

Franco Rabezzana

METEC, Torino

LE TECNICHE DI DEPOSIZIONE IN FASE VAPORE CVD E PVD

## 1 - INTRODUZIONE

I rivestimenti antiusura eseguiti attraverso la deposizione di film sottili di nitruri, carburi, ossidi, siliciuri, etc. hanno fatto la loro comparsa, a livello industriale, nei primi anni 70 con il rivestimento, attraverso la tecnica CVD, di inserti in carburo per asportazione di truciolo.

Da allora le varie tecniche di rivestimento di film sottili antiusura si sono rapidamente evolute e hanno abbracciato campi di applicazione sempre più vasti. I risultati raggiunti nel campo dell'utensileria da taglio, della deformazione plastica e in generale dei particolari critici dal punto di vista dell'usura e della corrosione hanno portato a una vera e propria rivoluzione nell'uso di questi particolari e nella produttività dell'utensileria in generale.

In questo articolo vorremo spiegare brevemente quali sono le principali caratteristiche e le particolarità dei processi di deposizione in fase vapore CVD e PVD e le loro applicazioni.

## 2 - I PROCESSI DI RIVESTIMENTO CVD

Nei processi di "deposizione in fase vapore per via chimica" o CVD la deposizione dei film sottili avviene attraverso una reazione chimica, catalizzata dal substrato, che avviene in fase vapore in una regione molto vicina al substrato o sul substrato stesso.

Il materiale base viene riscaldato a una temperatura uguale alla temperatura di reazione dei gas presenti in modo da produrre la reazione di condensazione degli strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire, e il riscaldamento viene eseguito con diversi metodi, normalmente a induzione o radiante (in Fig. 1 è riportato uno schema di processo industriale di rivestimento CVD).

Il deposito viene eseguito generalmente attraverso la riduzione di un alogenuro metallico che a contatto con la superficie del pezzo riscaldato forma progressivamente sulla superficie, per germinazione e accrescimento, dei composti metallici.

L'idrogeno è l'agente riduttore più comunemente usato. Il numero dei composti che si possono depositare con il sistema CVD sono estremamente ampi, in Tab. I sono riportate le reazioni chimiche necessarie per l'ottenimento di alcuni dei più comuni di questi rivestimenti. Questi composti hanno caratteristiche chimico-fisiche molto interessanti come un alto punto di fusione, un'elevata durezza, un basso coefficiente d'attrito, un'ottima stabilità chimica, caratteristiche che vengono sfruttate per risolvere problemi di usura, corrosione resistenza alle alte temperature.

Numerosi autori hanno dimostrato che la struttura e le proprietà dei rivestimenti sono anche strettamente legate ai parametri di processo, come la temperatura del substrato, la percentuale di gas, e la pressione parziale dei gas di reazione (in Tab. II è riportato un esempio di processo utilizzato per la deposizione di TiN e TiC). Attualmente con le tecniche CVD si possono inoltre produrre normalmente rivestimenti multistrato combinando due o più materiali antiusura differenti (vedi Fig. 2 una micrografia di un deposito multistrato TiC/TiCN/TiN). Quest'ultima innovazione prevede il ricoprimento dei particolari con strati successivi di differenti materiali antiusura in modo da contrastare nel migliore modo possibile

tutti i tipi di usura presenti (adesiva, abrasiva e per diffusione) e nello stesso tempo garantire un'adesione elevata dei vari strati sul materiale base.

Le caratteristiche positive delle tecniche di rivestimento CVD sono soprattutto l'ottima aderenza del deposito dovuta anche a fenomeni di diffusione nel substrato; l'elevato potere penetrante con la possibilità di ricoprire pezzi con forme complicate, cavità e porosità; la facile variabilità della composizione dello strato di rivestimento e la formazione di strati ad elevata densità (bassa porosità); e infine l'estrema versatilità con la possibilità di rivestire contemporaneamente forme e geometrie e differenti (vedi Fig. 3 un esempio di carica di rivestimento CVD industriale).

I limiti maggiori di questa tecnica sono invece la bassa velocità di deposizione (2 microns/h per TiC e TiN a 1000°C), sottoprodotti di reazione corrosivi (per esempio HCl) e soprattutto le alte temperature di trattamento (830-1100°C) e la conseguente necessità di ritrattare termicamente i particolari in acciaio rivestiti per riconferirgli le proprietà meccaniche originali con la conseguente deformazione (anche se minima) dei pezzi trattati. Questa limitazione esclude per ora da questo tipo di rivestimento tutti i particolari in acciaio con tolleranze strette.

L'applicazione dei processi CVD è concentrata ancora notevolmente nel rivestimento degli inserti per asportazione di truciolo in carburo sinterizzato.

In questo campo i rivestimenti multistrato hanno avuto molto successo e sono stati sperimentati ricoprimenti multipli con 7-10 strati successivi di materiali antiusura differenti. Oltre a questo settore i campi di applicazione dei rivestimenti CVD ad alta temperatura sono soprattutto il settore della deformazione plastica a freddo (estrusione, tranciatura, etc) e

il settore dell'utensileria da taglio laddove non ci sono tolleranze dimensionali molto strette per quanto riguarda la resistenza all'usura dell'utensileria; la formazione di strati ad elevata durezza per ridurre l'usura di componenti meccanici; la produzione di strati protettivi contro la corrosione o l'ossidazione ad alte temperature; barriere di diffusione e barriere termiche; densificazione superficiale di materiali porosi e produzione di materiali compositi formati da elementi difficili a sinterizzare.

### 3 - I PROCESSI DI RIVESTIMENTO PVD

Nei processi di "deposizione in fase vapore per via fisica" o PVD la deposizione di film sottili antiusura avviene attraverso due fasi, la prima consiste nella evaporazione di metalli duri (per es. Ti) attraverso un processo di fusione sottovuoto o un bombardamento ionico del "target", la seconda consiste nella condensazione dei vapori sulla superficie del pezzo da rivestire. Quando sono necessari dei rivestimenti di composti (carburi, nitruri, etc) i vapori prodotti vengono fatti reagire con dei gas in modo da formare il composto desiderato.

Attualmente i processi PVD possono essere divisi in 3 classi principali a seconda del metodo usato per vaporizzare il metallo e del tipo di percorso che segue il vapore prima di condensarsi sul substrato e precisamente: a - Evaporazione ad arco, b - Ion Plating con cannone, c - Sputtering (vedi in Fig. 4 lo schema dei vari processi). All'interno di queste 3 classi principali esistono poi ancora delle differenziazioni dovute soprattutto alle differenti industrializzazioni di questi processi. In particolare, in base alle loro caratteristiche e alle realizzazioni attuali di impianti sono disponibili a livello industriale circa una decina di differenti impianti di

rivestimento PVD (in Tab. III sono riportate le caratteristiche dei principali di questi impianti PVD).

Per spiegare in modo più approfondito le caratteristiche dei processi PVD consideriamo ora uno di questi processi e precisamente il sistema di "evaporazione ad arco" sviluppato in USA dalla Società "MULTI-ARC".

Questa tecnologia è utilizzata normalmente per rivestire dei substrati metallici anche se utilizzando una polarizzazione del substrato a "radiofrequenza" o senza polarizzazione è possibile rivestire materiali dielettrici, isolanti, ceramici.

La Fig. 5 mostra lo schema del processo mentre in Fig. 6 è riportato un tipo di impianto industriale derivato da questo processo.

L'esecuzione di un rivestimento di TiN con questo processo su un substrato ferroso è ottenuto in 5 fasi successive.

La prima fase consiste nella preparazione delle superfici da rivestire che devono essere esenti da residui di oli, grassi, tracce di ossidazione, difetti di rettifica e qualsiasi altra contaminazione. Questa preparazione è eseguita attraverso metodi convenzionali quali una microsabbatura e il successivo passaggio in una linea di sgrassaggio e pulitura attivata con ultrasuoni. Questa preparazione ha un'importanza fondamentale per assicurare una buona aderenza dei riporti sui substrati.

La seconda fase consiste nel posizionamento dei pezzi da rivestire negli appositi contenitori in modo che il plasma e i vapori metallici possano venire a contatto con tutte le superfici da rivestire, non esistano zone d'ombra, e sia assicurata così un'omogeneità nello spessore, nella struttura e nell'aderenza dei riporti. Dopo il posizionamento dei pezzi viene eseguito un vuoto inferiore a  $10^{-5}$  Torr all'interno della camera di rivestimento.

La terza fase consiste in un bombardamento ionico di ioni di titanio a forte energia per scaldare i pezzi e pulire le superfici al fine di aumentare l'aderenza dei successivi depositi. La tensione di polarizzazione applicata ai substrati in questa fase è dell'ordine di  $V=-1000$  Volts e l'energia d'impatto degli ioni di titanio è compresa fra 1 e 3 Kev. In questo modo la superficie del substrato è perfettamente "decapata" per "polverizzazione", e degli ioni  $Ti^+$  ad alta energia possono localmente anche impiantarsi sulla superficie dei pezzi.

Gli ioni titanio che bombardano i substrati provocano il riscaldamento degli stessi per semplice trasferimento d'energia cinetica. I tempi di riscaldamento dipendono dalla massa dei pezzi, dalla pressione e dall'energia degli ioni. La temperatura di deposizione può essere compresa fra  $174^{\circ}C$  e  $500^{\circ}C$  in funzione dell'attitudine del substrato a sopportare tale temperatura (temperatura di fusione, temperatura di rinvenimento per gli acciai). Dei depositi perfettamente aderenti sono stati ottenuti con delle temperature di circa  $200^{\circ}C$  a causa della forte energia delle particelle incidenti (mag. 10ev) e del metodo di decappaggio ionico utilizzato.

La quarta fase consiste nella sintesi e nel rivestimento di nitruro di titanio. L'elaborazione del deposito di  $TiN$  si effettua in 3 tappe principali:

- l'emissione del vapore di titanio a partire dai catodi solidi
- il trasferimento sottovuoto dei vapori metallici
- la sintesi del composto stechiometrico  $TiN$  e la sua condensazione sul substrato. Per quanto riguarda l'emissione del vapore in questo processo vengono creati degli archi elettrici sotto vuoto sul catodo e il tipo di scarica utilizzata è caratterizzata per essere a bassa tensione ed elevata intensità di corrente. In questo modo l'emissione si effettua a partire da una zona molto localizzata e mobile denominata "spot catodico" dell'ordine di grandezza da 1 a 100 microns di diametro sulla superficie del catodo.

Successivamente gli "spot d'arco" si spostano in modo casuale su tutta la superficie del catodo a una velocità superiore a 20-30 m/sec. Il movimento di questi spot può essere controllato utilizzando un campo magnetico. La tensione utilizzata varia da 10 a 30 volts (in Fig. 7 è riportata la scarica ad arco tra un catodo di titanio e un eccitatore). Le principali particelle emesse attraverso una scarica ad arco sono degli elettroni, del vapore metallico sotto forma di particelle neutre o di ioni e degli aggregati di atomi (data la natura molto esplosiva dell'arco). Le caratteristiche peculiari della scarica utilizzata nel processo PVD fanno sì che una forte proporzione del vapore metallico prodotto sia ionizzato e che l'energia media degli ioni sia più elevata della tensione dell'arco.

Delle misure hanno mostrato che con questo processo più dell'80% del vapore emesso da un catodo di titanio è interamente ionizzato.

Dopo l'emissione avviene il trasferimento e l'accelerazione dei vapori metallici verso il substrato attraverso la tensione di polarizzazione (da 0 a -500 V). Le diverse collisioni tra le molecole gassose riducono l'energia media delle particelle e aumentano il tempo di trasferimento tra la sorgente e il substrato, inoltre dei meccanismi di eccitazione, trasferimento d'elettroni, dissociazione e sintesi operano simultaneamente nella fase di creazione del "plasma" (vedi Fig. 8).

L'ultima tappa di questa quarta fase è la sintesi del TiN seguita dalla sua condensazione sul substrato. La condensazione delle particelle di titanio accompagnata dal fenomeno di assorbimento dell'azoto sul titanio avviene in vicinanza e sul substrato stesso. Contemporaneamente avviene un bombardamento di ioni di  $Ti^+$  che attiva le reazioni di superficie, aumenta l'aderenza dello strato e aumenta anche la densità della struttura dello strato stesso. La quinta e ultima fase del processo di rivestimento consiste nel raffreddamento e

nell'uscita dei pezzi rivestiti dall'impianto. Le caratteristiche positive della tecnica di rivestimento PVD sono soprattutto la estrema variabilità nella composizione dei riporti, la possibilità di variazione nella temperatura di riscaldamento del substrato, la velocità di rivestimento molto elevata con depositi ad elevata purezza, il controllo della microstruttura del rivestimento ed infine l'eccellente finitura superficiale (praticamente uguale a quella del substrato).

L'applicazione dei processi PVD è estesa ormai a quasi tutti gli utensili in acciaio rapido e in particolare i maggiori successi sono stati ottenuti con gli utensili aventi una geometria complessa e un costo elevato (creatori, brocche, etc.). Inoltre ottimi risultati sono stati ottenuti nel campo della deformazione plastica a freddo con il rivestimento di punzoni e matrici aventi tolleranze dimensionali strette o con requisiti di rugosità superficiali molto elevati (lappatura).

Oltre a questi principali campi di applicazione l'utilizzo dei rivestimenti PVD si sta estendendo in campi molto diversificati fra loro per migliorare le caratteristiche superficiali antiusura, anticorrosione o decorative di componenti in acciaio o in carburo. Come esempi possiamo citare le applicazioni nell'industria tessile (cammes, guida fili), nell'industria della carta (lame o cilindri da taglio), nella industria alimentare (viti di alimentazione), nell'industria biomedica (protesi, utensili chirurgici), nell'industria aeronautica e spaziale (cuscinetti), nella oreficeria e coltelleria e per la produzione di energia solare (conversione fotometrica dell'energia solare).

Inoltre l'evoluzione tecnologica di questi processi ha portato alla costruzione di impianti di sempre più notevoli dimensioni con attualmente la possibilità di rivestire in Italia particolari di lunghezza fino a 1,5 m e in Germania



addirittura fino a 3 m. Un'ultima novità, molto importante, comparsa recentemente a livello industriale è la possibilità di ri-rivestire più e più volte lo stesso particolare. Per esempio con il sistema "MULTI-ARC" è possibile rivestire successivamente uno stesso utensile, dopo le varie affilature, anche per 10-15 volte senza che l'incremento di spessore di rivestimento sia eccessivo o produca dei difetti. In questo modo l'utensile viene utilizzato sempre in maniera ottimale, la produttività rimane pressoché costante durante tutta la vita dell'utensile e i risparmi di utensileria che si ottengono, in base ai calcoli effettuati, sono molto elevati. A questo riguardo in Fig. 9 è riportato un calcolo economico sui risparmi ottenibili nella lavorazione di un ingranaggio automobilistico utilizzando creatori o coltelli stozzatori "recoated" in confronto all'utilizzo di utensili nudi o rivestiti una volta soltanto. Come si può vedere il costo di utensileria per pezzo diminuisce drasticamente. Tutte queste evoluzioni porteranno sicuramente, nei prossimi anni, a una diffusione più marcata di queste tecnologie e a un'incentivazione di studi e ricerche in questo settore.

#### 4 - BIBLIOGRAFIA

1. Matthews: Surface Engineering, 1985, Vol 1, No. 2, 93-104
2. P. Jacquot: Elaboration de depot de TiN par procede PVD..., 1987
3. Coll, P. Collignon: Le vide, les couches minces, 117-121, 1983
4. P. Walsh, D.C. Bell: Cutting tool engineering, 1986, February
5. Bergman, MAVS (USA) Bulletin 5, 1985
6. F. Rabezzana: Utensil, 1987, No. 3

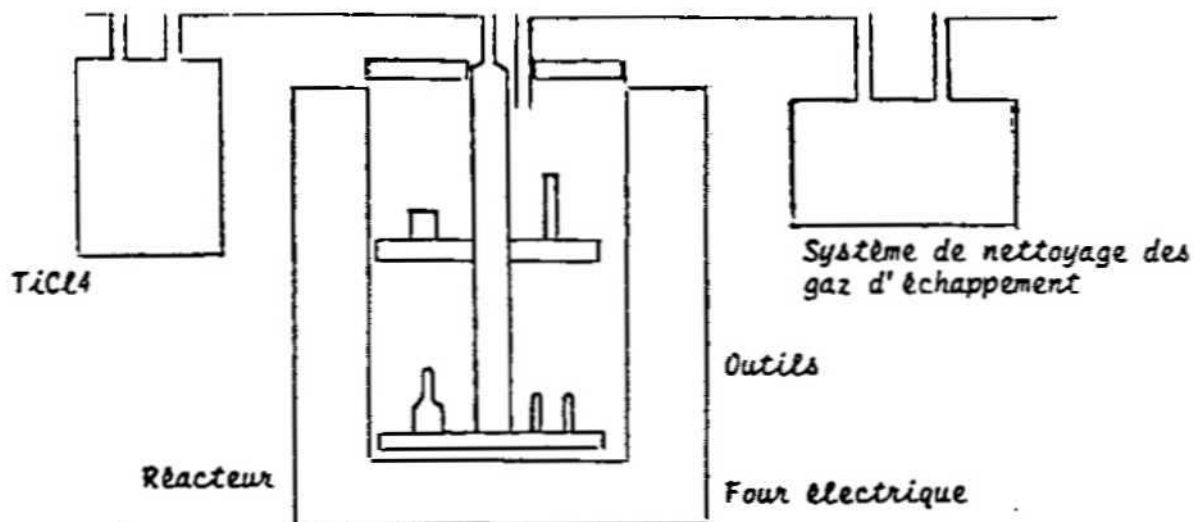
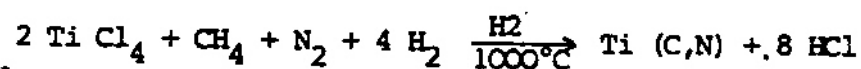
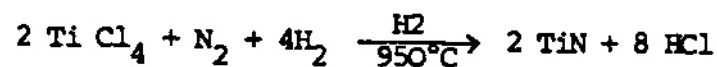
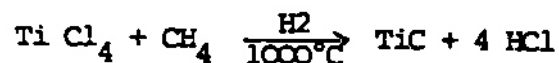


Fig. 1 - Schema di processo industriale di rivestimento CVD



Tab. 1 - Alcuni rivestimenti prodotti con la tecnica CVD e relative reazioni chimiche

Pression	1 atm.
Temp. de Trait.	950°C (TiN) 1030°C (TiC)
Débit gazeux	CH <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub> =8% N <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> =50%
Capacité de Tr.	∅=460mm H=720mm

Tab. 2 - Esempio di parametri di processo utilizzati per la deposizione di TiN e TiC

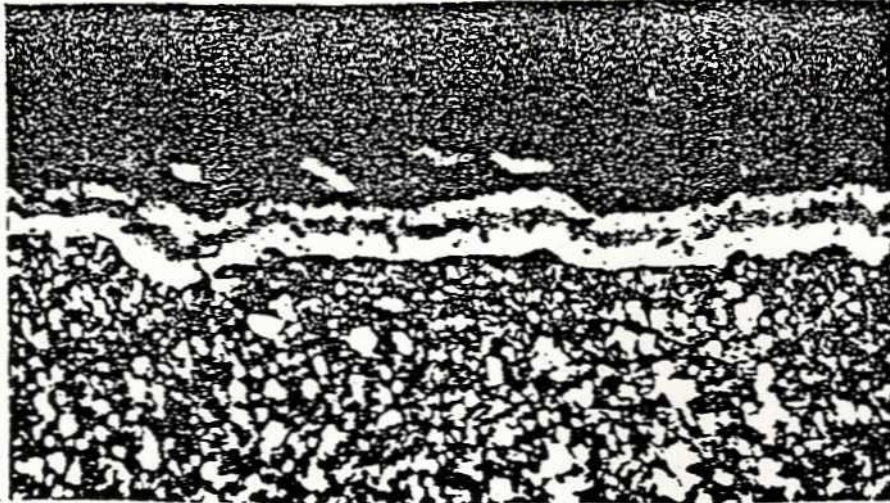


Fig. 2 - Micrografia di un deposito multistrato  
TiC/TiCN/TiN

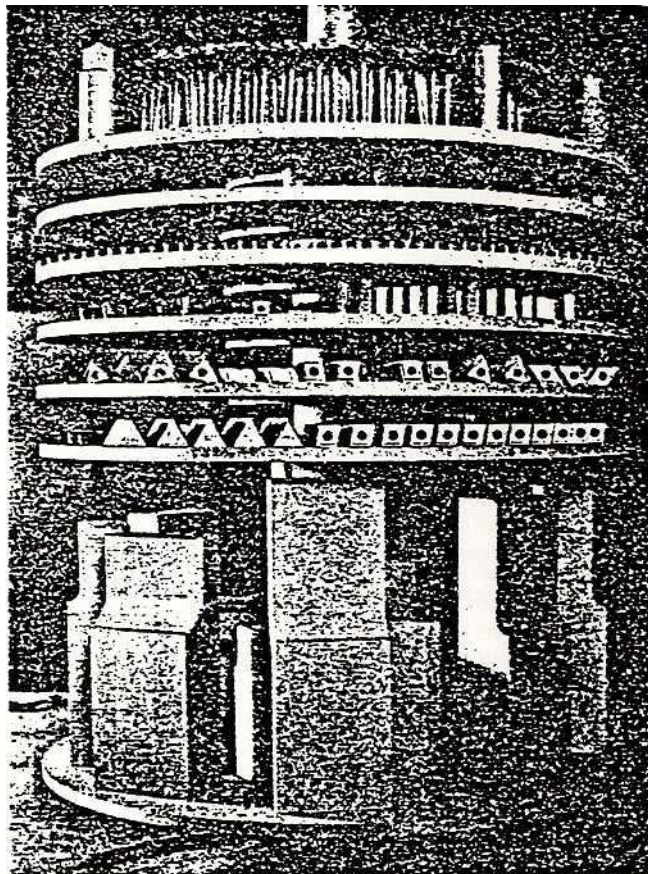


Fig. 3 - Esempio di carica industriale di  
rivestimento CVD

Supplier	Balzers, Liechtenstein	Multi-Arc, USA	Vac-Tec, USA	Ulvac, Japan	Tecvac, UK
Unit	BAI 730	MAV 40	ATC 400	IPB 45	IP 35L
Type	Single chamber	Single chamber	Single chamber	Single chamber	Single chamber
Evaporation method (typical no. of sources)	Electron beam (1)	Electric arc (4)	Electric arc (4)	HCD* electron beam (1)	Electron beam (1)
Independent ionization enhancement	Yes	No	No	No	Yes
Substrate preheat?	Yes: electron beam	Yes: Ti ion bombardment (200-485°C)	Yes: Ti ion bombardment	Yes: radiant heating?	Yes: argon ion bombardment
Substrate temperature during deposition, °C	450	350-500	450	500	350-500
Substrate bias voltage, -V	< 1000	Unknown	450 (preclean) 150 (coating)	Unknown	< 400
Substrate rotation?	Yes	Yes	Optional	Yes	Yes
Deposition pressure, $\mu$ bar	1-4	4-8	4-8	4-8	4-8
Cycle time	2 h 20 min	2 h†	1 h 10 min†	2 h 20 min	2 h 20 min
Typical coating thickness, $\mu$ m	1.5-4	3-6	3-5	2-6	2-4
Maximum effective working volume‡, m <sup>3</sup>	0.1	0.2	0.102	0.072	0.14
Maximum load, kg	600	225	Unknown	Unknown	300
Approximate plant cost	£500,000-660,000	£250,000-300,000	£400,000	£250,000-300,000	Upon request
Total power consumed per cycle, kVAh	100	50	120	90	50
No. of 6 mm drills batch	700-800	600	Unknown	Unknown	1000-1600
No. of 100 mm dia. x 100 mm hobs batch	Unknown	40	Unknown	16	30

The table is based on information supplied by companies.

\* HCD = hollow cathode discharge.

† Heating and cooling times may be extended for items of larger mass, e.g. a 5 h cycle time for a 115 kg hob (quoted for MAV 40).

‡ The shape of this volume may differ depending on the process, e.g. in the Balzers system, the working volume has an annular shape, whereas in the Leybold-Heraeus system the region is more planar.

Tab. 3 - Caratteristiche dei principali impianti industriali PVD

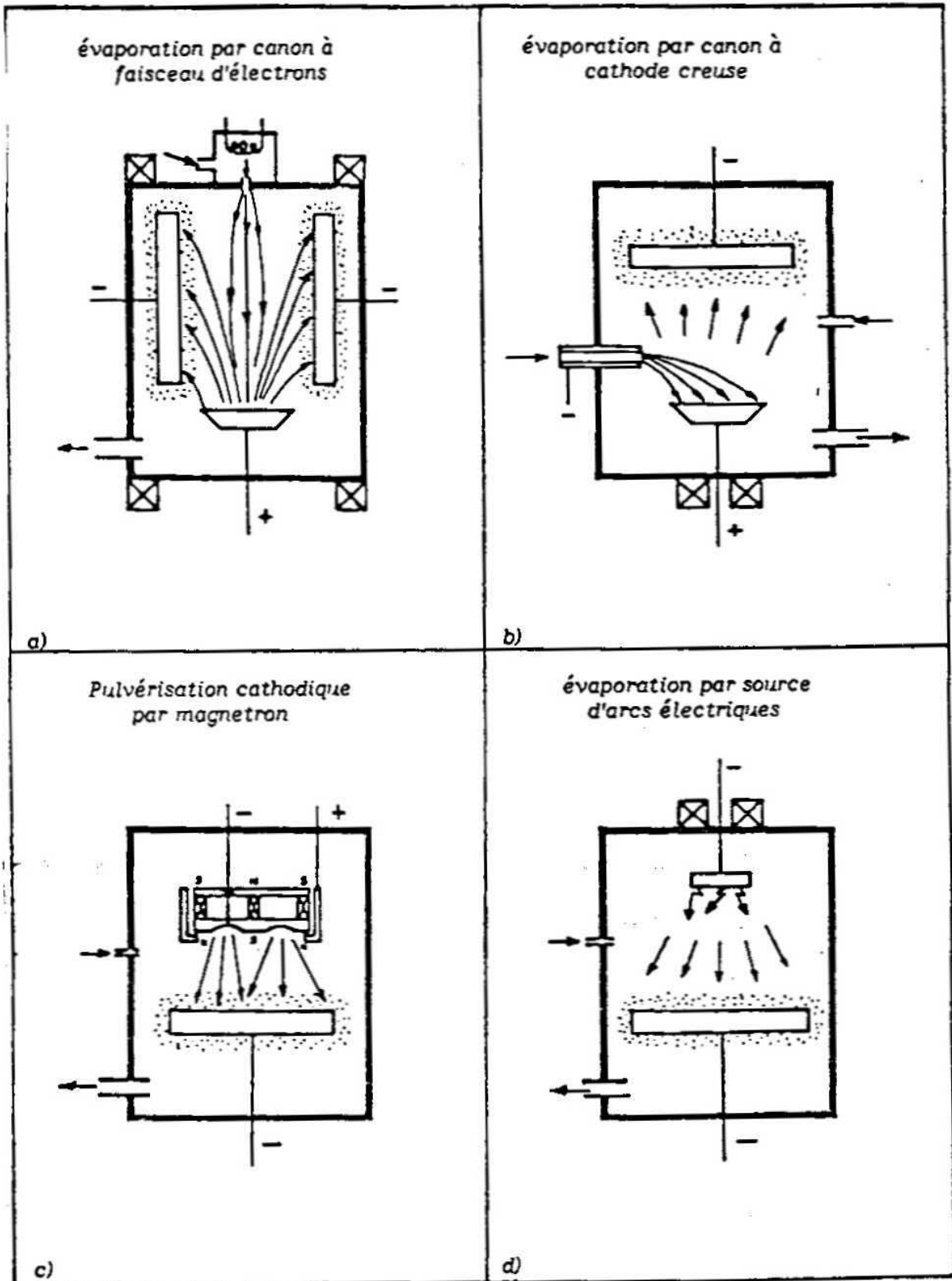


Fig. 4 - Schema di differenti processi PVD (a e b = Ion Plating con cannone, c = Sputtering, d = evaporazione ad arco)

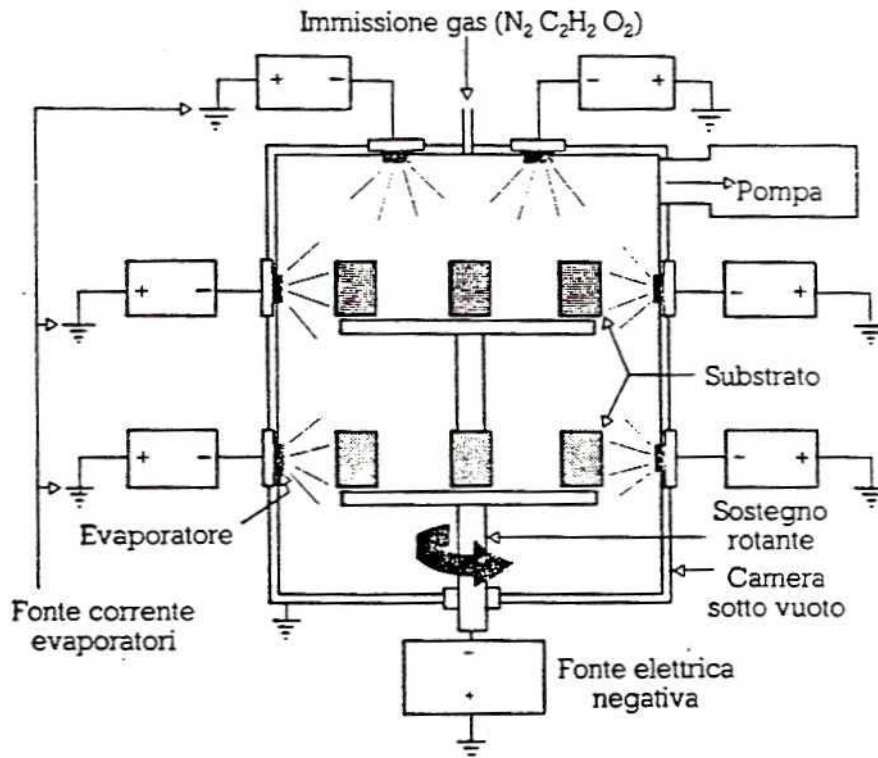


Fig. 5 - Schema del processo PVD di evaporazione ad arco della "Multi-Arc"

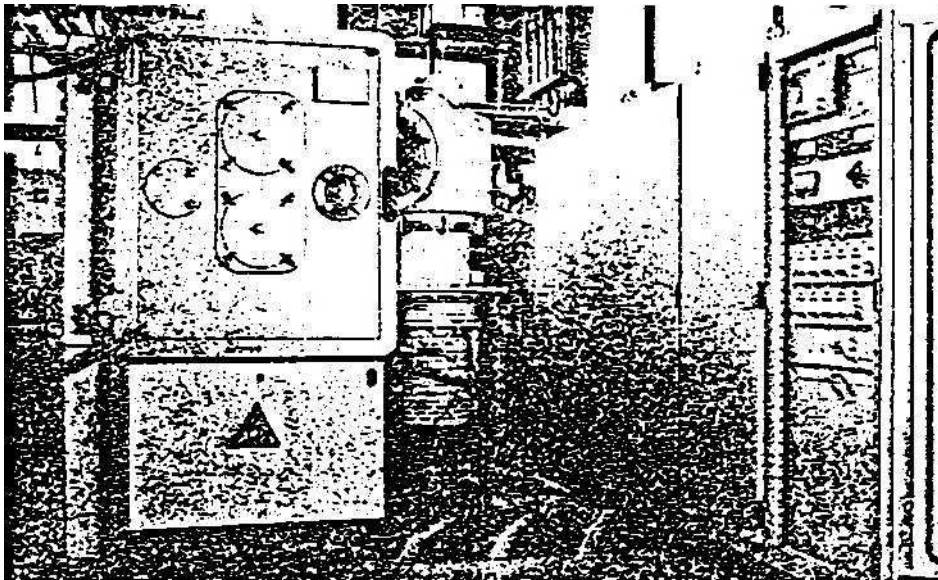


Fig. 6 - Impianto industriale PVD della "Multi-Arc"

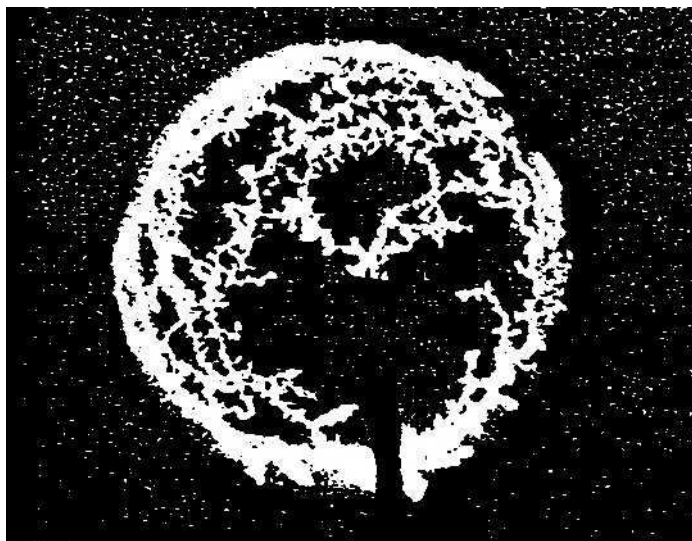


Fig. 7 - Scarica ad arco prodotta tra un catodo di titanio e un eccitatore

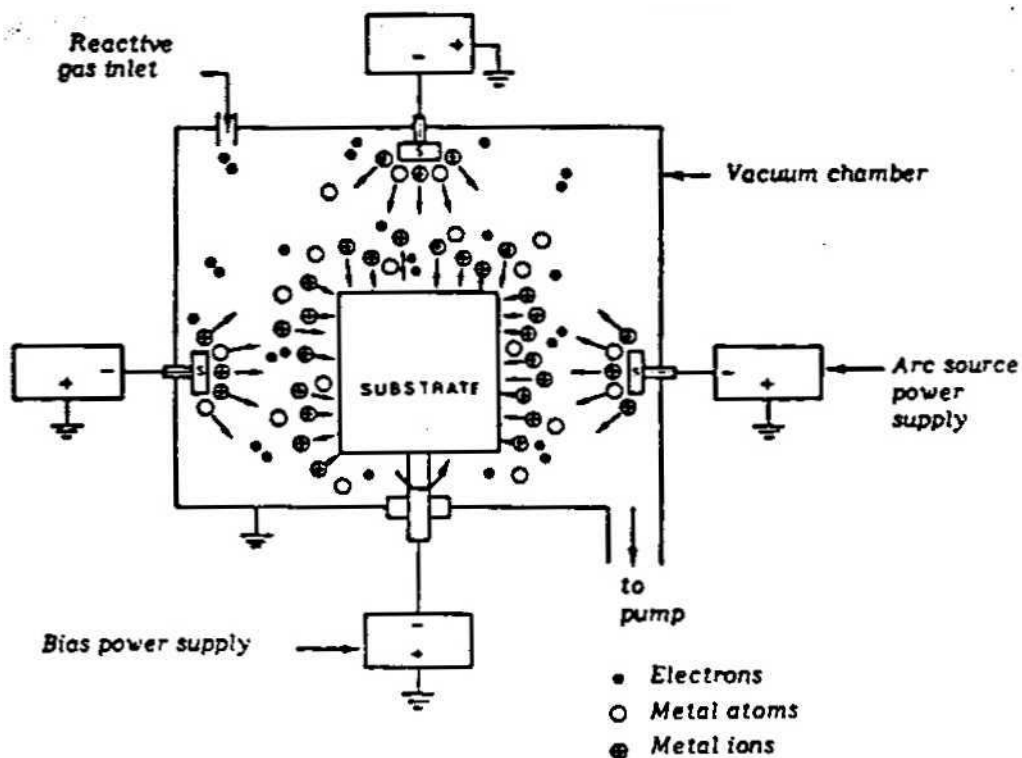


Fig. 8 - Movimento delle particelle durante la creazione del plasma nel PVD di evaporazione ad arco

<b>PERFORMANCE DATA SUMMARY RECOATING AT AUTO TRANSMISSION PLANT A</b>			
	<b>Uncoated</b>	<b>Coated</b>	<b>Recoated</b>
<b>1. Gear Hob (3" x 4") No. Pieces per tool Tool Cost Per Piece</b>	<b>6000 \$.02171</b>	<b>14,400 \$.01265</b>	<b>83,200 \$.00524</b>
<b>2. Shaper Cutter (4.5' x 1") No. Pieces Per Tool Tool Cost Per Piece</b>	<b>1750 \$.1406</b>	<b>3625 \$.1029</b>	<b>31,200 \$.0320</b>

Fig. 9 - Calcolo economico risparmi ottenibili con utensili "recoat"