

## **APLICACIONES DECORATIVAS DE LAS TÉCNICAS DE PVD**

L.Carreras, S. Bueno, F.Montalà. Grupo TTC. Dep. de recubrimientos avanzados

### **INICIOS DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD**

El impulso en el desarrollo de los recubrimientos PVD (Deposición Física en Fase Vapor) que se produjo durante la década de los años setenta tenía por objetivo depositar capas de elevada dureza que mejoraran el rendimiento a desgaste. Estas capas están formadas por compuestos cerámicos. El compuesto que alcanzó mayor expansión y popularidad fue en TiN (nitruro de titanio). Su color dorado abrió grandes expectativas en cuanto a su uso en aplicaciones decorativas: al atractivo del color se suma la elevada dureza superficial. De este modo se inició la deposición de capas PVD como capa única o capa complementaria a las obtenidas por procesos galvánicos, electrolíticos o químicos.

### **TÉCNICAS PVD PARA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DECORATIVOS**

De las distintas técnicas de PVD que existen en la industria, en decoración cabe destacar las denominadas PVD por arco eléctrico y PVD por pulverización catódica (Sputtering). Existe también la posibilidad de reactores que alternan ambas técnicas. El medio de evaporación durante la etapa de recubrimiento es siempre físico. Por ello la denominación genérica de procesos de deposición física en fase vapor.

En ambas técnicas las etapas del proceso son las siguientes:

- Carga del reactor
- Alto vacío (10<sup>-5</sup> mbar mínimo)
- Calentamiento-desgasificación de las piezas.
- Decapado iónico
- Recubrimiento
- Enfriamiento y descarga

La diferencia entre las técnicas está basada en el sistema de evaporación del metal o compuesto a depositar

Si el sistema de 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) de un haz de iones de un gas inerte (Ar) la técnica se denomina Sputtering. La ionización puede ser optimizada mediante campos magnéticos (magnetron) aplicados sobre el blanco.

Generados los iones reactivos se introducen los gases a muy baja presión para formar los compuestos. Para focalizarlos hacia las piezas, se aplica una diferencia de potencial (continua o pulsante) entre éstas y la cámara del reactor.

Estas técnicas se confunden, en ocasiones, con tratamientos en baños químicos, electrolíticos o galvánicos realizados en instalaciones abiertas. Las instalaciones PVD son herméticas, recubren a presiones muy bajas (10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> mbar) y las reacciones se consiguen ionizando los reactivos ( estado plasmático). Salvo alguna instalación excepcional son procesos que se realizan en discontinuo. Por las condiciones de trabajo son considerados limpios y respetuosos con el medio ambiente.

## **CONDICIONANTES DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD EN APLICACIONES DECORATIVAS**

Aunque es posible conseguir metalizaciones en vacío con las instalaciones actuales de PVD, siempre se asocia al recubrimiento PVD, la reactividad de gases y metales para obtener el compuesto específico.

El desarrollo tecnológico del recubrimiento PVD en decoración se ha centrado en la obtención de nuevos recubrimientos con distintas texturas y colores (tonalidades de oro viejo y oro al cobalto son algunas de las más conocidas), recubrimiento de nuevos materiales (bronces, latones, Zamack, plásticos) y sobretodo conseguir una reproducibilidad de color, brillo, tonalidad, adherencia en cada proceso. A diferencia del recubrimiento de piezas funcionales donde dureza, bajo coeficiente de fricción y adherencia son las propiedades a tener en cuenta (herramientas de corte, moldes, matrices....), los aspectos estéticos son los fundamentales en PVD decorativo. La reproducibilidad se consigue mediante un estricto control de los parámetros involucrados en cada técnica PVD, sea cual sea la técnica escogida para depositar. Estos son:

### *Previos al proceso*

- Calidad en la limpieza de las piezas a recubrir (siempre importante en recubrimientos PVD y especialmente en decoración)
- Calidad de los recubrimientos que presenta la pieza previo al recubrimiento PVD.

### *Durante el proceso*

- El grado de vacío máximo antes de iniciar el recubrimiento
- Caudal del grupo de vacío
- Velocidad de evaporación del metal.
- Caudales máxicos de los gases reactivos
- Temperatura del sustrato

El control preciso condiciona el equipamiento de reactor y las instalaciones auxiliares. Es por tanto, común ver en las plantas de recubrimiento grandes instalaciones de lavado y secado, y reactores equipados con grupos de vacío duplicados (en función del volumen de la cámara de recubrimiento pueden disponer de 3 o 4 bombas turbomoleculares de alto vacío), caudalímetros máxicos de alta precisión y equipos electrónicos sofisticados para controlar la velocidad de evaporación del metal. Sin embargo la potencia de calefacción, limpieza iónica y polarización de las piezas son menos críticas que en el recubrimiento de piezas de sollicitación mecánica.

El tamaño de la cámara útil de los reactores es indispensable para conseguir la rentabilidad de los procesos. Debido a que las capas, generalmente, son de poco espesor (en muchas aplicaciones no superan 0.1-0.5 micras) y las temperaturas de recubrimiento inferiores a 70°C (apenas se realizan recubrimientos a temperaturas cercanas a 100°C) las etapas que ocupan mayor tiempo son las de obtención de alto vacío. Por tanto la rentabilidad de cada proceso se consigue mediante un gran número de piezas recubiertas por ciclo lo que supone cámaras de grandes dimensiones.

## **PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS PVD**

Las características de los recubrimientos PVD decorativo son las mismas que las que se obtienen en PVD convencional para herramientas, sin embargo las propiedades a controlar y su valoración se realiza de manera distinta. En muchos casos coincide con los ensayos que se realizan a otros recubrimientos decorativos, pinturas y barnices.

### **Dureza**

Aunque la dureza puede ser medida mediante nanoindentación, y las que obtienen los compuestos más comunes son ampliamente conocidas (tabla 1), en decoración la dureza se traduce en resistencia a la abrasión y a los productos abrasivos a los que se va a ser sometida la pieza. Se realizan por tanto ensayos de resistencia al rayado con determinadas telas abrasivas y ensayos de microarenado para evaluar la resistencia al desgaste.

### **Adherencia**

La adherencia se puede ensayar mediante scratchtest pero los métodos más comunes son el rayado en forma de tramado, con posterior aplicación de adhesivos (característicos y homologados por cada firma) y arranque del adhesivo para observar el grado de desprendimiento del recubrimiento.

### **Color y Brillo**

El color se puede evaluar mediante los denominados espectrofotómetros o cromatómetros. Con estos equipos se puede medir el brillo, y principalmente la luminosidad, el color y la saturación. La medida de los parámetros L, a y b caracterizan a un color determinado. L representa la luminosidad y se mide sobre el eje negro-blanco, "a" identifica al color en el eje verde-rojo y "b" lo identifica en el eje azul-amarillo (fig.3) Los valores característicos son la base del denominado sistema CIEL-a-b.

La medida de otros parámetros como el grado de reflexión, transmisión y difusión de la luz incidente permiten valorar brillo y matiz de cada tonalidad.

### **Resistencia a la corrosión**

Los ensayos de resistencia a la corrosión son los se realizan como ensayos acelerados de corrosión en cámara de niebla salina, ensayo Kesternich, y ensayos específicos con productos químicos utilizados en la limpieza (grifería y componentes para muebles)

## **APLICACIONES DE PVD EN DECORACIÓN**

Los campos de mayor aplicación en PVD decorativo son tan diversos como menaje de cocina, construcción (grifería, pomos para puertas y muebles), bisutería (componentes de relojería), biomateriales y ornamentación en general. Sin embargo, día a día aumenta su uso en otros sectores.

### **Compuestos pioneros en decoración: TiN, ZrN**

Los compuestos originalmente depositados en piezas decorativas fueron los nitruros, especialmente de titanio (dorado) y de zirconio (dorado más claro). Aún hoy son los compuestos más solicitados. La necesidad de lograr colores que imiten el latón pulido o

oro viejo, entre otros, ha generado el desarrollo de compuestos basados en carbonitruros, óxidos, oxi-nitruros, que presentan tonalidades distintas en función de la proporciones de los gases reactivos.

Colores oscuros (gris, negro) se consiguen mediante nitruros de titanio dopados y carburos.

### ***Nitruro de Cromo (CrN)***

El nitruro de cromo merece ser tratado de manera particular. Durante tiempo se ha presentado este compuesto como sustitutivo de los cromados. Su aspecto metálico, su elevada dureza y su buen comportamiento a desgaste, así lo hacen suponer. No obstante la consecución de los acabados que obtienen los recubrimientos convencionales de cromo, la facilidad de deposición y los espesores que se consiguen requieren de procesos PVD muy largos y equipos muy costosos. La deposición del CrN como sustitutivo de los tratamientos de cromado se está realizando en algunas aplicaciones con éxito, sin embargo la propiedad de disimular los defectos superficiales por deposición de grandes espesores manteniendo el aspecto y brillo, sigue siendo de los cromados.

### ***Recubrimiento de Biomateriales***

Prótesis, implantes dentales, herramientas quirúrgicas son aplicaciones en el campo de biomateriales que aprovechan las propiedades de los recubrimientos PVD. La principal característica que se valora en este sector es la biocompatibilidad así como la mejora de la dureza superficial y resistencia a la corrosión.

### ***Compuestos interferométricos***

Muchos de los óxidos metálicos que se pueden obtener por PVD son transparentes si presentan poco espesor (del orden de nanómetros). Estas capas difractan la luz consiguiendo efectos tornasolados, irisados con mezcla de colores del espectro de descomposición de la luz en función de su espesor. También puede conseguirse mayoritariamente un color del espectro. La dependencia del color de la geometría de la pieza y el crecimiento de la capa hace que la reproducibilidad exacta del color sea compleja, sin embargo los efectos obtenidos son de un gran interés decorativo.

### ***Recubrimiento de plásticos, vidrio y cristal***

Materiales no conductores como plástico, vidrio y cristal pueden ser recubiertos, también, mediante técnicas PVD. Los plásticos recubiertos con cromo o níquel se recubren con suma facilidad. En el caso de cristal, vidrio o plástico no recubierto, el recubrimiento se obtiene por condensación sobre la pieza obteniendo adherencias aceptables. El recubrimiento de estos materiales exige extremar la fase de limpieza y preparación superficial. En caso de materiales que puedan desgasificar, es recomendable que estén previamente niquelados y /o cromados. En caso contrario la fase de desgasificación deberá realizarse previamente al recubrimiento (caso de plástico ABS)

Mención especial, merecen las aplicaciones donde además de proporcionar un aspecto atractivo permiten actuar como filtro de radiaciones I.R. y U.V. La aplicación de capas delgadas (inferiores a 1 micra) permite filtrar ciertas radiaciones y mantener un alto grado de transparencia. Como ejemplos representativos cabe destacar las mirillas de

las estaciones orbitales, antenas para satélites y pantalla protectora del visor de los cascos utilizados en la extinción de incendios.

## **CONCLUSIONES**

- Los recubrimientos PVD se incorporan con éxito en el campo de la decoración a modo de especialización propia y requisitos específicos dentro de la ingeniería de superficies.
- Son un complemento a las capas decorativas que se están obteniendo por otras técnicas. En algunos casos y para ciertas aplicaciones, pueden ser una alternativa viable para evitar los problemas ecológicos y de reciclaje de residuos que generan algunas técnicas de recubrimientos convencionales.
- La reproducibilidad de resultados en cargas distintas es muy alta. Los reactores de nueva generación son cada vez más precisos en el control de los parámetros.
- El desarrollo de nuevos recubrimientos es constante. La evaporación de nuevos metales y compuestos, la reacción con distintos gases, el crecimiento de capas graduales y multicapas abre un número inacabable de posibilidades.
- En el futuro, los recubrimientos decorativos convencionales deben incorporar las ventajas que presentan las nuevas tecnologías de recubrimiento entre las que se encuentran los recubrimientos PVD.

## **BIBLIOGRAFIA**

- (1) A. Barrero. Recubrimientos PVD en aplicaciones decorativas. Curso de Tratamientos Térmicos y de Superficie. (1998) EUETIT Terrassa.
- (2) L. Carreras, S. Bueno, F. Mántala. Actualidad de los recubrimientos PVD. Tratermat 2003. Mayo 2003. San Sebastián.
- (3) R. Rodríguez. "Recubrimientos de baja fricción para componentes de automoción y útiles de deformación metálica" Superficies Vol 15 (2003) p 34-36
- (4) MC Van der Eecke. Introduction to colour and metallic effects. Congreso How to obtain coloured surfaces on plastics? (2003) WTCM. Hasselt. Bélgica.



Fig.1

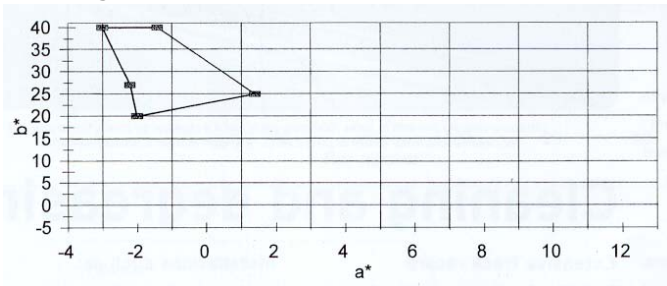


Fig.3



Fig.4

TiN		2500 HV
TiCN		2800 HV
CrN		1900 / 2200 HV
TiAlN		3000 HV
ZrN		2500 HV
ZrCN		2800 HV
Me-C:H		

Tabla 1



Fig.2

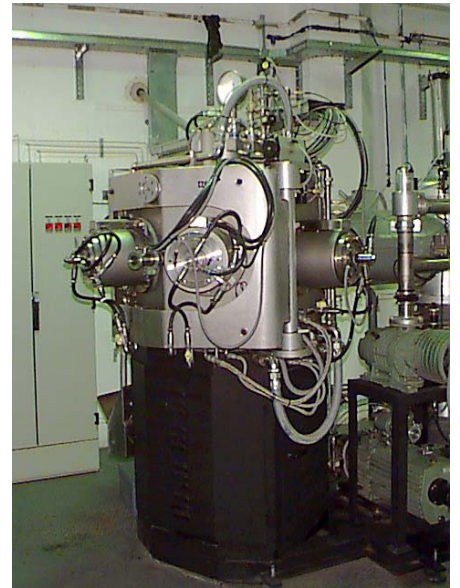


Fig.5



Fig.6

Fig1: Grifo recubierto PVD

Fig2: Piezas de ortodoncia recubiertas con TiN

Fig3: Parámetros a y b correspondientes al color del latón pulido (según ASTM).

Fig4: Piezas recubiertas PVD con distintos compuestos

Fig5: Reactor PVD con evaporación por arco eléctrico

Fig6: Tijeras recubiertas con óxidos metálicos

Tabla 1. Características de dureza y aspecto de distintos recubrimientos PVD