

Características de los recubrimientos PVD Magnetron sputtering aplicados a matrices y moldes de inyección de altas prestaciones.

S. Bueno , V. Cot , C. Colominas, F.Montalà

Flubetech S.L. IPCT. Ctra. N-150. 08227 Terrassa, Barcelona, francesc.montala@flubetech.com

RESUMEN

Es sabido que los recubrimientos cerámicos PVD mejoran la resistencia al desgaste, disminuyen los coeficientes de fricción, mejoran la resistencia a la corrosión y crean barreras químicas. Estos recubrimientos juegan un papel clave para facilitar el desmoldeo en moldes de inyección de plástico o deslizamiento en matrices de estampación.

En el caso de la deformación metálica, se requieren recubrimientos de gran espesor, muy bien adheridos y, por tanto, con tensiones internas bajas.

En el caso de los moldes de inyección de plástico con acabados especulares u ópticos, el recubrimiento PVD además debe tener una gran uniformidad y una rugosidad extremadamente baja.

Plásticos reforzados con fibras, piezas inyectadas transparentes, aplicaciones ópticas, deformación de chapas gruesas o con alto límite elástico, chapas de aceros Inoxidables, deformación de metales no féreos, son algunas de las aplicaciones más exigentes. En este trabajo se exponen los últimos desarrollos en PVD de pulverización catódica (magnetron sputtering) dirigidas a estas aplicaciones y los enfoques de futuro para seguir aumentando las prestaciones que ofrece esta tecnología.

ABSTRACT

It is well known that PVD coatings improve wear and corrosion resistance, decrease the friction coefficient and allow demoulding and gliding processes in plastic injection and stamping processes. However, when the surface shows a mirror or optical finish the uniformity of the layer is the main behaviour to be observed. Stamping processes requirements are thick coatings with very high level of adhesion and, thus, low internal stresses.

Glass fiber reinforced plastics, transparent injected and optical parts made of polymers, thick, high strength steel and stainless steel sheets as well as non ferrous metals are some of the most exigent applications.

In this work, last developments in Magnetron Sputtering PVD are presented, focused on above mentioned applications and future trends to forward improving the coatings behaviour.

INTRODUCCIÓN

Aunque las exigencias requeridas a los recubrimientos sean distintas para los procesos de inyección de plástico y estampación de metales, la mayoría de casos pasan por tener homogeneidad de capa, que ésta sea libre de defectos, tensiones residuales bajas que nos permitan espesores gruesos, acabados que reproduzcan la superficie original (pulidos muy exigentes) y compuestos que, además de dureza, reduzcan la fricción y eviten interacciones químicas con el material de trabajo.

PVD MAGNETRON SPUTTERING: CARACTERÍSTICAS, VENTAJAS E INCONVENIENTES

Fundamentos de la tecnología

Todos los procesos PVD reactivo (PVD, Physical Vapor Deposition) están basados en la evaporación e ionización de un metal que reacciona con un gas ionizado formando los compuestos cerámicos que se depositan sobre el sustrato a recubrir. Para dirigir los iones y formar el compuesto en la superficie del sustrato, éste está polarizado. Los diferentes sistemas de evaporación y las características de polarización del sustrato dan lugar a las distintas técnicas PVD. Entre todas ellas, la que permite recubrimientos cerámicos, metálicos y aislantes es la de evaporación por magnetron sputtering.

Las técnicas PVD requieren de ultra alto vacío (2-4 mPa) y contemplan las fases de calentamiento previo del sustrato a recubrir, de decapado iónico, de recubrimiento y de enfriamiento.[1,2]

La tecnología de evaporación por pulverización catódica (PVD MS, magnetron sputtering) se diferencia de las otras tecnologías PVD, esencialmente en la manera de evaporar un metal o compuesto cerámico.

Ésta se produce mediante el bombardeo de iones de un gas inerte, como argón, sobre el blanco. Fig.1.

Este bombardeo es amplificado y densificado mediante campos magnéticos estratégicamente diseñados. Así se consigue sublimar los átomos metálicos e ionizarlos sin pasar por el estado de fusión. En el apartado de ventajas se detalla la importancia de evitar esta fase.

Una vez obtenido el metal o compuesto ionizado, el proceso de deposición es similar a todas las técnicas PVD y el espesor dependerá de las características de movimiento de las piezas en el reactor y del tiempo de recubrimiento.

Ventajas y Desventajas de la tecnología PVD Magnetron Sputtering (PVD MS)

Desde el punto de vista científico y académico, la tecnología de “sputtering” siempre ha sido la más estudiada por la obtención de capas muy homogéneas, de morfología y composición constante además de posibilitar la evaporación de materiales exóticos, cerámicos, no conductores etc.

Sin embargo, el crecimiento de las capas era inicialmente muy lento, lo que lo hacía poco viable en aplicaciones industriales. Los avances en los magnetrones no balanceados, innovaciones en los campos magnéticos y alimentación pulsada del bombardeo iónico sobre los blancos y sustrato (variante denominada HIPIMS, High Power Impulse Magnetron Sputtering) [3] han permitido obtener grosores en tiempos sólo ligeramente superiores a la evaporación por arco, que, por otra parte es la técnica industrialmente más extendida.

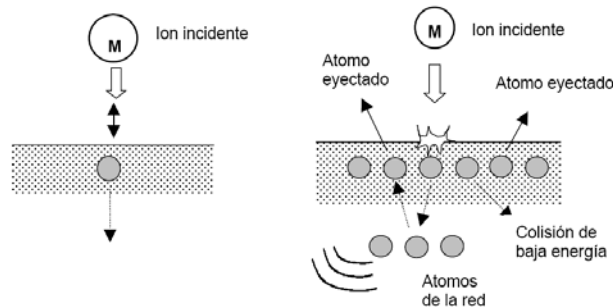


Fig 1. Mecanismo básico de la evaporación por pulverización catódica “sputtering”

La sublimación de iones sin pasar por el estado de fusión, permite obtener capas homogéneas, sin discontinuidades debido a las microgotas de metal fundido características que se producen en otros sistemas de evaporación, como la evaporación por arco eléctrico (fig 2 y fig 3)

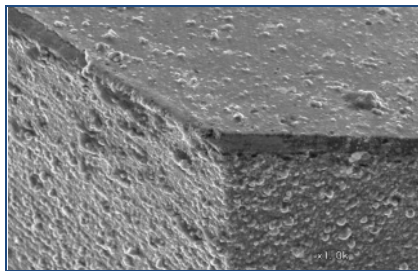


Fig 2. Micrografía SEM de una capa de TiAlN depositada por PVD de arco eléctrico

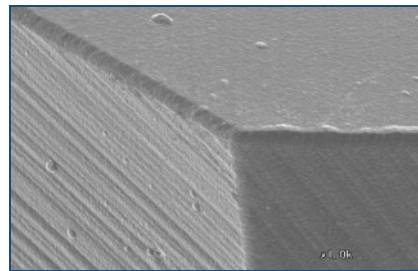


Fig 3. Micrografía SEM de una capa de TiAlN depositada por PVD magnetron sputtering

Las microgotas incrementan la rugosidad superficial, aunque ésta puede ser minimizada mediante posteriores pulidos si se desea mejorar el coeficiente de fricción. Está probado que son causa de las microgrietas que se producen por fatiga de contacto en la superficie de las piezas recubiertas [4]. Las grietas se originan en los cráteres y defectos que producen propagándose a todo el recubrimiento e incluso al sustrato.

Además de la uniformidad estructural y química, nuevos desarrollos como la técnica HIPIMS en el sistema de evaporación permite el crecimiento nanocristalino de los compuestos (estructuras denominadas supernitruros) Fig 4. dispuestos en forma de capas nanométricas. Aumenta la densidad de los cristales y la adherencia, [5] con menores tensiones residuales, lo que permite capas de espesores

de 8 a 10 micras en compuestos de elevada dureza (30 GPa) e incluso 20-30 micras en compuestos de menor dureza (15-20 GPa).

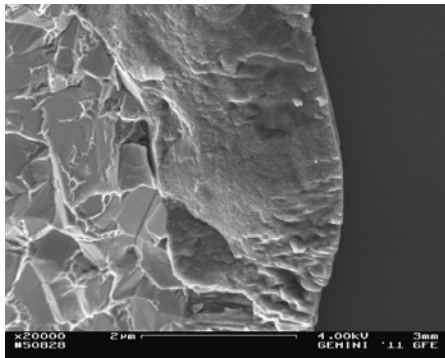


Fig 4 . Estructura de los recubrimiento AlTiCrN

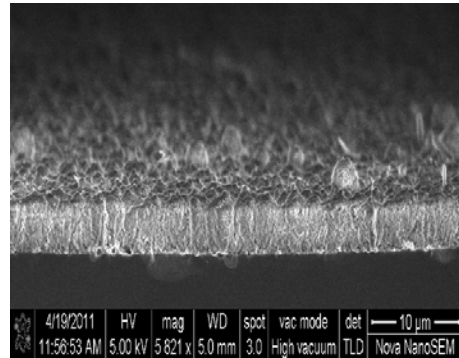


Fig 5 . Depósito de γ -Al₂O₃ (Gamma) sobre Si

Otra ventaja de la tecnología PVD magnetron sputtering es la de evaporar compuestos no conductores y cerámicos como TiB₂, grafito y metales exóticos como Ta, Zr, Nb. Combinando polarizaciones (bias) en modo pulsado o continuo se obtienen capas de óxidos y recubren materiales no conductores (polímeros, cerámicas, etc) (Fig. 5).

APORTACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PVD MAGNETRON SPUTTERING A LOS MOLDES DE INYECCIÓN

Los moldes de inyección de plástico requieren una ausencia de deformaciones durante los procesos de recubrimiento, aumento de la resistencia al desgaste y capacidad de pulido, facilidad de desmoldeo, mantenimiento de las propiedades anticorrosivas en aceros inoxidable y mejora de estas propiedades en aceros templados o pretratados.

De todos los requisitos, quizás sea la absoluta reproducibilidad del acabado superficial original la más solicitada en inyección de plásticos, especialmente en figuras con pulido especular u óptico. Éste es el caso de piezas exteriores vistas, acabados decorativos con plásticos transparentes, piezas de plástico que deban ser recubiertas con capas finas o componentes para la iluminación de vehículos.

Como se ha comentado anteriormente, la obtención de capas libres de defectos, independientemente del compuesto de la capa, permite reproducir la superficie incluso en acabados muy exigentes (Fig. 6). Sólo la evaporación por cañón de electrones (electron beam, e-beam) y magnetron sputtering (MS) lo consiguen. Si se trata de obtener compuestos de dos o más metales (AlTiN, AlCrN, AlTiCrN, TiSiN,...) la técnica e-beam queda descartada por la dificultad de controlar la evaporación simultánea de varios metales mediante bombardeo con un haz de electrones. PVD MS consigue evaporar controladamente varios metales simultáneamente y depositarlos garantizando el pulido óptico.

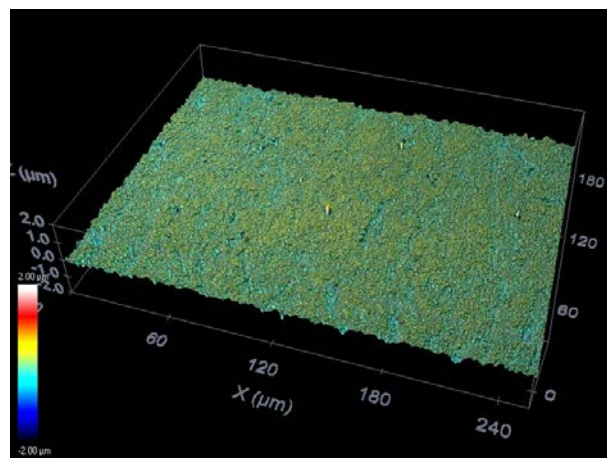


Fig. 6. Microscopía confocal donde se observa la topografía de la superficie de muy baja rugosidad del recubrimiento DLC MOLT.

RECUBRIMIENTOS A BAJA TEMPERATURA

Obtener recubrimientos a baja temperatura supone optimizar la preparación superficial previa, la secuencia de ataques iónicos en vacío y los parámetros de recubrimiento. Los compuestos son esencialmente los mismos que los que obtienen a temperaturas superiores asegurando la adherencia y acabado superficial a temperaturas cercanas a 200°C- 250°C.

Los ensayos de adherencia analizados sobre recubrimientos desarrollados a baja temperatura muestran los valores detallados en las Figs. 7 y 8.

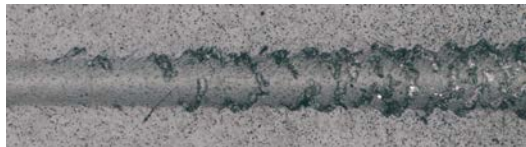


Fig 7. Ensayo de microrayado Lc1: 6,5 N.



Fig 8. Ensayo de microrayado Lc2: 15,8 N

Para moldes que deban ser recubiertos a baja temperatura los compuestos desarrollados son TiN (TiN MOLT), CrN (CrN MOLT), AlTiN (ALOX MOLT, para desgaste muy abrasivo) y DLC (DLC MOLT, abrasión y resistencia a la corrosión y bajo coeficiente de fricción).

Los aceros para fabricación de moldes recubiertos a baja temperatura son 1.2311, 1.2738 (aceros pretratados), 1.2344 templado y revenido a 250°C, 1.2083 templado y revenido a 250°C (Figs. 9 y 10). También se han recubierto aleaciones no férricas utilizadas en la fabricación de moldes como aleaciones de cobre-berilio (Bronces Cu/Be) y aleaciones de aluminio son recubiertas a baja temperatura para no alterar las propiedades obtenidas por los tratamientos térmicos previos.



Figura 10. Figuras de acero pretratado recubiertos CrN MOLT.



Figura 9. Noios de acero inoxidable templado recubiertos TiN MOLT.

RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A LA CORROSIÓN

Cuando en la inyección de plásticos clorados como PVC se producen gases corrosivos (Cl_2). En contacto con la humedad se genera HCl que produce puntos de corrosión (picaduras) incluso si el acero es inoxidable martensítico. Si hay zonas de aireación diferencial, o con estancamientos del agua de refrigeración también se produce un deterioro de la figura del molde.

En los casos más críticos, donde además del desgaste abrasivo hay que prevenir la corrosión, los recubrimientos basados en carbono amorfo (DLC) ofrecen la mayor protección frente a medios básicos y ácidos además de conseguir durezas considerables (22 GPa) como se observa en la Fig 11. Su bajo coeficiente de fricción y la calidad de la superficie facilita, además, el desmoldeo (Fig. 12).

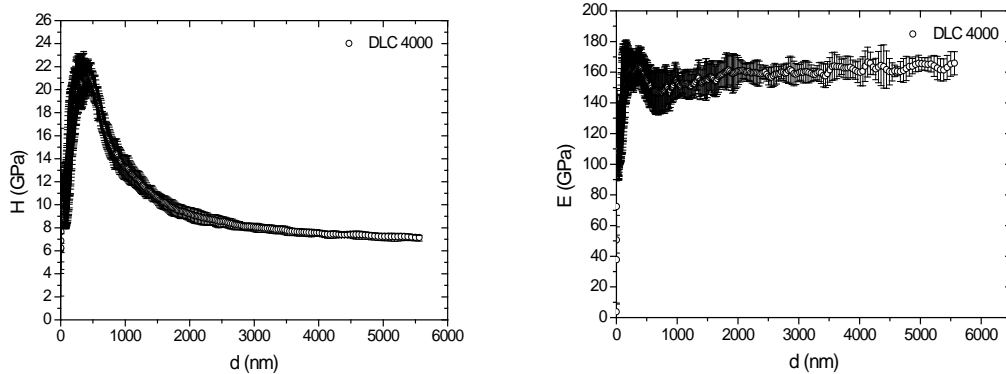


Fig.11. Ensayo de nanoindentación. Valores de dureza y Módulo de Young. Mode CSM vtip = 10nm hmax = 6000 nm strain rate = 0.05 s⁻¹. Harmonic displacement = 2 nm Harmonic frequency = 45 Hz Coefficient Poisson = 0.25

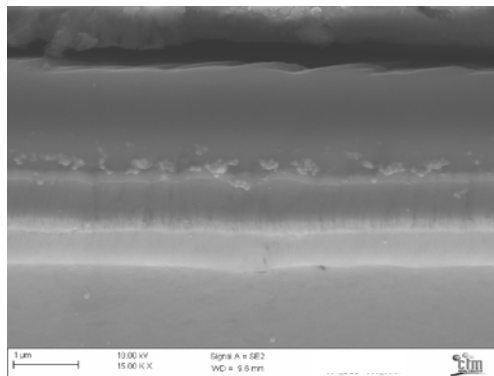


Fig.12. Micrografía SEM del recubrimiento DLC MOLT

APORTACIÓN DE LA TECNOLOGÍA PVD MAGNETRON SPUTTERING A LAS MATRICES DE ESTAMPACIÓN

ESTAMPACIÓN DE CHAPA DE ACERO

A diferencia de los procesos de inyección, en los procesos de embutición de chapa de acero las capas PVD sufren mayores esfuerzos mecánicos. Los esfuerzos de cizallamiento que se producen en las zonas de mayor roce, radios de curvatura, áreas de doblado y paredes donde se produce laminación de la chapa, precisan que el material base obtenga los mayores compromisos de dureza (para evitar deformaciones plásticas) tenacidad (para evitar grietas y roturas) y elevados valores de adherencia para evitar desprendimientos del recubrimiento.

Sólo se pueden obtener resultados óptimos cuidando todas las etapas previas al recubrimiento. Tratamientos térmicos de temple y revenido optimizados para una correcta disolución de carburos (en aceros), la preparación superficial previa, chorreados controlados, pulidos que faciliten el deslizamiento de la chapa y elección del recubrimiento adecuado son la garantía para conseguirlo.

Las calidades de aceros con estas condiciones son los aceros de trabajo en frío que presentan dureza secundaria (como ejemplo 1.2379), aceros rápidos (como ejemplo 1.3343) y sus variantes pulvimetalúrgicas.

También en estas aplicaciones el acabado superficial que obtiene PVD MS facilita el deslizamiento y con espesores gruesos de 8-10 micras permite nivelar la rugosidad generada en los tratamientos previos para garantizar la mejor adherencia.

Los recubrimientos recomendados en estampación en frío son TIN FORM en chapa de acero de baja resistencia y acero inoxidable austenítico, ALOX FORM para chapa de acero inoxidable, de alto límite elástico (superior a 450 MPa) y espesores superiores a 1,5 mm (Fig.13).

ESTAMPACIÓN Y EXTRUSIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO

Las aleaciones de aluminio no presentan resistencias mecánicas elevadas y aunque en su estructura aparecen compuestos cerámicos abrasivos (Mg-Si) el deterioro de de la matriz se produce por microsoldaduras en frío. Éstas crecen en forma de aglomeraciones de aluminio que aumentan su volumen empeorando el acabado superficial de las piezas extrusionadas. Se debe proceder a pulidos constantes para eliminar los residuos adheridos ocasionando paros y poca productividad.

Para extrusión y conformado de aleaciones de aluminio está especialmente recomendado el recubrimiento DLC FORM (Fig 14). Basado en carbono DLC, aprovecha la propiedad de su nula afinidad química con el aluminio y sus aleaciones, por lo que la chapa de aluminio desliza bien y no se adhiere. En estas aplicaciones se recomienda un pulido especular de la zona de extrusión, antes y después de recubrir.



Fig. 13. Carga de ALOX FORM en el reactor CC 800/9ML



Fig. 14. Matriz extrusión de Al Recubrimiento DLC FORM

CONCLUSIONES

El continuo desarrollo de nuevas capas con mayores prestaciones y la evolución del sistema de evaporación HIPIMS hace de la tecnología PVD de evaporación por magnetron sputtering sea una tecnología de futuro con unas expectativas ilimitadas en el campo de los recubrimientos PVD.

La versatilidad de PVD MS permite ofrecer recubrimientos específicos (metálicos, cerámicos, óxidos) adaptados a las características de cada aplicación, a temperaturas adecuadas a las características del sustrato y de espesores controlados, finos o gruesos, para cada tipo de desgaste. La extremadamente baja rugosidad de estos recubrimientos, con la ausencia de gotas e irregularidades, los hacen especialmente indicados para matrices de estampación y moldes de inyección de plástico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a CTM Centro Tecnológico los análisis de caracterización mecánica y topografía superficial. A las empresas Cemecon AG, a MOLMASA Industrial de Moldes S.L. y a Tècniques d'Estampació i Embutició de Metalls S.A. (TESEM) por permitir la publicación de material gráfico de moldes y matrices de su propiedad.

REFERENCIAS

- [1] D. M. Mattox. Handbook on Physical Vapor Deposition. Elsevier. (2nd. Ed 2010).
- [2] J.A. Thornton: "High Rate Sputtering", Thin Solid Films, 80 (1981) 1-11.
- [3] Johan Böhmark. Fundamentals on High Power Impuls Magnetron Sputtering. Linköping Studies in Science and Technology. Dissertation No. 1014.
- [4] Ramírez Sandoval, Giselle. Respuesta mecánica bajo solicitaciones de contacto esférico en aceros recubiertos. Llanes, L. (director/a). Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [5] S. Bolz New coating technology achieves optimal adhesion CC FACTS 35 (2010) 9-10.