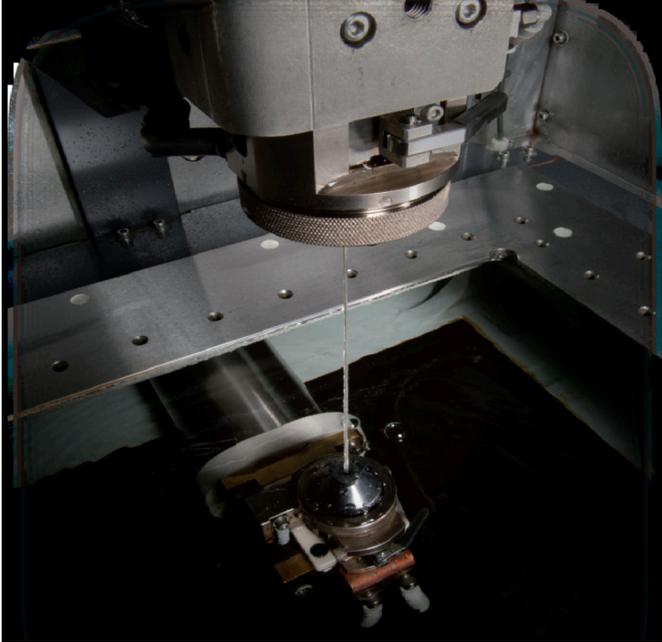


Fig. 1. Electroerosionadora Mitsubishi

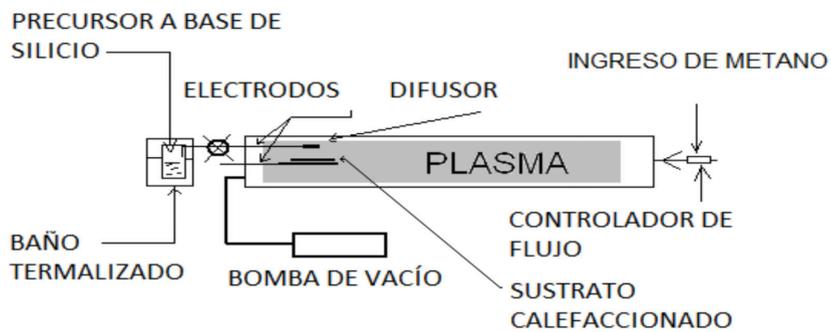


Fig. 2. Esquema reactor PECVD



Fig.3. Reactor PECVD en funcionamiento

El mismo cuenta con un sistema de bombeo que asegura un vacío dinámico, se trabajó a una presión de 70,5 mmHg y con un caudal de ingreso de precursores de 0,4 dm³/h, así como una fuente eléctrica de ionización de 700 V. El precursor empleado fue metano (CH₄) y hexametildisilazano (HMDS) CH₃SiNH₂SiCH₃ (Lasorsa, 2008 y 2013).

El equipo operó durante 75 minutos a una temperatura de 630°C y con descarga continua (*glow discharge*), lo que facilita un elevado grado de ionización en las especies introducidas; la ionización se produce en el tramo central del equipo, y la recombinación de las especies se realiza a nivel de la superficie del sustrato donde se produce el recubrimiento, dando por terminado el ciclo del proceso con la salida de los gases que no intervienen en la formación del recubrimiento mediante el sistema de bombeo.

Se efectuó el ensayo de cinta adhesiva para el cual se utilizó una cinta de adhesividad comprendida entre 6 y 7,5 N/cm. Se presionó la cinta adherida al sustrato con un rodillo de goma de aproximadamente 2 kg de peso, mediante dos pasadas sucesivas. Sujutando firmemente el extremo no pegado, se tiró bruscamente de la cinta con un ángulo comprendido entre 45° y 90° (ASTM D-3359). En ambos casos se observó una buena adherencia del recubrimiento sobre los distintos sustratos, sin desprendimiento del mismo (ASTM D-3359).

Mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Philips 505 se pudieron medir los espesores de los recubrimientos de SiC en ambos sustratos resultando mucho menor el espesor cuando el sustrato se trata del acero AISI 316.

Luego, mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), 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).

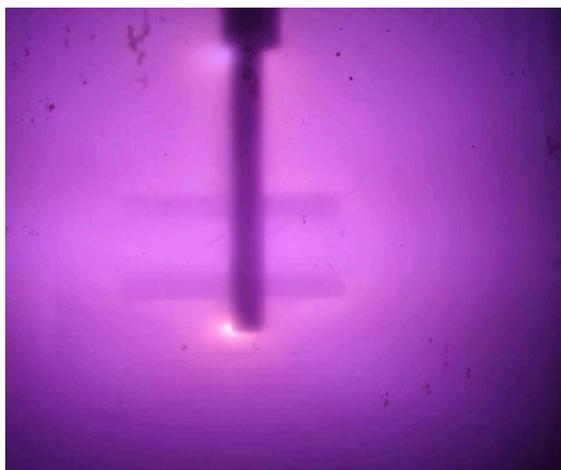


Fig.4. Vista del portamuestra del reactor PECVD en funcionamiento

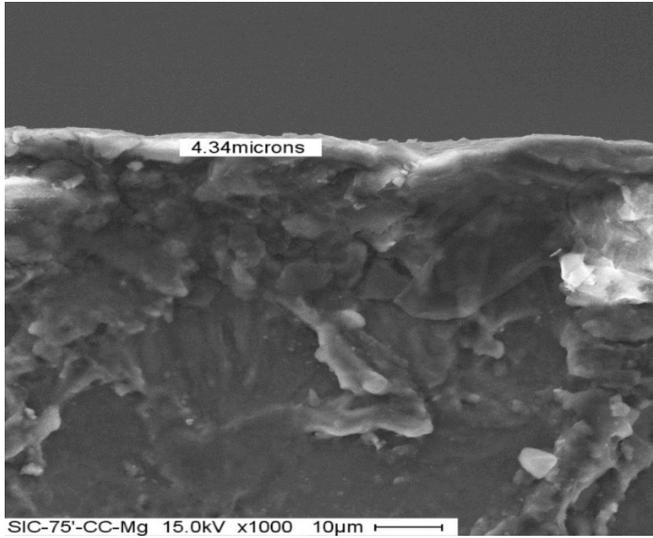


Fig.5. Espesor del recubrimiento de SiC sobre el sustrato de MgAZ31

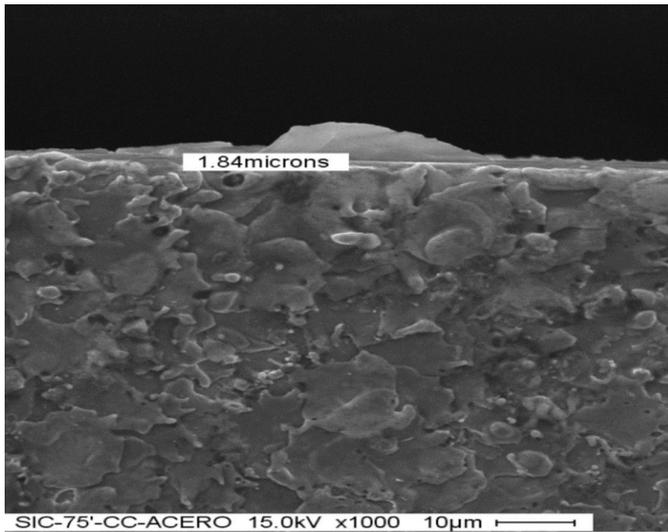


Fig.6. Espesor del recubrimiento de SiC sobre el sustrato de AISI 316

Label A: SIC-75'-CC-Mg

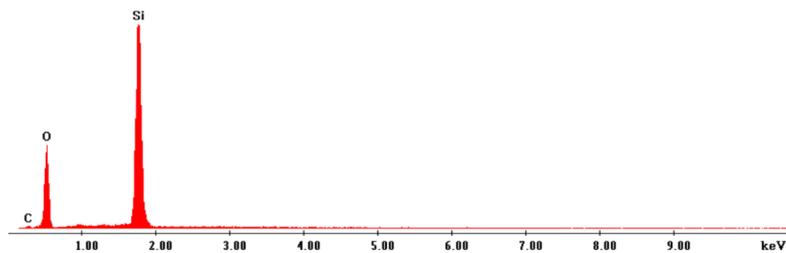


Fig. 7. Espectro de la muestra recubierta sobre sustrato de MgAZ31

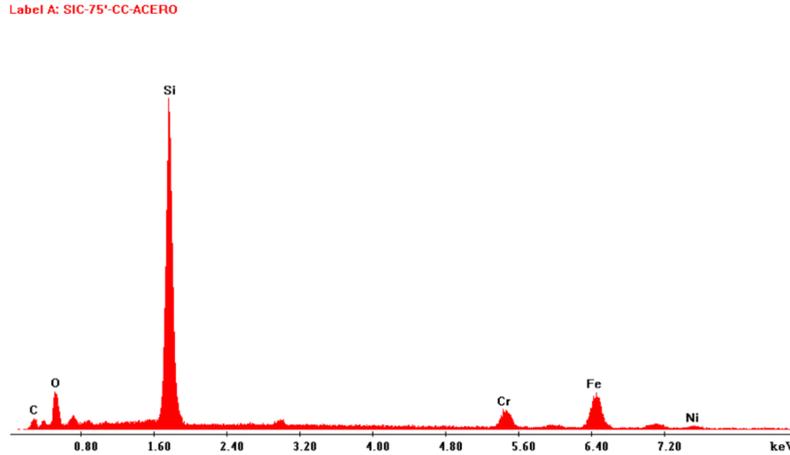


Fig 8. Espectro de la muestra recubierta sobre sustrato de AISI 316

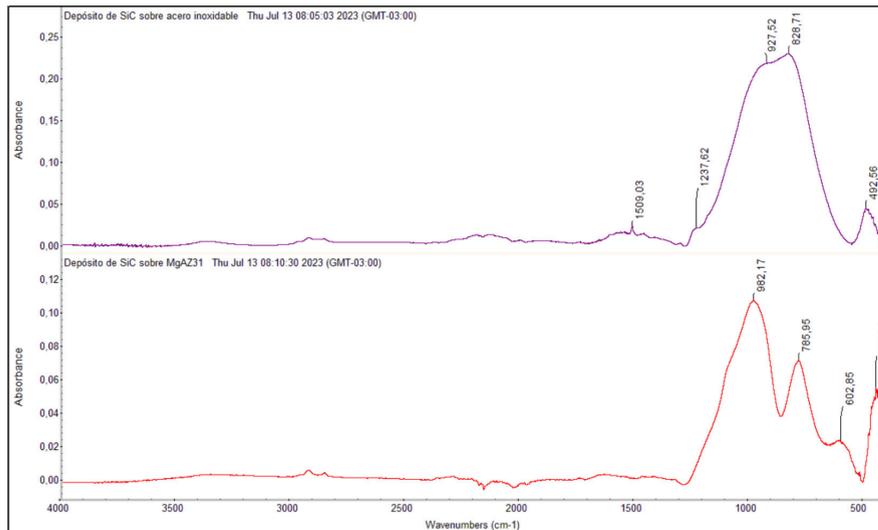


Fig. 9. Espectros de los depósitos de SiC sobre ambos sustratos

Por último, mediante Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la caracterización de depósitos de SiC (carburo de silicio) sobre ambas muestras.

Los espectros de las muestras fueron obtenidos empleando un Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) Thermo Nicolet iS5, empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de diamante, región espectral ajustada en el rango de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, número de scans 32 y resolución 4 cm^{-1} , tomando aire como *background* (Kaneko, 2005).

El espectro infrarrojo entre 4000 y 400 cm^{-1} del film de SiC depositado sobre una lámina de Mg (MgAZ31) presenta varias bandas de absorción, que incluyen: banda de estiramiento (*stretching*) Si-C (s) a aprox. $770\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, 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 (*Bending*) de Si-CH₃, una banda a aprox. 2300 cm^{-1} que

se corresponde con estiramiento Si-C y otra banda a $2917 - 2852 \text{ cm}^{-1}$ asignadas a estiramientos C-H en (CH₂)-Si y (CH₃)-Si. La banda a 490 cm^{-1} 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.

El espectro infrarrojo del film de SiC depositado sobre acero inoxidable presenta dos bandas características a 982 y 786 cm^{-1} que pueden atribuirse a bandas de estiramiento (*stretching*) Si-C (s) a aprox. $770-800 \text{ cm}^{-1}$ y banda de oscilación (*wagging*) C-H (w) en (CH₂)-Si y (CH₃)-Si entre 980 y 1000 cm^{-1} . Ambas bandas se encuentran desplazadas respecto a las observadas en el film depositado sobre MgAZ31 (Jonás, 1995).

Resultados y Conclusiones

Aunque ambos recubrimientos mostraron una excelente adherencia y no se observaron chispas ni alteraciones durante el proceso de deposición, se determinó a través de SEM que el espesor del recubrimiento aplicado sobre el sustrato de magnesio fue de $4,34 \mu\text{m}$, mientras que el espesor del recubrimiento depositado sobre el acero AISI 316 fue de $1,84 \mu\text{m}$.

Esta diferencia en el espesor se debe a la conductividad del material base. El MgAZ31 tiene una conductividad 10 veces mayor que la del AISI 316. Como resultado, el MgAZ31 atrae una mayor cantidad de especies ionizadas, lo que resulta en un mayor espesor del recubrimiento depositado.

Al analizar los espectros obtenidos, se observó que en el espectro del magnesio se encontraban presentes silicio, oxígeno y carbono y no se detectó el material base (Figura 7). En cambio, en el espectro del acero (Figura 8), además de identificar el recubrimiento, también se pudieron identificar los componentes del material base (Fe-Cr-Ni), debido al escaso espesor obtenido y que no alcanza para apantallar totalmente al sustrato. El análisis mediante FTIR (Figura 9) confirma que el depósito es SiC.

Es importante destacar que estos resultados indican las especies químicas presentes y el espesor de los recubrimientos en los sustratos específicos utilizados en el estudio. Estos hallazgos proporcionan información relevante sobre las características de los recubrimientos y su interacción con los materiales base.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional, a la Facultad Regional Buenos Aires, al Departamento de Ingeniería Química, al Centro de Tecnologías Químicas y a la Facultad Regional Haedo Laboratorio de Recubrimiento por Plasma por el apoyo en esta investigación.

También agradecen especialmente al Departamento de Ensayos No Destructivos (END) perteneciente al INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL (INTI).

A las Técnicas María Soledad Pareda y María de las Mercedes Pianetti por su gran profesionalismo y su calidez.

Referencias

- ASTM D-3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
- JONAS, S., (1995). FTIR in situ studies of the gas phase reactions in chemical vapor deposition of SiC. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(7), 2357.
- 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., (2008) "Recubrimiento de oxinitruro de titanio (TiN_xO_y) para uso en convertidores térmicos de la energía solar. CONAMET/SAM (Asociación Argentina de Materiales, Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales). Santiago de Chile-Chile.
- 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., (2018) "Aplicación de recubrimiento anticorrosivo de SiC sobre aleación de Mg AZ31 mediante la técnica de plasma" *Revista Proyecciones*, Octubre 2018, Vol.16, nº 2. ISSN 1667-8400