

ACTUALIDAD INDUSTRIAL DE LAS TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS DURAS FINAS

L.Carreras, F.Montalà. Grupo TTC. Recubrimientos Avanzados

EVOLUCION DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Durante las décadas de los años setenta se dedicaron grandes esfuerzos al desarrollo de nuevas técnicas de recubrimiento de capas finas. El objetivo era, prácticamente, siempre el mismo: conseguir la mayor dureza superficial posible. La relación entre la dureza y la resistencia al desgaste focalizó las investigaciones en la obtención de compuestos cerámicos. A principios de los años ochenta estas técnicas se diversificaron, desarrollando nuevos compuestos y algunas de ellas se escalaron rápidamente a nivel industrial. Es en este momento, cuando la ingeniería de superficies se precisa como disciplina técnica independiente y aparecen las primeras revistas especializadas del sector (1)

La aplicación de recubrimientos sobre un sustrato permite jugar, como en un material compuesto, con las propiedades de la capa y del material base. Generalmente las propiedades relacionadas con el desgaste se atribuyen al recubrimiento, las propiedades mecánicas las aporta el sustrato. La idea no es nueva. Los tratamientos termoquímicos convencionales como cementación, nitruración, boruración y otros, ya vienen consiguiendo estos propósitos a base de difundir en el sustrato elementos como C, N o B. En estos tratamientos es fundamental el reconocimiento por parte del metal base de los elementos que se difunden. En el caso de los recubrimientos, el compuesto de la capa y el material del sustrato suelen ser de muy distinta naturaleza.

Estudios más exhaustivos de los mecanismos de desgaste han generado el desarrollo de capas que posean buen comportamiento tribológico (bajos coeficientes de rozamiento) abandonando la línea inicial de consecución de elevadas durezas. La obtención de propiedades combinadas como dureza, coeficiente de fricción y tenacidad son las bases de las investigaciones que se están llevando a cabo en los departamentos especializados en la ingeniería de superficies de los centros tecnológicos y universidades. A estas propiedades se suman, además, la necesidad de mejora de propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y resistencia a la corrosión. Las técnicas de recubrimiento se especializan, por tanto, cada vez más ampliando continuamente su número de aplicaciones.

De todas las técnicas de recubrimientos que se han ido desarrollando, las que se han incorporado a la industria con mayor facilidad son las técnicas PVD (Deposición Física en fase Vapor), PECVD (Deposición química en fase vapor asistida por Plasma) y CVD (Deposición Química en fase Vapor). A continuación se detallan los aspectos más importantes de estas técnicas

RECUBRIMIENTOS PVD, PECVD Y CVD

Aunque la denominación es parecida y en algunos casos los compuestos que obtienen son los mismos, las propiedades de las capas, los parámetros de obtención, los equipamientos y los tratamientos térmicos asociados los convierten en procesos muy distintos. Al elegir una u otra técnica hay que observar una serie de consideraciones para que los resultados finales sean los deseados y solo en algunos casos, éstas coinciden.

Obtención del metal reactivo (Precursor)

Las distintas técnicas de obtención de recubrimientos PVD se caracterizan por conseguir evaporar e ionizar el metal reactivo (a partir de metal puro) por medios físicos. Cada método emplea un sistema de evaporación distinto y lo valida para un ciertas aplicaciones. Los más extendidos en la industria son: ion-plating, evaporación por arco catódico, sputtering, que más adelante se detallan.

En las técnicas CVD, los precursores metálicos son compuestos gaseosos o líquidos fácilmente evaporables (halogenuros, metalorgánicos) del metal reactivo. Éste descompone con facilidad a la temperatura del proceso. La formación de compuestos se produce por las reacciones de los compuestos gaseosos introducidos en las proporciones precisas en el reactor.(2)

Las técnicas denominadas PECVD (CVD asistido o mejorado por plasma) emplean, también, precursores gaseosos que son descompuestos por la activación de un plasma generado sobre las piezas a recubrir. El plasma ioniza los compuestos y activa las reacciones que tienen lugar durante el proceso a temperaturas moderadas.(3)

Grado de Vacío y Temperatura de los procesos

Los recubrimientos PVD se realizan en cámaras de alto vacío (10⁻⁵ mbar) Durante la etapa de recubrimiento, el grado de vacío presenta valores de 10⁻³ mbar.

PECVD se realiza también en condiciones de vacío, sin embargo la presión de los reactivos es superior a los procesos PVD. Dependiendo de los gases involucrados en el proceso las presiones oscilan entre 0.5-4 mbar.

Los procesos CVD se realizan a presión atmosférica o, actualmente en condiciones de baja presión (LPCVD), es decir en presiones que oscilan entre 250-600 mbar.

Los procesos PVD se realizan a temperaturas moderadas (480°C –550°C) cuando se trata de recubrimientos cerámicos de alta dureza. Recubrimientos tribológicos o de bajo coeficiente de fricción se pueden realizar a temperaturas inferiores. En el caso de recubrimientos decorativos, la temperatura no suele superar los 50°C-60°C.

Los procesos PECVD se realizan a temperaturas cercanas a 600°C para recubrimientos duros. Para recubrimientos de bajo coeficiente de fricción la temperatura suele ser de 450°C, incluso inferiores.

El CVD convencional se denomina también térmico debido a su elevada temperatura. Se realiza entre 950°C- 1000°C.

Características técnicas de los procesos: Descripción y variantes tecnológicas

CVD térmico

En los procesos CVD térmicos, las variantes técnicas se fundamentan en el equipamiento auxiliar. Hay precursores que pueden ser almacenados (TiCl₄ en estado líquido vaporiza a temperaturas cercanas a 40°C) y hay precursores que deben ser obtenidos in situ (AlCl₃). En estos casos el equipo consta de una instalación de clorinación. Las presiones de trabajo condicionan los equipos de vacío, en los que deben ser neutralizados los gases corrosivos producto de las reacciones que han tenido lugar en la cámara del reactor. La mejora en la distribución de los reactivos ha generado tecnologías propias de CVD como FBCVD o CVD en reactor de lecho fluidizado. (4)

Obtenida la temperatura de 1000°C la disociación de los gases se produce de inmediato formando el compuesto que se deposita sobre la pieza y difunde hacia su interior. A temperaturas tan elevadas la difusión de compuestos en el material base se ve muy favorecida. Los gases reactivos, dependiendo de su naturaleza originan nitruros (N₂), carburos (CH₄), carbonitruros (N₂+CH₄), óxidos, boruros,... de los metales del precursor (Ti, Al, B..)

Acabado el proceso las piezas enfrían en la cámara hasta temperatura ambiente bajo atmósfera inerte.

PECVD

En recubrimientos PECVD el desarrollo de las distintas variantes técnicas se ha centrado en una buena difusión de los gases y el sistema generador de plasma. En los reactores industriales, el plasma es generado por RF (Radio Frecuencia) o por diferencias de potencial eléctrico, de polaridad fija o variable (plasma pulsante). El plasma generado por R.F. permite recubrir materiales no conductores. Los gases reactivos y las piezas son calentados a la temperatura del proceso tras la realización del vacío previo. El generador de plasma activa los reactivos TiCl₄, CH₄, N₂,..., se forma el compuesto y se depositan sobre las piezas. En piezas conductoras se focalizan los iones mediante un campo eléctrico generado por una diferencia de potencial negativo (bias) o variable. (3)

En algunos casos para conseguir la homogeneidad del recubrimiento en todas las piezas, la carga gira sobre un sistema de traslación y rotación planetario. Acabado el proceso, también en este caso se enfrían las piezas en atmósfera inerte.

PVD

Descripción más detallada merecen las distintas variantes de la tecnología PVD, que en muchos casos se confunden entre ellas, o una sola variante se asocia con la denominación PVD.

Si el sistema de evaporación se produce por calentamiento de un haz de electrones sobre un crisol conteniendo el metal, la técnica se denomina *ion plating*. Si la evaporación se produce por efecto de un arco eléctrico que se desplaza sobre el metal (cátodo) se trata de *evaporación por arco*. Si la evaporación se produce por bombardeo sobre el metal o cerámico (en este caso el blanco o cátodo no tiene por que ser metálico) mediante un haz de iones de un gas inerte (Ar) la técnica se denomina *Sputtering* o *pulverización catódica*. La ionización puede ser optimizada mediante campos magnéticos (magnetron) aplicados sobre el blanco.(5)

Generados los iones reactivos se introducen los gases a muy baja presión para formar los compuestos. Para depositarlos sobre las piezas, se aplica un "bias" y un sistema de giro de la carga análogo al utilizado en procesos PECVD.

Características de los compuestos obtenidos

En CVD térmico, inicialmente se desarrollaron los compuestos cerámicos de elevada dureza basados en el titanio como metal. Los compuestos más conocidos son TiN, TiCN, TiC. Sus propiedades se detallan en la tabla 1.

Otros compuestos basados en el silicio (SiN, SiC), en boro,(B₄C), Aluminio (Al₂O₃), wolframio (WC) se realizan en la industria. El uso de precursores organometálicos amplía el abanico de posibilidades de recubrimientos.

Cabe destacar la gran adherencia al sustrato que consiguen los compuestos obtenidos a alta temperatura, debido, como se ha comentado anteriormente a los fenómenos de

difusión. En aplicaciones de matricería de conformado es donde estos recubrimientos han logrado su mayor implantación industrial (6)

Los compuestos que se obtienen por PECVD son prácticamente los mismos que en los procesos CVD. Sin embargo se distingue esta tecnología de CVD térmico y PVD en la facilidad que presenta para poder realizar tratamientos termoquímicos de nitruración iónica previa al recubrimiento cerámico (TiN, TiCN, TiAlN) en una sola etapa de recubrimiento (3) Es por tanto pionera en los tratamientos Duplex que cada vez más se aplican en moldes de inyección de plástico y aleaciones ligeras (actualmente también se consiguen estos resultados en tecnologías PVD).

La obtención de recubrimientos de baja fricción denominados DLC (diamond like coatings) a partir de metano como gas reactivo ha impulsado la introducción de esta tecnología en la industria especializada.

Cada técnica PVD se ha especializado en determinadas aplicaciones y ha desarrollado compuestos específicos. Evaporación por arco eléctrico y por haz de electrones se han especializado en recubrimientos duros para resistencia al desgaste. Los compuestos más aplicados son TiN, TiCN, AlTiN, CrN (tabla 1) Dependiendo de las características de trabajo, su obtención es en forma de monocapas, multicapas incluso nanocapas. Los recubrimientos de bajo coeficiente de fricción se desarrollan a partir de las propiedades de los lubricantes sólidos como el grafito, azufre o sulfuro de molibdeno. La obtención de estos compuestos como capa superficial permite bajar el coeficiente de fricción a valores inferiores a 0.1. Conocidos genericamente como MeC: H se obtienen por técnicas de Sputtering y por evaporación por arco. Están basados en la incorporación de altos porcentajes de carbono con porcentajes muy bajos de metal (W,Mo,Ta) o la obtención de sulfuro de molibdeno (MoS₂). En algunos casos se aplican como capa final sobre una capa dura.(7)

Debido al color que presentan algunos compuestos (TiN es de color dorado) se han obtenido compuestos con finalidades decorativas. Evaporación por arco y Sputtering son las técnicas más empleadas para obtener nitruros, carbonitruros y óxidos decorativos. TiN, ZrN, ZrCN, óxidos de titanio son algunas posibilidades para embellecer griterías, vidrio, incluso plástico.

La versatilidad de las instalaciones PVD permiten infinidad de posibilidades que día a día se van desarrollando.

Características y requisitos del material a recubrir

En todas las técnicas de recubrimiento y para todo tipo de sustrato es necesario un cuidado muy especial en la preparación superficial. La limpieza es fundamental para conseguir buena adherencia. La presencia de grasas, óxidos, partículas adheridas, restos de pastas de pulir etc. dificultan el proceso y en muchos casos lo impiden. Hay que tener en cuenta que las capas finas copian la superficie. Por tanto, el grado de acabado superficial antes del recubrimiento debe ser el que se espera obtener tras el recubrimiento.

La elección de una u otra técnica dependerá principalmente de la aplicación de la pieza, sin embargo, la temperatura de proceso es un factor fundamental a tener en cuenta. El sustrato no debe perder propiedades por efecto de la temperatura de recubrimiento.

Los aceros son los sustratos que generalmente más se recubren. Sus aplicaciones como piezas sometidas a desgaste: herramientas de corte, moldes y matrices.

En el caso de recubrimiento de aceros, procesos de CVD térmico producen un efecto de recocido. Tras el recubrimiento deberá procederse a templar y revenir el acero en

condiciones de vacío. Esto supone la posibilidad de distorsiones. La elección de aceros altamente aleados permite minimizar estas distorsiones. Este tipo de aceros son, también, los recomendados para recubrir por técnicas PVD. Altos contenidos en cromo permiten mantener las durezas de temple a temperaturas de 500°C-550°C. Los recubrimientos PVD aplicados a aceros exigen un estado de temple y revenido a temperaturas superiores a la de recubrimiento. Solo así se asegura la ausencia de distorsiones.

Estas recomendaciones son aplicables a los recubrimientos PECVD.

Conclusiones

- Actualmente es posible escoger entre varias técnicas de recubrimiento.
- Aunque en algunos casos sus denominaciones puedan ser parecidas, sus características, propiedades y condicionantes son muy distintos.
- Los recubrimientos duros y tribológicos tienen por objetivo minimizar los problemas de desgaste abrasivo y adhesivo.
- Algunos compuestos se obtienen únicamente mediante un tipo de proceso, por lo que hace falta adaptar sustrato y técnica de obtención.
- Hay compuestos que se obtienen por varias técnicas. En este caso es necesario tener en cuenta las características del sustrato, tolerancias geométricas y aplicación en servicio.
- Las técnicas PVD presentan varios sistemas de evaporación.
- Es posible recubrir materiales como plástico, vidrio, cerámicas mediante estas técnicas, si bien la mayor parte de recubrimientos se realizan sobre acero.
- Procesos a alta temperatura (CVD) obtienen adherencias excelentes, pero con cierto riesgo de distorsiones. Con posterioridad al recubrimiento, en el caso de aceros, es preciso realizar tratamientos de temple y revenido. Procesos a temperaturas medias (PVD y PECVD) la adherencia es buena y no se produce distorsión alguna. Si las piezas son de acero, previamente se han realizado los tratamientos de temple y revenido.
- Los recubrimientos duros avanzan en la obtención de nuevos compuestos y en la deposición en forma de capas alternadas.

Bibliografía

- (1) Vermesan, G. Negrea, G. "L'ingenierie des surfaces: un nouveau concept de réalisation de pièces mécaniques . Traitement Thermique vol 331. (2001) p. 45-49
- (2) Mántala F, Bueno S. "Aplicaciones de los recubrimientos realizados a alta y baja temperatura" XIII Congreso Int. De Ingeniería Mecánica. Terrassa (1998)
- (3) Heim, D. Hochreiter. " TiAlN and TiAlCN deposition in an industrial PaCVD plant". Surfaces & coatings Technology 98 (1998) p 1553-1556
- (4) Sanjurjo A, McKubre C, Craig D. "Chemical vapor deposition coatings in fluidized bed reactors". Surface and coatings technology, 39/49 (1989) p. 691-700
- (5) J.A.García, R.Rodríguez "Recubrimientos PVD" Deformación Metálica Vol 267 (2002) p.88-93
- (6) L.Carreras, F. Mántala, S.Bueno " Recubrimientos CVD para la estampación de chapas de alta resistencia" Deformación Metálica Vol. 267 (2002) P.84-87
- (7) R.Rodríguez. "Recubrimientos de baja fricción para componentes de automoción y útiles de deformación metálica" Superficies Vol 15 (2003) p 34-36