DEPOSICIÓN FÍSICA EN VACIO CON ARCO ELÉCTRICO (DFVAE) DE LOS RECUBRIMIENTOS DECORATIVOS SOBRE LAS SUPERFICIES PLANAS Y TRIDIMENSIONALES DE VIDRIO Y DE ACERO

C. Ferrer Giménez¹, A. Sánchez Bolinches¹, M. Friesel², B. B. Straumal³, N. F. Vershinin³, V. Stanic⁴, F. Rustichelli⁴

¹Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, s/n, Apt. Correos 22012, ES-46022 Valencia, España. ²SIMS Laboratory, Chalmers University of Technology, S-41296 Gothenburg, Suecia. ³I. V. T. Ltd. (Institute for Vacuum Technology), P.O. Box 47, RU-109180 Moscú, Rusia. ⁴Istituto di Scienze Fisiche, Universita' degli Studi di Ancona, Via P. Ranieri, 65, I-60131 Ancona, Italia

El proceso de deposición física en vacío con arco eléctrico (DFVAE) permite obtener recubrimientos sobre los substratos no conductores y, además, conseguir recubrimientos uniformes sobre las superficies tridimensionales de forma complicada. Fue desarrollada la instalación para DFVAE de los recubrimientos sobre áreas extensas planas y tridimensionales. Los recubrimientos protectores y decorativos de Al, Au, TiN y TiO₂ se depositaron sobre las piezas metálicas, plásticas y de vidrio de tamaño hasta 2000 cm. Se demostró la existencia de amplio campo de aplicación en arquitectura, envasados y decoración. Las microestructura, composición química y propiedades ópticas de los recubrimientos se estudiaron con espectroscopia de masas de iones secundarios, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, microscopía de fuerzas atómicas.

Vacuum Arc Deposition of Decorative Coatings on Flat and Three-Dimensional Glass and Steel Substrates

The vacuum arc deposition permits to coat the non-conducting materials and the threedimensional (3d) parts having complicated form with very uniform coatings. The vacuum arc deposition machine for the coating of large flat substrates and 3d parts has been developed. Protective and decorative Ti, Al, Au, TiN and TiO₂ coatings have been deposited on the metallic, plastic and glass 3d parts with dimensions up to 2000 cm. The broad field of the applications in architecture, packaging and decoration is demonstrated. The microstructure, chemical constitution and optical properties of photorefractive coatings have been characterised with the aid of secondary ion mass-spectroscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, atomic force microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos decorativos y funcionales sobre los vidrios y los aceros tienen el papel de importancia creciente, permitiendo mejorar las características de estos materiales en servicio, ensanchar el área de sus posibles aplicaciones y disminuir el deterioro (1, 2). En principio son varios los métodos de deposición de estos recubrimientos (1, 3-6). Sin embargo, el método de DFVAE resulta ser el más eficaz y ecológico para los recubrimientos decorativos en el vidrio arquitectónico y en el acero (7, 8). De máxima importancia es la posibilidad de aplicar los recubrimientos con dibujo y de cualquier color interferencial (como rojo, púrpura, verde, amarillo etc.) sobre las superficies de áreas extensas. Otra ventaja de este método consiste en la posibilidad de recubrir las superficies de piezas tridimensionales de forma compleja.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para obtención de los recubrimientos se utilizó el equipo industrial original "Nikolai", destinado a deposición de recubrimientos sobre extensas áreas de vidrio arquitectónico. Las características técnicas de este equipo son las siguientes: potencia máxima consumible- 75 kW, el límite de vacío- $5 \cdot 10^{-4}$ Pa, capacidad de producción para las láminas de vidrio de dimensiones 2100x1300x5 mm- 30 láminas en un ciclo de trabajo de 8 horas, lo que da hasta 1000 m²/mes.

El procedimiento estándar de aplicación de un recubrimiento decorativo sobre el vidrio consta de tres fases. En primer lugar, las hojas de vidrio se lavan con agua destilada caliente, se montan en marcos, y estos se instalan en los soportes móviles dentro de la cámara de vacío. La cámara dispone de 15 soportes que pueden moverse dentro de la cámara independientemente, permitiendo someter las hojas de cada marco a un tratamiento individual. El paso siguiente es de la limpieza por erosión iónica dentro de la cámara. El tercer paso, de aplicación de recubrimiento, se realiza inmediatamente después del paso de limpieza para evitar la contaminación de la superficie.

Los iones de alta energía para la limpieza por erosión iónica dentro de la cámara, se producen por los aceleradores Hall de apertura larga (9). Estos aceleradores se encuentran en los lados opuestos de la cámara y efectúan la limpieza de dos caras de hoja de vidrio. La alta potencia de acelerador asegura la calidad de limpieza de cualquier tipo de vidrio.

Como fuentes de material pulverizado actúan tres blancos circulares de 200 mm de diámetro, colocados en fila vertical en cada de los dos lados opuestos de la cámara. En el proceso industrial pueden utilizarse hasta seis blancos simultáneamente. El gas, oxígeno para los recubrimientos de TiO₂ o nitrógeno para los de TiN, se inyecta en la cámara hasta presión 0,05 Pa. La generación del arco es continua y su posición en la superficie del blanco es aleatoria. Como el ángulo entre la dirección de proyección de microgotas y la superficie del blanco es pequeño (9), aparece el efecto de pantalla que permite aumentar la parte de partículas cargadas en el haz. El alto nivel de ionización en el arco eléctrico permite controlar eficazmente el proceso de deposición y utilizar los substratos no conductores. El espesor de la capa depositada, igual que el espesor de la capa pulverizada en el proceso de limpieza, está definido por la velocidad de movimiento de la lámina delante de la fuente. Recubrimientos de Ti, TiN, TiO₂ y de multicapa TiN/TiO₂ se aplican con el mismo éxito sobre láminas de metal, vidrio y plástico. Para producir recubrimientos con dibujo se utilizan máscaras fabricadas de tela de nvlon. La variedad de colores se consigue variando el gas y parámetros del proceso de deposición. En el trabajo presente las muestras de vidrio silicato y de acero inoxidable con recubrimientos de Ti, TiN, TiO₂, TiN/TiO₂ fueron recortadas de láminas grandes obtenidas en este equipo.

La microestructura de los recubrimientos fue estudiada con el microscopio electrónico de barrido, MEB (SEM), JSM 6300F de JEOL, con tensión de aceleración de 3 kV.

Para ensayar la superficie de recubrimientos a nanoescala se utilizó el microscopio de fuerzas atómicas, MFA (AFM), "Autoprobe CPAFM" de "Park Scientific Instruments" en el modo de contacto, con el micropalpador puntiagudo, recubierto con oro, con el radio de curvatura de la punta menos de 20 nm.

Para determinar la composición química de los recubrimientos de TiO₂ sobre el vidrio silicato, se estudiaron los perfiles de distribución de los elementos en función de la profundidad. Los perfiles se obtuvieron por espectroscopia electrónica Auger, EAE (AES) con el espectrómetro PHI-551 con analizador de doble paso con el espejo cilíndrico. La presión base de la cámara es menos de $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. La excitación del espectro se consigue con el haz de electrones normal a la superficie de la muestra, con energía de 3 keV y la intensidad de la corriente de 8 μ A. Los espectros se registran durante la erosión de la superficie con haz de

iones de argón con energía de 5 keV y ángulo de incidencia de 70°. El haz iónico se desplazaba, barriendo la superficie de la probeta para evitar la formación de cráter. Como la velocidad de erosión era considerablemente más alta que la velocidad de adsorción de los gases residuales, no hubo necesidad de calentamiento del sistema del espectrómetro.

Por espectroscopía de masa de iones secundarios, EMIS (SIMS) se estudió la distribución de C, N, Ti, Cr y Ni en el espesor de recubrimientos y substratos. El instrumento utilizado fue el espectrómetro "Ims 3f" (de CAMECA, Francia). El haz de iones primarios O_2^+ con energía de 12,5 keV y la corriente I_p de 250 a 1800 nA barría el área cuadrado de 250x250 mm en la superficie de la probeta. Los iones secundarios, acelerados hasta energía de 4,5 keV, se recogían del área de 100x100 mm en la parte central del área barrida. La banda energética del filtro de paso de iones secundarios era de 50 mV, centrada en la energía máxima de los iones. La distribución de C, N, Ti, Fe, Cr y Ni se estableció por el estudio de las curvas de distribución de los isótopos ¹²C⁺, ²⁴C⁺, ⁶⁰TiN⁺, ⁴⁶Ti⁺, ⁵⁶Fe⁺, ⁵²Cr⁺ y ⁶⁰Ni⁺. La profundidad de los cráteres de erosión se medía varias veces en su parte central con el instrumento "Talisurf 10" (de la Rank Taylor Hobson, GB). La desviación de la medida medía resultó ser de 2% a 11%.

Las mediciones de difracción de rayos-X se realizaron con el difractómetro Rigaku Denki RU 300 (40 kV, 200 mA) con la radiación de Cu-K α (λ = 1,54 Å) y el filtro de Ni.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las micrografías MEB de los recubrimientos de Ti, TiN, TiO₂ sobre el vidrio silicato están representadas en las figuras 1a - 1c. Encima de las películas de recubrimientos se ven las pequeñas gotas de Ti. La presencia de estas gotas es debida a que el arco eléctrico arde, formando varias manchas calientes que se mueven por la superficie del blanco de Ti. En cada mancha ardiente se produce la evaporación explosiva de pequeña cantidad de material del blanco. La mayor parte de este Ti evaporado se ioniza y se dirige hacia el substrato a recubrir. En los casos de TiN o TiO₂ los iones de Ti reaccionan con atmósfera de gas de trabajo y forman las películas de nitruros u óxidos. La menor parte del material evaporado se proyecta sobre el substrato, y solidifica en forma de gotas planas. El aspecto de estas gotas, redondo o alargado, viene determinado por la orientación relativa del blanco y del substrato (10). En la Figura 1 se ve, que la cantidad de las gotas resulta ser mínima para los recubrimientos de TiN y máxima par los de TiO₂, depositados en las mismas condiciones. Esta diferencia proviene de la diferencia entre los mecanismos de interacción de los iones de Ti con nitrógeno y oxígeno durante la formación de óxido o nitruro. Como estas gotas de metal son muy pequeñas y no se observan a simple vista, no perjudican el aspecto de los recubrimientos decorativos.

Está demostrado que los recubrimientos obtenidos por DFVAE poseen alta resistencia contra la corrosión. En particular, los recubrimientos de TiN o TiO₂ sobre el vidrio, que se considera como el medio inerte desde el punto de vista de electroquímica, resultan mucho más resistentes contra la corrosión interna que los obtenidos por pulverización reactiva con la corriente directa (reactive Direct Current sputtering) o por la deposición química en fase de vapor asistida por plasma (11). La explicación de esto está en que los recubrimientos obtenidos por deposición física en vacío con plasma son muy densos y no tienen picaduras, típicas para los recubrimientos, obtenidos por otros métodos. La ausencia de las picaduras a escala nanométrica se revela con ayuda de MFA (AFM) (Fig. 1d). En el caso de un substrato electroquimicamente activo, el recubrimiento reacciona con este durante el proceso de corrosión. Si el recubrimiento resulta más noble que el substrato, como es en los casos de TiN y TiO₂ sobre la mayoría de los metales, la presencia de las picaduras, incluso pequeñísimas, permite la penetración del agente corrosivo hacia el substrato y conlleva la corrosión muy activa de éste. Sin embargo, fue demostrado recientemente que la presencia del recubrimiento

decorativo de TiN, obtenido por DFVAE sobre la superficie de acero inoxidable, no perjudica la resistencia contra la corrosión de este substrato (8). Esto también comprueba la alta calidad del recubrimiento y ausencia de las picaduras, que atraviesan todo el espesor del recubrimiento.

Las curvas de concentración para los recubrimientos de TiO_2 sobre el vidrio silicato, obtenidos de los espectros EAE (AES), están representados en la Fig. 2. Se analizaron los picos característicos de Ti, O, C y Si. Después de los 3 min de erosión las indicaciones de contaminación superficial con carbono y oxígeno desaparecen del espectro. El incremento en la concentración de Si indica la transición entre el recubrimiento y el substrato. El contenido en O en TiO₂ se mantiene constante en todo el espesor de recubrimiento, excepto una capa fina adyacente al substrato de vidrio, enriquecida de Ti. La relación Ti/O en el recubrimiento de TiO₂ se encuentra en el nivel de 1.95, muy próximo al estequiométrico. La concentración de C se mantiene constante en todo el recubrimiento y, para el caso de TiO₂, resulta ser cero. En la intercara recubrimiento/vidrio el contenido en O y en C crece, mientras que en Ti decrece lentamente. La distribución de O en el espesor de recubrimiento de TiN, revelada por EMIS (SIMS) resulta no uniforme, con incremento hacia la superficie y hacia la intercara. Esto se debe a la posible oxidación de TiN después de deposición y a la absorción de O del substrato de SiO₂.

El método de DFVAE permite conseguir los recubrimientos de color natural, propio al material del recubrimiento en volumen, como el blanco metálico en el caso de Ti o el color oro en el caso de TiN, o de color causado por interferencia (TiO₂).

Los recubrimientos de colores verde y amarillo, estudiados en el trabajo presente, fueron obtenidos en las áreas de 1300x1600 mm. En el caso de áreas tan extensas la uniformidad del espesor de recubrimiento obtiene el papel muy importante por alta sensibilidad del ojo humano a los cambios de color. El mismo color en toda área del recubrimiento, significa que las oscilaciones del espesor no superan 5%.

Los espectros de reflectancia de TiN de color oro y los recubrimientos de coloreado interferencial están representados en la Fig. 3. Como el recubrimiento de TiO₂ mide 0,3 - 0,5 µm, su espectro de rayos-X revela solo el pico difuso del substrato amorfo de vidrio silicato (Fig. 4). Igual que sobre el vidrio, los recubrimientos con el coloreado interferencial se aplican sobre el acero inoxidable.

Durante el proceso de DFVAE la temperatura del substrato pude mantenerse baja. Esto da la posibilidad de depositar recubrimientos sobre los substratos termoinestables, como los poliméricos. Por ejemplo, para depositar los recubrimientos con dibujos, resistentes contra la corrosión y contra los arañazos, se utilizaron las máscaras poliméricas (7).

La velocidad de deposición en el proceso de DFVAE depende poco de la distancia entre el substrato y la fuente o de la orientación relativa de estos (12, 13). Es una ventaja muy importante en comparación con otras tecnologías. Gracias a esto, resulta posible recubrir las piezas con formas muy complicadas. Como un ejemplo en la Fig. 5 se puede ver una pieza hemisférica de bronce de 90 cm de diámetro, recubierta con oro por la técnica de DFVAE. Esta pieza, junto con otras piezas tridimensionales recubiertas con oro, forma parte de los candelabros, instalados en la recién restaurada Catedral del Cristo el Salvador en Moscú (Fig. 6). Otro ejemplo es el de la botella recubierta con TiN (Fig. 7). Durante el proceso de deposición, la botella se colocaba con su cuello dirigido hacia la fuente. Sin embargo, se ve que la velocidad de deposición estaba por encima del cero incluso en los lugares que se encontraban en la sombra.

CONCLUSIONES

Se comprobó que el método de DFVAE es muy eficaz para obtención de recubrimientos decorativos protectores de metales, nitruros y óxidos sobre las áreas extensas de vidrio, acero, bronce. Estos recubrimientos pueden poseer el color natural o interferencial, son muy densos y resistentes contra la corrosión. Este método es eficaz para recubrir las piezas grandes tridimensionales de forma complicada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo constituye una parte de trabajo general, que se está desarrollando bajo financiación de Copernicus Network (Contrato ERB IC 15 CT98 0815), de INTAS (Contrato 99-1216), de Royal Swedish Academy of Sciences y del IMPIVA (proyecto "Análisis del sector de vidrio hueco en la Comunidad Valenciana"). El apoyo de la Universidad de Valencia y de la Cancillería de Cultura, Educación y Ciencia de la Geniralitat Valenciana hicieron posible la estrecha colaboración entre los participantes de este grupo. A los profesores E. I. Rabkin, M. Willander y al doctor Yu. M. Shulga les agradecemos sus discusiones estimuladoras.

BIBLIOGRAFÍA

- R. J. Martín Palma, J. M. Martínez Duart, A. Malats i Riera, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* 37 (1998) 7–12
- 2. C. Zaldo, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37 (1998) 103-108
- 3. J. Livage, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37 (1998) 87–92
- 4. F. Ojeda, F. J. Marti, J. M. Albella, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio 37 (1998) 447-453
- 5. B. Straumal, N. Vershinin, K. Filonov, R. Dimitriou, W. Gust, *Thin Solid Films* **351** (1999) 186-190
- 6. D. G. Armour, P. Bailey, G. Sharples, *Vacuum* **36** (1986) 769–775
- 7. N. Vershinin, K. Filonov, B. Straumal, W. Gust, R. Dimitriou, A. Kovalev, J. Camacho, *Surf. Coat. Techn.* **125** (2000) 223–228
- 8. N. Vershinin, K. Filonov, B. Straumal, W. Gust, I. Wiener, E. Rabkin, A. Kazakevich, *Surf. Coat. Techn.* **125** (2000) 229–232
- 9. N. Vershinin, B. Straumal, K. Filonov, R. Dimitriou, W. Gust, M. Benmalek, *Thin Solid Films* **351** (1999) 172–175
- B. B. Straumal, W. Gust, N. F. Vershinin, V. G. Glebovsky, H. Brongersma, R. Faulkner, Nuclear Instr. & Methods in Physics Res. B 122 (1997) 594–597
- 11. B. Straumal, N. Vershinin, K. Filonov, R. Dimitriou, W. Gust, *Thin Solid Films* 351 (1999) 204–208
- 12. N. Vershinin, B. Straumal, W. Gust, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 3252-3255
- 13. N. F. Vershinin, V. G. Glebovsky, B. B. Straumal, W. Gust, H. Brongersma. *Appl. Surf. Sci.* **109/110** (1996) 437–441









c)

Figura 1. Micrografías MEB (SEM) de los recubrimientos de Ti (a), TiN (b) y TiO₂ (c) sobre el vidrio silicato. Micrografía MFA (AFM) del recubrimiento de TiN sobre el vidrio silicato (d).

Ciencia y Technología de los Materiales



Figura 2. Curvas de distribución de los elementos en el espesor del recubrimiento de TiO_2 obtenido por DFVAE. De los espectros de EAE (AES)



Figura 3. Espectros de reflectancia para los recubrimientos de TiN color oro (a), TiO_2 verde (b) y TiO_2 violeta (c) obtenidos sobre el vidrio silicato por DFVAE.



Figura 4. Espectro de difracción de rayos-X para el recubrimiento de TiO₂, obtenido por la DFVAE sobre el vidrio silicato



Figura 5. Pieza hemisférica de candelabro de bronce recubierta con oro por la técnica de DFVAE (diámetro 90 cm). Catedral del Cristo el Salvador, Moscú.



Figura 6. Candelabro con piezas de bronce recubiertas con oro por la técnica de DFVAE. Catedral del Cristo el Salvador, Moscú.



Figura 7. Botellas de vidrio recubiertas con TiN por la técnica de DFVAE.