



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

PRINCIPIOS Y APLICACIONES DE LAS TECNOLOGÍAS
DE DEPOSICIÓN A PARTIR DE LA FASE VAPOR

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA
HORACIO ROMERO VILLANUEVA

ASESOR DE TESIS:

DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN



MÉXICO, D. F.

2005

M. 34/5398



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.

Agradecimientos

A mis padres:

Bertha Villanueva Farías y Sergio Romero Perea

A mis hermanos:

Sergio y Bertha

A mis sobrinos:

Sergio Marcos, Esperanza Guadalupe y Tonantzin Emiliana



Índice.

Introducción	1
Capítulo 1	
Generalidades sobre recubrimientos	3
1.1 Electrodeposición.	4
1.1.1 Métodos y aplicaciones.	5
1.2 Electroformado.	6
1.3 Deposición sin electricidad.	7
1.4 Recubrimiento por conversión.	8
a) Tratamientos químicos.	8
b) Anodizado u oxidación anódica.	8
c) Pavonado.	10
1.5 Recubrimientos orgánicos.	11
1.5.1 Método de aplicación.	12
1.6 Recubrimiento pulverizado.	13
1.7 Proceso de recubrimiento térmico.	14
a) Proyección térmica.	14
b) Revestimiento duro.	14
1.8 Procesos de recubrimiento mecánico. Aleado mecánico.	15
1.9 Recubrimientos por inmersión en caliente.	16
a) Galvanización.	17
b) Aluminización por inmersión en caliente.	24
c) Estañado.	25
d) Terneplate.	25



Capítulo 2

Principios de los procesos PVD.	27
2.2 Componentes de una Instalación de recubrimientos PVD.	28
2.2.1 Reactor.	28
2.2.1.1 Cámara.	28
2.2.1.2 Sistema planetario.	29
2.2.1.3 Evaporadores.	30
2.2.1.4 Mirillas de control.	31
2.2.2 Equipo de vacío.	31
2.2.2.1 Bomba primaria o previa.	31
2.2.2.2 Bomba difusora.	32
2.2.3 Sistema de gases.	32
2.2.4 Sistema eléctrico y electrónico.	33
2.2.5 Paneles de control.	33
2.3 Métodos de deposición física de vapor.	34
2.3.1 Evaporación.	34
2.3.1.1 Aspectos de la evaporación.	35
2.3.1.1.1 Efecto del vacío y de la velocidad de bombeo.	35
2.3.1.1.2 Gases en la cámara e vacío.	36
2.3.1.1.3 Relación entre las moléculas del material que se evapora y las contaminantes.	36
2.3.1.1.4 Velocidad de evaporación.	36
2.3.1.1.5 Evaporación de elementos puros.	37
2.3.1.1.6 Evaporación de aleaciones.	37
2.3.1.2 Tipos de evaporación.	37
2.3.1.2.1 Evaporación por filamento.	37
2.3.1.2.2 Evaporación por haz de electrones.	37
2.3.2 Dispersión (sputtering).	39
2.3.2.1 Propiedades de las películas depositadas por dispersión (sputtering).	41



2.3.2.1.1 Influencia del gas inerte.	41
2.3.2.1.2 Influencia de la energía de los átomos procedentes del sputtering.	41
2.3.2.1.3 Uniformidad de los depósitos.	41
2.3.2.1.4 Control de la temperatura del sustrato.	41
2.3.2.1.5 Sputtering con polarización.	42
2.3.2.1.6 Sputtering reactivo.	42
2.3.3 Ablación láser.	44
2.3.4 DVD Directed Vapor Deposition).	48

Capítulo 3

Principios de los Procesos CVD

3.1 Deposición química a partir de la fase vapor.	50
3.2 El sistema CVD.	53
3.2.1 Sistema administrador del gas de reacción.	53
3.2.2 El reactor.	56
3.2.3 El sistema de desalojo.	59
3.2.4 Análisis del vapor en un reactor de CVD.	60
3.3 Etapas del CVD.	60
3.4 Tipos del CVD.	61
3.4.1 Activación térmica.	62
3.4.2 Activación por plasma o plasma CVD.	66
3.4.3 Activación por fotones.	71
3.5 Aspectos básicos de la reacción de CVD.	74
3.5.1 Tipos de reacción de CVD.	75
3.5.1.1 reacciones químicas.	77
3.6 Diamante.	78
3.6.1 Alternativas al diamante.	80



Capítulo 4

Ventajas y aplicaciones de los procesos PVD y CVD	82
4.1 Consideraciones previas al recubrimiento.	82
4.1.1 Tipo de acero.	82
4.1.2 Estado superficial.	83
4.1.3 características geométricas.	84
4.1.4 Posible magnetización.	84
4.2 Limpieza.	84
4.3 Características de las diferentes capas.	85
4.3.1 Recubrimiento basado en nitruro de titanio.	86
4.3.2 Recubrimientos basados en carbonitruro de titanio.	87
4.3.3 Recubrimiento basado en nitruro de titanio aluminio.	87
4.3.4 Recubrimiento basado en carburos de molibdeno.	88
4.3.5 Recubrimiento basado en nitruro de cromo.	89
4.4 Aplicaciones de las diferentes capas.	90
a) Punzones de corte	90
b) Fresas, brocas, etc.	90
c) fresas e insertos de metal duro.	90
d) moldes de inyección de plásticos.	91
4.5 Ventajas de los recubrimientos obtenidos por PVD y CVD.	91
4.6 Áreas de aplicación.	95
4.6.1 Recubrimiento decorativo.	96
4.6.2 Corrosión a alta temperatura.	96
4.6.3 Corrosión ambiental.	96
4.6.4 Fricción y desgaste.	97
4.6.5 Herramientas de corte.	97
4.6.6 Usos biomédicos.	98
4.6.7 Usos eléctricos.	98
4.7 Criterios de selección.	98



4.8 Resumen de las ventajas y desventaja de los procesos de deposición.	99
4.9 Resumen de las aplicaciones de los procesos de deposición.	102
4.10 Ejemplo de un caso particular del recubrimiento de un troquel.	104
4.10.1 Consideraciones previas al recubrimiento CVD de un troquel.	104
4.10.2 Consideraciones referente a los aceros utilizados como sustrato.	105
4.10.3 Consideraciones referentes a la preparación superficial.	106
4.10.4 Consideraciones referentes a reparación de sectores soldadura.	106
4.10.5 Recomendaciones especiales.	107
4.11 Ejemplos de piezas recubierta por PVD y CVD.	108
4.12 Fotografías metalográfica de piezas recubiertas por CVD y PVD.	118
4.13 Estado actual del desarrollo comercial.	120
4.14 Próxima generación de recubrimientos.	122
4.15 Análisis económico.	123
4.16 Comparación con otros métodos.	125
Capítulo 5	
Observaciones y conclusiones	127
Apéndice	129
Bibliografía	134



Introducción.

Los diversos ambientes y condiciones a las que se ven expuestas las piezas y componentes colocados en equipos e instalaciones industriales, cada vez son más exigentes (mayores temperaturas, más elevados esfuerzos, condiciones tribológicas más severas etc.). Por otro lado, las necesidades de ahorro y de un consumo más eficiente de energía requieren piezas que funcionen de forma óptima el mayor tiempo posible y que, en todo caso, se puedan recuperar y reparar a un costo menor.

Como una expresión de una toma de conciencia ante esta situación, ha surgido la Ingeniería de Superficies, como una rama de la ingeniería destinada a mejorar el rendimiento superficial de los materiales. Una de las principales estrategias que utiliza para ayudar a disminuir el problema, es el desarrollo de recubrimientos y tratamientos superficiales. Aunque existen procesos que se aplican desde hace muchos años (por ejemplo la galvanización en caliente, las pinturas o el cromado electrolítico), en años recientes se han venido desarrollando toda una gama de tecnologías que han permitido avanzar sustancialmente en las tecnologías disponibles para mejorar entre otras cosas, la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la fatiga, mecanismos de deterioro que en elevada proporción inciden en el rendimiento de los materiales y que tienen una muy importante significación económica y técnica en el comportamiento de piezas industriales.

Dos de ellos son los procesos de Deposición Física a partir de la fase vapor (Physical Vapor Deposition – PVD, por sus siglas) y la Deposición Química a partir de la fase vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD), que han venido aumentando su presencia en varias áreas y en una amplia gama de aplicaciones. Como una muestra de ello, piénsese en el herramental industrial, digamos, moldes de inyección, dados de



extrusión, punzones, dados de estirado, matrices de forja, herramientas de corte y demás. Muchos de ellos se ven sometidos a condiciones severas de temperatura y de desgaste. Con el empleo de PVD y CVD se ha podido aumentar sustancialmente su vida útil (de 3 a 7 veces más y en ocasiones incrementos mayores), gracias a la posibilidad de recubrir con capas de adherencia apropiada, constituida de compuestos de elevada dureza y de excelente resistencia al desgaste.

Dado que este tipo de procesos ya se aplican en muchos países y desafortunadamente no en el nuestro, es la intención de este trabajo ofrecer una panorámica de los fundamentos en los que se basan estas tecnologías y mostrar sus ventajas y limitaciones así como algunas áreas de oportunidad en las que se pueden aplicar. Con ello se desea contribuir a promover el estudio y desarrollo de estas tecnologías en México a fin de promover el desarrollo tecnológico y colaborar a mejorar el rendimiento de los componentes industriales.

En el primer capítulo se presenta los principios y procesos para recubrimientos más comúnmente utilizados en la industria. En el segundo y tercer capítulos se presentan los fundamentos y las diversas técnicas de los procesos PVD y CVD respectivamente. Para finalizar en el cuarto capítulo se muestra las ventajas y limitaciones de los procesos PVD y CVD, así como sus principales usos en la industria.



1. GENERALIDADES SOBRE RECUBRIMIENTOS.

TIPOS DE RECUBRIMIENTOS.

La expresión recubrimiento de los metales se refiere, normalmente, a una capa de material, relativamente delgada, que recubre a un metal o aleación. Ver figura 1.1

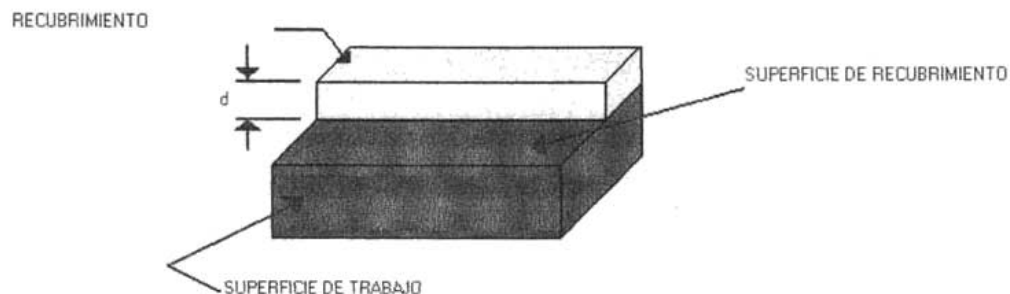


Figura 1.1.- Vista del corte de un recubrimiento de espesor d sobre un material base.

Los recubrimientos de los metales se aplican para conseguir alguna propiedad superficial deseada que no tiene el metal base. En general, las propiedades del conjunto vienen determinadas por las del metal protegido y las del metal protector.

El aspecto predominante en la tecnología de recubrimientos metálicos es, sin lugar a duda, la vida esperada del material, una vez recubierto. Para lograr la optimización del sistema¹ es necesario tomar en cuenta varios factores: la composición del recubrimiento; su estructura; su porosidad y adherencia; la temperatura de trabajo del sistema a recubrir; la compatibilidad en general entre los materiales; la disponibilidad

¹ Entiéndase como sistema la combinación entre el metal protector, el metal a proteger y los elementos que en su conjunto lograrán el recubrimiento



del material de recubrimiento; y por supuesto, el costo que engendrará el proceso que se elija.

Los productos hechos de metal casi siempre están recubiertos, ya sea con pintura, chapeado u otros procesos. Las razones o motivos principales para recubrir un metal son:

- 1) Proporcionar protección contra la corrosión a la superficie de trabajo;
- 2) Mejorar el aspecto del producto, por ejemplo, para proporcionar un color o textura específicos;
- 3) Aumentar la resistencia al desgaste y reducir la fricción de la superficie;
- 4) Mejorar la conductividad eléctrica;
- 5) Aumentar la resistencia eléctrica;
- 6) Preparar una superficie metálica para un procesamiento posterior;
- 7) Recuperar las superficies gastadas o erosionadas durante periodos de trabajo.

La característica común de estos procesos es que producen un recubrimiento adicional sobre la superficie del material a recubrir. La finalidad de estos procesos, es obtener una buena adhesión entre el recubrimiento y el material base. Para que ésto ocurra la superficie a recubrir debe estar adecuadamente preparada.

Dentro de las tecnologías que permiten recubrimientos industriales más importantes podemos mencionar las siguientes:

1.1 Electrodeposición.

La electrodeposición, también conocida como recubrimiento electrolítico, es un proceso químico en donde se deposita un material metálico a partir de iones, que se encuentran en una solución electrolítica, dentro de la cual se sumerge la pieza a revestir, que funciona como cátodo. El ánodo generalmente lo constituye el metal con el que se



recubre. Se pasa corriente directa proveniente de un transformador de corriente externa (Fuente de Poder) entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es una solución acuosa de ácidos, bases o sales que conducen corriente eléctrica mediante el movimiento de iones metálicos del recubrimiento, que están en solución.

Como resultado, los iones metálicos se adhieren al cátodo o material a recubrir, por efecto de las cargas eléctricas combinadas con la solución electrolítica, produciéndose como reacción el recubrimiento que se busca. Ver figura 1.2.

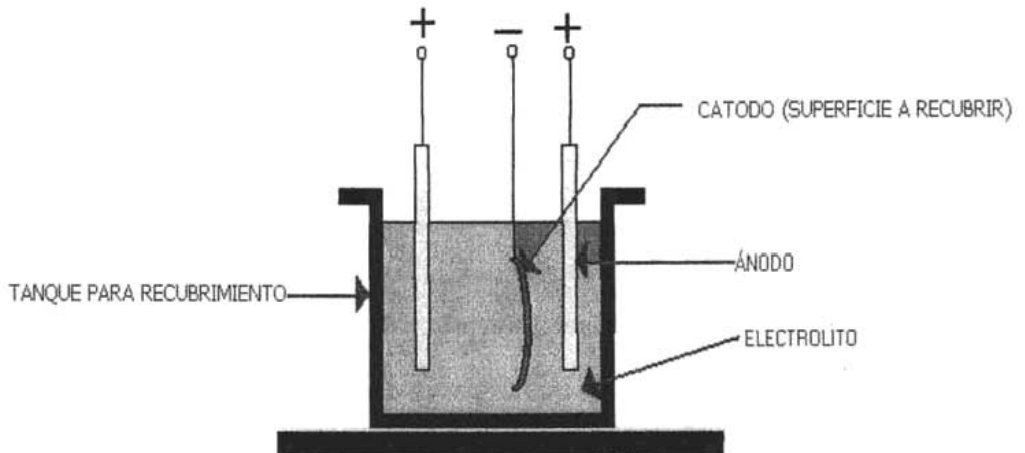


Figura 1.2.- Disposición para la electrodeposición

1.1.1 Métodos y aplicaciones: existen diversos equipos para la electrodeposición y su elección depende del tamaño y de la geometría de las piezas; los resultados que se



persiguen; y del metal para recubrir. Los métodos principales son: 1) deposición en tambor; 2) deposición en estanques; y 3) deposición en tiras.

Los metales que se utilizan de manera más común en el recubrimiento por electrodeposición incluyen al zinc, el níquel, el estaño, el cobre y el cromo. El acero es el metal que más comúnmente se recubre, dado su alto índice de aplicación, así como la gran susceptibilidad a la corrosión. También es posible utilizar metales preciosos como el oro, la plata y platino.

1.2 Electroformado.

Este proceso es virtualmente igual que la electrodeposición, pero su propósito es muy distinto. El electroformado implica la conformación electrolítica de metal en un patrón hasta obtener el grosor requerido; y al final del proceso, se remueve el patrón para dejar la parte formada.

Mientras que el grosor que se obtiene de una electrodeposición común es de aproximadamente 0.002" (0.05 mm) o menos, a menudo los recubrimientos de las partes electroformadas son mucho más gruesos, por lo que el ciclo de producción es proporcionalmente más largo.

Los modelos que son más utilizados en el electroformado son: 1) sólidos o 2) desechables. Los patrones sólidos tienen un ahusamiento u otra geometría que permite la remoción de la parte electrodepositada. Los modelos desechables se destruyen durante la remoción de la parte, y se usan cuando la forma de la parte imposibilita un patrón sólido.



Por lo general, las partes electroformadas se fabrican de aleaciones de cobre, y de níquel-cobalto. Una aplicación reciente con mucha demanda implica la producción de moldes para discos compactos de lectura mediante láser y discos de video.

1.3 Deposición sin electricidad.

Este recubrimiento se produce completamente mediante reacciones químicas y no se requiere una fuente externa de corriente eléctrica. La deposición del metal en la superficie de una parte ocurre en una solución acuosa que contiene los iones del metal para recubrimiento que se vaya a utilizar. El proceso incluye el uso de un agente reductor y la superficie de la pieza de trabajo que actúa como catalizador para la reacción.

Son pocos los metales que pueden procesarse mediante esta técnica. El costo generalmente es mayor que en los recubrimientos electrolíticos. El metal para deposición sin electricidad más común es el níquel y algunas de sus aleaciones (Ni-Co, Ni-P y Ni-B). También se usa el cobre y, en menor grado el oro como metales para deposición con este proceso. La deposición con níquel, se usa para aplicaciones que requieren alta resistencia a la corrosión y al desgaste. La deposición con cobre se usa para recubrir a través de orificios de tableros de circuitos impresos.

Las ventajas de la deposición sin electricidad son: 1) espesores de capa uniformes sobre geometrías de partes complejas, 2) el proceso puede usarse en materiales base a recubrir metálicos y no metálicos y 3) no necesita de corriente eléctrica directa para realizar el proceso.



1.4 Recubrimiento por conversión.

Es una familia de varios procesos en los cuales se forma una película delgada de óxido, fosfato, o cromato sobre una superficie metálica mediante reacción química o electroquímica. La inmersión y la aspersion son los dos métodos comunes que exponen la superficie metálica a los productos químicos reactivos. Los metales comunes tratados mediante este método son el acero (incluyendo el acero galvanizado), el zinc y el aluminio. Sin embargo, casi cualquier producto de metal puede aprovechar este tratamiento. Las causas más importantes para usar procesos de recubrimientos por conversión son: 1) se logra protección contra la corrosión; 2) se utilizan como preparación para pintura; 3) provocan una reducción del desgaste; 4) permiten que la superficie mantenga adheridos en mejores condiciones, lubricantes para procesos de formado metálico; 5) aumentan la resistencia eléctrica de la superficie; 6) se logran acabados decorativos; y 7) permiten identificación de partes mediante grabados.

Los procesos de recubrimiento por conversión pueden ser:

a) Tratamientos químicos. Estos procesos operan exponiendo el metal a recubrir a ciertos productos químicos que forman películas superficiales delgadas y no metálicas. Los dos principales recubrimientos se hacen con fosfatos y cromatos. La utilización de los fosfatos implican la transformación de la superficie del metal a recubrir en una película protectora de fosfato mediante la exposición a soluciones de ciertos fosfatos; los metales a recubrir más comunes son: el zinc y el acero. El recubrimiento con cromato se adhiere al metal a recubrir en diversas formas de películas de cromatos, mediante soluciones acuosas de cromatos.

b) Anodizado u oxidación anódica. Este es un tratamiento electrolítico que produce una capa de óxido estable sobre una superficie metálica. Ver figura 1.3.



El proceso del anodizado consta, de tres etapas: a) la oxidación del metal aluminio y formación sobre su superficie de una película dura de óxido, b) la disolución del metal aluminio en el electrolito y c) el desprendimiento de oxígeno en el ánodo.

El fundamento de la anodización no es otro que el de la oxidación anódica. Este fenómeno consiste en la producción de una capa de óxido, más o menos hidratada, en la superficie metálica sumergida en un medio electrolítico y con la intervención de una corriente eléctrica. Esta fuente exterior suele ser corriente continua, aunque, a veces, también se aplica una corriente alterna pero con una potencia mucho mayor que la utilizada en el alumbrado convencional.

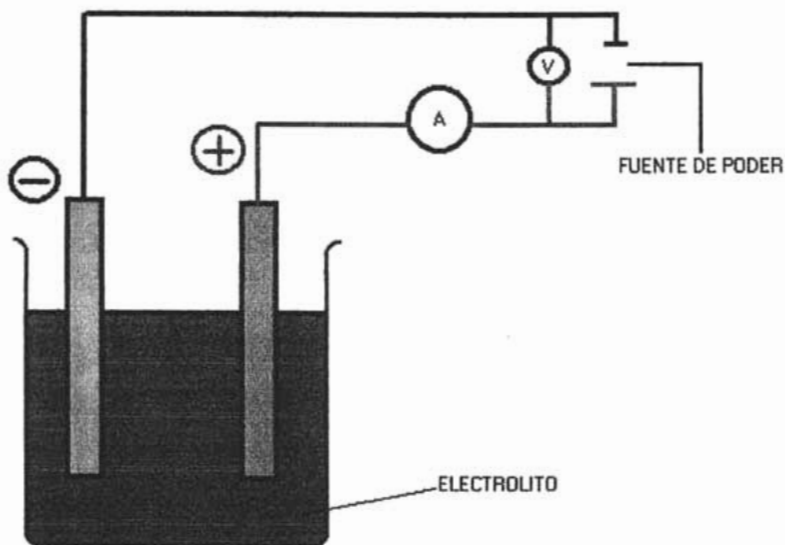


Figura 1.3.- Representación esquemática de la instalación para el anodizado.



Los factores que influyen en la calidad del anodizado dependen de la naturaleza del metal al que se aplica el proceso; del tipo del electrolito que se utiliza; y de las condiciones de trabajo tales como concentración y temperatura del electrolito, voltaje y densidad de corriente, etc.

Sus aplicaciones más comunes son sobre el aluminio y el magnesio, pero también se aplica sobre zinc y en el titanio. Este tipo de recubrimientos se usan principalmente para propósitos decorativos y protección contra la corrosión.

c) Pavonado. Este proceso consiste en recubrir el hierro con una capa de color rojizo ocre de óxido ferroso-férrico (Fe_2O_3) que protege al hierro de forma más eficiente que cualquier otro tipo de óxido de hierro. Dicho recubrimiento de óxido se forma al calentar las piezas de acero en un baño básico de sales fundidas oxidantes a la temperatura de unos 260 a 425 °C. Algunas veces se emplea una base de nitrato sódico y potásico para producir un recubrimiento de color azul. Después de conservar el material inmerso durante algunos minutos, se retira para enfriarse en agua.

Actualmente la técnica del pavonado se limita a tres aplicaciones industriales:

- a) Acabado de piezas de acero rápido. La capa de magnetita aumenta la vida de estas piezas.
- b) Protección de piezas de acero obtenidas pulvimetalúrgicamente. Este procedimiento de conformación metálica implica existencia de porosidad residual. Y las técnicas convencionales de recubrimientos metálicos realizadas en disoluciones y sales fundidas no son aptas para este tipo de piezas, pues se introducen en los poros y después ocasionan problemas internos de corrosión. Por este motivo el acero pulvimetalúrgico se pavona en fase vapor.



- c) Acabado decorativo de piezas de artesanía.

1.5 Recubrimientos orgánicos.

Este tipo de recubrimientos son polímeros y resinas, producidos en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficie delgadas en materiales. Estos recubrimientos se aprecian por la variedad de colores y texturas posibles, su capacidad de proteger la superficie del material, su bajo costo y la facilidad con que se aplican. Aunque casi todos los recubrimientos orgánicos se aplican en forma líquida, algunos se aplican como polvos.

Las formulaciones de los recubrimientos orgánicos contienen lo siguiente:

- 1) Los aglutinantes, los cuales en los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas que determinan las propiedades del recubrimiento en el estado sólido, tales como la resina, propiedades físicas y la adhesión a la superficie del material.
- 2) Los tintes y pigmentos proporcionan color al recubrimiento. Los tintes son productos químicos solubles que dan color al recubrimiento líquido, pero no ocultan la superficie cuando se aplican. Los pigmentos son partículas sólidas de tamaño uniforme y microscópico que se dispersan en el líquido de recubrimiento, pero no se disuelven en él. No sólo dan color, sino también ocultan la superficie que está debajo.
- 3) Los solventes se usan para disolver el aglutinante y otros ingredientes que constituyen el recubrimiento líquido. Los solventes comunes usados son: hidrocarburos, alcoholes, ésteres, acetonas y solventes clorados.



4) Los aditivos en los recubrimientos orgánicos incluyen a los dispersantes, insecticidas y fungicidas. Estos ingredientes se formulan para tener una amplia variedad de recubrimientos, tales como pinturas, lacas y barnices.

1.5.1 Método de aplicación.- Esto depende de varios factores como la composición del líquido de recubrimiento, el espesor requerido, la velocidad de producción y consideraciones de costos, tamaño de partes y requerimientos ambientales. Para cualquiera de los métodos de aplicación, es de vital importancia que la superficie se prepare en forma conveniente. Esto incluye la limpieza y el posible tratamiento de la superficie.

Los métodos disponibles para aplicar recubrimientos orgánicos líquidos incluyen el uso de la brocha y rodillos (ver figura 1.4), la aspersion, la inmersión y el recubrimiento con flujo.

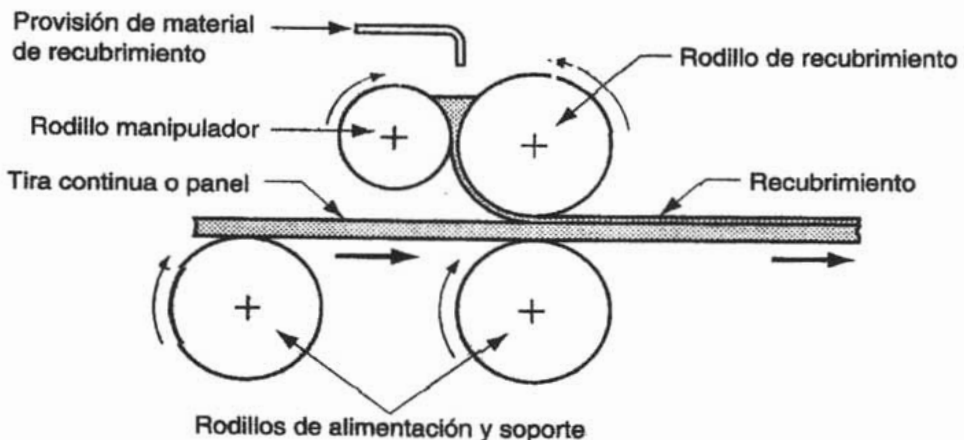


Figura 1.4.- Método de recubrimiento con rodillo para aplicar recubrimientos orgánicos a tramos continuos de metal u otros materiales.



1.6 Recubrimiento pulverizado.

Se aplica como partículas sólidas y secas y finamente pulverizadas que se funden en la superficie para formar una película líquida uniforme, después de lo cual se solidifican. Ver figura 1.5.

Los sistemas de recubrimientos pulverizados incluyen varias resinas que no se usan en recubrimientos orgánicos líquidos. La razón de esta diferencia es que el material para recubrimiento pulverizado es sólido a temperatura ambiente. Los recubrimientos pulverizados se clasifican como termoplásticos o termofijos. Los polvos termoplásticos comunes incluyen el cloruro de polivinilo, el nylon, el poliéster, el polietileno y el polipropileno. Los polvos para recubrimientos termofijos comunes son epóxicos, poliésteres y acrílicos.

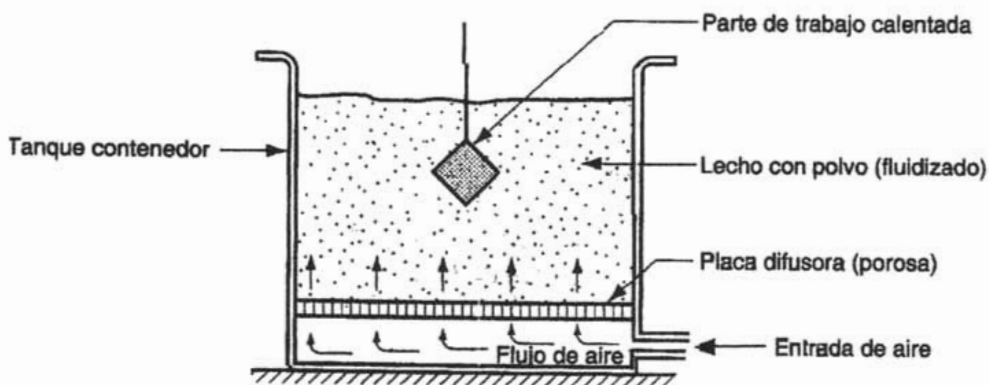


Figura 1.5.- Lecho fluidizado para la aplicación de recubrimientos pulverizados

Los métodos de aplicación principales para los recubrimientos pulverizados son: 1) aspersión, donde se aplica una carga electrostática a cada partícula para atraerla a una superficie que forma una tierra eléctrica y 2) lecho fluidizado, donde se calienta con



anticipación la pieza que se va a recubrir y se pasa por un lecho fluidizado que contiene polvos suspendidos mediante una corriente de aire. Estos polvos se adhieren a la superficie de la parte para formar el recubrimiento.

1.7 Proceso de recubrimiento térmico.

Los métodos de recubrimiento térmico utilizan energía térmica en diversas formas para aplicar un recubrimiento cuya función es proporcionar resistencia contra la corrosión, la erosión, el desgaste y la oxidación a altas temperaturas. Existen dos tipos principales de recubrimientos térmicos:

a) **Proyección (Rociado) térmica.** En este proceso se aplican materiales de recubrimiento fundidos y semifundidos sobre un material a recubrir (sustrato), donde se solidifican y adhieren a la superficie. Se aplica una amplia variedad de materiales de recubrimiento; las categorías son metales puros y aleaciones metálicas; cerámicos (óxidos, carburos y ciertos vidrios); otros compuestos metálicos (sulfuros) y ciertos plásticos (nylon, teflón y otros). Los metales a recubrir incluyen metales, cerámica, vidrio, algunos plásticos, madera y papel.

La tecnología utilizada para calentar el material de recubrimiento son la flama de oxígeno y gas combustible, el arco eléctrico y el arco de plasma.

b) **Revestimiento duro.** Es una técnica de recubrimiento en la cual se aplican aleaciones a los metales, como depósitos soldados. Lo que distingue el revestimiento duro es que ocurre una fusión entre el revestimiento y el material. Por tanto, el revestimiento duro es muy conveniente para aplicaciones que requieren buena resistencia contra el desgaste. La aplicación incluye el



recubrimiento de partes nuevas y la reparación de superficies de partes usadas muy desgastadas, erosionadas, o corroídas. Una ventaja del revestimiento duro que debe mencionarse es que se realiza con facilidad fuera del ambiente de fábrica, relativamente controlado mediante muchos de los procesos de soldadura comunes.

Como técnica para soldadura, el revestimiento duro usa cualquiera de los procesos siguientes; soldadura con oxiacetileno, soldadura metálica con arco protegido, soldadura con arco sumergido, soldadura de tungsteno con arco eléctrico y gas, soldadura con plasma de arco y soldadura con rayo láser. Algunos materiales para recubrimiento comunes son el acero y aleaciones de hierro, las aleaciones basadas en cobalto y las basadas en níquel.

1.8 Procesos de recubrimiento mecánico. Aleado mecánico.

Es un proceso de recubrimiento que no usa calor, reacción química ni energía electroquímica para realizar la deposición. En lugar de eso, se usa energía mecánica para construir un recubrimiento metálico sobre la superficie. En el aleado mecánico, se frota en un tambor las partes que se van a recubrir, junto con polvos metálicos para chapeado, partículas o perlas de vidrio y productos químicos especiales para promover la adhesión del recubrimiento. Los polvos metálicos son de un tamaño microscópico, 0.002 in (0.05 mm) de diámetro, en tanto que las perlas de vidrio son mucho más grandes, 0.10 in (2.54 mm) de diámetro.

Conforme se frota la mezcla, la energía mecánica del tambor rotatorio se transmite a través de las perlas de vidrio para golpear los polvos metálicos contra la superficie de la parte, provocando una unión mecánica o metalúrgica. Los metales depositados deben



ser maleables para tener una unión satisfactoria con el material base. Entre los metales para chapeado están el zinc, el cadmio, el estaño y el plomo. Se recubren con mayor frecuencia los metales ferrosos; otros metales a los que se aplica el proceso son el latón y el bronce. Las aplicaciones comunes incluyen sujetadores tales como tornillos, pernos, tuercas y clavos.

1.9 Recubrimientos por inmersión en caliente.

La inmersión en caliente es un proceso en el cual un material, en este caso metálico, se sumerge en un baño fundido de un segundo metal; tras la remoción, el segundo metal recubre al primero. Los recubrimientos obtenidos por inmersión del metal en el metal protector en estado líquido alcanzan espesores relativamente grandes, que van desde 0.01 a 0.1 mm (0.00039 a 0.0039 in), con excelente adherencia. La capa de aleación se origina por difusión del metal fundido dentro del metal a proteger y está formada por un compuesto intermetálico de composición no estequiométrica metal protector-metal protegido.

El espesor del recubrimiento depende de las siguientes variables:

- 1) temperatura del metal líquido
- 2) composición del metal líquido
- 3) composición del metal a proteger
- 4) tiempo de permanencia del metal a recubrir en el metal líquido
- 5) velocidad de inmersión y de extracción
- 6) velocidad de enfriamiento del metal protector

La principal limitación de este tipo de recubrimiento es que el metal protector debe tener un punto de fusión relativamente bajo.



Los metales a recubrir más comunes son el acero y el hierro. El zinc, el aluminio, el estaño y el plomo son los metales de recubrimiento más comunes. La inmersión en caliente funciona para formar capas de transición sobre compuestos de aleación variable. Junto al material a recubrir normalmente se encuentran compuestos intermetálicos de los dos metales; en el exterior hay aleaciones de solución sólida que consisten predominantemente del metal de recubrimiento. Las zonas de transición proporcionan una excelente adhesión del recubrimiento.

Normalmente operan dos mecanismos para proporcionar esta protección: a) protección de barrera, para la cual el recubrimiento simplemente funciona como un escudo para el metal que está debajo, y b) protección de sacrificio, en la cual el recubrimiento simplemente se corroe mediante un proceso electroquímico para preservar el metal.

La inmersión en caliente recibe diferentes nombres, dependiendo del metal para recubrimiento:

- a) Galvanización en caliente o galvanizado, con sus diferentes procedimientos fundamentales que son galvanización por vía seca y galvanización por vía húmeda, en el que el metal para el recubrimiento es el zinc sobre acero o hierro;
- b) Aluminizado por inmersión en caliente se refiere al recubrimiento de aluminio (Al) sobre un material (hierro), a una temperatura comprendida entre 700 y 900 °C, durante un tiempo no superior a algunos minutos.
- c) Estañado, el recubrimiento con estaño (Sn),
- d) Terneplate con plomo y estaño, describe el chapeado de una aleación de estaño sobre acero.

a) **La galvanización o el galvanizado** es, por mucho, el más importante de los procesos por inmersión en caliente. Es un proceso mediante el cual se obtienen



recubrimientos ricos en zinc, sobre acero o hierro, por inmersión en un baño de zinc fundido, a una temperatura aproximada de 450 °C.

El galvanizado es el resultado de un proceso físico-químico que consigue una verdadera unión entre el hierro y el zinc, debido a la aplicación de la deformación plástica que se le puede adjudicar, además de conseguir que el material férreo adquiera unas propiedades superficiales equivalentes a las del zinc, lo que conjunta una mejor resistencia frente a determinados medios corrosivos con las características mecánicas del material base.

El propósito principal de la inmersión en caliente es la protección ante la corrosión.

Se aplica para dar acabado a partes de acero y hierro en un proceso por lotes, así como láminas, tiras, tuberías, conductos y alambre en un proceso automatizado continuo, acero estructural para plantas generadoras de energía, plantas petroquímicas, intercambiadores de calor, anillos refrigerantes, torres de transmisión eléctrica, miembros de puentes estructurales, alcantarillas, tubería de acero corrugado, reforzamiento de acero para torres de enfriamiento, y puentes expuestos a cloruros. Comúnmente, el grosor del recubrimiento varía entre 0.0016 y 0.0035 in (0.04 y 0.09 mm). El espesor de capa se controla principalmente mediante el tiempo de inmersión. La temperatura del baño se mantiene alrededor de 850 °F (450 °C).

a.1) Galvanización por vía seca.

El proceso de galvanización por vía seca presenta una evolución desde el proceso primitivo, consiste en sumergir las piezas en el baño de zinc, tal como



venían del baño de decapado, sin más precaución que un simple secado. Este proceso se conoce como proceso antiguo.

El procedimiento seco moderno supone la introducción de un lavado con agua, un tratamiento con "flujo"², antes de introducir la pieza en el baño de zinc. El "flujo" es, generalmente, una mezcla de cloruro de zinc y de cloruro amónico, cuya finalidad es limpiar la superficie del metal a galvanizar y proteger la masa de zinc fundido del contacto con la atmósfera.

Con el método antiguo se origina gran cantidad de matas (sustancia metálica sulfurosa que resulta de la primera fusión de un óxido tratado y depurado insuficientemente), puesto que las piezas, al salir del baño de decapado, van cubiertas de sales de hierro que, al reaccionar con el zinc-hierro que contienen, aproximadamente, una parte de hierro por veinticuatro de zinc, sólidos a la temperatura de galvanización, se evitan en el proceso moderno al introducir el lavado con agua.

a.2) Galvanización por vía húmeda.

En este procedimiento, el baño de zinc se encuentra cubierto por una capa de "flujo" fundido, que flota sobre el zinc líquido. La inmersión de los materiales a tratar tiene lugar pasando a través de la capa de "flujo". La operación de extracción puede hacerse retirando la capa de "flujo", o bien volviendo a pasar por ella. En este último caso, hay que proceder inmediatamente a un lavado con agua, para eliminar el "flujo" adherido.

Esta capa de "flujo" ofrece una serie de ventajas sobre el procedimiento seco, como son:

² Estamos dando el nombre de flujo a la cubierta que se genera durante la operación de fluxado.



- Evita la etapa de secado después del decapado o del tratamiento con "flujo". Si la superficie quedara húmeda se originarían proyecciones al sumergir la pieza en el baño de zinc, lo que provocaría accidentes y daría lugar a superficies irregulares.
- Ayuda al escurrido de zinc, si la pieza se extrae a través de la capa de "flujo".
- Reduce la oxidación de la superficie del baño de zinc y disminuye la formación de cenizas. Las cenizas son mezclas de zinc metálico y óxido de zinc, que se producen al oxidarse la superficie del baño.
- Ejerce una acción de equilibrante térmico de las piezas al ayudar al precalentamiento y evitando el sobrecalentamiento. Esta acción previene deformaciones por cambios bruscos de temperatura, si bien la capa debe ser bastante gruesa.

La cubierta de "flujo" debe ser perfectamente fluida para mantener contacto con las piezas al entrar y salir del baño. La fluidez va disminuyendo con la progresiva utilización de la capa, debido principalmente a la formación de compuestos con un mayor punto de fusión.

La calidad del recubrimiento obtenido en la galvanización, suponiendo que el material esté convenientemente preparado, depende de tres factores:

- La calidad del zinc y los elementos del baño.
- La temperatura del baño.
- La velocidad de extracción.

La temperatura de trabajo debe ser la mínima posible. En la práctica se escoge la que permita un buen escurrido del zinc en el proceso de extracción. La temperatura mas



generalizada oscila alrededor de los 450 °C, satisfactoria para la gran mayoría de los materiales que se galvanizan en la práctica.

La temperatura baja disminuye la formación de óxidos y cenizas, alarga la vida del crisol y economiza combustible y zinc, ya que el espesor de la capa aumenta con la temperatura. Si la temperatura sobrepasa los 490 °C se produce una pérdida de adherencia de la capa de aleación y hay un ataque continuo del metal base por el zinc del baño, con lo que aumenta la cantidad de óxidos. La prevención contra esta temperatura es de particular interés en las paredes y fondo del crisol, por el grave riesgo de rotura que significa la reducción del espesor de las paredes.

El tiempo de inmersión para la gran mayoría de los materiales es relativamente corto, del orden de unos pocos minutos. Como norma de tipo práctico, se deja sumergida la pieza hasta que cesa la agitación del baño, extrayéndose sin más demora.

La introducción de las piezas en el baño debe hacerse lo más rápidamente posible, en especial si se emplea el método húmedo, ya que la cantidad de óxidos aumenta con el tiempo de contacto con la cubierta de flujo. Si se trata de piezas de grandes dimensiones, donde haya diferencia considerable en el tiempo de inmersión entre las paredes extremas, la velocidad de inmersión influye en la uniformidad del recubrimiento.

Por el contrario, la extracción de la pieza debe hacerse lo más lentamente posible, para que el zinc sin alear forme una capa uniforme. Esto se consigue utilizando una velocidad que no sobrepase la del escurrido del zinc. A velocidades superiores, el exceso de zinc arrastrado fuera del baño se extiende irregularmente sobre la superficie de la pieza. Esta distribución irregular desfavorece el acabado superficial y no mejora la resistencia a la corrosión ni la duración del recubrimiento, que vendrán determinados por el espesor en una parte mínima.



Utilizando la vía húmeda, hay dos maneras de extraer los materiales del baño: apartando la cubierta del flujo, o pasando a través de la misma. El objetivo de la primera es evitar la contaminación con el flujo. No obstante, la extracción a través de la cubierta de flujo ayuda al escurrido del zinc y permite obtener recubrimientos más uniformes con velocidades de extracción más elevadas. De cualquier manera, la extracción a través de la cubierta sólo es posible si las piezas son susceptibles de experimentar un lavado inmediato, por inmersión en agua, con el correspondiente enfriamiento brusco. El lavado es para eliminar el flujo, y, así contribuir a evitar el crecimiento de la capa de aleación y, en consecuencia, una apariencia gris. Normalmente, las piezas lavadas conservan color suficiente para secar rápidamente.

La técnica de galvanización se puede llevar a cabo, como todos los procedimientos de obtención de recubrimientos por inmersión en caliente, de manera continua o de manera discontinua. En la figura 1.6 se representan las etapas de la galvanización en discontinuo. En la figura 1.7 se aprecia el esquema de una instalación de recubrimiento por inmersión en caliente en continuo y en la figura 1.8 se representa el ensayo para determinar la adherencia de los recubrimientos de acero galvanizado.

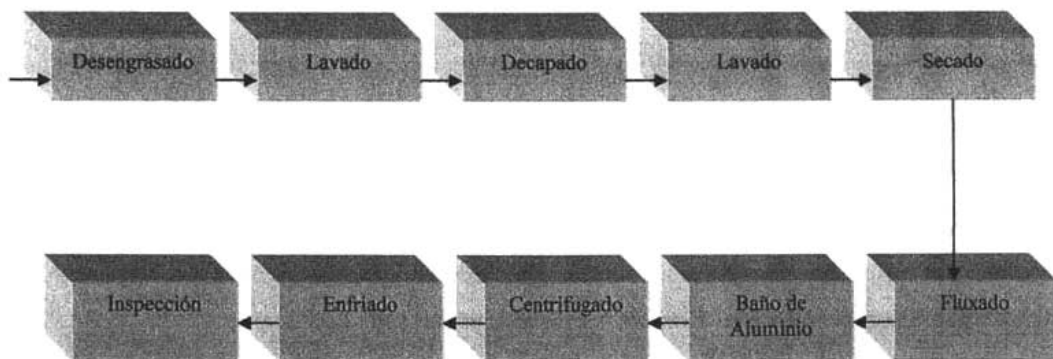


Figura 1.6.- Etapas de la galvanización en caliente en discontinuo.

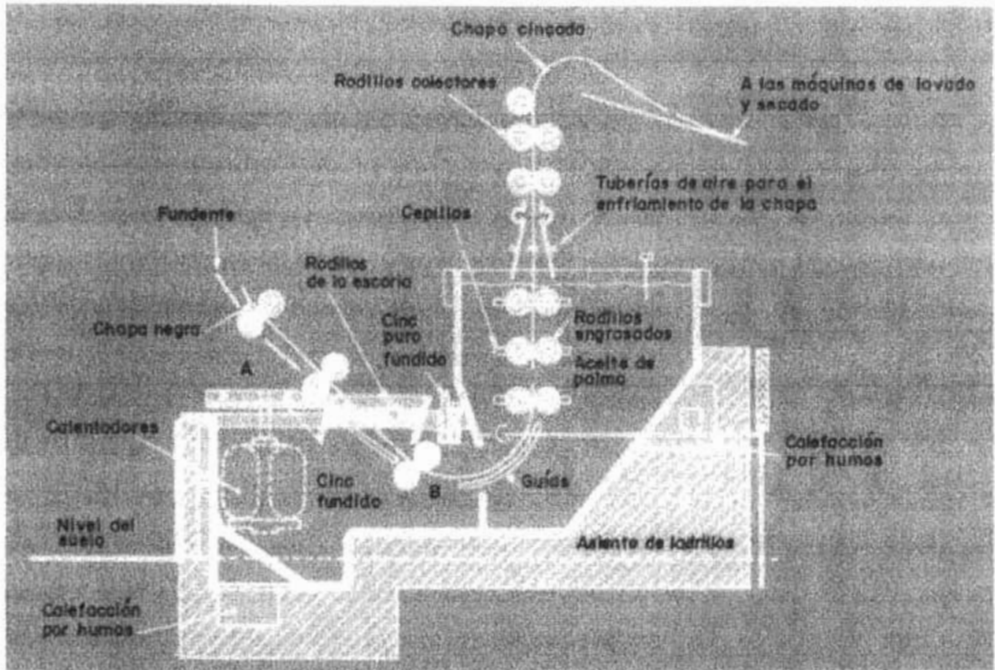


Figura 1.7.- Instalación automática de recubrimiento por inmersión en caliente en continuo.

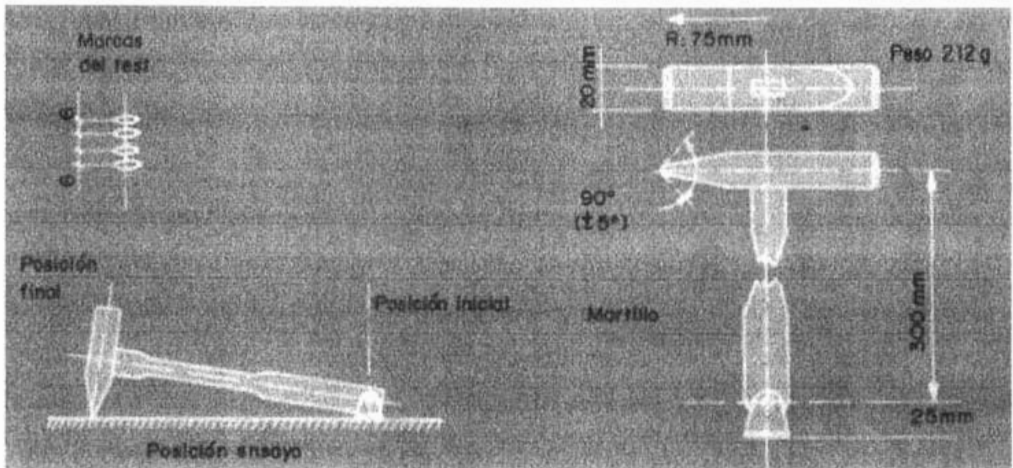


Figura 1.8.- Ensayo para determinar la adherencia de los recubrimientos de acero galvanizado.

- b) **La aluminización por inmersión en caliente** es un procedimiento mediante el cual se obtienen recubrimientos ricos en aluminio sobre aceros, por inmersión en un baño de aluminio fundido, a una temperatura comprendida entre 700 y 900 °C, durante un periodo corto de tiempo.

El aluminizado es el resultado de un proceso físico-químico que consigue una verdadera unión entre el hierro base y el aluminio, logrando de este modo que el material férreo adquiera unas propiedades superficiales equivalentes a las del aluminio, con lo cual se logra reunir una buena resistencia frente a determinados medios corrosivos con buenas características mecánicas del material base.

La tecnología de la aluminización por inmersión en caliente, presenta un amplio espectro de aplicaciones industriales gracias a la buena resistencia a la corrosión de los recubrimientos de aluminio obtenidos por difusión y la posibilidad de



combinar, simultáneamente, el recubrimiento de los productos con su tratamiento térmico durante el proceso de aluminizado.

El uso comercial del aluminizado por inmersión en caliente va en aumento y cada vez comparte más el mercado con el galvanizado. Los recubrimientos por inmersión en caliente del aluminio proporcionan una excelente protección contra la corrosión, en algunos casos 5 veces más eficaz que el galvanizado.

La preparación superficial convencional se completa con el Fluxado. El Fluxado consiste en la inmersión de las piezas a tratar en un baño de sales fundidas. En general, el fundente se emplea como agente activante de la superficie del metal a proteger cuando la pieza se introduce en el baño de metal fundido.

Después de sacar las piezas del baño de Fluxado se introducen en el baño de aluminio líquido. Durante el periodo de inmersión las piezas se suben y bajan algunas veces, para eliminar el aire que haya podido quedar atrapado y para asegurarse de que el aluminio líquido entra en contacto con la totalidad de la superficie de la pieza.

- c) **El estañado** La deposición con estaño mediante inmersión en caliente proporciona una protección contra la corrosión no tóxica para el acero, en aplicaciones para envases de alimentos, equipos para lácteos y aplicación de soldadura blanda.
- d) **El terneplate** involucra la inmersión en caliente en una aleación de plomo-estaño sobre acero, la aleación es predominantemente plomo (solo del 2 al 15 % es Sn); sin embargo, se requiere estaño para obtener la adhesión satisfactoria del recubrimiento. La deposición con plomo y estaño es el método de



recubrimiento de menor costo para el acero, pero su protección contra la corrosión es limitada.



2. PRINCIPIO DEL PROCESO PVD.

2.1 Recubrimientos por deposición física a partir de fase vapor (PVD).

Se refiere a una familia de varios procesos en los cuales se convierte el material a su fase de vapor en una cámara de vacío y luego se condensa sobre la superficie del material a recubrir como una película muy delgada. Se usa para aplicar una amplia variedad de materiales de recubrimiento: metales, aleaciones, cerámicas, compuestos inorgánicos e incluso ciertos polímeros. Ver figura 2.1.



Figura 2.1.- Etapas del proceso pvd

Un ejemplo son los recubrimientos de películas delgadas de aluminio aplicadas con laca transparente para proporcionar un aspecto de plata o cromo, usados en juguetes, plumas y trofeos.

Otra forma de definirlos es la formación de una película sólida no volátil por medio de reacciones físicas.

Todos los procesos de deposición física a partir de una fase vapor consisten en los siguientes pasos: 1) generación del vapor de recubrimiento, 2) transporte del vapor



al material a recubrir y 3) condensación de los vapores sobre la superficie del material. La secuencia anterior se realiza dentro de una cámara de vacío.

La síntesis del vapor del recubrimiento se obtiene mediante diversos métodos, tales como el calentamiento por resistencia eléctrica o el bombardeo con iones para vaporizar un sólido (o líquido) existente.

2.2 Componentes de una instalación de recubrimientos PVD.

Una instalación de recubrimientos PVD está compuesta básicamente por:

- Un reactor apropiado para efectuar el proceso
- Un equipo de vacío
- El sistema de gases
- Sistemas eléctricos y electrónicos
- Paneles de control

2.2.1. Reactor.

El reactor es la parte más importante dentro de una instalación de recubrimientos y está compuesto por las siguientes partes:

1. Cámara
2. Sistema planetario para el girado de las piezas
3. Evaporadores
4. Mirillas de control

2.2.1.1 Cámara.

La cámara del reactor es la zona donde se introducen las piezas a recubrir de tal manera que estas se mueven continuamente dentro de ella gracias a un sistema



planetario existente. Las piezas se colocan en unos útiles o platos de sujeción adecuados y contruidos según las necesidades y estos se introducen en la cámara a través de unos orificios diseñados para tener la posibilidad de poder girar continuamente gracias al sistema planetario.

Durante el proceso de recubrimiento se consigue un alto vacío dentro de la cámara, por lo tanto tiene que estar herméticamente cerrada y sin la posibilidad de dejar entrar aire, ya que el oxígeno contenido por éste oxidaría las piezas, que durante la fase de recubrimiento están a una temperatura alrededor de 500 °C.

Las paredes del reactor o cámara tienen interiormente un circuito por donde circula un caudal de agua sobre la cual se puede regular la temperatura de ésta a través de un termostato.

De esta manera se consigue una doble función; en primer lugar refrigerar la cámara durante el proceso de recubrimiento, y posteriormente para evitar la condensación de humedad, calentar dichas paredes a la hora de abrir el reactor y realizar el cambio de carga para un posterior proceso. El agua caliente facilita la desgaficación de las paredes de la cámara.

2.2.1.2 Sistema planetario.

Para poder recubrir y obtener, por lo tanto, el espesor de capa deseado en una herramienta de corte o cualquier tipo de pieza de forma uniforme por toda su superficie, se necesita de un sistema dinámico de engranajes que permita la rotación de las piezas dentro de la cámara.



Para ello, se utiliza un mecanismo planetario que permite un doble giro de las piezas; un primer giro alrededor del eje central del mecanismo y otro segundo giro alrededor de su propio eje.

El mecanismo se mueve a través de un reductor y de un motor eléctrico donde se puede regular la tensión de tal forma que podemos aumentar o disminuir la velocidad de giro, parar e invertir el sentido de marcha cuando se desea.

2.2.1.3 Evaporadores.

Existen diferentes métodos de evaporación del metal a implantar en una capa dura y fina creada por el método PVD. En la evaporación por arco los evaporadores son la parte fundamental de la instalación PVD: Estos contienen el cátodo del metal del cual se formará el compuesto del recubrimiento y son los encargados como su nombre indica, de evaporar el metal.

Podemos encontrar entre tres y seis evaporadores según el tipo de reactor, lo que permite la posibilidad de tener cátodos de diferentes metales en ellos y obtener así capas dopadas con mayores características y propiedades que una capa simple. Los evaporadores están colocados en las paredes de la cámara del reactor, y su número está en función del diseño de la cámara.

Los evaporadores van refrigerados por agua para disminuir la elevada temperatura que alcanza el cátodo durante el proceso de recubrimiento debido a que por encima de él corre un arco voltaico constantemente. Una bomba es la encargada de hacer circular el agua con un caudal determinado para conseguir la perfecta refrigeración.



2.2.1.4 Mirillas de control.

Existen unos orificios de pequeño diámetro para poder realizar la comprobación óptica del avance del proceso. En estos orificios y a través de unos cristales contruidos para este fin, se pueden controlar ciertos parámetros del proceso, como son:

- Comprobación de la temperatura mediante un pirómetro.
- Control del plasma y entrada de gases.
- Posibles defectos en el recubrimiento de las piezas.

2.2.2 Equipo de vacío.

El equipo de vacío de la instalación de recubrimientos PVD está compuesto por diferentes sistemas. Según el grado de vacío que se va obteniendo se ponen en marcha los distintos medios que se utilizan. Básicamente se utilizan unas bombas de vacío y una serie de válvulas electromagnéticas y compuertas herméticas.

2.2.2.1 Bomba primaria o previa.

Se trata de una bomba de vacío que nos permite pasar de presión atmosférica a una presión de 0,25 mbar. Primeramente una válvula electromagnética permite que esta bomba actúe aspirando a través de un filtro hasta una determinada presión, seguidamente abrimos otra válvula que permite la absorción a través de otro conducto.



2.2.2.2 Bomba difusora.

Una vez que se ha llegado al grado de vacío necesario, se cierran las válvulas de la bomba previa, y se abre el circuito de alto vacío abriendo posteriormente una válvula que comunica un pequeño conducto con la bomba difusora.

Este tipo de bomba absorbe las partículas del aire gracias al efecto Venturi que se produce dentro de ella, el aceite vaporizado se desplaza a gran velocidad arrastrando las partículas de aire y debido a una diferencia de densidades se separan sacando a través de la bomba previa, las partículas de aire.

Finalmente se abre la compuerta hermética que conecta directamente la cámara del reactor con la bomba difusora y permite la obtención de un vacío del orden de 10^{-5} mbar, que permite empezar el proceso de recubrimiento.

2.2.3 Sistema de gases.

En el proceso de recubrimiento PVD, para la obtención de una capa dura y fina de un determinado compuesto se necesita de dos materias primas fundamentales. Una, como hemos visto anteriormente, son los cátodos del metal a implantar colocados en los evaporadores del reactor y la otra materia fundamental para el recubrimiento es la introducción de un gas reactivo dentro de la cámara.

El sistema de gases está compuesto por una electroválvula que regula la cantidad de gas que tiene que dejar entrar dentro de la cámara, gracias a la señal que le envía un medidor de presión de gran exactitud. La presión de gas es un parámetro muy importante y por lo tanto, tiene la posibilidad de poderse regular a voluntad del operario según la necesidad y del tipo de capa que se quiera obtener.



Existe también la posibilidad de realizar durante un mismo proceso de recubrimiento cambio de gases, permitiendo de esta manera la generación ya no solo de capas sencillas o dopadas con otros metales, sino también obtener multicapas de diferentes compuestos e incluso poder obtener una serie de colores decorativos.

2.2.4 Sistemas eléctrico y electrónicos.

La instalación del reactor está compuesta de una gran variedad de sistemas eléctricos y electrónicos que permiten la variación de los parámetros del proceso y sea antes o durante la fase del recubrimiento. Entre ellos cabe destacar:

- Sistemas electrónicos de encendido del arco
- Generadores de corriente y sistemas de regulación para los evaporadores
- Transformador de alta tensión y sistema de regulación para las piezas.

2.2.5 Paneles de control.

Los paneles de control, contienen todos los mandos de activación y regulación de los parámetros que existen en la instalación.

- Panel de control del sistema de vacío
- Panel de control de los evaporadores (uno para cada evaporador)
- Panel de control del motor del sistema planetario
- Panel de control y regulación de alta tensión
- Mandos y pantallas digitales de regulación de la presión del gas
- Mandos de control del sistema de refrigeración por agua



2.3 Métodos de Deposición Física de Vapor.

La deposición física a partir de una fase vapor se agrupa en tres tipos principales:

- EVAPORACIÓN TÉRMICA
- DISPERSIÓN
- ABLACIÓN LÁSER

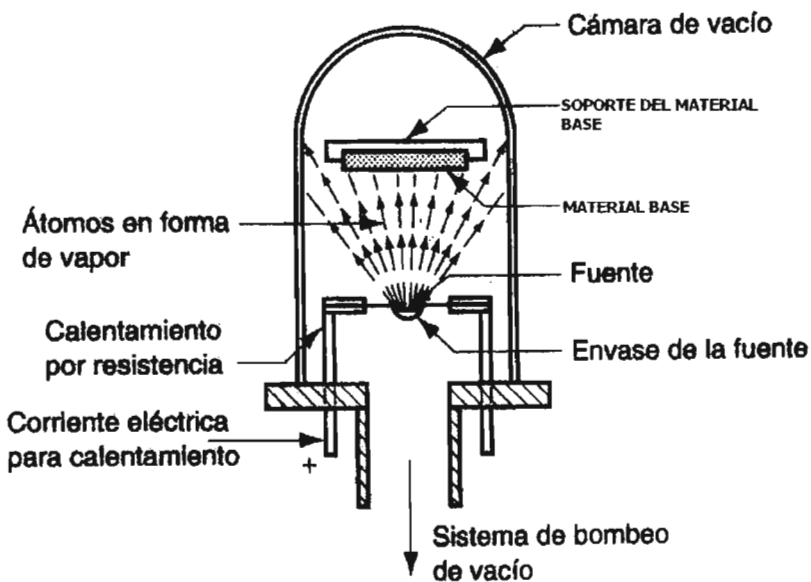


Figura 2.2.- Instalación para la deposición física a partir de la fase vapor por evaporación al vacío.

2.3.1 Evaporación

Para todos los procesos de evaporación, la fuerza impulsora es el calor. A medida que se aumenta la temperatura, el material a ser depositado se funde y después se evapora, conformando la fase gaseosa. Debido a que la temperatura de evaporación



de las cerámicas es sumamente elevada, este proceso es usado principalmente para la deposición de metales.

Se utiliza la nube atómica formada por la evaporación del metal en una cámara de vacío para cubrir todas las superficies entre el sustrato y el blanco (fuente). Se utiliza a menudo para producir películas delgadas de $5\mu\text{m}$, sin embargo, son frágiles y no buenas para los usos anti-desgaste. El proceso de evaporación térmica puede también cubrir espesores bastante gruesos (1 milímetro), producir capas de materiales a prueba de calor, tales como MCrAlY, donde M es un metal como cromo, aluminio; y aleaciones de itrio, en piezas de motores jet.

La formación de películas por medio de la deposición física de vapor por evaporación se lleva a cabo en las siguientes etapas:

- La fuente de material es calentada hasta la temperatura de sublimación en el vacío.
- El material en estado vapor es transportado al blanco en el vacío ($\sim 5 \cdot 10^{-7}$ torr).
- Deposición (camino libre medio = 50 cm)

En la evaporación al vacío, el equipo es relativamente bajo en costo y es sencillo; la adhesión del recubrimiento no es tan buena como para otros procesos de deposición física del vapor. Los materiales comunes en este recubrimiento son: Ag, Al, Au, Cr, Cu, Mo y W.

2.3.1.1 Aspectos de la evaporación.

2.3.1.1.1 Efecto del vacío y de la velocidad de bombeo.

La evaporación, sobre todo por haz de electrones, es un proceso muy rápido y se suele realizar a una presión de 10^{-6} Torr, con lo que se puede conseguir que los depósitos tengan menos de una impureza por cada millón de átomos.



2.3.1.1.2 Gases en la cámara de vacío.

Estos pueden proceder de:

- Desgasificación de las paredes.
- Fugas.
- Moléculas de hidrocarburo procedentes de las bombas de vacío.
- Fugas virtuales (por ejemplo en tornillos y en otras piezas del sistema).

2.3.1.1.3 Relación entre las moléculas del material que se evapora y las contaminantes.

Puesto que la presión equivalente del material a evaporar puede llegar a ser del orden de 10^{-2} Torr se puede trabajar sin ningún problema a 10^{-6} Torr de presión inicial en el sistema. Tomando esta precaución, la contaminación de la película depositada será mínima.

El mismo gas que se evapora hace reducir la presión parcial de los contaminantes. Se puede utilizar un obturador (shutter) que apantalla el substrato hasta que los contaminantes quedan reducidos por debajo de un cierto nivel.

2.3.1.1.4 Velocidad de evaporación.

Es un parámetro muy sensible a la temperatura.

Se suele controlar con un sistema de retroalimentación que ajusta la temperatura según la velocidad de evaporación.



2.3.1.1.5 Evaporación de elementos puros.

La técnica de evaporación por haz de electrones es muy útil ya que: a) Al, Zn, Au, Ag, etc son muy fáciles de evaporar; b) los metales de baja presión de vapor y alto punto de fusión (W, Ta, Mo) no presentan problemas especiales; c) debido a la gran velocidad de deposición, los elementos reactivos al oxígeno (Ti, Ta, Nb) se pueden evaporar sin grandes dificultades.

2.3.1.1.6. Evaporación de aleaciones.

Para el caso de evaporación por haz de electrones a) suele ser conveniente proveer al sistema de una realimentación continuada del sólido a evaporar, a un ritmo igual al de evaporación; b) la evaporación de aleaciones también se puede llevar a cabo mezclando los vapores provenientes de dos o más fuentes; c) ejemplos de aleaciones: bronce, Al-Si, Al-Fe, Co-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr, materiales magnéticos (Ni-Fe), materiales resistentes a la oxidación y corrosión (Cr-Fe), materiales resistivos (Ni-Cr), películas para decoración, etc. Sin embargo en muchos de estos casos el sputtering puede presentar ventajas.

2.3.1.2 Tipos de Evaporación

2.3.1.2.1 Evaporación por filamento

Mayores problemas:

Alto nivel de contaminación.

Dificultad para formar películas compuestas.

2.3.1.2.2 Evaporación por haz de electrones

Usa haces de electrones de elevada densidad.



Haz de electrones dual con blancos duales que pueden ser usados para co-evaporar materiales compuestos.

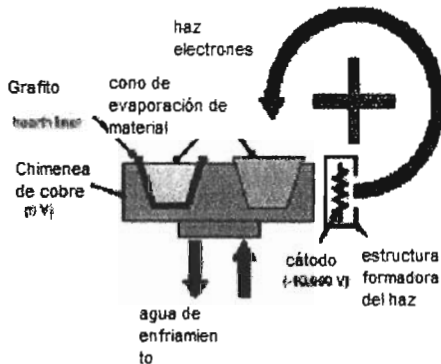


Figura 2.3.- Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones.

• Ventajas

- Las películas pueden ser depositadas a altas velocidades ($0.5 \mu\text{m}/\text{min}$)
- La baja energía de los átomos ($\sim 0.1 \text{ eV}$) deriva en un leve daño superficial.
- La baja cantidad de gas residual e impurezas debidas a las elevadas condiciones de vacío.
- El sustrato no se calienta.

• Limitaciones

- Es difícil controlar los compuestos formados.
- El material no se limpia in situ.
- Variación del espesor del depósito.
- Produce daños por rayos X.

b.- Bombardeo de partículas atómicas, el cual tiene una mejor adherencia del recubrimiento que el obtenido por evaporación al vacío. Es posible recubrir



compuestos, con velocidades de deposición más lentas y un control de proceso más difícil. Ver figura. 2.4.

Los materiales comunes de recubrimiento son: Al_2O_3 , Au, Mo, SiO_2 , TiC.

c.- Recubrimientos iónicos, los que tienen la mejor cobertura y adhesión del recubrimiento, el control de proceso es más complejo y las velocidades de deposición más altas. Los materiales comunes de este recubrimiento son Ag, Au, Cr, Mo, Si_3N_4 y TiC.

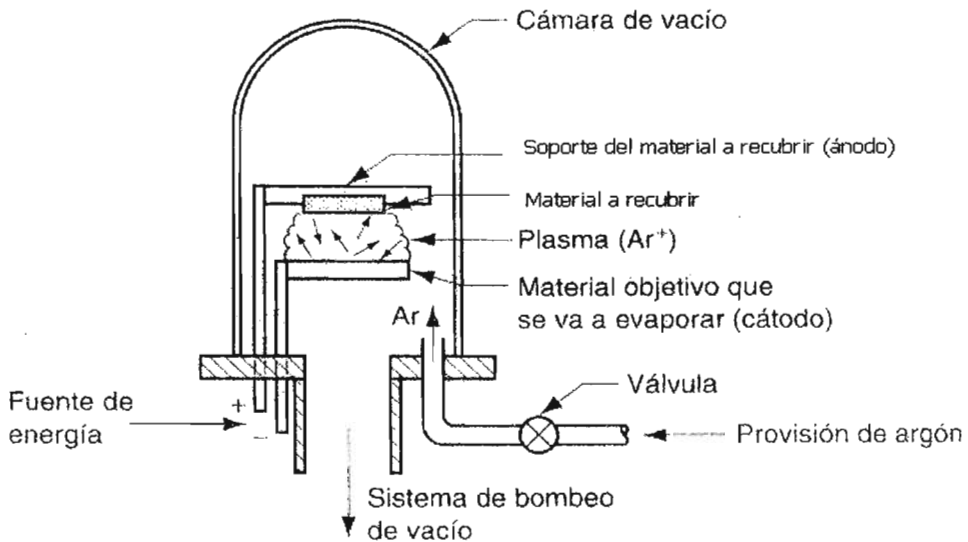


Figura 2.4.- Una instalación posible para el bombardeo de partículas atómicas.

2.3.2 Dispersión (Sputtering)

La dispersión es esencialmente "un juego de billar" en el nivel atómico. Las moléculas se golpean físicamente en una superficie y se condensan en otra superficie que se



encuentra a una cierta distancia. Aunque la física detallada del proceso todavía no se ha entendido bien, se tienen las características generales del proceso.

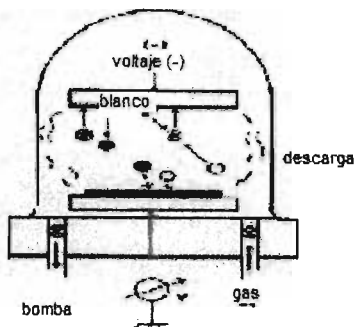


Figura 2.5.- Esquema de una cámara de dispersión (sputtering)

Mediante este proceso se pueden aplicar capas de alta tecnología tales como cerámicas, aleaciones, compuestos orgánicos e inorgánicos, conectando el objeto y la sustancia con una fuente de potencia DC de alto voltaje en un sistema del vacío en atmósfera de argón (10^{-2} - 10^{-3} mmHg). El plasma se establece entre el substrato (objeto) y el blanco (donante) y transporta los átomos dispersados del blanco a la superficie del substrato.

La dispersión puede producir delgadas, menos de $3 \mu\text{m}$, películas duras, por ejemplo, nitruro de titanio (TiN).

La dispersión ahora se aplica extensamente en herramientas de corte para aumentar la resistencia al desgaste y la vida de servicio.

La deposición de material por dispersión sigue un proceso que se esquematiza a continuación:

- El material es removido del blanco por la transferencia de momento producido por el impacto.



- Las moléculas de gas son ionizadas en una cámara de descarga, los iones chocan en el blanco y remueven principalmente átomos neutros.
- Los átomos se condensan en el sustrato.

2.3.2.1 Propiedades de las películas depositadas por dispersión (sputtering).

2.3.2.1.1 Influencia del gas inerte.

El gas inerte utilizado para generar los iones que bombardean al blanco puede quedar en parte atrapado en la película modificando parcialmente sus propiedades.

2.3.2.1.2 influencia de la energía de los átomos procedentes del sputtering.

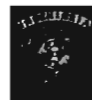
La adhesión de la película depositada al sustrato mejora con la energía de impacto de los átomos al sustrato. En este sentido se ha observado que las películas depositadas con altos voltajes de aceleración son mucho más compactas y sus propiedades más parecidas a las del material masivo.

2.3.2.1.3 Uniformidad de los depósitos.

Al presentar los blancos de sputtering una superficie mayor que las fuentes de evaporación, la uniformidad del espesor de las películas depositadas es significativamente mejor. Además, las colisiones de los átomos procedentes del sputtering con los del gas inerte hace que aumente mucho la uniformidad del depósito.

2.3.2.1.4 Control de la temperatura del sustrato.

Durante el crecimiento de la película el sustrato se calienta por incidencia sobre él de partículas cargadas, por lo que muy a menudo debe ser refrigerado. Este



calentamiento, si no es excesivo, es conveniente para crear capas epitaxiales de alta calidad, ya que promueve la uniformidad de los depósitos y evita la adsorción de gases.

2.3.2.1.5 sputtering con polarización.

En esta técnica de sputtering se aplica al sustrato un potencial negativo con respecto al plasma, de modo que el sustrato sea bombardeado con iones de una forma controlada. Se produce pues un re-sputtering y muchas de las impurezas que se adsorben durante la deposición, así como los átomos mal adheridos, son liberados. Por ejemplo, esta técnica se muestra muy efectiva para extraer el oxígeno adsorbido en películas de Ta, Mo y Nb.

2.3.2.1.6 Sputtering reactivo.

A veces interesa contaminar las películas depositadas de una forma controlada para obtener películas con nuevas propiedades. De este modo se pueden obtener películas de óxidos, nitruros, etc.

De las investigaciones realizadas se ha averiguado que la mayor parte del compuesto se forma por adsorción en el sustrato y en menor cantidad por adsorción en el blanco.

Añadiendo un 1 ó 2% de oxígeno en la atmósfera de argón es suficiente para obtener óxidos por sputtering reactivo. Es más, la introducción de demasiado oxígeno a partir de un cierto valor resulta en una disminución significativa de la velocidad de deposición. Sin embargo en el caso del nitruro de silicio, si se utiliza nitrógeno, la atmósfera tiene que ser prácticamente de nitrógeno puro. Ahora bien, si se utiliza amoníaco, al ser éste un gas reactivo, basta con un 5% de NH_3 , en argón.



• **Características y Consideraciones Técnicas**

- Nivel de Vacío ~ 10 mtorr \rightarrow camino libre medio ~ 5 mm.
- Usa una energía moderada para expulsar los átomos del blanco.
- Es un proceso puramente físico.
- Típicamente se usan gases nobles para la formación de gases incidentes:

Energía de los iones: cientos de eV

$1E-2$ torr

• **Ventajas**

- Puede ser usado en un blanco extenso para obtener un espesor uniforme sobre grandes sustratos.
- Fácil control del espesor por medio del tiempo.
- Fácil para la deposición de aleaciones.
- Suficiente material para varias aplicaciones.
- No produce daños por rayos X
- La superficie puede ser limpiada por dispersión.

• **Limitaciones**

- La deposición del material es lenta.
- Algunos materiales se degradan debido a bombardeo iónico.
- Incorporación de impurezas debido a que el vacío es medio.

Variedades de PVD por Dispersión:

- Dispersión por diodo de DC
- Dispersión por diodo de RF
- Dispersión por magnetrón de DC y RF
- Dispersión por haz de iones



- Evaporación vs. Dispersión

Temperatura: la evaporación requiere de altas temperaturas.

Materiales: la evaporación se usa en la deposición de metales solamente, en cambio la dispersión para cualquier tipo de material.

La dispersión posee a diferencia de la evaporación: menos daño por radiación, menos contaminación, menor daño del sustrato.

2.3.3 Ablación Láser

El término "ablación" se refiere a la evaporación causada por un calentamiento local intenso.

Esta técnica es relativamente nueva y es el objeto de grandes esfuerzos teóricos y prácticos para lograr su optimización por los momentos, mientras se refinan las técnicas, parece razonable esperar que la ablación láser se encuentre en un lugar significativo entre las técnicas de deposición de películas finas.

Un haz láser incide sobre un blanco con el fin de obtener partículas energéticas que puedan depositarse sobre un sustrato. Este proceso lleva asociado la generación de un plasma.

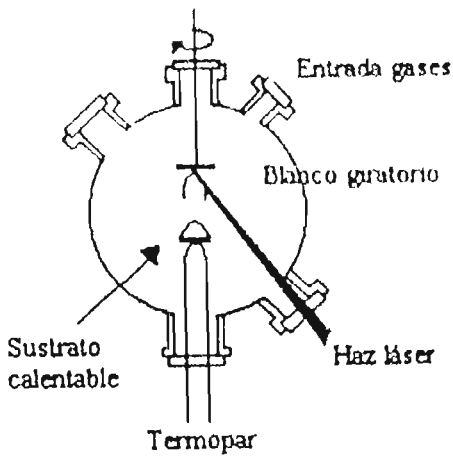


Figura 2.6.- Esquema básico de un sistema de deposición por láser o ablación láser.

Las ventajas de la ablación láser son:

- Direccionalidad del plasma.
- Mantenimiento de la estequiometría del blanco.
- Simplicidad de la preparación de blancos. Sistemas multiblanco.
- Compatibilidad de la luz ultravioleta con altas presiones de gases y atmósfera húmeda.
- Compatibilidad con sistemas de alto vacío.

Las desventajas de la ablación láser son:

- Presencia de partículas en la película.
- Posible modificación de la composición del blanco e inestabilidad de la dirección del plasma.



El proceso de deposición o crecimiento de películas delgadas mediante ablación láser se puede esquematizar como un proceso en tres pasos.

1. Interacción láser- blanco, que da lugar a la vaporización del metal.
2. Formación de un plasma y su expansión hacia el sustrato.
3. Interacción plasma- sustrato que da lugar al crecimiento.

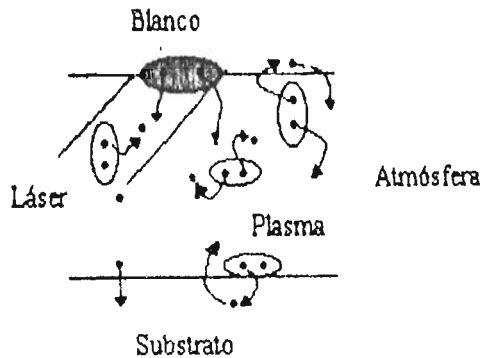


Figura 2.7.- Proceso de deposición de películas delgadas.

1.- El proceso de interacción láser- blanco es un proceso violento que, además de producir la ablación de un material, puede modificar drásticamente el blanco. Para minimizar los efectos de modificación del blanco y poder obtener resultados reproducibles se rota el blanco.

2.- Las especies emitidas durante la interacción láser –blanco pueden ser neutras o pueden resultar excitadas. El plasma que se forma se expande hacia el sustrato. En este proceso la energía térmica de todas las partículas se convierte rápidamente en energía cinética de modo que el plasma alcanza elevadas velocidades de expansión. La velocidad de las diferentes especies presentes en el plasma disminuye debido a las colisiones. Pueden producirse igualmente reacciones químicas entre las especies del plasma (las excitadas) y las moléculas del gas, si es reactivo.



3.- La interacción plasma substrato. Las especies que componen el plasma, una vez se ha expandido, llegan a la superficie del blanco y se produce el crecimiento de la película. Las especies que alcanzan el blanco tienen energía suficiente para producir en ocasiones sputtering y modificaciones de la superficie. Si las especies que alcanzan el blanco tienen energía suficiente para producirse además de un crecimiento ordenado de la película, se pueden obtener distintas fases del material depositado dependiendo de las condiciones termodinámicas de la superficie. Es posible la formación de compuestos volátiles.

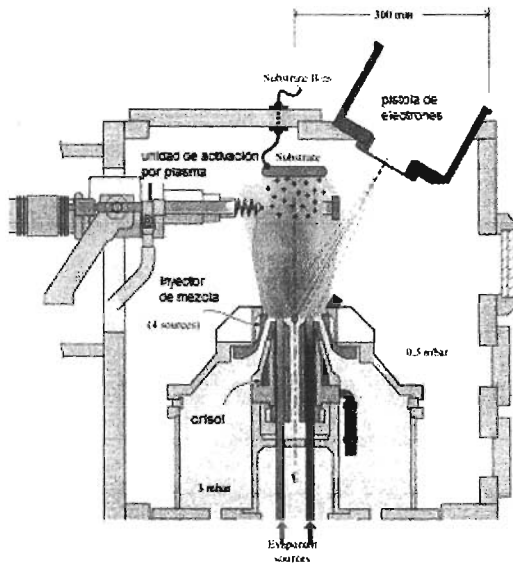


Figura 2.8.- Esquema de una cámara de PVD

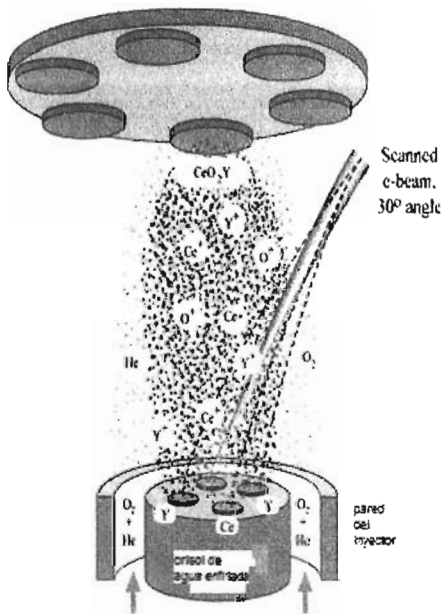


Figura 2.9.- Detalle de la cámara de PVD anterior.

2.3.4 DVD (Directed vapor deposition)

Este sistema fue concebido originalmente como una variación de PVD por haz de electrones para lograr rápida y eficientemente una capa para el reforzamiento continuo de fibras para compuestos con matrices de aleaciones refractarias. La tecnología se propuso alcanzar esta meta usando un flujo de gas dirigido al sustrato conjuntamente con un haz de electrones para la deposición del vapor.

Actualmente este método es usado en numerosas aplicaciones de PVD.

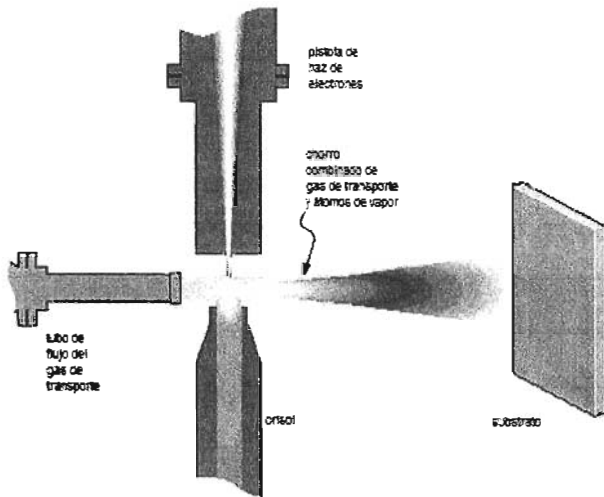


Figura 2.10.- Esquema DVD



3. PRINCIPIOS DE LOS PROCESOS CVD

3.1 Deposición química a partir de fase vapor.

Las siglas CVD corresponden a la expresión inglesa *Chemical Vapour Deposition* (Deposición Química Vapor), un amplio conjunto de técnicas que tienen en común el empleo de medios químicos para obtener recubrimientos a partir de compuestos precursores en fase vapor. Los recubrimientos se realizan en cámaras de vacío medio o bajo ($>10^{-3}$ mbar) o incluso a presión atmosférica. Requieren temperaturas de proceso altas (1000°C) o medias (400°C) y se obtienen capas finas ($10\ \mu\text{m}$) o incluso gruesas ($0,1\ \text{mm}$) de composición relativamente controlable.

Cronológicamente, los recubrimientos por CVD son anteriores a las técnicas de PVD descritas en el capítulo anterior, aunque su empleo no se ha extendido tanto (al menos sobre herramientas acabadas) debido a las altas temperaturas que debían soportar las superficies. Esta situación está cambiando con el progresivo desarrollo de los métodos de Plasma-CVD.

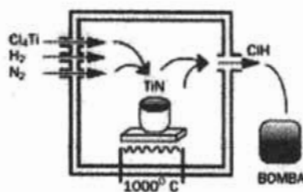


Figura 3.1.- Esquema simplificado de reactor de CVD para la obtención de TiN.

La deposición química a partir de la fase vapor implica la interacción entre una mezcla de gases y la superficie de un material a recubrir calentado, provocando la descomposición química de algunas de las partes del gas y la formación de una película



sólida en el material. Las reacciones ocurren en una cámara sellada. El producto de la reacción (ya sea un metal o un compuesto) forma un núcleo y crece en la superficie del material para formar el recubrimiento. Casi todas las reacciones de deposición química de vapor requieren calor. Sin embargo, dependiendo de los productos químicos implicados, las reacciones pueden ser provocadas por otras fuentes de energía, tales como la luz ultravioleta o un plasma.

La deposición química del vapor incluye un amplio rango de presiones y temperaturas; y se aplica a una gran variedad de materiales de recubrimiento y de materiales a recubrir (sustrato). Ver figura 3.2.

Las ventajas que se citan comúnmente para la deposición química a partir de la fase vapor incluyen: 1) es posible depositar materiales refractarios a temperaturas debajo de su punto de fusión o de sinterizado, 2) es posible controlar el tamaño de grano, 3) el proceso se realiza a presión del ambiente normal (no requiere equipo de vacío) y 4) hay una buena unión del recubrimiento a la superficie del material. Las desventajas incluyen que: 1) la naturaleza corrosiva y tóxica de los productos químicos, lo que por lo general, requiere una cámara cerrada al igual que equipo de bombeo y disposición especial; 2) ciertos ingredientes para la reacción son relativamente costosos.

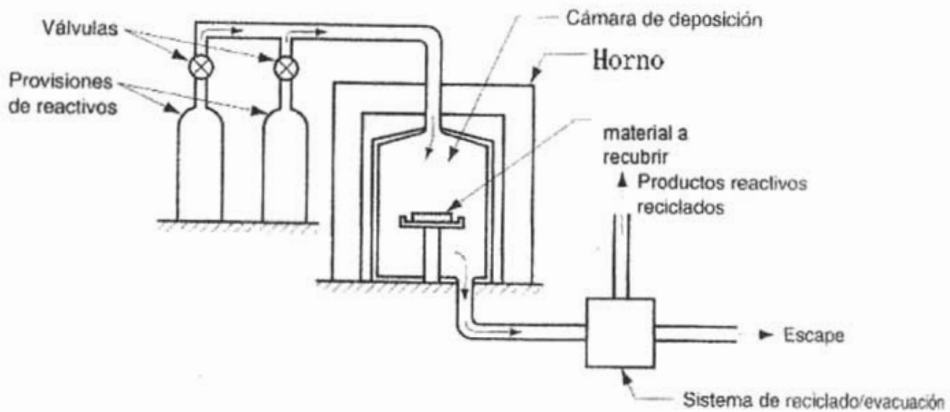


Figura 3.2.- Esquema típico de un reactor común usado en la deposición química de vapor.

Los metales convenientes para recubrimiento mediante deposición química de vapor incluyen al tungsteno, el molibdeno, el titanio, el vanadio y el tantalio. La deposición química a partir de la fase vapor es especialmente adecuada para la deposición de compuestos, tales como el óxido de aluminio (Al_2O_3), el dióxido de silicio (SiO_2), el nitruro de silicio (Si_3N_4), el carburo de titanio (TiC) y el nitruro de titanio (TiN).

Los gases o vapores reactivos que se utilizan normalmente son hidruros metálicos (MH_x), cloruros (MCl_x), fluoruros (MF_x) y carbonilos [$\text{M}(\text{CO})_x$], en donde M es el metal que se va a depositar.

Los procesos de deposición química se realizan en un reactor, que consiste en: 1) sistema de provisión de reactivos, 2) cámara de deposición y 3) sistema de reciclado/evacuación. El sistema de provisión de reactivos incorpora reactivos para la cámara de deposición en las proporciones adecuadas. La cámara de deposición



contiene los materiales y las reacciones químicas que conducen a la deposición de los productos de reacción sobre la superficie del material. En cuanto al sistema de reciclado/evacuación, su función es volver inofensivos los subproductos de la reacción de recubrimiento de la deposición química a partir de la fase vapor. Esto incluye la recolección de materiales tóxicos, corrosivos y flamables, seguida por una disposición y procesamiento adecuado.

CVD es un método utilizado para recubrimientos usando la descomposición de gases de presiones de vapor relativamente altas. Los componentes gaseosos a ser depositados son transportados hacia la superficie del sustrato donde ocurre la reacción química/deposición activada térmicamente.

3.2 El sistema CDV.

La elección de un sistema CVD es afectada por un número de factores: los reactantes usados en el proceso: el índice de infiltración máximo aceptable de aire en el sistema, la pureza del depósito, el tamaño y forma del sustrato, la economía del proceso, etc. A continuación se harán algunos comentarios generales en el diseño de un sistema CVD.

Un sistema CVD está constituido de tres módulos:

1. El sistema administrador del gas de reacción.
2. el reactor.
3. El sistema de desalojo conteniendo el controlador total de la presión, la bomba de vacío y el sistema de reciclamiento del reactante.

3.2.1 Sistema administrador del gas de reacción.

Los reactantes, los cuales son gases a temperatura ambiente, son almacenados en recipientes para gas. Además de la regulación de la presión sus flujos, por ejemplo, son



medidos con medidores de gasto másico. El uso de medidores de flujo másico produce una elevada exactitud y permite el control, con microprocesador, del flujo de gas.

Estos reactantes que son líquidos o sólidos tienen que ser alimentados al sistema de otras maneras (ver la figura 3.3). Ellos pueden ser admitidos al sistema simplemente calentándolos arriba del punto de ebullición o sublimación. El rango de evaporación puede ser modificado variando la fuente de la temperatura y/o las dimensiones de los capilares de la fuente. Otra manera de introducir estas sustancias es usando un evaporador o sublimador y un gas de transporte. Cuando el evaporador es usado el gas de transporte se lleva a ebullición a través del líquido para ser evaporado por encima de su superficie. El gas de transporte recoge la sustancia del líquido y la transporta al interior del reactor. La velocidad de evaporación depende de la temperatura del líquido, del nivel del líquido en el contenedor y de la velocidad de flujo del gas de transporte. Para la más alta reproducibilidad es importante tener un nivel constante de líquido dentro del contenedor; de cualquier manera, existen algunas alternativas de estos evaporadores en las cuales el uso del gas de transporte y el nivel del líquido son independientes. En una alternativa, el líquido es evaporado de un recipiente, enfriado y condensado en un enfriador, dejando el gas de transporte saturado a la temperatura del enfriador. Si dos o más reactivos líquidos tienen que ser usados en el proceso es raramente posible evaporarlos en el mismo evaporador, aún manteniendo el radio molar predeterminado, ellos normalmente tendrán diferentes presiones de vapor.

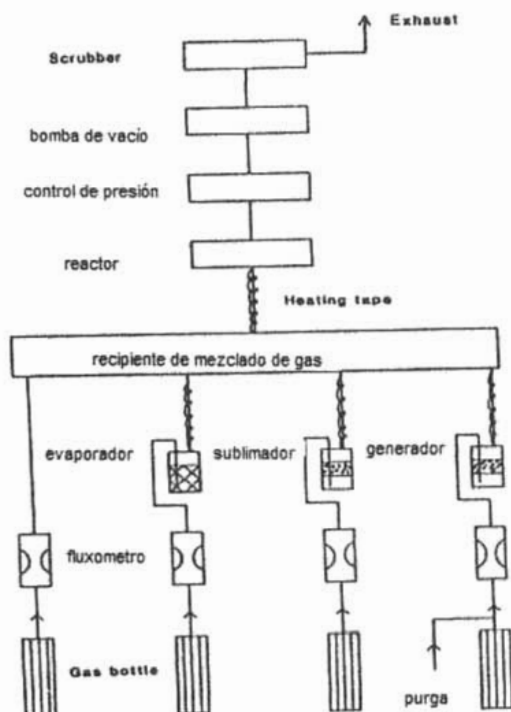


Figura 3.3.- Sistema CVD

El principio del sublimador es similar al del evaporador. En el sublimador la substancia es transferida al vapor por sublimación (de sólido a gas) y es transportado al reactor por el gas de transporte.

Los reactivos no gaseosos a temperatura ambiente también pueden ser admitidos en el reactor generándolos in situ en el sistema administrador de gas. Así, en el caso de la sal AlCl_3 va a ser usada en un proceso, el generador es llenado con esponja de aluminio. El cloruro de aluminio es entonces obtenido llevando ácido clorhídrico (HCl) dentro del generador. Las variables del generador son: temperatura, velocidad de flujo y concentración del ácido clorhídrico (variado con dilución con un gas inerte).



Muchos procesos CVD son fuertemente afectados por contaminantes en el vapor. Los contaminantes se vuelven ellos mismos reactivos y originan reacciones químicas entre los gases y los materiales del sistema de administración del gas (en los tubos, evaporadores, sublimadores) pudiendo originar infiltraciones de aire. El nivel de contaminación puede ser reducido:

- Purificando los reactivos. El hidrógeno y el argón pueden ser purificados a un nivel de 1 ppm en purificadores comercialmente disponibles.
- Teniendo un bajo nivel de infiltración
- Usando gases de transporte los cuales no sean reactivos en contra de los materiales que van a ser vaporizados.
- Usando materiales en tubos, vaporizadores, reactores, etc., los cuales sean compatibles con los gases usados.
- Usando desgasificadores O-rings, que son usados para sellos en vacío.
- Instalando líneas de purga las cuales son importantes cuando los gases reactivos haluros, son usados.

Finalmente, en CVD, gases tóxicos explosivos y flamables (hidrógeno, arsénico, fosfina) son frecuentemente empleados. El correcto manejo de los gases es necesario y toda precaución debe ser tomada. Un sistema efectivo de ventilación y detectores de gases debe ser usados.

3.2.2 El reactor.

El proceso seleccionado y el tamaño, forma y número de substratos define el tipo de reactor y su geometría. Pueden distinguirse dos tipos principales de reactor:

1. En el reactor de pared caliente (ver figura 3.4), el tubo del reactor está rodeado por un horno de tubos. Esto significa que el substrato y la pared del reactor tienen la misma temperatura. En adición al crecimiento de la película ocurrido en el substrato, podría tener lugar el crecimiento de película dentro de las paredes del reactor. Con películas gruesas en las paredes del reactor existe el riesgo de



desprendimiento de partículas de las paredes del reactor y caigan en la superficie de la película en crecimiento y produzca pequeños agujeros en ella. Este tipo de reactor puede ser fuente de contaminación debido a la reacción entre el material de la pared del reactor y el vapor. En el reactor de pared caliente reacciones homogéneas afectan las reacciones de deposición y de ahí la estructura de la película, puede tener lugar en el vapor. En un reactor de pared caliente, se pueden poner muchos sustratos simultáneamente.

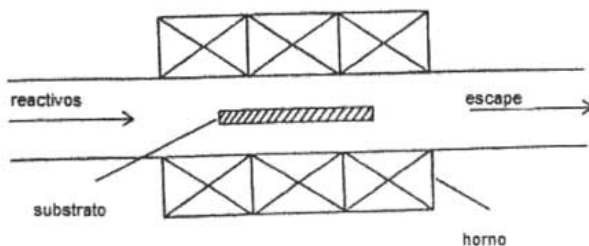


Figura 3.4.- Reactor de pared caliente.

2. En el reactor de pared fría (ver figura 3.5), las paredes del reactor son frías y usualmente no ocurre deposición en las paredes, eliminando el riesgo de que las partículas se desprendan de las paredes, mas aún, una baja temperatura de pared reduce el riesgo de reacciones contaminantes vapor/pared. En el reactor de pared fría, las reacciones homogéneas en el vapor son suprimidas y la importancia de las reacciones de superficie se incrementa. El aumento del gradiente de temperatura cerca de la superficie del sustrato puede introducir mal funcionamiento en la convección natural resultando en un grosor y una micro estructura de la película no uniforme. Como sea, con la alta flexibilidad del reactor de pared fría, alta limpieza, altas velocidades de deposición, altas velocidades de enfriamiento combinado con las necesidades de uniformidad de espesor, existe una tendencia a usar más frecuentemente los reactores de pared fría en la microelectrónica.

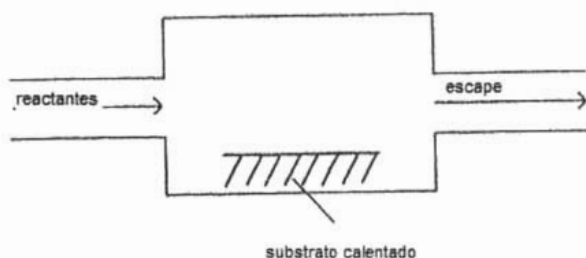


Figura 3.5.- Reactor de pared fría.

Existen varias técnicas de calentamiento de los substratos. Substratos conductores pueden ser calentados por resistividad o por inducción de radio frecuencia. Substratos no conductores son calentados normalmente aplicando técnicas ópticas (lámparas de filamento de tungsteno, láseres), técnicas de radiación térmica y calentamiento por inducción de radio frecuencia. Ejemplos de algunos reactores son mostrados en la figura 3.6. Finalmente para el recubrimiento de un gran número de piezas pueden ser aplicadas técnicas de lecho fluidizado.

Para ilustrar como la elección del reactor es dependiente del substrato que va ser recubierto, se da un ejemplo de aplicación de recubrimiento dentro de un tubo. En este caso el tubo mismo es el reactor. Los reactivos son introducidos dentro del tubo y transportados a la zona calentada donde la deposición ocurre. Tanto calentamiento por inducción como calentamiento con horno tubular pueden ser empleados. Por el movimiento continuo del tubo o de las fuentes de calor se puede producir un recubrimiento de espesor uniforme.

El arreglo de los flujos de gas así como la cantidad del flujo de gas es de la más alta importancia para obtener buenos recubrimientos.



3.2.3 El sistema de desalojo

El sistema de desalojo contiene una bomba de vacío, control total de la presión, limpiadores y un sistema de reciclaje, si usa. Si el proceso se realiza a presión atmosférica no se necesita de bomba de vacío ni control total de la presión. A presiones reducidas, bombas así como cierta clase de control total de la presión deben de ser usados.

La elección de la bomba de vacío depende del proceso (capacidad requerida del proceso, rango de presión que va a ser usado, gases a ser bombeados). En procesos a más altas presiones (> 30 Torr), bombas de agua y diferentes bombas mecánicas y químicas son usadas. Las bombas químicas son también empleadas a presiones bajas (1 Torr) y en las presiones más bajas en combinación con refuerzos mecánicos. Cuando las bombas mecánicas son usadas en el proceso CVD, el aceite de la bomba puede polimerizar o ser dañino en otros sentidos para cierta especie de gases. El aceite de la bomba debe ser escogido con respecto a su compatibilidad con la especie de gas específico. La polimerización del aceite puede fácilmente ser descubierta midiendo su viscosidad en diferentes momentos. Las bombas mecánicas también pueden producir difusión inversa de las moléculas de aceite dentro del sistema. La difusión inversa puede ser detenida en una trampa (trampa de zeolita, trampa de nitrógeno líquido) justo antes de la bomba. Con la actual tendencia de usar presiones más bajas para crear abruptamente superredes e interfaces, difusión (para bombear hidrógeno) y turbobombas son también utilizadas. Finalmente, sistemas de filtros externos de aceite reducen el uso de bombas mecánicas en procesos donde partículas sólidas son formadas y transportadas en el vapor hacia la bomba.

En un proceso CVD, gases más o menos tóxicos, explosivos y corrosivos son usados y formados. Para removerlos antes de desecharlos, se usan removedores. Se debe emplear un removedor adecuado para el proceso de CVD. Haluros pueden ser fácilmente neutralizados con un removedor de agua. Monóxido de carbono e hidrógeno pueden ser quemados con una flama. El arsénico puede ser removido por el simple



calentamiento del reactor de gas en un horno especialmente arreglado para este propósito (i.e. con una alta eficiencia para desmontar arsénico de la corriente de gas). Reciclaje es frecuentemente usado para mejorar la economía del proceso. Se vuelve necesario en producción a gran escala, donde los reactivos utilizados son caros y la conversión de eficiencia de los reactivos es baja. La técnica de reciclaje varía de proceso en proceso. El reciclaje simple puede ser alcanzado en algunos procesos por condensación selectiva. Puede ser fácilmente aplicado en sistemas donde el componente a ser reciclado tiene un alto punto de fusión. En la producción de fibras de boro, por ejemplo – donde el hidrógeno y el tricloruro de boro son usados – el tricloruro de boro que no se utilizó es condensado en la salida de la corriente del reactor, mientras que el hidrógeno y el ácido clorhídrico (formado en el proceso) no son condensados.

3.2.4 Análisis del vapor en un reactor de CVD.

Varias técnicas espectroscópicas han sido usadas para analizar el vapor en un reactor de CVD. El propósito de este análisis es alcanzar un mejor entendimiento del proceso. Técnicas espectroscópicas son usadas en el control del proceso. Mass-, Raman y espectroscopia IR son usadas actualmente.

3.3 Etapas del CVD

- Los gases son introducidos en la cámara de reacción.
- Las especies gaseosas se mueven hacia el sustrato.
- Los reactantes son absorbidos por el sustrato.
- Reacciones químicas de formación de película.
- Deabsorción y remoción de gases.

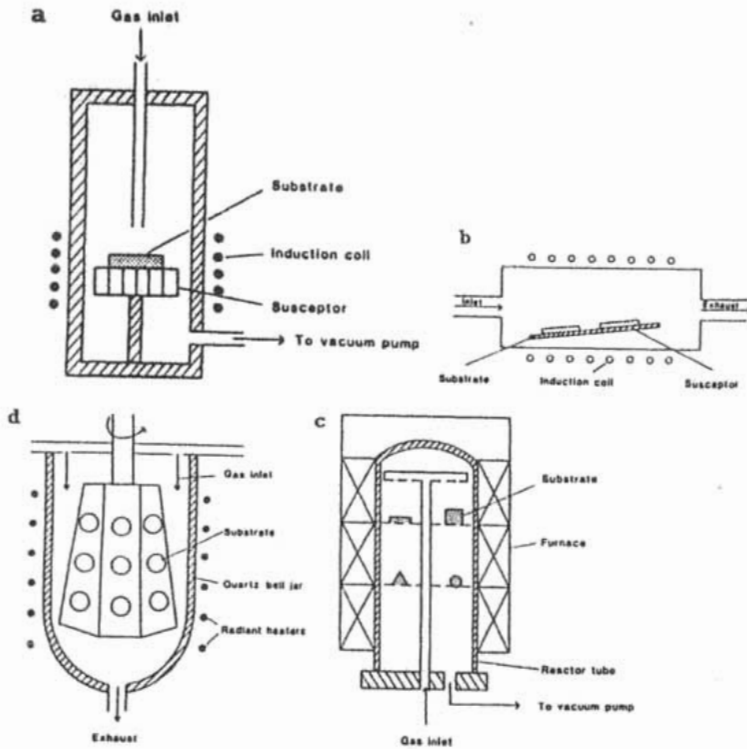


Figura 3.6.- Ejemplos de algunos reactores de CVD.

3.4 Tipos de CVD

Antes ya se ha mencionado que el método empleado en la activación de las moléculas para producir la reacción de CVD es lo que distingue las diferentes técnicas de deposición. Cada uno de estos métodos de activación tiene sus propias características y el producto formado puede presentar propiedades diferentes según sea obtenido por uno u otro método. Así pues, según sea la forma de realizar la activación se puede distinguir las siguientes técnicas de CVD:



- *Activación térmica:* Cuando se hace por calentamiento directo de los reactantes. Este calentamiento se puede llevar a cabo bien sea mediante una resistencia externa, o por inducción de radiofrecuencia utilizando un substrato conductor o por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo.
- *Activación por plasma:* En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.
- *Activación por fotones:* La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactantes por iluminación con fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser).

Generalmente los dos últimos métodos se emplean para suplementar una energía adicional a la energía térmica producida por calentamiento directo, sobre todo cuando se pretende producir la reacción a temperaturas no muy elevadas. Así pues, la activación térmica suele estar siempre presente en todos los métodos de activación.

Veamos a continuación cada una de estas técnicas:

3.4.1 Activación térmica.

Cuando la activación se realiza únicamente por calentamiento de los gases reactantes, se distinguen dos tipos de técnicas según sea la presión del reactor: presión atmosférica (atmospheric pressure CVD ó APCVD) o presión reducida (low pressure CVD ó LPCVD). En este último caso la presión de los gases se sitúa menor a 1 Torr o menor.

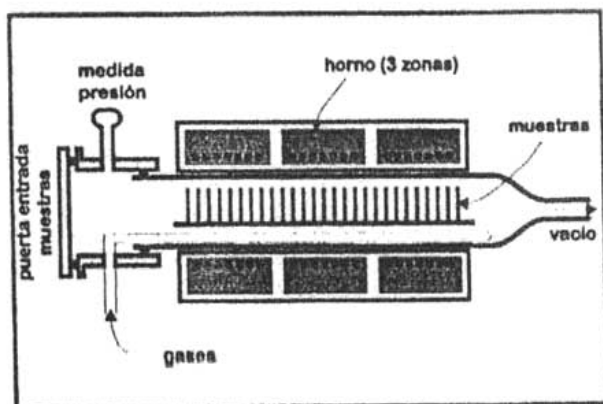


Figura 3.7.- Esquema de un reactor de CVD térmico de baja presión (LPCVD).

- Técnicas de APCVD

La técnica APCVD es la más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, normalmente produciendo una sobrepresión con objeto de evitar el reflujó del aire de la atmósfera por la boca de salida de los gases. Previamente es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte. Al no requerir equipo de evacuación, el equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente y al sistema de entrada y de control de flujo de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada sobre todo si la reacción ocurre a temperaturas altas, por lo que esta técnica se usa a menudo cuando se pretende obtener películas gruesas de un material. Para este tipo de aplicaciones tiene el inconveniente, sin embargo, de que la alta presión de los gases favorece la reacción en fase homogénea, produciendo una concentración elevada de partículas sobre el sustrato y, a su vez, defectos en el recubrimiento. La homogeneidad del espesor también puede ser un problema, sobre todo en los puntos de difícil acceso a los gases reactantes.

- Técnicas de LPCVD



Según hemos visto en el apartado anterior, para reacciones de CVD en fase no homogénea, la velocidad de deposición en películas delgadas está determinada por la velocidad de la etapa más lenta de los procesos que se suceden durante la reacción de CVD: fundamentalmente la difusión a través de la capa límite y la reacción en superficie. En la técnica de APCVD la velocidad de cada uno de estos procesos es del mismo orden de magnitud. Sin embargo, cuando se baja la presión, a una temperatura dada, aumenta notablemente la velocidad de difusión en relación a la velocidad de reacción en superficie. Al mismo tiempo mejora también la uniformidad de espesor de las capas. Este hecho amplía el dominio del control de la velocidad de deposición por la reacción en superficie a temperaturas más elevadas, donde la velocidad de deposición (véase figura 3.8). El trabajo a presión reducida permite además la deposición de un gran número de muestras en un solo experimento, colocando las muestras muy próximas entre sí, sin pérdida de la homogeneidad de espesor. Esto hace que la técnica de CVD a baja presión resulte muy económica, y de ahí que se haya extendido en la industria electrónica en procesos de deposición de materiales aislantes, de silicio amorfo y policristalino y de metales refractarios y siliciuros.

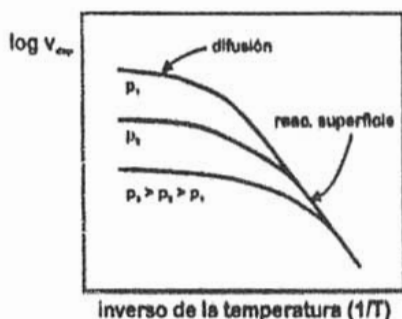


Figura 3.8.- Variación cualitativa de la velocidad de deposición en función del inverso de la temperatura absoluta, para diferentes presiones



La explicación del aumento de la velocidad de difusión o de transferencia de masa a través de la capa límite al disminuir la presión del reactor se puede encontrar a partir del examen de los datos de la tabla I. En esta tabla se muestran los valores de la difusividad, velocidad de los gases, densidad y espesor de la capa límite en dos casos extremos de alta presión (presión atmosférica) y de baja presión (0.001 atm). Según se observa, la difusividad de los gases crece en un factor de 10 al pasar de la presión atmosférica a baja presión, mientras que el espesor de la capa límite sólo crece en un factor de 3 a 10. Así pues, a baja presión, las condiciones de transferencia de masa se ven muy favorecidas, mejorando con ello la posibilidad de situar muestras planas en posición vertical, muy próximas unas de otras, y haciendo que el proceso en conjunto resulte de un costo mucho más bajo. Es más, el trabajo a baja presión permite la utilización de gases sin ningún diluyente lo cual ayuda aún más a reducir el costo del proceso.

parámetro	presión baja	presión alta
presión, P	1	1000
difusividad, D	1000	1
velocidad gases, v	10-100	1
densidad, ρ	1	1000
espesor, δ	3-10	1
vel. depos., v_{dep}	<- comparables	->
consumo reactantes	bajo	alto
recubrimiento	conforme	?

Tabla 1. Datos comparativos de difusividad y espesor de la capa límite en las técnicas de APCVD y LPCVD

La disminución de la presión en el reactor trae consigo una disminución de la concentración de reactantes. Esto puede dar lugar a una disminución de la velocidad de



deposición en aquellos casos en que existe una gran superficie a recubrir o, equivalentemente, un número elevado de muestras. En reactores de tipo tubular, el consumo de reactantes en la zona de entrada del reactor origina problemas de uniformidad de espesor en las muestras situadas en las zonas próximas a la salida de los gases. Para evitar estos problemas en los reactores de LPCVD es preciso hacer una elección muy cuidadosa de los diferentes parámetros que afectan la velocidad de deposición, en particular la presión y temperatura del reactor y el flujo de los gases. La geometría del reactor, la posición de las muestras en relación a los orificios de entrada de gases y el perfil de temperatura constituyen también otro conjunto de variables que juega un papel decisivo en el control del proceso, y sobre todo en la homogeneidad del espesor de las películas.

Como conclusión final, se puede establecer que en la técnica LPCVD la homogeneidad del espesor y el recubrimiento de escalones (recubrimiento conforme) es mucho mejor que en caso convencional de presión atmosférica, obteniéndose al mismo tiempo una velocidad de deposición relativamente elevada. La técnica LPCVD permite además el recubrimiento de un número elevado de muestras por experimento, lo que resulta en una gran economía del proceso. Esta economía está aún más favorecida teniendo en cuenta que la presencia de defectos en la superficie así como de partículas sólidas es en general mucho más baja que en la técnica de APCVD, sobre todo cuando se trabaja con muestras colocadas en posición vertical, como es frecuente en los reactores de LPCVD utilizados en microelectrónica.

3.4.2 Activación por plasma o plasma CVD

A diferencia del CVD convencional o térmico, los métodos de Plasma-CVD sustituyen las elevadas temperaturas por descargas eléctricas con el mismo fin de facilitar la reacción, rompiendo las moléculas de los gases.

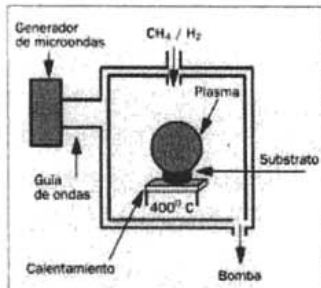


Figura 3.9.- Proceso de plasma CVD por microondas

Suele distinguirse entre plasmas en equilibrio o *calientes* (p.ej. arcos eléctricos) y plasmas en no-equilibrio o *fríos*. En estos últimos, que son los verdaderamente interesantes, los gases están a mucha menor temperatura que los iones y electrones presentes en el plasma, permitiendo que los recubrimientos se realicen calentando el sustrato unos 500°C menos que en el CVD convencional.

Existen diversas técnicas de Plasma CVD, según se emplee un medio u otro para producir el plasma frío: DCCVD (sustrato puesto a tensión) RFCVD (plasma producido por radiofrecuencia, 13,5 MHz), HFCVD (plasma producido por un filamento caliente en las proximidades de la superficie) y MWCVD (plasma producido por microondas, - 2,5 GHz).

Los métodos de PCVD están en continuo desarrollo, especialmente desde que se ha comprobado su utilidad para producir capas de Diamante.

La descarga producida por un campo eléctrico intenso en el interior del reactor constituye también uno de los métodos frecuentemente utilizados para activar las moléculas del medio y llevarla a un estado más reactivo. Con ello se consigue aumentar notablemente la velocidad de deposición a una temperatura dada, lo cual permite la deposición de películas a temperaturas mucho más bajas que en un sistema de LPCVD convencional.



Es bien conocido que la aplicación de un campo eléctrico de intensidad suficientemente elevada en el interior de un recinto conteniendo un gas a presión reducida produce la ruptura dieléctrica del medio y, en consecuencia, una descarga entre los electrodos. El medio se hace conductor como consecuencia de la ionización de las moléculas del gas, produciéndose un número apreciable de iones positivos y electrones que se mueven en direcciones opuestas. Los electrones adquieren en su movimiento, velocidades mucho más elevadas que la de los iones, originando, mediante colisiones con los átomos neutros, nuevas especies atómicas en estados excitados. El conjunto de partículas positivas y negativas moviéndose dentro del conjunto de átomos o moléculas neutras es lo que se denomina plasma. El plasma contiene además una gran variedad de átomos y moléculas en estado excitado, así como radicales libres, presentando todos ellos una reactividad mucho más elevada que los átomos o moléculas del gas en estado normal. Por esta reacción los plasmas se utilizan no solo en las reacciones de síntesis de materiales, sino también en las de ataque de superficies.

Uno de los aspectos más característicos del plasma en su situación de no equilibrio termodinámico, en el sentido de que los electrones adquieren energías mucho más elevadas (entre 1 y 12 eV) que la de los iones y átomos o moléculas neutras, cuya energía corresponde a la temperatura del medio (ésta suele estar entre 100° y 500° C). Por esta razón se dice que la temperatura de los electrones, que sería la equivalente al gas de electrones si su distribución de energía fuera de tipo maxwelliana (normalmente entre 10^4 y 10^5 K), es mucho mayor que la del gas. En los plasmas generados por descarga de un gas a presión reducida, la concentración de electrones oscila entre 10^9 y 10^{12} por cm^3 , dependiendo del grado de ionización. A su vez, esta magnitud depende de la intensidad del campo eléctrico y, si éste es alterno, de su frecuencia, aumentando para las frecuencias más altas. De ahí que la descarga se haga frecuentemente a frecuencias elevadas (radiofrecuencia de 13.56 Mhz o microondas). Los valores típicos del grado de ionización varían entre 10^{-3} y 10%.



En la técnica de CVD asistida por plasma (plasma enhanced CVD o PECVD) normalmente se trabaja a presiones entre 0.01 y 1 torr por lo que puede considerarse que ofrece las ventajas de la técnica de LPCVD, aunque generalmente la temperatura de operación suele ser más baja. Una de las variables más importantes es ahora la densidad de potencia de la descarga ya que los tiempos de vida media de las especies del plasma son muy cortos por lo que es preciso suministrar constantemente la energía necesaria para regenerar y mantener la concentración adecuada de especies activas.

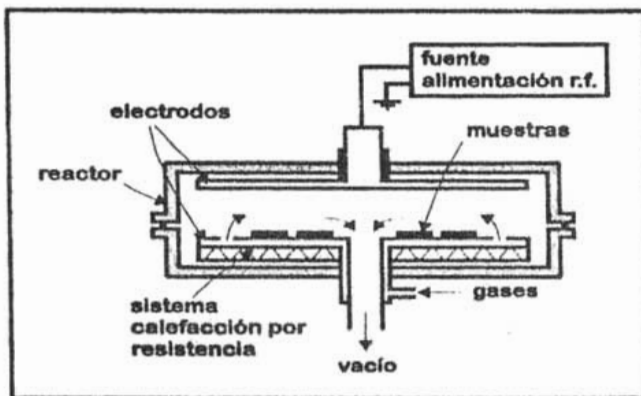


Figura 3.10.- Reactor de CVD asistido por plasma

Una de las mayores ventajas de la técnica PECVD es la operación a temperaturas bajas, lo que permite su utilización en aquellos procesos en los que no es posible aplicar temperaturas elevadas, como ocurre por ejemplo en algunas de las etapas de fabricación de circuitos integrados. Efectivamente, después de la deposición de los contactos de aluminio, la temperatura de los procesos ulteriores no puede superar uno 500° C ya que de otra forma el contacto se degradaría. En estos casos, aún trabajando a temperaturas relativamente bajas, se puede conseguir mediante la técnica de PECVD una velocidad de deposición comparable a la de otras técnicas a temperaturas más elevadas. Sin embargo, el grado de recubrimiento en escalones no es tan uniforme como en la técnica de LPCVD.



Debido a la gran variedad de especies excitadas en el plasma, uno de los mayores inconvenientes de esta técnica es la presencia en el material depositado de impurezas provenientes de los productos de descomposición de los gases reactantes. Estas impurezas, generalmente en forma de radicales moleculares, tipo NH_2 , OH , etc., contribuyen de manera decisiva a las propiedades del material y hace que en muchos casos estén presente características más inestables frente al material puro. La estequiometría del material puede verse seriamente afectada.

Recientemente se está extendiendo el uso de la técnica de PECVD a frecuencias de microondas (micro-wave CVD ó MWCVD), ya que en ella se puede conseguir un grado de ionización muy elevado y además no requiere la presencia de electrodos en el reactor. En este caso, la descarga se produce mediante una onda electromagnética excitada en el interior del reactor a una frecuencia de 2.45 GHz. La onda electromagnética es producida mediante un generador de microondas y guiada al reactor mediante una guía de ondas. Entre otras aplicaciones, la técnica de MWCVD es especialmente útil en la preparación de películas de carbono con estructura de diamante. Estas películas están despertando un gran interés debido a sus excepcionales características eléctricas, ópticas y mecánicas.

Con objeto de evitar el daño producido por la radiación electromagnética procedente de la descarga del plasma se han desarrollado nuevas técnicas de deposición en las cuales la zona donde se produce la descarga se encuentra alejada de la región donde se produce el depósito. Son las técnicas conocidas como CVD asistido por un plasma remoto (RPCVD). Entre ellas, una de las que esta ganando mayor aceptación es aquella en la que los electrones de la descarga oscilan alrededor de un campo magnético aplicado con una frecuencia igual a la del plasma, normalmente en la región de las microondas (resonancia ciclotrónica ó ECR). Para las frecuencias típicas de la descarga por microondas, 2.45 GHz, el campo magnético requerido para producir la resonancia ciclotrónica es de 875 Gauss. En estas condiciones de resonancia se produce un



máximo de absorción de energía del campo eléctrico de la descarga (en torno al 80%) por lo que el grado de la excitación de las especies presentes en el plasma es muy alto. De hecho, la densidad de los electrones del plasma en las descargas de ECR es mucho mayor que en las técnicas convencionales de PECVD. Por lo tanto, el grado de ionización del plasma es también elevado, en el rango de 10^{-2} - 10^{-3} mTorr donde la absorción de energía es más eficaz.

Normalmente, la descarga de ECR se produce en una región pequeña del reactor donde el campo magnético tiene el valor apropiado para la resonancia. Es posible extraer las especies cargadas del plasma y llevarlas a la región de depósito donde se sitúa el sustrato añadiendo un campo magnético adicional no uniforme en la región de la descarga (plasma remoto). Esta técnica, denominada CVD-ECR, tiene indudables ventajas ya que permite obtener depósitos de capas a temperaturas muy bajas, próximas a la ambiente y además permite un control independiente de las parámetros de la descarga (potencia, corriente de la bobina magnética, etc.) de las condiciones de trabajo en la cámara del proceso (flujo de gases presión etc.).

3.4.3 Activación por fotones

En la técnica de activación por fotones, las moléculas son excitadas mediante radiación electromagnética de energía suficientemente elevada. El mecanismo de excitación puede ser muy variado, lo cual hace que en este grupo se engloben técnicas de características muy diversas. Entre los diferentes tipos, cabe distinguir:

- Excitación por radiación ultravioleta (photo-CVD).

La utilización de radiación ultravioleta (por ejemplo, la emitida por una lámpara de mercurio) lleva a las moléculas de los gases reactantes a estados excitados muy reactivos, y con ello se incrementa notablemente la velocidad de deposición. Con objeto de aumentar la transferencia de energía a las moléculas del gas, a menudo



se añade vapor de mercurio al reactor. Los átomos de mercurio absorben la energía muy eficientemente, y posteriormente la transfieren a las moléculas del gas por colisiones. De este modo, es posible alcanzar velocidades de deposición aceptables incluso a temperaturas bajas. Generalmente la absorción de energía es muy selectiva, por lo que la pureza del depósito suele ser elevada. La complejidad de la técnica, y la posible contaminación con mercurio hace que éste método sea de aplicaciones restringidas. De hecho, la fotólisis directa, esto es la descomposición de un gas por la luz sin el uso de mercurio requiere una intensidad de radiación muy elevada.

- Excitación por láser (láser-CVD)

Diferentes métodos de deposición han sido desarrollados para explotar las posibilidades del láser como fuente de radiación electromagnética: a) En la pirólisis directa se focaliza el haz del láser sobre la superficie del sustrato para producir un calentamiento y aumentar con ello la temperatura del gas en contacto con el sustrato. De este modo, se activa también la reacción en superficie y se obtienen velocidades de deposición elevadas, debido al carácter localizado del haz. El método puede ser utilizado para hacer "escritura directa". Para ello se rastrea el láser sobre determinados puntos de la superficie con el fin de efectuar un depósito preferencial del material en los puntos iluminados por el haz. b) En la ablación por láser, un haz de mucha intensidad se focaliza sobre un punto de un material que actúa como blanco con objeto de producir la evaporación del material y recoger el depósito por condensación sobre un sustrato. En sentido estricto, este método no puede ser encuadrado en la misma categoría que las técnicas de CVD, ya que en este caso no hay reacción entre gases. Más bien se trata de una técnica física de evaporación (PVD). c) Finalmente en la fotólisis por láser las moléculas de los gases reactantes son excitadas por absorción directa de la radiación emitida por el láser. Al ser la longitud de onda de la radiación láser de un valor muy definido, se requiere de un acoplamiento muy crítico entre la energía de la radiación y la de excitación de las



moléculas. Cuando esto es posible, la pureza del material depositado es muy elevada. La velocidad de deposición suele ser, sin embargo, más bien baja.

A manera de muestra se presentan a continuación se presentan algunas características y áreas de aplicación de procesos CVD.

- CVD a presión atmosférica (APCVD):

Alta velocidad de deposición, pobre uniformidad, alto nivel de contaminación, 250-450°C.

Elaboración de dieléctricos.

- CVD a bajas presiones (LPCVD)

Baja velocidad de deposición, alta Uniformidad, 575-650°C.

Usado en la elaboración de polisilicio.

- CVD por intercambio de plasma (PECVD)

Para temperaturas de deposición extremadamente bajas.

e.g. para óxidos y nitruros.

La calidad es pobre.

Características Generales de las reacciones en fase gaseosa

- Se forman películas delgadas en la superficie de un sustrato por descomposición térmica y/o por reacción de compuestos gaseosos.

- Usualmente se realizan a altas temperaturas.

- Presiones típicamente atmosférica de 50mTorr

Aplicaciones

CVD es un método ampliamente usado para depositar películas finas de una gran variedad de materiales. Las aplicaciones de CVD incluyen desde la fabricación de



dispositivos microelectronicos hasta la deposición de recubrimientos protectores. Entre los materiales procesados por CVD mas comunes se encuentran

Silicio Policristalino

Dióxido de Silicio

Fosfosilicatos, borosilicatos, borofosfosilicatos, vidrios.

Polisilicio

- Usos:
 - Resistores de alto valor ohmico, interconectores
- Dopaje in situ
 - semiconductores tipo p
 - semiconductores tipo n
- Dopaje luego de la deposición (implantación, difusión)

3.5 Aspectos básicos de la reacción de CVD.

Se puede definir el proceso CVD como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido. Dependiendo del tipo de reactantes, gas o vapor, las fuentes que producen los reactantes han de ser en forma de gas o líquido, respectivamente. En ambos casos, los reactantes en forma de gas o vapor han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado, una vez que ocurre la reacción. El esquema del proceso viene indicado en la figura 3.11, donde se muestra un reactor en el cual se sitúa el substrato sobre el que se pretende depositar un producto. Los gases precursores de este producto son alimentados a través de la puerta de entrada al reactor. Al mismo tiempo, los subproductos gaseosos de la reacción son eliminados a través de la puerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado.

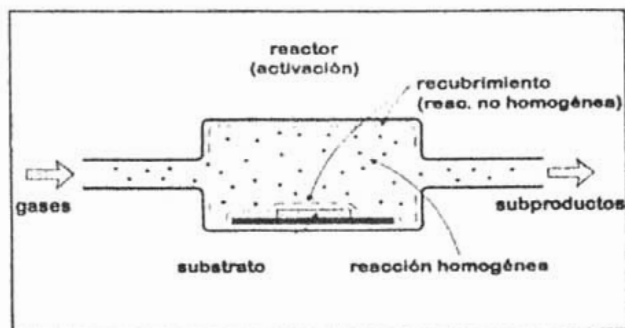


Figura 3.11.- Esquema del proceso de CVD

Un aspecto importante de la reacción de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de CVD: Activación por temperatura, por un plasma o descarga entre dos electrodos, por radiación electromagnética, etc., aunque en la mayoría de los casos es necesario siempre una cierta contribución de la temperatura para conseguir la activación total de los reactantes.

3.5.1 Tipos de reacción de CVD

Una de las características distintivas de la técnica CVD es que los materiales depositados se producen por reacción de uno o varios compuestos, a diferencia de otras técnicas de deposición, denominadas físicas (PVD), que ya se vieron anteriormente, en las cuales es preciso partir del material, ya sintetizado, para convertirlo en un vapor que posteriormente se condensa en forma de película. Las reacciones de CVD se suelen clasificar en homogéneas y no homogéneas (o heterogéneas), según que la reacción se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del substrato que se pretende recubrir, respectivamente. Las reacciones homogéneas dan lugar a la formación de partículas de diámetro muy



pequeño (decenas o centenas de nanómetros) que se depositan por gravedad en el sustrato y otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Las reacciones no homogéneas dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor (véase figura 3.11).

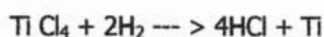
Para una reacción dada, generalmente ocurren los dos tipos de reacción, aunque una puede predominar sobre la otra. Así, cuando se pretende obtener un recubrimiento de espesor homogéneo en forma de película delgada sobre un sustrato es preciso por un lado, favorecer la reacción no homogénea, es decir, la que se verifica en contacto con la superficie, y por otro, inhibir la reacción homogénea. Generalmente, esto se consigue disminuyendo la presión de los gases en el interior del reactor para reducir la probabilidad de colisión entre las moléculas en la fase gas. De esta forma se evita la formación de partículas que finalmente pueden depositarse sobre la superficie del sustrato, impidiendo el crecimiento posterior de la película en ese punto. Es más, en un gran número de casos las partículas producidas en la reacción homogénea dan lugar al cabo del tiempo a la formación de depósitos que alcanzan las líneas de evacuación e incluso las bombas de vacío, produciendo su obstrucción y daños irreversibles.

Por el contrario, a menudo se presentan casos en los que se pretende obtener el material en forma de polvo, como ocurre por ejemplo en la síntesis de materiales cerámicos. En estas circunstancias, obviamente es preciso favorecer a la reacción homogénea sobre la no homogénea. En lo que sigue se referirá siempre a las reacciones no homogéneas ya que estas son las que desarrollan más frecuentemente en la producción de películas delgadas sobre un sustrato.



3.5.1.1 Reacciones químicas.

En esencia, los métodos de CVD implican siempre reacciones químicas, que llamamos de *transporte*. En ellas, determinados compuestos volátiles de los elementos que nos interesan son reducidos en la superficie a recubrir dando lugar a la deposición de dichos elementos. Un ejemplo muy simplificado se muestra a continuación: en el *reactor* se introducen unos flujos constantes de $TiCl_4$ y de H_2 . La superficie a recubrir se coloca a una temperatura lo suficientemente alta para que pueda producirse la reacción:



Como puede observarse, el proceso produce ácido clorhídrico que debe ser extraído del reactor para que la reacción no se detenga. Este ejemplo pone de manifiesto las principales características de los procesos de CVD: se requiere siempre un preciso control de los gases entrantes y salientes y de sus presiones parciales dentro del reactor. Las situaciones reales suelen complicarse: pueden ser precisos tres o cuatro gases de entrada (p.ej. los recubrimientos de TiN requerirán la presencia de Nitrógeno, además de los citados $TiCl_4$ y H_2). Los reactivos o los productos de reacción pueden ser corrosivos, inflamables e incluso tóxicos. Además, se establecen reacciones cruzadas e intermedias que afectan al proceso y que, por lo tanto, hay que controlar.

Otra característica es la elevada temperatura: las reacciones del CVD se establecen sólo en valores próximos a $1000^\circ C$. Esto tiene la ventaja de que se inducen procesos de difusión muy activos que *suedan* los recubrimientos al sustrato, incrementándose su adherencia. Pero tiene también la desventaja de que pocos materiales soportan tan altas temperaturas. Los procesos de CVD sobre aceros requieren rectificadores posteriores.



3.6 Diamante.

Grafito y Diamante son dos formas alternativas de cristalización del carbono. Aunque las dos están presentes en la naturaleza, en realidad sólo el grafito es estable mientras que el diamante es *metaestable*. Esto tiene como consecuencia que no se sintetiza espontáneamente en condiciones ordinarias.

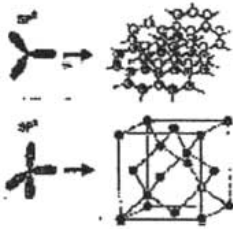


Figura 3.12. El Carbono con hibridación sp^2 da lugar a la red del Grafito, mientras que el hibridado sp^3 da lugar a la del Diamante.

Apreciado durante siglos como piedra preciosa, el Diamante no ha dejado de asombrar a medida que se iban conociendo sus distintas propiedades. En efecto, el Diamante ostenta varios *récorde*s (dureza, modulo elástico, incompresibilidad, conductividad térmica) y obtiene excelentes puntuaciones en muchas otras propiedades (coeficiente de dilatación, fricción, transparencia desde el ultravioleta al infrarrojo, inercia química, *gap* electrónico, aislante eléctrico). No es de extrañar que sus aplicaciones industriales potenciales sean amplísimas, tanto en industria mecánica como química, óptica o electrónica.



DIAMANTE		REFERENCIA
Propiedad	Valor	
Dureza	85-100 GPa	Carburo de Tungsteno: 18
Módulo de Young	1180 GPa	Carburo de Tungsteno: 600
Coef. de Fricción	0,05-0,15	Teflon: 0,05-0,1
Desgaste (relativo)	1	Carburo de Tungsteno: 120
Conductividad Térmica	1000-2000 W/m ^o K	Plata: 429 W/m ^o K
Dilatación	0,8x10 ⁶ K	Invar: 0,8x10 ⁶ K
Resistividad	10 ¹² Omh-cm	Silicio: 2,3 10 ⁵ Omh-cm
Gap electrónico	5,5 eV	Silicio: 1,1 eV

Tabla II.- Propiedades del diamante

Las aplicaciones industriales de este material experimentaron un decisivo impulso cuando, a mediados de los años 50, se desarrollaron técnicas para sintetizarlo artificialmente. Estos diamantes artificiales se fabrican sometiendo el grafito a altas temperaturas (>1600°C) y altísimas presiones (>50.000 atm) en el seno de un metal fundido que actúa de catalizador. La producción mundial supone decenas de toneladas por año y un mercado de cientos de millones de dólares.

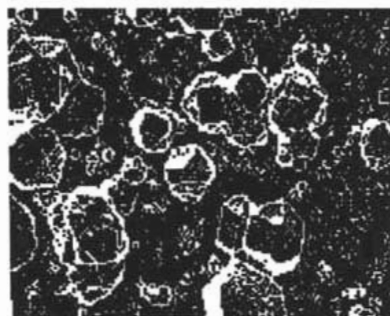


Figura 3.13 Nucleación y crecimiento de una capa de Diamante.

Sin embargo, las técnicas de alta presión tienen grandes limitaciones lo que hace comprensible el entusiasmo despertado por el desarrollo, en los primeros años 80, de técnicas de baja presión, precisamente mediante Plasma-CVD.



En estas técnicas, se introduce en el reactor una mezcla de Hidrógeno (H_2) y algún compuesto gaseoso de carbono (típicamente metano, CH_4). La proporción habitual es Hidrógeno 99: Metano 1. En condiciones de baja presión (>1 mbar) y relativamente baja temperatura ($700^\circ C$ $900^\circ C$) se establece una cadena de reacciones complejas que tienen como resultado la formación, sobre la superficie, de pequeños núcleos cristalinos de Diamante (fig. 4). El papel del Hidrógeno es clave tanto para deshidrogenar el Metano ($CH_4 + 2H_2 \rightarrow C + 4H_2$) como para mantener la hibridación sp^3 del carbono, de manera que cristalice como Diamante en lugar de como Grafito. Pequeñas proporciones de otros gases (O_2 , CF_4 , etc.) y el ajuste fino de los parámetros del proceso permiten obtener velocidades de deposición más altas e incluso bajar la temperatura del proceso.

Se obtienen así con facilidad tanto obleas de Diamante policristalino como recubrimientos sobre distintos útiles. Esto está permitiendo por un lado el desarrollo de una electrónica más rápida y más segura y por otro el empleo de herramientas y componentes mecánicos con resistencias al desgaste 20 veces mayores. Insertos y herramientas de corte recubiertas de Diamante son ya comerciales en Japón y empiezan a aparecer en Europa.

3.6.1 Alternativas al diamante.

Dado que muchas de las extraordinarias propiedades del Diamante se deben a su peculiar estructura cristalina se ha especulado, desde los años 50, con la posibilidad de sintetizar otros materiales (metastables) de propiedades comparables. El primero de estos ha sido el Nitruro de Boro cúbico (c-BN, a diferencia de su forma estable hexagonal h-BN), sintetizado mediante técnicas de alta presión a finales de los 50 y que se obtiene ahora en recubrimientos mediante PCVD. Es el segundo material más duro conocido (a mitad de dureza que el Diamante) y tiene interés, además en electrónica (*gap* 8 eV), como recubrimiento extraduro para la mecanización de aceros y otros materiales.



Una alternativa más reciente, fruto de una especulación teórica, sería el Carburo de Nitrógeno ($B-C_3N_4$) de estructura similar a una cerámica bien conocida (Nitruro de Silicio, $B-Si_3N_4$) y que, en principio, debería presentar una dureza superior a la del Diamante. Este material se ha sintetizado recientemente aunque todavía es pronto para medir sus propiedades.

En cualquier caso, la alternativa más inmediata al Diamante es el llamado *Carbono tipo Diamante* (*Diamond Like Carbon* o DLC). Se trata de capas de carbono amorfo en las que hay una fuerte presencia de átomos con hibridación sp^3 . Esto confiere a este material unas propiedades intermedias entre las del Grafito y del Diamante. Desde el punto de vista eléctrico (es aislante) y mecánico (es muy duro) el DLC es un sustituto del Diamante. Además puede obtenerse con mayor facilidad que éste y a baja temperatura mediante técnicas de *Sputtering* y bombardeo iónico.

El DLC se está empleando como recubrimiento de prótesis médicas, moldes y diversas herramientas, así como en electrónica.

A pesar de su creciente uso, se considera que la mayor parte de las aplicaciones del Diamante y similares están por llegar y que serán claves en las primeras décadas del siglo XXI.

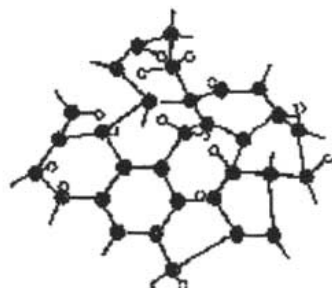


Figura 3.14 Modelo de estructura del DLC.



4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PVD Y CVD.

4.1 Consideraciones previas al recubrimiento.

Para poder realizar un recubrimiento en condiciones óptimas, al recibir una herramienta, hay que tener en cuenta ciertas consideraciones previas al proceso. Esto implica conocer ciertos datos propios del sustrato a recubrir.

1. tipo de acero u otro material
2. estado superficial.
3. características geométricas.
4. posible magnetización (en algunos casos)

4.1.1 Tipo de acero

La temperatura de obtención del recubrimiento es uno de los factores condicionantes de la clase del acero para una herramienta de corte recubierta, por lo tanto es imprescindible conocer ciertos datos importantes sobre la clase de acero que se recubrirá.

- Composición del acero

La característica principal que debe presentar el material es la dureza o la posibilidad de ser endurecido. Toda capa dura debe poder transmitir los esfuerzos que recibe al material base sin que en el se produzcan deformaciones.

Los aceros recomendados para soportar grandes esfuerzos son:

Aceros rápidos.

Aceros con 12% Cr y equivalentes.



- Especificaciones de la secuencia de tratamientos previos.

Toda pieza antes del recubrimiento PVD se debe haber tratado térmicamente, según:

Temple

Doble revenido como mínimo a temperatura superior a la del proceso de recubrimiento.

4.1.2 Estado superficial.

La pieza a recubrir tiene que estar completamente acabada, rectificada y pulida. Debido al pequeño espesor de las capas duras, éstas tienden a copiar la rugosidad superficial.

Cuanto más fino sea el acabado, mejores coeficientes de fricción se conseguirán en la pieza recubierta. Además el aspecto, color y brillo son en general más atractivos.

Si el acabado superficial no es bueno se dificulta la adherencia y el rendimiento de la herramienta no será el esperado. El acabado de una herramienta suele ser proporcionado por rectificado o por electroerosión, y en ambos casos pueden aparecer deterioros superficiales:

- Defectos debido al rectificado.
 - Zonas oxidadas por efecto de un calentamiento excesivo producido por un abrasivo inadecuado.
 - Zonas reblandecidas por efecto de insuficiente refrigeración y lubricación durante la fase de rectificado.
- Defectos debidos a la electroerosión.

El efecto de electroerosión provoca una zona de metal fundido en la superficie, inmediatamente después una zona de material con doble



revenido y progresivamente una zona afectada por el gradiente de calor que provoca hacia el interior de la pieza revenidos locales y por tanto durezas heterogéneas.

Antes de recubrir con PVD deberá aplicarse un:

- Doble revenido a temperatura superior a 500 °C para eliminar la zona retemplada.
- Eliminación por mecanizado (Pulido) de la zona de metal fundido de la superficie

4.1.3 Características geométricas.

Las dimensiones de las piezas, desigualdades de espesores, agujeros, muescas, etc. son muy importantes, ya que pueden existir diferencias de temperatura considerables si los tamaños de las piezas no son similares.

4.1.4 Posible magnetización.

La posibilidad de que existan piezas magnetizadas dificulta la eliminación del polvo metálico que tienen ciertas herramientas debido al mecanizado al cual han sido sometidas.

4.2 Limpieza.

La limpieza de las piezas es muy importante, especialmente en los recubrimientos que se realizan en condiciones de alto vacío y a baja temperatura como es el caso del PVD.

Esta se realiza con disolventes y detergentes específicos para cada tipo de material y con instalaciones equipadas con ultrasonidos y secado rápido.



Sin embargo, aceites y grasas difíciles de disolverse, crean residuos sólidos adheridos sobre la pieza o con posibilidad de gasificar con el aumento de la temperatura, dificultando los procedimientos habituales de limpieza e imposibilitando la consecución de un recubrimiento uniforme y con garantía. Los aceite con bases siliconadas producen este tipo de efectos.

La presencia de corrosión u oxidación no permite la adherencia de los compuestos recién formados. Las zonas de corrosión deben ser eliminadas. La manipulación de una herramienta acabada y en algunos casos con zonas de trabajo muy afiladas, es siempre muy compleja y pese a los cuidados minuciosos del operador, comporta un cierto riesgo de provocar cortes.

La presencia de oxidación especialmente en piezas afiladas o rectificadas deficientemente se observa en los tonos azulados u oscuros de algunas herramientas de corte (Por ejemplo machos de roscar). El mismo efecto se produce en herramientas pavonadas o tratadas con recubrimientos antifricción.

Cabe destacar que una pieza que presente un recubrimiento homogéneo sin manchas ni defectos (aunque estos se produzcan en zonas que no afectan el trabajo de la herramienta) ofrece visualmente mejor garantía de un correcto recubrimiento. Es por ello que se recomienda un acabado superficial óptimo en toda pieza a recubrir, y no solo en la superficie o zona de sollicitación del recubrimiento.

4.3 Características de las diferentes capas.

Las herramientas de corte como son las herramientas de mecanizado o de arranque de viruta, punzonado, matricería de corte fino, etc. exigen en muchos casos tolerancias centesimales, y por lo tanto no se pueden obtener deformaciones y se exige un recubrimiento a baja temperatura como el PVD.



Las capas obtenidas en este tipo de recubrimiento suelen ser del orden de entre 2 y 3 μm . de espesor. Capas de espesor superior provocan el defecto del redondeo de las aristas vivas tan importantes en toda herramienta de corte, que pueden provocar el efecto de un corte de peor calidad y una duración inferior de la herramienta.

4.3.1 Recubrimiento basado en nitruro de titanio (TiN)

Los compuestos duros de uso más generalizado, obtenidos por PVD, son los de titanio. El compuesto de nitruro de titanio (TiN) es el pionero y de aplicación universal. Posteriormente, se han desarrollado capas duras basadas en otros metales puros y dopados. Aún hoy en día es el recubrimiento con mayor número de aplicaciones.

Características del TiN

Dureza 2100 , 2500 HV

Coefficiente de fricción medio 0.65

Temperatura de oxidación 400 °C

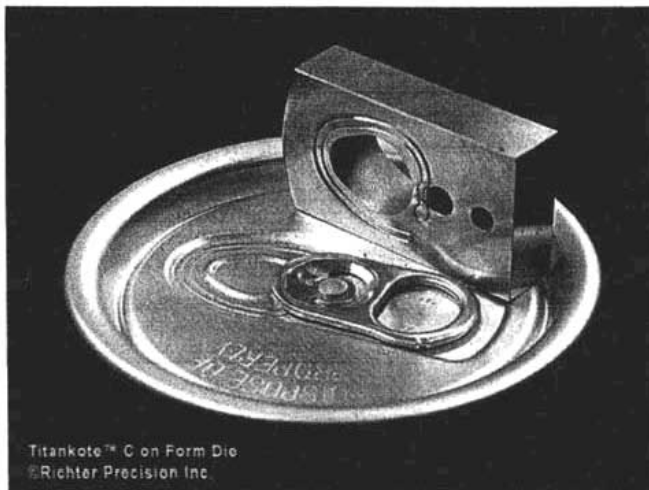


Figura 4.1.- Molde recubierto con TiN



4.3.2 Recubrimientos basados en carbonitruro de titanio (TiCN)

El carbonitruro de titanio (TiCN) es un compuesto de dureza superior al TiN y por tanto con mayor resistencia al desgaste. En operaciones de arranque de viruta supera, en condiciones de velocidad y avance adecuadas, el rendimiento del TiN. Sin embargo, para aleaciones blandas, el rendimiento suele ser inferior al que consigue el TiN.

Características del TiCN

Dureza 3100 , 3200 HV

Coefficiente de fricción medio 0.55

Temperatura de oxidación 300 °C



Figura 4.2.- Cortador recubierto con TiCN

4.3.3 Recubrimiento basado en nitruro de titanio-aluminio (TiAlN)

Los recubrimientos dopados basados en el nitruro de titanio han permitido mejorar sus propiedades. La incorporación de aluminio en proporciones determinadas permite, no solo un considerable aumento de dureza, sino una mayor estabilidad térmica, con el consiguiente aumento del rendimiento de las herramientas en condiciones más severas a las habituales para el TiN.

Se precisa que el metal base no pierda las propiedades de dureza con el aumento de temperatura que supone incrementar avances y velocidades de corte, por lo tanto, el óptimo rendimiento se obtiene sobre metal duro, ya que el acero perdería las propiedades de dureza al aumentar la temperatura de la herramienta.



Características del TiAlN

Dureza 4000 , 4300 HV

Coefficiente de fricción medio 0.70

Temperatura de oxidación 800 °C



Titankote™ C6 on Turbine Broach
©Richter Precision Inc.

Figura 4.3.- Pieza de turbina recubierta mediante TiAlN

4.3.4 Recubrimiento basado en carburos de molibdeno (MoC)

La aportación de compuestos de molibdeno a las herramientas no proporciona un aumento significativo de dureza respecto al TiN, la mejora se aprecia en la disminución del coeficiente de fricción gracias a la oxidación de los compuestos de molibdeno que generan compuestos autolubricantes.

Características del MoC

Dureza 1500 , 2000 HV

Coefficiente de fricción medio 0.35

Temperatura de oxidación 300 , 400 °C



4.3.5. Recubrimiento basado en nitruro de cromo (CrN)

Los recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) están incrementando su popularidad especialmente en Japón y Estados Unidos. La mayor velocidad de crecimiento de la capa, sus excelentes prestaciones a elevadas temperaturas y la mayor resistencia a la corrosión han conseguido que el CrN se esté introduciendo con éxito como recubrimiento en piezas de construcción para la industria del automóvil.

Características del CrN

Dureza 2500 HV

Coefficiente de fricción medio 0.50

Temperatura de oxidación 600 °C

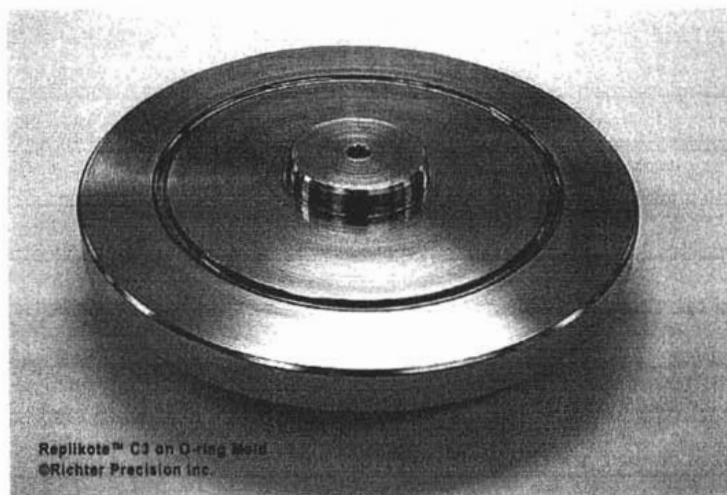


Figura 4.3.- Molde de un O-Ring recubierto con CrN



4.4 Aplicaciones de las diferentes capas.

Se presentan a continuación algunos ejemplos específicos de las aplicaciones en que se aportan recubrimientos PVD para aumentar el rendimiento de diversas herramientas:

a) Punzones de corte, punzones centradores. Matrices de corte fino.

Material Acero rápido (HSS). Acero de trabajo en frío. (F-520 A)

Dureza 62, 63 HRC (HSS). 59, 61 HRC (F-520 A)

Recubrimiento TiN, TiCN

Espesor 2, 3 μm .

b) Fresas, escariadores, machos de roscar, brocas. Insertos de metal duro.

Material Acero rápido (HSS). Metal duro

Dureza 63, 64 HRC (HSS). >70 HRC (metal duro)

Recubrimiento TiN, TiCN, MoC, CrN

Espesor 2, 3 μm .

c) Fresas e insertos de metal duro para maquinar aceros y aleaciones.

Material Metal duro (WC – Co)

Dureza >70 HRC

Recubrimiento TiAlN

Espesor 2, 3 μm .



d) Moldes de inyección de plástico y aleaciones metálicas de bajo punto de fusión.

Material Acero inoxidable (AISI 420). Acero para trabajo en caliente (F-5318)

Dureza 48, 50 HRC

Recubrimiento TiN, CrN

Espesor 3, 5 μm .

4.5 Ventajas de los recubrimientos obtenidos por CVD y PVD.

Los procesos de CVD presentan como principal ventaja la posibilidad de hacer crecer capas gruesas y bien adheridas tanto de metales como de compuestos cerámicos. Además estas capas son de gran homogeneidad, pueden producirse incluso en el interior de agujeros y cavidades y se adaptan con gran perfección a las formas y aristas de la superficie que recubren. Su principal desventaja, además de la complejidad de los procesos, estriba en las altas temperaturas necesarias.

Por todo ello, sus campos de aplicación se han centrado en la preparación de materiales para la industria microelectrónica. En el campo de las herramientas sus aplicaciones se cifan a útiles que tienen que soportar situaciones de desgaste extremo, así como a elementos que tienen que trabajar a temperaturas muy elevadas y que requieren un recubrimiento cerámico que los proteja. Puede decirse que, en la mayor parte de aplicaciones ordinarias, el PVD ha sustituido a los recubrimientos de CVD, aunque esta situación está cambiando en parte, gracias al desarrollo del Plasma-CVD.

La utilización de las técnicas de deposición química en fase vapor o CVD para la obtención de materiales en forma de película delgada o de polvo ha alcanzado su máximo desarrollo a partir de sus aplicaciones en microelectrónica, donde tradicionalmente esta técnica se emplea para producir un gran número de capas delgadas de diferentes materiales (aislantes, conductores y semiconductores). Entre estas capas hay que destacar la capa de silicio epitaxial, la cual constituye propiamente



la región activa de los substratos de silicio utilizados en la fabricación de circuitos integrados. En cualquier caso, las capas de silicio obtenidas por CVD (con estructura bien sea cristalina o amorfa) son utilizadas frecuentemente no solo en la tecnología de circuitos integrados sino también en muchos otros dispositivos electrónicos, como es el caso de las celdas solares, los materiales fotoconductores, etc.

El proceso CVD utiliza la descomposición a alta temperatura de un halogenuro del metal a implantar y la combinación del mismo con un gas reactivo, para formar los compuestos característicos buscados. Pueden obtenerse capas como son los:

- Nitruros de titanio (TiN)
- Carburos de titanio (TiC)
- Óxidos de aluminio (Al_2O_3)

O combinaciones de las mismas.

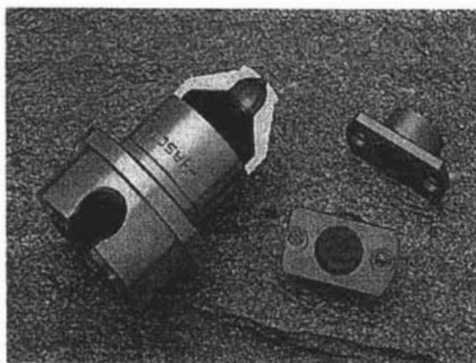


Figura 4.5.- Elementos recubiertos mediante plasma CVD

Su principal limitación reside en la alta temperatura necesaria para efectuar el proceso ($900 - 1000^{\circ}C$) y los condicionantes técnicos del mismo, exigen para la mayor parte de los aceros un tratamiento térmico posterior, generalmente en horno a alto vacío. También pueden producirse deformaciones en las piezas debido a las altas temperaturas del proceso.



La deposición física reactiva en fase vapor (PVD) de las capas duras y finas, consiste en fundir, evaporar e ionizar el metal (generalmente el titanio) del que queremos obtener el recubrimiento, para reaccionar con un gas reactivo de aportación (generalmente N_2), y depositar el producto formado sobre el sustrato.

De esta forma pueden conseguirse capas muy duras y de espesores muy pequeños que forman los compuestos denominados:

- Nitruro de titanio (TiN)
- Carbonitruro de titanio (TiCN)
- Nitruros de titanio- aluminio (TiAlN)
- Carburo de molibdeno (MoC)
- Nitruro de cromo (CrN)
- Nitruro de zirconio (ZrN)

El hecho de poder trabajar a una temperatura cercana o inferior a los $500^\circ C$ hace posible el recubrimiento en piezas totalmente terminadas sin necesidad de posteriores tratamientos térmicos o rectificadas ya que no se producen deformaciones ni cambios en la microestructura del material. Las piezas deben mantener su dureza original a estas temperaturas.

Las capas producidas por el proceso PVD se depositan como se ha explicado anteriormente a través de diferentes métodos y a temperaturas cercanas a los $500^\circ C$ para los aceros y temperaturas superiores para los carburos (metal duro).

Esta es una de las características más importante de este tipo de recubrimiento, ya que en ciertos tipos de aceros que han sido revenidos correctamente como mínimo dos veces por encima de los $500^\circ C$, no aparece casi ninguna deformación o cambio de medida. En esta ventaja radica la gran aceptación y divulgación a las capas de PVD, sobre todo en herramientas de corte de acero rápido (HSS). Las capas duras y finas del



nitruro de titanio (TiN) depositadas por la tecnología PVD, son las que tienen una aplicación mucho más amplia, gracias a la gran resistencia al desgaste que proporcionan, y que actúan como barreras de difusión del calor.

A principios de los años 80 se obtuvieron las primeras capas industriales, creciendo en beneficio de esta nueva tecnología dentro de la industria, aunque muchos fabricantes de herramientas de corte hayan sido reacios en principio, ya que pueden ver disminuidos sus volúmenes de producción.

Esto es debido a la mayor capacidad de vida útil que adquieren las herramientas de corte con los recubrimientos PVD. La aceptación ha sido conducida por la utilización de nuevos materiales base con exigencias en una productividad mayor para las herramientas de coste elevado de máquinas de alto rendimiento y control de mecanizado.

Este tipo de recubrimiento necesita una cuidadosa preparación de las piezas o superficies a recubrir, por lo tanto hay que limpiar escrupulosamente y acondicionar minuciosamente las superficies antes de comenzar el proceso.

A causa del intenso vacío exigido, existe un gran peligro de introducción de oxígeno a través del aire o contaminación del material, alterado mediante gasificaciones o desgasificaciones de la superficie o paredes del reactor, lo que puede generar una disminución fuerte de la adherencia de la capa PVD, provocado por la oxidación de la superficie de la pieza a recubrir.

Las superficies de fundición brutas o superficies ásperas, presentan un efecto negativo. Si existen microgrietas por regla general invisibles o poros de fusión entreabiertos, la capa PVD queda alterada a menudo por desgasificaciones locales con el correspondiente problema de adherencia del recubrimiento.



Por ello, el requisito fundamental para la técnica del recubrimiento PVD es el que las herramientas de corte o superficies de piezas que tienen que ser recubiertas lleguen a este proceso sin defectos superficiales. Cuanto más pulida está la superficie a recubrir, siempre existirá una mayor adherencia.

4.6 Áreas de aplicación comunes.

Las aplicaciones de recubrimientos CVD en tecnologías comunes pueden ser clasificadas en las siguientes áreas genéricas:

Óptica.- óptica láser (reflejante y transmisión), vidrios arquitectónicos, espejos de casa, espejos retrovisores en automóviles, recubrimientos reflejantes y antirreflejantes, recubrimientos de absorción óptica, colectores solares.

Electricidad.- Conductores eléctricos, contactos eléctricos, dispositivos activos de estado sólido, celdas solares.

Mecánica.- películas de lubricación, recubrimientos resistentes al desgaste y a la erosión, recubrimientos duros para herramientas de corte.

Química.- Recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos catalíticos, láminas de batería, equipo de uso marino.

Decorativo.- Brazaletes para reloj, bandas, armazones para anteojos, joyería de fantasía.

Algunos de estos ejemplos se ilustran a continuación con más detalle.



4.6.1 Recubrimiento decorativo.

La reducción de peso es un asunto prioritario para incrementar el kilometraje por litro en automóviles. Por eso partes metálicas como parrillas están siendo reemplazadas con plásticos de menor peso, recubiertos con cromo mediante sputtering para dar la apariencia a la cual el consumidor está acostumbrado.

Otra aplicación muy común son películas de aluminio recubriendo un polímero para aislamientos térmicos y aplicaciones decorativas y de empaque.

Una aplicación de rápido crecimiento es un recubrimiento color oro resistente al uso de nitruro de titanio en correas de reloj y artículos similares.

4.6.2 Corrosión a alta temperatura.

Alabes y toberas utilizados a la salida de una turbina de gas están sujetos a un alto esfuerzo y a un ambiente altamente corrosivo de oxígeno, azufre y cloro contenido en los gases. Un material sencillo o monolítico como son las aleaciones a alta temperatura son incapaces de proveer ambas funciones. La solución es diseñar una aleación múltiple por sus propiedades mecánicas y proveer resistencia a la corrosión. Esto significa un acabado mediante un recubrimiento de una aleación M-Cr-Al-Y donde M es Ni, Co, Fe o Ni + Co. El recubrimiento es depositado en producción por evaporación y en el laboratorio mediante sputtering o plasma.

4.6.3 Corrosión ambiental.

Recubrimientos de aluminio mediante plateado iónico se usan en varias partes irregulares de la industria de la aviación y espacial así como en cierres: a) para reemplazar recubrimientos de cadmio electroplateado el cual sensibiliza las partes a



fragilización por hidrógeno b) para prevenir la corrosión galvánica el cual puede ocurrir cuando el titanio o las partes de acero están en contacto con el aluminio o c) para proveer una buena soldabilidad.

4.6.4 Fricción y desgaste.

Recubrimientos de películas secas lubricadoras como el oro, MoS_2 , WSe_2 y otros materiales laminables son depositados en cojinetes y otras partes de deslizamiento mediante sputtering para reducir el uso. Tales lubricantes de películas secas son especialmente importantes para las partes críticas usadas en aplicaciones de larga vida útil debido a que los lubricantes orgánicos líquidos convencionales tienen una alta susceptibilidad a la degradación irreversible.

4.6.5 Herramientas de corte.

Las herramientas de corte son hechas de acero de alta velocidad o carburo cementado. Estos son sujetos a degradación por el desgaste abrasivo así como desgaste adhesivo. Hacia el final, las altas temperaturas y fuerzas en la punta de la herramienta promueven microsoldaduras entre el acero de la pieza a trabajar y el acero de la herramienta de alta velocidad. La microsoldadura se rompe creando cráteres. Una delgada capa de un compuesto refractario como el TiC , TiN , Al_2O_3 previenen el microsoldamiento introduciendo un barrido de difusión. Mejoras en la vida de las herramientas del orden de 300 a 800% son posibles mediante la reducción las fuerzas de corte. Los recubrimientos son depositados mediante deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD).



4.6.6 Usos biomédicos.

Partes para implantes como válvulas para el corazón son hechas de carbón pirolítico mediante técnicas CVD. Partes metálicas son recubiertas con carbón o mediante plateado iónico para obtener compatibilidad biológica.

4.6.7 Usos eléctricos.

A alta temperatura los superconductores con compuestos de cobre con temperaturas de transición de 85 a 115 °K, permiten la operación de dispositivos enfriados mediante nitrógeno líquido. Varias técnicas PVD son usadas para fabricar películas. Dispositivos de microondas como filtros cuasiópticos son fabricadas y comercializadas.

4.7 Criterios de selección.

La selección de un proceso de deposición en particular dependerá de varios factores como son:

- El material a ser depositado
- Velocidad de deposición
- Limitaciones puestas por el sustrato por ejemplo máxima temperatura de deposición.
- Adhesión del depósito al sustrato
- Pureza del material a ser recubierto ya que puede influir en la impureza contenida en la película.
- Aparatos requeridos y disponibilidad de los mismos.
- Costo
- Consideraciones ecológicas
- Abundancia del material de deposición en el mundo.



4.8 Resumen de las ventajas y desventajas de los procesos de deposición.

Cada uno de los tratamientos de superficie presentados hasta aquí tiene sus ventajas y desventajas, unas de carácter técnico y otras de viabilidad económica. En concreto, hay que preguntarse por la temperatura de aplicación, la necesidad de tratamientos previos o posteriores, los cambios en dimensiones o acabado superficial, los riesgos de la aplicación, su eficacia frente a diversos problemas y las dificultades de su aplicación sobre determinados materiales, o formas complejas o grandes series. Las tablas 3 y 4 resumen esta situación para cuatro de estos tratamientos (Implantación Iónica, PVD, CVD y Plasma Asistido - CVD).



VENTAJAS			
Implantación Iónica	PVD	CVD	PACVD
Temperatura e proceso muy baja (<150°C): No afecta al temple-revenido.	Temperatura de proceso relativamente baja (200-500°C): Normalmente no hay que volver a templar-revenir.		Temperatura del proceso: 450-550°C): incluso puede aplicarse en algunos aceros sin tener que volver a templar.
No precisa tratamientos posteriores.	Normalmente no requiere tratamientos posteriores.		Normalmente No requiere tratamientos posteriores.
Acabado superficial inalterado.	Poca influencia en el acabado superficial.		Poca influencia en el acabado superficial.
Forma y dimensiones totalmente inalteradas.	Poca influencia en la forma y dimensiones.		
Sin posibilidad de desprendimiento, (no es un recubrimiento).		Muy buena adhesión. Mínimo riesgo de delaminación	Mejor adhesión que el PVD y mínimo riesgo de delaminación.
Tratamiento sin riesgos.		Tratamiento muy uniforme incluso en recovecos.	Puede recubrir algunos recovecos y formas complicadas
Limpieza previs necesaria pero no tan crítica como en el PVD.		La limpieza previa no es crítica.	Limpieza previa menos crítica que para el PVD.

Tabla 3. Ventajas de los diferentes procedimientos de deposición física.



DESVENTAJAS			
Implantación Iónica	PVD	CVD	PACVD
Proceso direccional	Proceso direccional		
No adecuado para herramientas que trabajan a alta temperatura (>300°C).	La temperatura del tratamiento puede afectar a aceros con revenidos a baja temperatura.	La temperatura del proceso alcanza los 1000°C. Puede causar deformaciones. En aceros será preciso templar después del tratamiento.	La temperatura del tratamiento puede afectar a aceros con revenidos a baja temperatura. Puede causar deformaciones..
	Añade 2-3 μm a las dimensiones de la herramienta. La limpieza previa y el estado superficial son muy críticos. Cuando no son perfectos no se puede aplicar el PVD.	Añade 3-10 μm a las dimensiones de la herramienta. Altera el acabado superficial. Puede ser necesario pulir después del recubrimiento.	Añade 2-3 μm a las dimensiones de la herramienta.
	Riesgo de desprendimiento del recubrimiento.		
La capa implantada no es muy profunda (<0,5 μ). No adecuada para desgaste abrasivo severo.	Puede no ser suficiente para el desgaste abrasivo severo.		

Tabla 4. Desventajas de los procesos de deposición física.



4.9 Resumen de las aplicaciones de los procesos de deposición.

Aunque numerosos problemas superficiales pueden ser resueltos satisfactoriamente por más de uno de estos tratamientos, conviene tener un criterio sobre cuál es el más indicado para cada problema y cuales son sus aplicaciones industriales más comunes. La tabla 5 resume, de forma muy simplificada, las indicaciones más importantes.

Conviene insistir en que los tratamientos avanzados son objeto de un esfuerzo de investigación y desarrollo muy intenso, por lo que con cierta frecuencia surgen nuevos campos de aplicación y por otro lado se trabaja constantemente en resolver los problemas que limitan la viabilidad de algunos de estos tratamientos. En concreto, el PACVD no es todavía un tratamiento industrializado, pero sus expectativas para los próximos años son amplios.



APLICABILIDAD				
	Implantación Iónica	PVD	CVD	PACVD
Capacidad de solución de diversos problemas	Desgaste adhesivo a cargas bajas.	Desgaste adhesivo a cargas relativamente altas.		Desgaste adhesivo en general.
	Desgaste abrasivo medio.	Desgaste abrasivo fuerte.	Desgaste abrasivo severo.	Desgaste abrasivo severo.
	Corrosión.	Corrosión (con limitaciones).	Herramientas sujetas a grandes esfuerzos.	
Aplicaciones típicas	Punzones, troqueles y matrices para chapa de acero y otros metales	Herramientas de mecanizado, brocas, fresas y plaquitas. Pequeños punzones y troqueles para hojalata y acero inoxidable.		Herramientas de mecanizado, brocas, fresas y plaquitas.
	Moldes de inyección de plástico.	Matrices de estirado.	Plaquitas de mecanizado.	Pequeños punzones y troqueles para hojalata y acero inoxidable.
	Herramientas de corte para plásticos, caucho, papel y alimentos.	Componentes de moldes de plástico.	Pequeños punzones y troqueles para hojalata y acero inoxidable.	Matrices de estirado.
	Herramientas de mecanizado especiales.			Algunos componentes de moldes de plástico.

Tabla 5. Aplicaciones comunes de los diferentes procesos de deposición física.



4.10 Ejemplo de un caso particular del recubrimiento de un troquel.

4.10.1 Consideraciones previas al recubrimiento CVD de un troquel

Los troqueles que previsiblemente deben ser recubiertos por CVD son troqueles que presentan problemas en producción o bien en el proyecto de fabricación se especifica la necesidad de recubrimiento. En cualquier caso, el troquel ha realizado una etapa de producción bien sea por que ha sido puesto en producción o por que debe realizar la serie de homologación.

El troquel presenta un estado de tratamiento, temple y revenido, y un estado de ajuste dimensional que deben ser respetados después de las secuencias de recubrimiento y tratamientos térmicos.

La superficie suele estar deteriorada por el trabajo realizado. Si existen, debe procederse a la eliminación de recubrimientos anteriores o de material adherido. En todos los casos debe realizarse una preparación superficial muy cuidadosa para garantizar la correcta adherencia del recubrimiento y los mínimos coeficientes de fricción.

La necesidad de templar y revenir el troquel recubierto ocasiona cambios dimensionales que deben poder ser asumidos por las tolerancias de la pieza. En caso de tratarse de un troquel por sectores, deberá realizarse un ajuste del conjunto una vez acabadas todas las etapas de tratamiento. Estos ajustes y las pruebas en prensa requieren personal especializado en el sector de la fabricación de troqueles.

Desde la recepción del troquel, las etapas a seguir son:

- Admisión del troquel
- Inspección del estado superficial: aspecto superficial y dureza de temple.
- Pulido de las zonas de ajuste entre sectores.
- Desmontaje, medición dimensional e identificación de sectores.



- Preparación superficial de las zonas de trabajo.
- Recubrimiento CVD
- Temple y revenido en vacío.
- Pulido final de las zonas de máxima fricción.
- Ajuste del conjunto del troquel
- Prueba en prensa y retoques finales.

Para facilitar y agilizar las etapas descritas anteriormente deben observarse algunas consideraciones.

4.10.2 Consideraciones referentes a los aceros utilizados como sustrato.

La característica principal que debe presentar el material a recubrir el troquel es tener suficiente dureza o posibilidad de ser endurecido. La capa dura debe poder transmitir los esfuerzos que recibe al material base del que esta hecho el troquel sin que en él se produzcan deformaciones. Si la dureza del sustrato es insuficiente, la capa dura, frágil y por lo tanto, poco deformable, rompe hasta desprenderse como consecuencia del hundimiento del sustrato. En el campo de los aceros, estos deben poder soportar grandes esfuerzos a compresión y por tanto deberán ser templables y obtener durezas elevadas (superiores a 60 HRC)

Muchos aceros cumplen estos requisitos. Sin embargo, si se pretenden minimizar las distorsiones que se producen en los tratamientos térmicos se estrechan las posibles referencias de los aceros candidatos. Siempre es preferible que los aceros permitan la posibilidad de temple en medios poco severos para minimizar distorsiones durante este tratamiento. Si además el acero presenta curvas de revenido con endurecimiento secundario (altos contenidos en cromo), estos serán los más indicados al permitir compensar, en parte, las inevitables deformaciones de temple y favorecer el ajuste final del conjunto. (curvas de dilatación contracción en la fase de revenido).

Se puede destacar como el acero, que cumple con todos los requisitos mencionados y es el más utilizado en aplicaciones de troquelera al acero 1.2379 nº alemán. (1.2832



corresponde a la misma calidad de acero proveniente de fundición). Otros aceros que se recubren habitualmente por CVD son 1.2363 (acero de trabajo en frío) y la familia de aceros rápidos.

4.10.3 Consideraciones referentes a la preparación superficial

Debido al pequeño espesor de las capas duras, éstas tienden a copiar la rugosidad superficial. Cuanto más fino sea el acabado, mejores coeficientes de fricción se conseguirán en la pieza recubierta, disminuyendo el riesgo de microsoldaduras en frío. Generalmente las matrices de calibrado permiten tolerancias dimensionales del orden de décimas de milímetro. En este caso es conveniente proceder, antes de recubrir, a un arenado, desbaste y pulido en las zonas de trabajo. Los defectos superficiales quedan eliminados o minimizados. El pulido se realiza en la etapa anterior y posterior al recubrimiento obteniendo una rugosidad final de 1 Ra máximo. Este grado de acabado permitirá un correcto deslizamiento de la chapa sobre el recubrimiento durante el trabajo de conformado.

4.10.4 Consideraciones referentes a la reparación de sectores por soldadura

Siempre es preferible realizar cualquier tipo de recubrimiento sobre un troquel que no presente reparaciones por soldadura. Sin embargo, es frecuente la reparación localizada de desconches, grietas o roturas por aportación de metal fundido. El recubrimiento CVD puede garantizar los mismos resultados que sobre el material no restaurado si se siguen las indicaciones siguientes.

Si la reparación por soldadura es pequeña, las etapas a seguir son:

- Calentar la matriz a 400°C
- Soldar con electrodo C 2R, UTP 672/ 673, HBC 62 o similares.
- Recalentar la matriz a 450°C 2-3 horas y enfriar al aire calmo.
- Dureza después de temple 60-58 HRC.



Si la reparación por soldadura es de un tamaño y profundidad considerable:

- Calentar la matriz a 400°C
- Soldar la parte interior con electrodo 690 SF (680) o UTP 65 o similares
- Soldar la parte exterior con electrodo C 2R o UTP 672 / 673, HBC 62 o similares.
- Recalentar la matriz a 450°C 2-3 horas y enfriar al aire calmo.
- Dureza después de temple 60-58 HRC.

La reparación por soldadura, es preferible que sea realizada por personal experto en la fabricación de troqueles.

4.10.5 Recomendaciones especiales.

Los recubrimientos CVD destacan como los recubrimientos que actualmente pueden resolver las exigencias más severas en las aplicaciones de embutición y conformado.

En estampación de chapas de espesor superior a 2 mm y durezas superiores a 400 N/mm², los recubrimientos obtenidos por CVD presentan los mejores rendimientos.

Las etapas a seguir para recubrir con garantía un troquel son varias y precisan, en cada una de ellas, personal especializado. El resultado final depende de la correcta realización de cada etapa y del seguimiento de las consideraciones anteriormente mencionadas. Estas consideraciones empiezan en el proyecto del troquel.

Las altas temperaturas a las que deben realizarse los procesos CVD suponen unos inevitables cambios dimensionales. Estos pueden ser minimizados mediante una correcta elección del acero base teniendo en cuenta sus características mecánicas y estabilidad dimensional en los tratamientos térmicos.

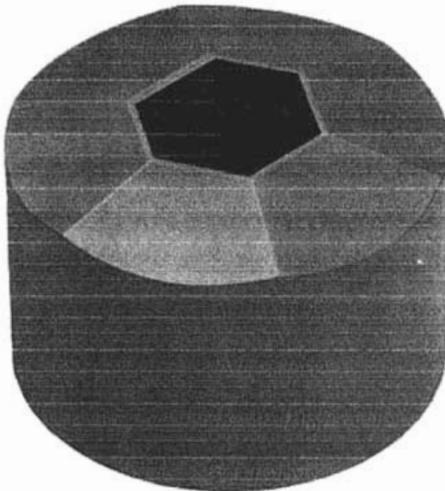
Es posible el recubrimiento de matrices y punzones anteriormente recubiertos, incluso restaurados por soldadura.

Los procesos CVD permiten un ahorro importante en el uso de lubricantes (70-90 % en algunos casos) lo que supone un ahorro económico y una ventaja en aspectos medioambientales y de seguridad e higiene en el trabajo.



La tecnología CVD avanza en la obtención de compuestos más duros y con menor coeficiente de fricción. Óxidos de aluminio, boruros y carburos múltiples están siendo ensayados para aportar a la industria nuevos compuestos que mejoren aún más las prestaciones que ofrecen los recubrimientos CVD convencionales.

4.11 Ejemplos de piezas recubiertas por CVD y PVD



Titankote™ H on Bolt Trim Die

©Richter Precision Inc.

Figura 4.8.- Dado de extrusión recubierto mediante CVD multicapas (TiN/TiCN/TiC/TiN)



Replikote™ C on CD Mirrors
©Richter Precision Inc.

Figura 4.10.- Moldes de CD recubiertos mediante PVD (TIN)



Titankote™ H on Various Samples
©Richter Precision Inc.

Figura 4.10.- Ejemplos de varias piezas recubiertas mediante CVD multicapas

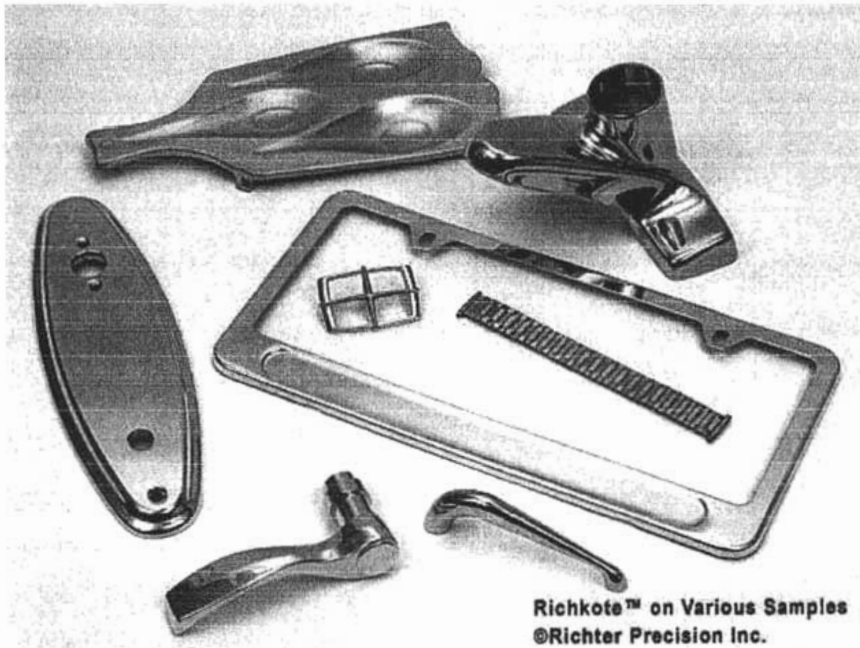


Figura 4.11.- Ejemplos de piezas recubiertas mediante PVD

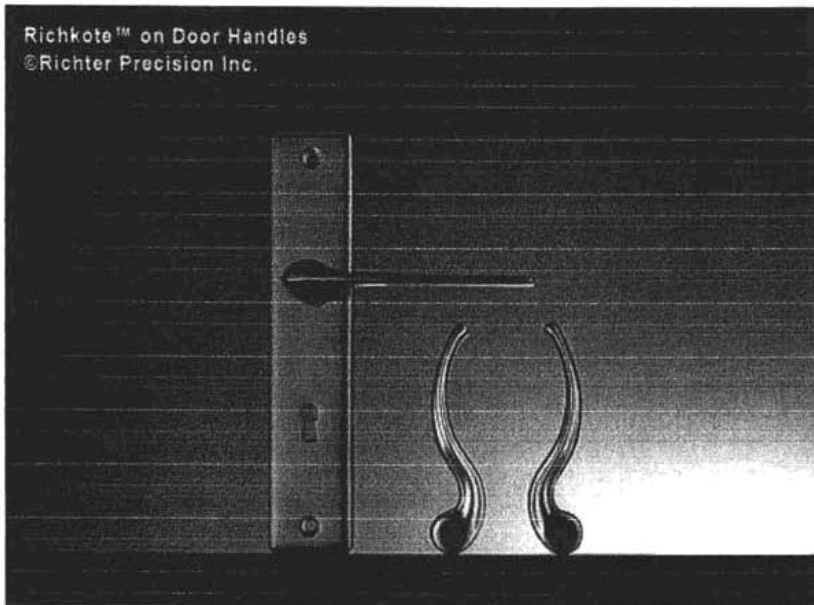


Figura 4.12.- Ejemplos de recubrimientos mediante PVD

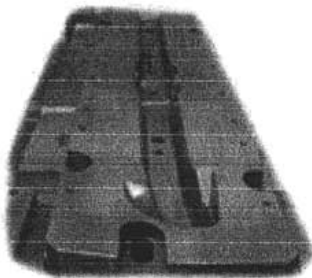


Figura 4.13.- Elemento recubierto mediante CVD

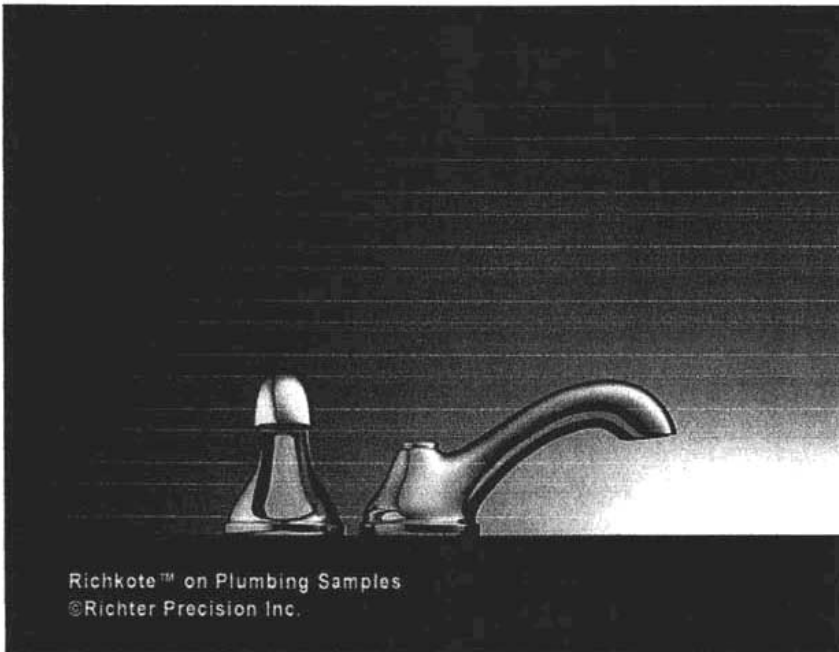
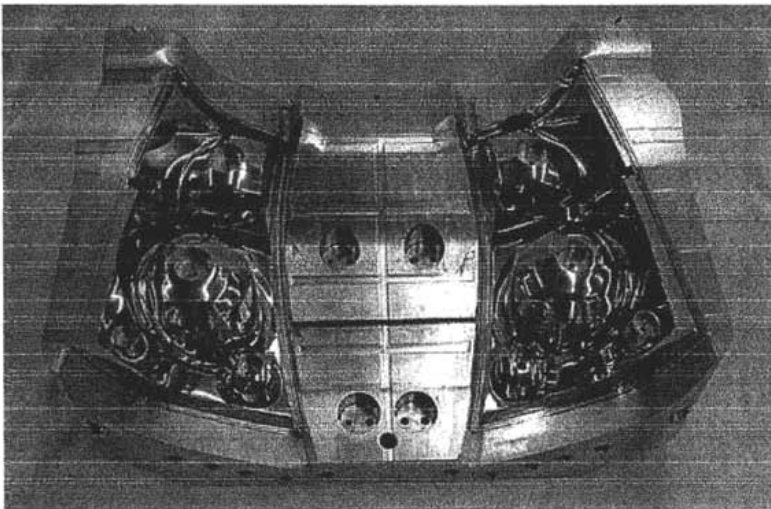


Figura 4.13.- Grifos de agua recubiertos mediante PVD



Figura 4.14.- Engranajes de automóvil recubiertas por CVD/PVD



Replikote™ C on Car Lens Mold
©Richter Precision Inc.

Figura 4.15.- Molde de faros de automóvil recubierto mediante CVD/PVD.



Figura 4.16.- Equipo médico recubierto por PVD.

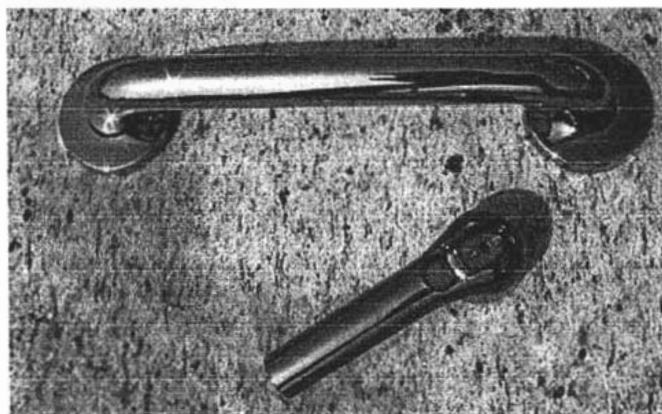
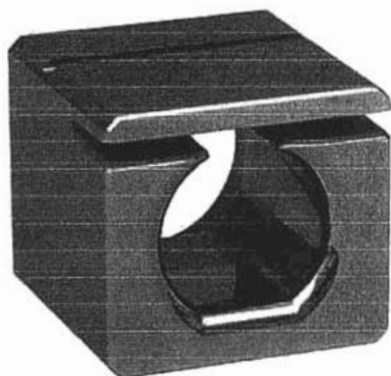


Figura 4.17.- Manijas recubiertas mediante PVD/CVD.



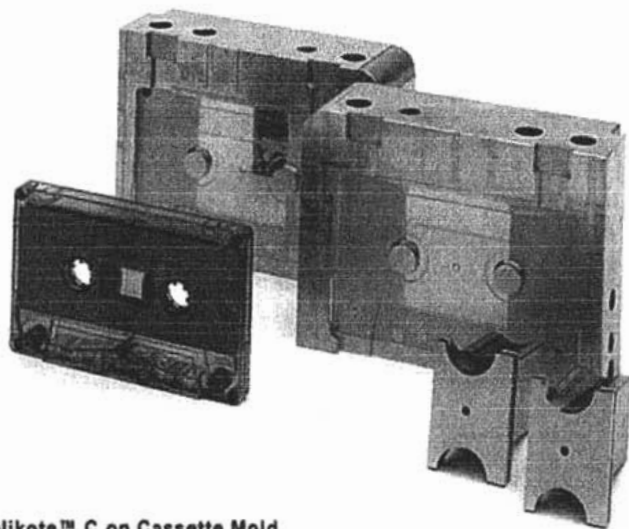
Replikote™ C5 on Injection Mold Component
©Richter Precision Inc.

Figura 4.18.- Componente de un molde de inyección PVD.



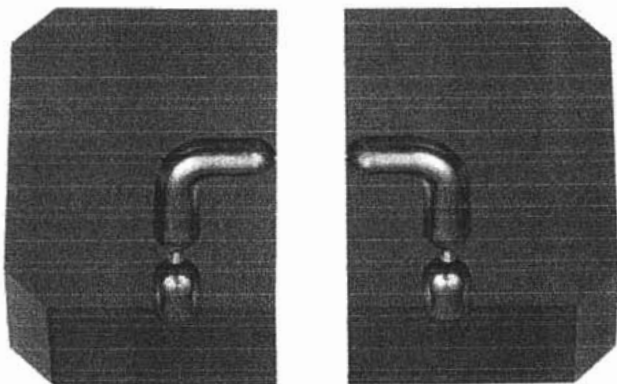
Titankote™ C3 on Die Block
©Richter Precision Inc.

Figura 4.19.- dado extrusor PVD.



Replikote™ C on Cassette Mold
©Richter Precision Inc.

Figura 4.20.- Molde para audiocassettes PVD.



Replikote™ C on Tubing Mold
©Richter Precision Inc.

Figura 4.21.- Molde para tubería PVD.

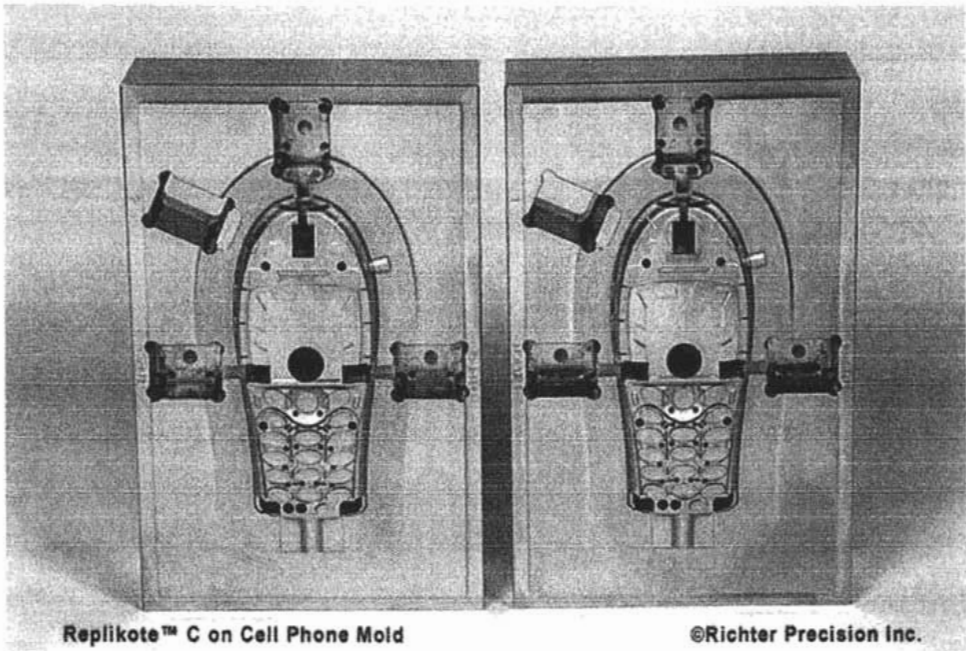


Figura 4.22.- Molde para teléfono celular PVD.

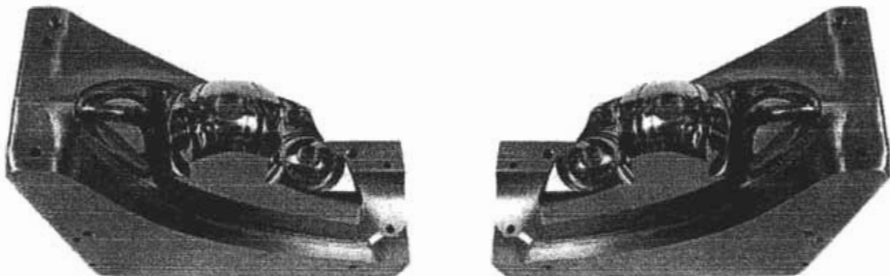
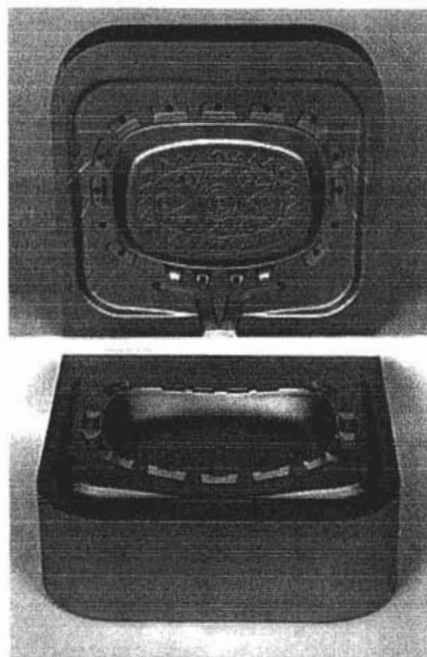


Figura 4.23.- Calaveras de automóvil PVD.



Titankote™ C3 on Diecast Tray Mold
©Richter Precision Inc.

Figura 4.24.- molde de forjado PVD.

4.12 Fotografías metalográficas de piezas recubiertas mediante PVD y CVD

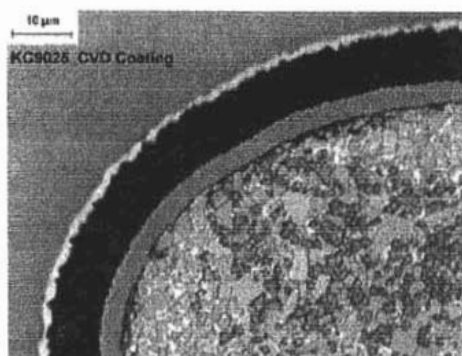


Figura 4.25.- Recubrimiento CVD que va de los 5 a los 20 μm .

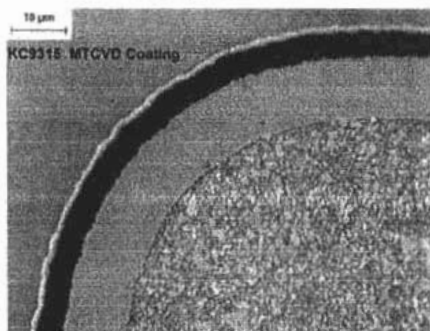


Figura 4.26.- Recubrimiento CVD a temperatura moderada

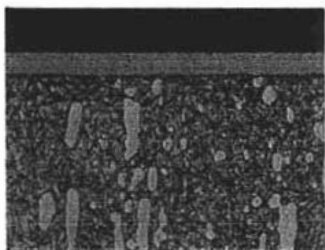


Figura 4.27.- Recubrimiento de TiC mediante CVD espesor de la capa 6 μm.



Figura 4.28.- Recubrimiento tipo sándwich compuesto de TiC-TiN-TiCN mediante CVD.



Figura 4.29.- Placa de B-C-H depositada mediante plasma CVD sobre alumina.

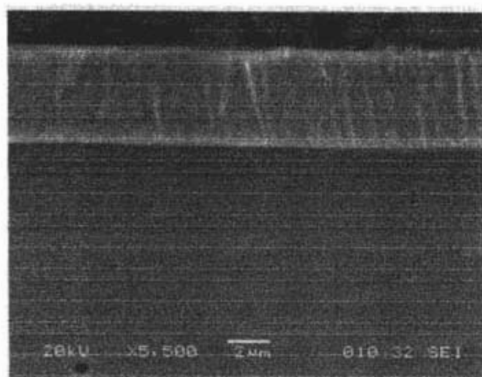


Figura 4.30.- Acero recubierto con TiN mediante PVD

4.13. ESTADO ACTUAL DEL DESARROLLO COMERCIAL

Es importante establecer la función actual y las expectativas del recubrimiento del nitruro de titanio (TiN) ya que este es el buque insignia de la tecnología PVD.

Como hemos comentado anteriormente, hay muchos sistemas PVD de TiN, donde la variación más importante en estos sistemas, es el método de producción del vapor de titanio. Dentro de cada uno de estos métodos hay diferentes firmas comerciales que producen recubrimientos PVD y cada cuál usa parámetros de proceso y configuraciones muy diferentes que deben conducir inevitablemente a variaciones en el resultado final del recubrimiento.



El hecho de que existan diferentes firmas comerciales que realizan recubrimientos PVD con distintos métodos, trae como consecuencia que la adherencia de la capa del recubrimiento con el substrato sea bastante diferente, aunque las capas finas de TiN tengan microestructuras relativamente similares. En parte, estas diferencias se pueden atribuir a las diferencias en los procedimientos anteriores al tratamiento de PVD tales como, la limpieza de las piezas o superficies a recubrir y en el precalentamiento de las piezas.

Los efectos de las variaciones de temperatura del substrato también afectan la estequiometría de los recubrimientos. Otro aspecto esencial del proceso PVD es la asistencia de un plasma controlado por un voltaje. Este parámetro juega un papel importante para determinar el grado de tensión residual interna y por lo tanto la dureza del recubrimiento.

Las propiedades del recubrimiento PVD dependen de la naturaleza del proceso de deposición pero más evidentemente de los parámetros utilizados según el método de recubrimiento. Entre los diferentes sistemas de evaporación del metal, la evaporación por arco da origen a una aspereza (rugosidad) más alta en la superficie del recubrimiento.

En un estudio realizado en el National Centre of Tribology de los Estados Unidos, sobre el rendimiento de PVD en el recubrimiento de herramientas de corte con TiN, se encontró que varía significativamente dependiendo entre otras cosas, de la firma comercial del recubrimiento, y por lo tanto, del sistema utilizado. Por supuesto, los otros parámetros que pueden afectar al rendimiento son la variabilidad de los tipos de herramientas de corte, desde el punto de vista de la geometría y la microestructura.



Consiguientemente, uno no debería sorprenderse demasiado al encontrar que algunos de los recubrimientos PVD de la "próxima generación" funcionan mejor que el recubrimiento de TiN.

4.14. Próxima generación de recubrimientos

La próxima generación de recubrimientos PVD de importancia después del TiN, son el carbonitruro de titanio (TiCN) y el nitruro de titanio-aluminio (TiAlN).

Estos recubrimientos son de mucha importancia comercial en los mercados europeos, norteamericanos y asiáticos. El reclamo para el rendimiento superior del TiCN sobre el TiN en el corte continuo está basado en las características inferiores de rozamiento y mejores coeficientes de transmisión del calor.

Probablemente la razón de una salida al mercado más lenta del TiCN como un recubrimiento PVD de importancia, se debe a las dificultades del proceso, específicamente controlando la estequiometría y tensión residual, y eligiendo el gas de transportador de hidrocarburos apropiado. Igualmente, el rendimiento de los recubrimientos distintos del TiN en herramientas de corte varía ampliamente según las diferentes firmas comerciales y los diferentes procesos utilizados.

El nitruro de titanio-aluminio (TiAlN) tiene una tendencia al alza de forma espectacular, debido sobre todo a la mejora de sus propiedades. La incorporación del aluminio permite un aumento de la dureza de la capa y una mayor estabilidad térmica, aumentando la temperatura de oxidación de forma considerable.

Si se mira más allá del futuro inmediato, todo indica que la tecnología PVD tiene mucho que ofrecer. Una gama amplia de compuestos binarios y ternarios que pueden incorporarse en unas proporciones determinadas, pueden dar solución a muchos



problemas o crear nuevos tipos de capas duras y finas que comercialmente pueden tener mucho éxito.

4.15. Análisis económico

En todo desarrollo tecnológico, sus aplicaciones industriales sólo serán viables cuando sean económicamente rentables.

En el caso de los tratamientos avanzados de superficie, que pueden ser altamente rentables, hay una serie de hechos que enmascaran esta rentabilidad:

1. **El gasto en herramientas es un costo asumido por muchas empresas.** Aunque existan tratamientos que puedan reducir notablemente este gasto, su adopción no se llega a plantear, limitándose la política de ahorro a la búsqueda de suministradores más baratos.
2. **Se sigue comparando el costo de los tratamientos avanzados con el de los convencionales.** Los nuevos tratamientos son generalmente más costosos pero sus ventajas son también superiores (son un avance tecnológico, no una alternativa en precio).
3. **Muchas veces no existe el adecuado seguimiento, ni técnico ni económico.** Para evaluar las ventajas de los nuevos tratamientos es preciso disponer de una estadística sobre la duración de las herramientas en condiciones de regularidad, y comparar esta duración con la de las herramientas tratadas. Además, no basta con comparar el ahorro en herramientas con el costo de los tratamientos: hay que valorar también el tiempo muerto invertido en cada parada de producción para el cambio de herramientas (y el costo del rectificado de éstas cuando son reutilizables). Cabría añadir los costos de la no calidad.



En el caso de un conjunto de seis punzones, el precio es de 6,000 euros. Los punzones pueden rectificarse hasta 2 veces, siendo el costo de cada rectificado 1,200 euros. Su duración total (sin tratar) es de 3 meses. El costo anual en herramientas (4 conjuntos y 8 rectificados por año) es por tanto de 336,000 euros.

A este costo hay que añadir el tiempo muerto de no-producción y mantenimiento (un día por cada parada). El costo para la maquinaria considerada es de 3600 euros/día, lo que hace un total anual (12 días) de 43,200 euros.

El costo total es pues 76,800 euros.

Estos punzones, tratados por implantación iónica, aumentan 4 veces su vida media. Esto supone que el costo anual se reduce a un sólo conjunto de punzones, 2 rectificados y 3 paradas: 19,200 euros. en total. A esto habría que añadir el costo de la implantación iónica: 1,200 euros., que se aplicaría 3 veces (siempre después de cada rectificado) es decir 3,600 euros. en total.

El ahorro es pues:

Sin tratamiento 76,800 euros.

Con tratamiento 22,800 euros.

Ahorro: 54,000 euros.

Es decir, haciendo un análisis completo se encuentra que la inversión en este tratamiento ha supuesto un ahorro 15 veces mayor.



4.16. Comparación con otros métodos.

Recubrimiento	Dureza (HV)	Máxima temperatura de servicio (°C)	Corrosión resistencia	Método de aplicación
Cermets				
WC/Co	1300-1600	550	buena	D-gun, HVOF y plasma spraying
Cr ₃ C ₂ -Ni-Cr	1100	820	Muy buena	D-gun y plasma spraying
Cr ₃ C ₂ -Co	450-500	800	buena	Electro-deposición
WC/steel	500	300	pobre/ moderada	Welding
Oxidos				
alumina	2100	>1000	Muy buena	D-gun, plasma spraying, CVD, PVD
chromia	2400	>1000	Muy buena	D-gun, plasma spraying
Carburos				
TiC	3200	500	Muy buena	CVD, PVD
VC	2600	500	Muy buena	Thermo-chemical
Diamond	10000	650	Muy buena	CVD, tiling
Diamond-like	1200	250	Muy buena	CVD, PVD
carbon (DLC)				

**Nitruros**

TiN	2400	500	Muy buena	CVD, PVD
TiAlN	2300	850	Muy buena	PVD
CrN	2000	850	Muy buena	PVD

Carbonitruros

TiCN	4500	450	Muy buena	PVD, CVD, Thermo- chemical
------	------	-----	-----------	----------------------------------

Boruros

FeB	1650	200	moderada	Thermo- chemical
CrB	3500-4000	800	buena	Fusion of powder coating



5 Observaciones y conclusiones.

El proceso de deposición física en fase vapor (PVD) consiste en la generación de un vapor de recubrimiento, su transporte y posterior condensación sobre la superficie a recubrir. El proceso maneja presiones de vacío que van de los 6 a los 10 mbars y las temperaturas que manejan van de los 100 a los 400 °C, con lo que se obtienen capas que van de los 1 μm a 10 μm de espesor. La principal desventaja que tienen estos procesos es la extrema limpieza que debe presentar el elemento a recubrir y toda la preparación de éste para su recubrimiento, ya que de no realizarse correctamente la capa puesta sobre la pieza correría el riesgo de desprenderse. La principal aplicación de estos procesos es en herramientas de corte, partes de inyectoras de plásticos, insertos, etc.

La deposición química en fase vapor (CVD) es un proceso en el cual mediante reacciones químicas se obtiene un recubrimiento, la presión que se maneja va de media a baja llegando inclusive a la presión atmosférica. Las altas temperaturas que maneja (400 a 1000 °C) pueden representar una desventaja para el uso de este proceso. Los espesores que maneja van desde 1 μm hasta capas de espesores que llegan a los 3 - 4 μm . Como principales desventajas presenta la posible deformación de las herramientas o el cambio de propiedades debido a las altas temperaturas por lo que muchas veces las herramientas deben ser sometidas a procesos posteriores. Este proceso ofrece como principal ventaja la de un crecimiento de la capa uniforme y perfectamente bien adherida, por lo que su uso es óptimo para un desgaste abrasivo severo y para herramientas sujetas a grandes esfuerzos.

Los procesos PVD manejan principalmente compuestos como: nitruro de titanio (TiN), carbonitruro de titanio (TiCN), Nitruros de titanio aluminio (TiAlN), Carburo de



molibdeno (MoC), Nitruro de cromo (CrN) y nitruro de zirconio (ZrN) y los principales procesos son: la evaporación, la dispersión (Sputtering) y la ablación laser.

Los procesos CVD manejan principalmente el nitruro de titanio (TiN), carburos de titanio (TiC) y óxidos de aluminio (Al_2O_3), además de múltiples combinaciones. Los principales procesos para pasar al estado vapor los materiales son: la activación térmica, la activación por plasma y la activación por fotones.

Estas dos técnicas de deposición en fase vapor son muy poco conocidas en México, tal vez debido a lo elevado de la inversión inicial y al poco interés de la industria nacional por modernizar sus equipos.

Los procesos CVD y PVD ofrecen múltiples ventajas debido a su versatilidad ya sea por su duración o su empleo decorativo y es un campo en el cual se esperan grandes avances en el futuro ya que la nanotecnología es una de las ramas en la que existen muchas cosas por investigar.

Este trabajo considera, que debido a las propiedades y aplicaciones de estos procedimientos, muy recomendable iniciar esfuerzos que contribuyan a desarrollar y aplicar esta clase de tecnologías en nuestro país.



Apéndice

	Gaseous state processes					Solution processes		Molten or semi-molten state processes		
	PVD	PAPVD	CVD	PACVD	Ion implantation	Sol Gel	Electroplating	Laser	Thermal spraying	Welding
Deposition rate (kg/hr)	Up to 0.5 per source	Up to 0.2	Up to 1	Up to 0.5		0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.1 - 1	0.1 - 10	3.0 - 50
Component size	Limited by chamber size									
Substrate material	Wide choice	Wide choice	Limited by deposition temperature	Some restrictions	Some restrictions	Wide choice	Some restrictions	Wide choice	Wide choice	Mostly steels
Pre-treatment	Mechanical/chemical plus ion bombardment	Mechanical/chemical plus ion bombardment	Mechanical/chemical	Mechanical/chemical plus ion bombardment	Chemical plus ion bombardment	Grit blast and/or chemical clean	Chemical cleaning and etching	Mechanical and chemical cleaning		
Post-treatment	None	None	Substrate stress relief/mechanical properties	None	None	High temperature calcine	None/thermal treatment	None/substrate stress relief		None
Control of deposit thickness	Good	Good	Fair/good	Fair/good	Good	Fair/good	Fair/good	Fair/good	Manual-variable automated-good	Poor
Uniformity of coating	Good	Good	Very good	Good	Line of sight	Fair/good	Fair/good	Fair	Variable	Variable
Bonding mechanism	Atomic	Atomic plus diffusion	Atomic	Atomic plus diffusion	Integral	Surface forces		Mechanical/chemical		Metallurgical
Distortion of substrate	Low	Low	Can be high	Low/moderate	Low	Low	Low	Low/moderate	Low/moderate	Can be high

Tabla A1 Características de los principales métodos.



	AUMENTO AL ESFUERZO (Low-alloy steel)		DUREZA DE SUPERFICIE HV	Salt Spray RESISTENCIA A LA CORROSION ASTM B117 (Hours)	COSTO POR UNIDAD DE AREA DE TRATAMIENTO
	CEDENCIA	FATIGA			
CARBURIZADO	3-6 times	Up to 3 times	900	<20	1-2
NITROCARBURIZADO	3-4 times	Up to 4 times	>1000	<20	2-3
NITROCARBURIZADO CON POST OXIDACIÓN	3-4 times	Up to 4 times	>1000	>250	2-3
CROMADO DURO ELECTROPLATEADO	-	-	900-1000	120	18-36
NIQUEL ELECTRODEPOSITADO PLATEADO	-	-	550-1000	100-250	22-28
NIQUEL ELECTROPLATEADO	-	-	120-400	>250	14-20
ZINC ELECTROPLATEADO (10µm) + passivate Rack Barrel	-	-	Very soft	150-200 150	2 1

Tabla A2 comparación propiedades y costos

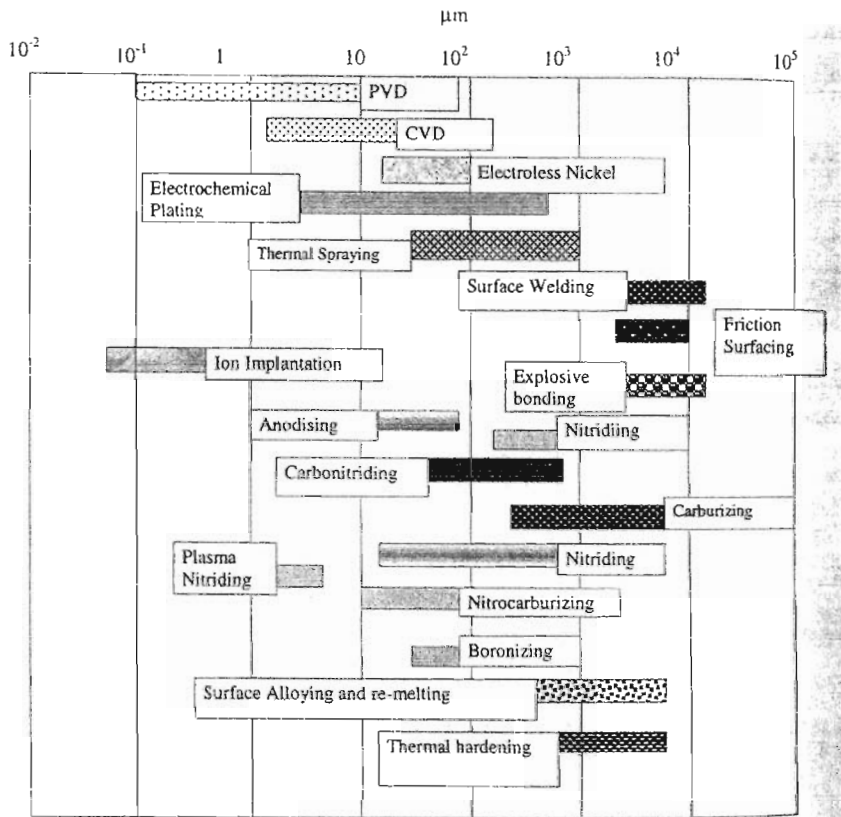


Tabla A3 Rangos de espesor de varios recubrimientos de uso corriente.



modo de ingeniería de superficie	tipo de uso					
	Adhesivo	Abrasivo	Fatiga	Corrosivo	Fretting	Impacto
Weld overlays	■	■	□	□	□	□
plasma y termorociado	■	■	□	■	■	□
Friction Surfacing	■	■	■	■	□	■
deposición química en fase vapor	■	■	■	■	■	□
deposición física en fase vapor	■	□	■	□	□	□
laser y haz de electrones	■	■	■	■	■	■
implantación iónica	■	□	■	■	■	■
electroplataado	■	□	■	□	■	□

■ muy efectivo para la mayoría de las condiciones ■ efectivo para algunas condiciones
 □ efectivo en pocas ocasiones

Tabla A4 guía tabular para seleccionar técnicas



Tipo de corrosión	Acuosa	Ácida/alcalina	Oxidación/alta temperatura	Metal líquido
Tipo de recubrimiento				
Pinturas				
Capas epóxicas/polímeros duro				
Laser/haz de electrones				
Recubrimiento metálico explosivo				
Plasma/Rociado térmico				
Electrodeposición/Electroplateado				
Deposición Química de Vapor				

	Muy efectiva en la mayoría de las aplicaciones		Efectiva en algunas aplicaciones
	Efectiva en muy pocas aplicaciones		No apropiado para este tipo de corrosión

Tabla A5 Selección de recubrimientos para el control de la corrosión



7 Bibliografía.

GROOVER, Mikel P. Fundamentos de manufactura moderna. Prentice Hall. México. 1997.

BUNSHAH, Roitman F. Handbook of deposition technologies for films and coatings. EE. UU. 2001.

Gissler, W. Advanced techniques for surface engineering. Kluwer academic publisher. EE. UU. 1993.

VÁZQUEZ VAAMONDE, Alfonso J. Ciencia e ingeniería de los materiales metálicos. Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid 2000

PERALTA RESENDIZ, Juan Miguel. Determinación de la microestructura y resistencia a la corrosión de recubrimientos por inmersión en caliente de zinalco sobre acero 1018. Tesis UNAM 2002.

www.azom.com

(Consultado el 13 de julio de 2004).

www.ain.es

(consultado 14 de abril de 2004)

www.grupttc.com

(consultado el 16 de mayo de 2004)

www.cromova.es

(consultado el 22 de mayo de 2004)

www.princeton.edu

(consultado el 10 de junio de 2004)

www.inasmet.com

(consultado el 12 de junio de 2004)

www.cinvestav.mx/publicaciones/avayper/novdic02/Gonzalez.pdf

(consultado el 3 de julio de 2004)

www.pilleux.cl/id42a/Trabajos/12recubrimientosDuros.doc



(consultado el 5 de julio de 2004)

www.badgmetal.com/coat-hard-large.htm

(consultado el 10 de agosto del 2004)