

VIII Congreso Argentino de Ingeniería Industrial  
COINI 2015 12-15 de Noviembre. Córdoba.

RECUBRIMIENTOS DE ÚLTIMA GENERACIÓN PRODUCIDOS  
POR PLASMA

C. Lasorsa<sup>(1),(2)</sup>, P. Pineda Ramos<sup>(1)</sup>, R. Versaci<sup>(1),(2)</sup>, S. Abete<sup>(1)</sup>, E. Tastaca<sup>(1)</sup>.

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, Buenos Aires, Argentina

(2) Comisión Nacional de Energía Atómica. Argentina

\*e-mail de autor de correspondencia: [lasorsa@cnea.gov.ar](mailto:lasorsa@cnea.gov.ar)

**Tópico:** Innovación y Gestión de Productos

**Resumen**

La necesidad de nuevos materiales con propiedades funcionales muy específicas, y las herramientas para su conformación mecánica, ha encarecido enormemente muchos procesos de mecanizado. Los recubrimientos superficiales, permiten la obtención de las propiedades mecánicas requeridas, sin cambiar las del material de base, es decir, sin necesidad que todo el material de la herramienta deba ser construido con un material de alto costo, de esta manera, se logra un importante ahorro económico, sobre todo en piezas de construcción masiva, dado que, sobre una base de material relativamente barato, una superficie de buena calidad, le otorga una capacidad de comportamiento similar a una pieza construida enteramente con el material de alto costo, y en algunos casos superior.

Estos recubrimientos comprenden procesos físico-químicos en superficie, que en algunos casos no admiten otra forma de elaboración que no sea por el procesamiento por plasma.

Los procesos se realizan en reactores herméticos, a presiones inferiores a la atmosférica, el control preciso de los reactivos utilizados en el proceso, y su absoluta independencia de contaminación ambiental, posibilitan que estos recubrimientos, y elementos nanoestructurados así obtenidos, resulten de extrema pureza y estructura casi perfecta, siendo estos requisitos indispensables en microelectrónica y nanotecnología, así como en otras áreas altamente especializadas, y en la industria metalmeccánica en general.

Los resultados obtenidos son de excelente calidad, dando origen a su aplicación en Nanotecnología, Óptica, Electrónica, Medicina, industria metalmeccánica en general, y muchas más.

Todos los resultados expuestos, y sus respectivos procesos de elaboración, fueron presentados en congresos internacionales de la especialidad, dando origen a sus respectivas publicaciones, muchas de las cuales se mencionan en este trabajo

**Palabras clave:** Recubrimientos, Plasma CVD, Nanoestructuras, Alto vacío.

**Abstract**

The need for new materials with very specific functional properties, and tools for mechanical forming, has enormously expensive many machining processes. Surface coatings, allow to obtain the required mechanical properties without changing the base material, that is, without the whole tool material must be constructed of material of high cost, thus, an important economic saving is achieved, especially in pieces of massive construction, since, on a base material relatively cheap, good quality surface, gives a capacity similar to a built entirely with high material cost, and in some cases superior performance piece.

These coatings comprise physicochemical processes on the surface, which in some cases do not support processing otherwise than by plasma processing.

The processes are performed in sealed reactors at pressures below atmospheric, precise control of the reagents used in the process, and completely independent of environmental pollution, these coatings allow and nanostructured elements thus obtained, resulting from extreme purity and almost perfect structure, and these prerequisites in microelectronics and nanotechnology, as well as other highly specialized areas, and in the metalworking industry.

The results obtained are of excellent quality, giving rise to their application in nanotechnology, optics, electronics, medicine, metallurgy industry in general, and more.

All results presented, and their manufacturing processes were presented at international congresses of the specialty, giving rise to their respective publications. Many of which are mentioned in this work.

**Keywords:** Coatings, Plasma CVD, Nanoestructuras, High Vacuum.

## 1. Introducción

El uso de tecnologías asistidas por plasma, constituyen las tecnologías más modernas a nivel internacional, están en desarrollo continuo y tienen, entre otras, las ventajas siguientes: permiten obtener resultados de calidad superior, y en muchos casos propiedades únicas frente a otras tecnologías convencionales, no son contaminantes, hacen uso eficiente de la energía, son aplicables a mayor cantidad de materiales, y tienen máxima seguridad operativa.

Una característica de las tecnologías asistidas por plasma es que se aplican al componente, herramienta, o pieza cuando ya están terminados, es decir que forman parte de la última etapa de fabricación, y por lo tanto influyen directamente sobre elementos que ya tienen alto valor agregado, más aun, por ser tecnologías que operan a menores temperaturas que otras convencionales, son ideales para aplicar en componentes de alta precisión como son: engranajes, válvulas, cigüeñales, vástagos, matrices de inyección de plásticos y aluminio, matrices de forja y extrusión, etc.

Introducción al concepto de plasma:

Se puede decir desde el punto de vista térmico, que un plasma producido por una descarga eléctrica en un gas a baja presión, está formado por dos fluidos diferentes: uno, compuesto por los electrones libres, que tiene propiedades similares a las de un gas de alta temperatura, en tanto que el otro, compuesto por los elementos pesados, se comporta como un fluido de baja temperatura. Por su alta temperatura (~1-10 eV), los electrones transfieren energía interna a las especies pesadas del plasma, activándolas y permitiéndoles reaccionar químicamente. Como resultado, se producen reacciones químicas en fase gaseosa, y en particular, sobre la superficie de un substrato inmerso en el plasma y la deposición de especies activadas, lo que da lugar al crecimiento de un recubrimiento, esto constituye la base de los procesos deposición por plasma [1,2,3].

Posibilidades de la técnica de procesamiento por plasma y las diferentes áreas de su aplicación.

El procesamiento por plasma es una tecnología de avanzada que permite nuevas posibilidades para la producción de recubrimientos, y para mejorar y modificar las propiedades superficiales de una amplia gama de materiales. Su uso ofrece posibilidades prácticamente ilimitadas para el desarrollo de nuevos productos.

Microelectrónica  
Resistencias y capacitores de película delgada.  
Contactos eléctricos e inter-conexiones en circuitos integrados.

Modificación de superficies  
Endurecimiento superficial.  
Limpieza superficial.  
Control de topografía.

Recubrimientos protectores  
Antidesgaste.  
Anticorrosivos.  
Lubricantes sólidos.

Plasmas térmicos  
Recubrimientos por inyección.  
Corte de metales.  
Soldadura.  
Hornos de plasma para metalurgia.

Medicina  
Recubrimientos biocompatibles para implantes quirúrgicos.  
Recubrimientos para lentes orgánicos.  
Esterilización de materiales.

Medio ambiente  
Tratamiento de residuos gaseosos.  
Conversión de residuos sólidos

Además en Textiles, recubrimientos decorativos y muchos más.[4].

## 2. Experimental

Para la producción de los recubrimientos se utilizan dos reactores tipo PE-CVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition". El equipo denominado uno, con una fuente de radio frecuencia de 13.56 MHz y 1200 W de potencia. El segundo, denominado equipo dos, es un equipo de descarga continua, (glow discharge), con una diferencia de potencial de proceso de 1000W. La cámara de vacío, en ambos reactores, está formada por un tubo de vidrio pírex de 100 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno (la cámara de pyrex se eligió con fines pedagógicos, por permitir ver el proceso de formación del recubrimiento en todas sus fases), soportar las temperaturas propias del proceso, y detener la radiación ultravioleta producida por el plasma. Los equipos de PECVD se esquematizan en la figuras 1 y 2.

### 2.1. Reactor de radiofrecuencia

Reactor de PECVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" con una fuente de potencia de RF de 13.56 MHz de 1200 watts, cuyas características están ilustradas en la Fig. 1

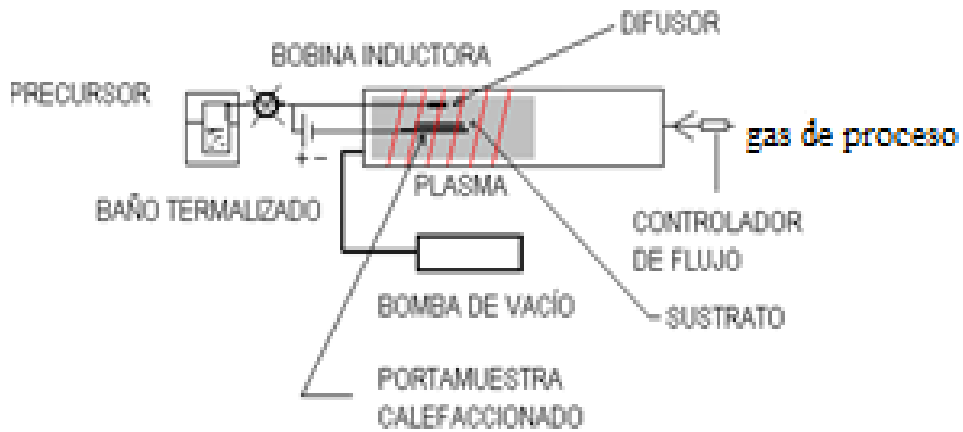


Figura1. Ilustración esquemática del reactor RPECVD de radiofrecuencia.

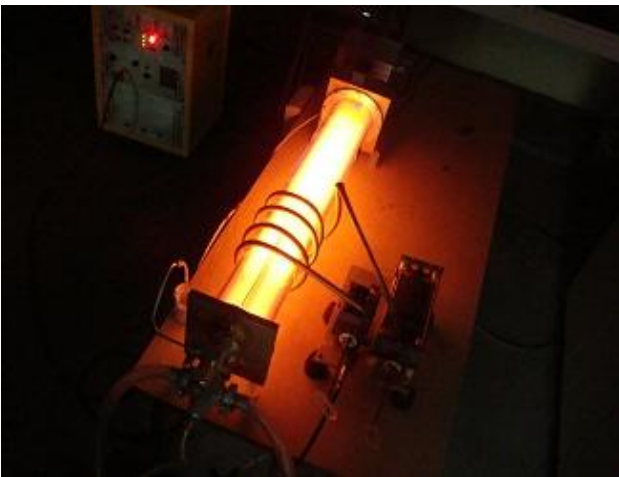


Figura 2. Fotografía del reactor en operaciones.



Figura 3. Detalle de cámara de plasma.

## 2.2. Reactor de descarga continua.

Equipo de descarga continua, (glow discharge), con una diferencia de potencial de proceso de 1000W.

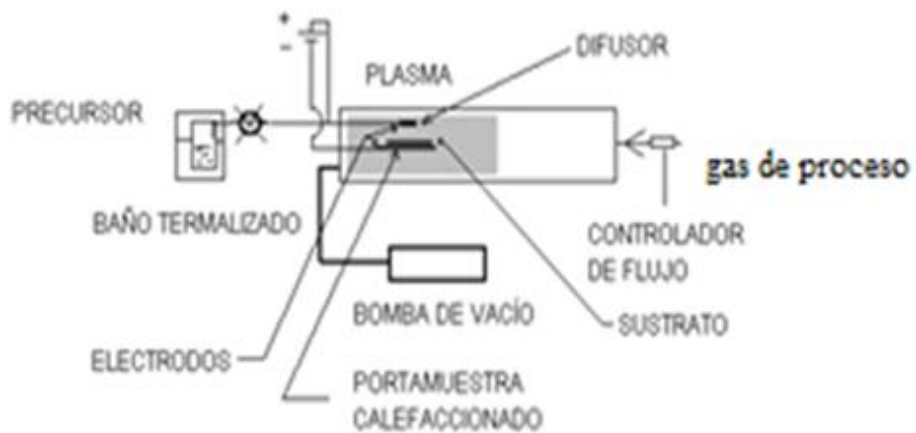


Figura 4. Ilustración esquemática del reactor RPECVD de descarga continua. (globe discharge).



Figura 5. Fotografía del reactor en operaciones.



Figura 6. Detalle de cámara de plasma.

### 3. Resultados

#### 3.1 Recubrimientos anticorrosivos.

Recubrimiento anticorrosivo de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  sobre sustratos metálicos aplicados mediante la técnica de plasma CVD. [5]

Ensayos de corrosión

La figura 7 muestra curvas de polarización anódicas para el acero AISI 410 con y sin recubrimiento, en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5%. Las formas de las curvas son semejantes. El potencial de corrosión es igual en ambos casos. Se observa disolución anódica que es una respuesta típica del acero en medios ácidos. En el caso del acero recubierto esa disolución anódica es dos órdenes de magnitud menor que para el caso del acero sin recubrir. También se observa un pico de disolución anódica cercano a los  $-0,25\text{V}$ , que en el caso del acero recubierto no se presenta.

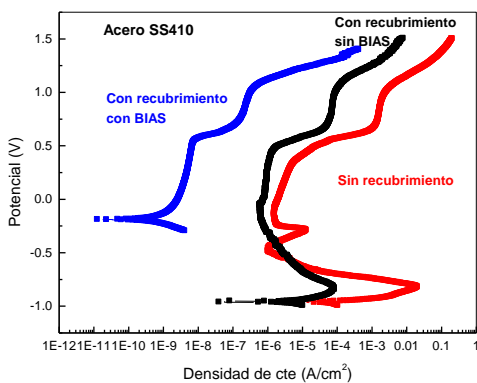


Figura 7. Curva de polarización de acero SS410 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5%

La figura 8 muestra curvas de polarización anódicas para aluminio y aluminio recubierto en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5%. Se observan diferencias en el comportamiento de ambas muestras. El Al presenta una densidad de corriente casi constante, del orden de  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , hasta valores

de potencial cercanos a  $1,5\text{V}$ , debido a la presencia de una película pasivante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El material con recubrimiento presenta valores de dc muchos más bajos que para el material sin recubrir, de más de seis órdenes de magnitud más bajos que para el Al. El potencial de corrosión en el caso del material recubierto es mayor lo que indica mejor resistencia a la corrosión.

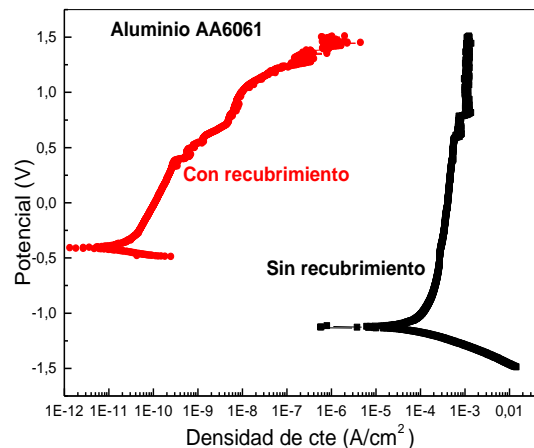


Figura 8. Curva de polarización de aluminio AA6061 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 5%

La figura 9 muestra las curvas de polarización para el acero AISI M2. Se puede apreciar que hay casi 6 órdenes de magnitud menores en la densidad de corriente para el acero con recubrimiento. En ambos casos se observan picos de disolución anódica.

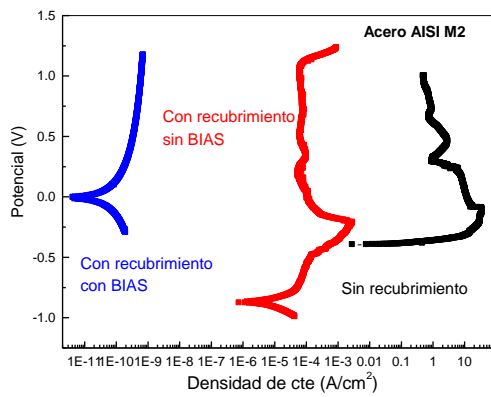


Figura 9. Curva de polarización de acero AISI M2 en  $H_2SO_4$  al 5%.

En la figura 10 se pueden observar las curvas de polarización del titanio con y sin recubrimiento. Igual que en los casos anteriores, la densidad de corriente es menor para el titanio recubierto.

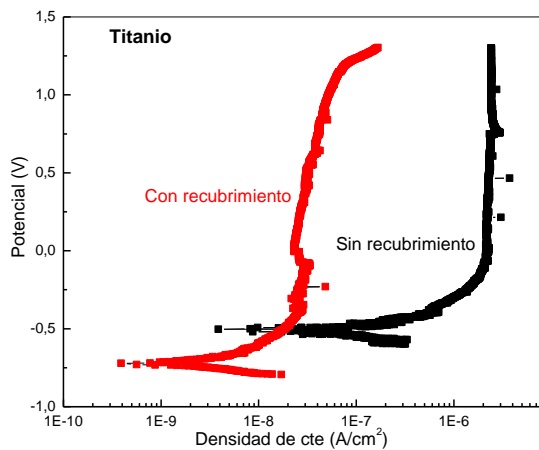


Figura 10. Curva de polarización de titanio en  $H_2SO_4$  al 5%.

Los ensayos de corrosión en cloruros mejoraron notablemente al aplicar un potencial de BIAS: 100V al sustrato, entendiéndose que estas son las mejores condiciones del proceso, tal como se observa en la figura 11.

Resultados obtenidos en el INTI en cámara de niebla salina sobre dos muestras de acero AISI 410.

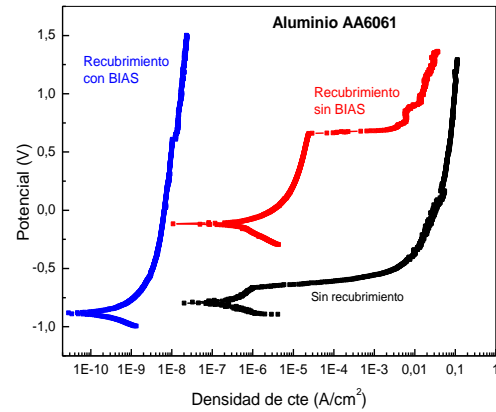


Figura 11. Curva de polarización de aluminio AA6061 en  $NaCl$  0,1M.

En síntesis podemos concluir:

De la comparación de las curvas de polarización para los sustratos recubiertos de  $SiO_xC_y$ , con y sin tensión de BIAS, y sin recubrir, y sobre la base de los resultados obtenidos, se concluye que en general los depósitos de  $SiO_xC_y$  producidos por CVD exhiben buena resistencia a la corrosión al ácido sulfúrico y a los cloruros, en el caso de recubrimientos con sustratos sometidos a tensión de BIAS, la resistencia a ambos ataques se hace significativamente superior.

En todos los casos, las muestras presentan mejor resistencia a la corrosión que el metal desnudo, ya sea en medios ácidos como en cloruros.



figura 12. 500hs de exposición N + epoxi

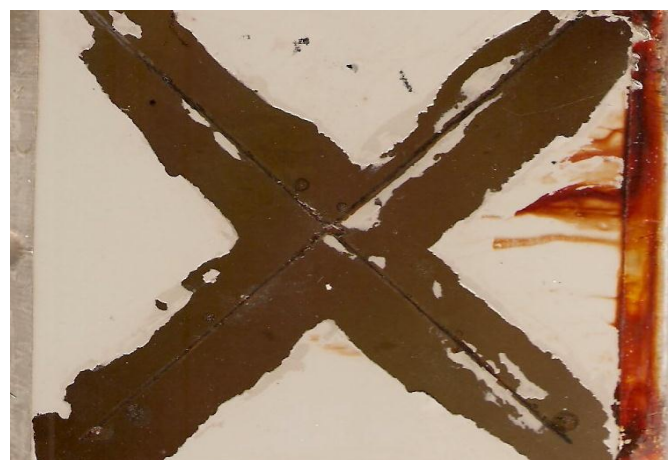


Figura 13. 1000hs de exposición N+SiO2+epoxi

Ambas muestras fueron sometidas a un proceso de nitruración iónica previo al recubrimiento con  $Si_xO_yC_z$ . idénticos resultados se obtuvieron en muestras sin nitrurado previo.

Estos recubrimientos pueden ser usados en deposiciones a baja temperatura sobre sustratos orgánicos (policarbonatos), como protección anti abrasiva [7;8].

### 3.2 Recubrimientos de alta dureza

Recubrimiento duro de carburo de silicio sobre sustratos metálicos y de silicio aplicados mediante la técnica de plasma CVD. [9;10].

El carburo de silicio, (SiC), compuesto del que nos ocupamos en este trabajo, es un carburo covalente de estequiometría 1:1 tiene una estructura del tipo diamante, y es casi tan duro como el mismo, (dureza de ~9 en la escala de Mohs) , esta propiedad posibilita su uso como recubrimiento de herramientas de corte, lo que permite aumentar considerablemente su vida útil, con grandes ventajas económicas , y de operación.

Ensayos por maquinado.

Herramienta de corte: Para tronzado TDC2 8020. Equipo utilizado: Torno CNC

Recubrimiento: SiC carburo de silicio. Material a mecanizar: AISI 316. Dimensiones de barra  $\phi$  9,52mm.

Tamaño del lote 10.000 piezas. Velocidad de corte 74 m/min. Rpm: 2500. Tiempo de corte 8 seg.

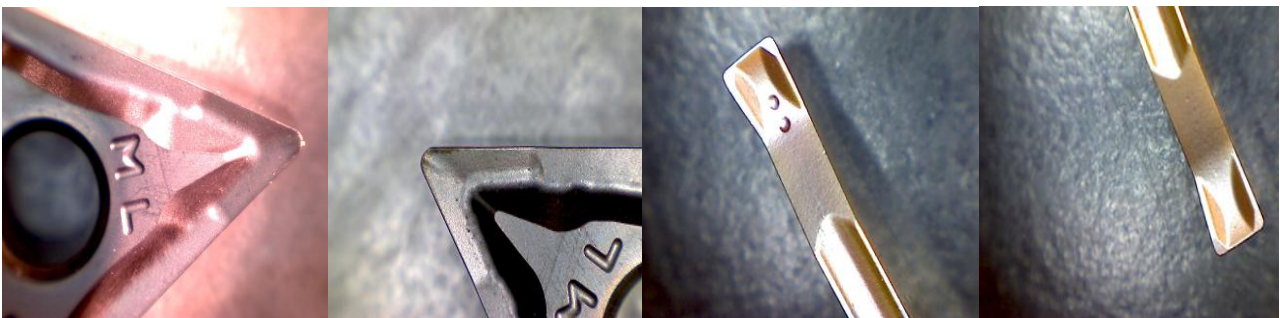


Figura 14. insertos recubiertos con SiC. (carburo de silicio).

Resultados de ensayos de maquinado.

Los insertos probados duplicaron la vida útil de los insertos sin recubrir, Se observó desgaste en los filos frontales, conservándose la geometría de los radios de las puntas.

La respuesta al incremento de la vida útil de las herramientas de corte, está en la propia dureza intrínseca del material del recubrimiento (SiC), y a la excelente adherencia lograda en el proceso de deposición por plasma.

Recubrimiento duro símil diamante (DLC) sobre sustratos metálicos y de silicio aplicados mediante la técnica de plasma CVD. [11].

La deposición de la película se llevó a cabo en un proceso dual, se utilizó un reactor de plasma RF. (13,56 MHz), obteniéndose en una primera etapa del proceso, un recubrimiento de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  que actúa como interface de anclaje del recubrimiento de DLC propiamente dicho, los precursores empleados fueron un monómero siliconado con oxígeno y metano, y en una segunda etapa, metano e hidrógeno para la producción de DLC, llegándose a obtener espesores de más de  $16\mu\text{m}$  en recubrimientos de DLC con presencia de carbono en forma de grafito.

El uso tecnológico por las múltiples propiedades del diamante, así como de las películas símil diamante (DLC) producidas por el método CVD (Chemical vapour deposition), han atraído el interés de la industria, las películas de DLC exhiben características excelentes con respecto a su dureza, aislamiento eléctrico, inercia química, transparencia óptica, suavidad superficial, y resistencia al desgaste, propiedades fundamentales para la industria metal-mecánica, química, etc., y emisión de electrones característicos, propiedad esta, que lo convierte en un componente indispensable en la fabricación de detectores de neutrones de uso en la industria nuclear. Para la deposición de las películas hidrogenadas de DLC, el proceso de plasma CVD por RF. constituye uno de los métodos más utilizados, y las características de las películas pueden variar dependiendo de los parámetros de proceso tales como voltaje de polarización, gases precursores, presión de gas, temperatura de sustrato, etc. [6], siendo el crecimiento de la película directamente proporcional al tiempo de deposición.

Los recubrimientos de DLC sobre superficies metálicas necesitan un recubrimiento de anclaje a base de silicio, en nuestro caso su recurrió a un compuesto del tipo  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  que se aplica por el mismo método CVD, utilizando el mismo equipo, y en un único proceso secuencial en dos etapas consecutivas, a una misma temperatura de sustrato, con lo que se evita un segundo calentamiento del sustrato, cosa inevitable si se realizan dos procesos separados, (recubrimiento de anclaje a base de Si, y deposición del DLC propiamente dicho), y que en el caso de aceros puede ser sumamente perjudicial para el material, y sin la apertura del

reactor, evitando la contaminación del sustrato y los procesos posteriores de limpieza, puesta en vacío, y termalizado. Se obtuvo una dureza de ~8 en la escala de Mohs, la existencia de grafito en su estructura, le confiere a este recubrimiento propiedades auto lubricantes que lo hacen particularmente apto para soportar sollicitaciones de fricción y abrasión.

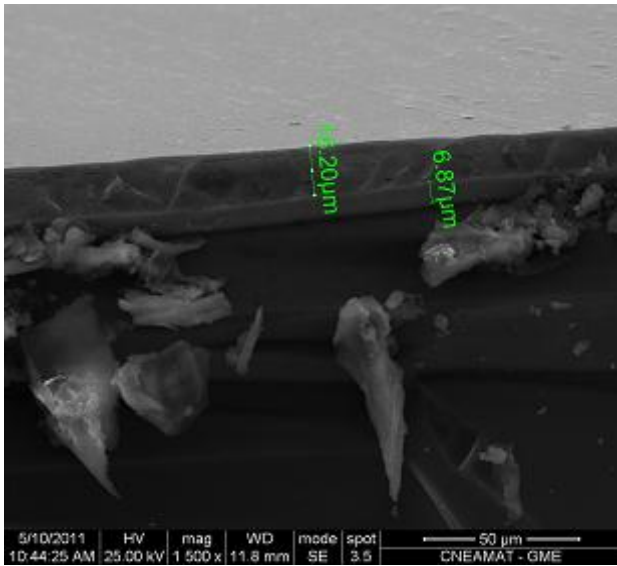


Figura 15. micrografía SEM de una muestra de acero M2 con recubrimiento de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  (interfase) y una segunda capa de DLC grafitizado.

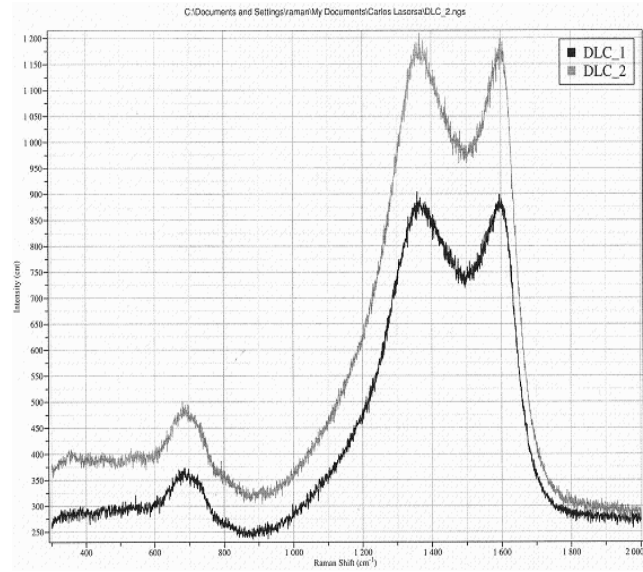


Figura 16 Espectro Raman de muestra recubierta con un amorfo grafitizado (DLC\_2). La curva inferior corresponde a la muestra de Si con el mismo recubrimiento pero de menor espesor.

### 3.3 Elaboración de recubrimientos selectivos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ por PECVD para uso solar,[12].

El desarrollo de este compuesto como recubrimiento delgado, está destinado a la aplicación en absorbedores fototérmicos conversores de energía solar, en particular para sistemas que operen a temperaturas cercanas a los  $300^\circ\text{C}$ . El  $\text{Si}_3\text{N}_4$  presenta ciertas cualidades requeridas para este uso: su gran resistencia a las altas temperaturas, sus propiedades anticorrosivas y su bajo coeficiente de expansión térmica. La técnica que se empleó, se caracteriza por su simpleza y economía de proceso. Los recubrimientos se realizaron en sustratos de acero AISI 410, calentados durante el proceso para lograr la cristalización requerida. La cristalización del compuesto fue observada mediante difracción de rayos X (XRD). Las propiedades ópticas y térmicas de las superficies obtenidas fueron caracterizadas mediante reflectancia visible e infrarroja respectivamente. La microestructura fue observada mediante microscopía electrónica (ME). Las propiedades de los recubrimientos obtenidos fueron comparadas con las de una muestra comercial de  $\text{TiNO}_x$  de procedencia alemana. Como resultado se obtuvieron depósitos de apariencia azul oscuro, muy adherentes a los sustratos. Los análisis de XRD revelaron una estructura cristalina con orientación preferencial (322). Las mediciones de absorbancia en el espectro solar dieron un valor promedio del 96%, muy similar al valor de la muestra comercial. Los espectrogramas infrarrojos mostraron que las superficies obtenidas presentan un bajo valor de emisividad térmica, ya que el valor de reflectancia promedio en el rango IR fue de aproximadamente el 87%.

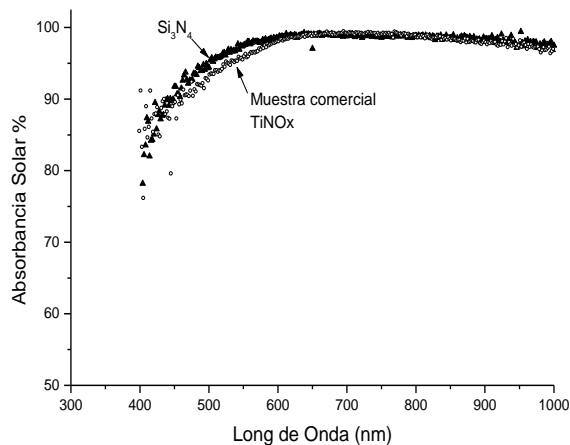


Figura 17. Reflectogramas de absorbancias en el espectro solar de un depósito de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de una muestra comercial de  $\text{TiNO}_x$ .

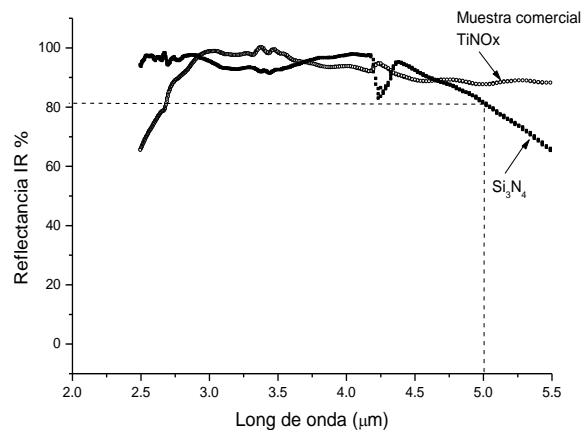


Fig..18. Reflectancias IR de una muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y de una muestra de  $\text{TiNO}_x$  comercial.

Elaboración Mediante PCVD de Películas de TiO<sub>2</sub> para uso en Fotocatálisis [13].

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un semiconductor comúnmente utilizado en procesos de fotocatalisis para la purificación de aguas contaminadas. Esto es debido a que posee, en presencia de luz ultravioleta, un fuerte poder de oxidación para la descomposición de sustancias orgánicas. El TiO<sub>2</sub> presenta tres posibles fases cristalinas: rutilo, brookita y anatasa, en particular esta última muestra una mayor actividad fotocatalítica debido a sus propiedades superficiales. Muchas veces el TiO<sub>2</sub> suele ser utilizado en forma de película delgada, y lo usual en estos casos es depositarlo sobre sustratos transparentes, vidrios o plásticos, existiendo varias técnicas para llevarlo a cabo. Una forma, es mediante procesos químicos en fase líquida, en estos casos el TiO<sub>2</sub> es sintetizado en la superficie del sustrato a partir de soluciones de compuestos de Ti. Por otra parte también existen técnicas de deposición a partir de soluciones en fase vapor asistido por plasma, la técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) es una de ellas.

Nuestro trabajo se centra en lograr la elaboración de películas delgadas de TiO<sub>2</sub>, mediante la técnica de Plasma CVD, que califiquen para su aplicación en procesos de purificación de agua mediante fotocatalisis heterogénea. En nuestro trabajo fue utilizado un reactor de plasma CVD (PCVD), los sustratos utilizados para los depósitos fueron de vidrio, y la síntesis del TiO<sub>2</sub> se realizó a partir de isopropóxido de titanio, utilizado un flujo de O<sub>2</sub>. Se probaron varias temperaturas de deposición desde temperatura ambiente hasta 600°C.

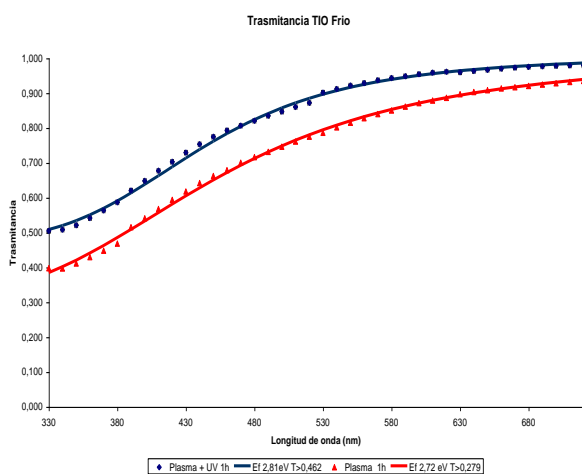


Figura 19. Transmitancias en el UV-visible de películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por plasma CVD sobre un sustrato de vidrio a una temperatura de 600°C.

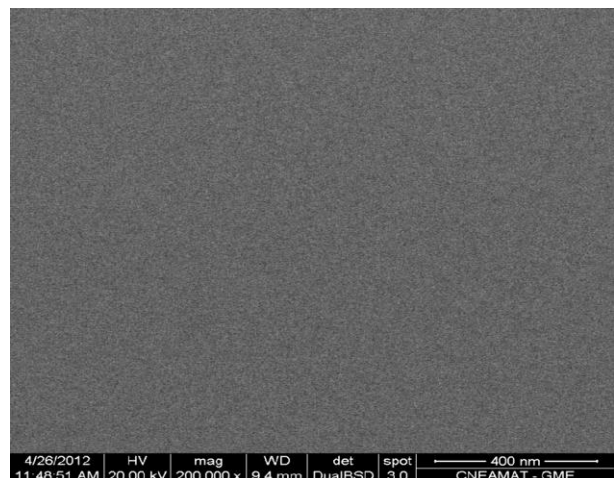


Figura 20 Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio a una temperatura de 500°C obtenida por PECVD.

Se obtuvieron las transmitancias en el UV-visible buscadas con películas de muy buena adherencia y resistencia mecánica, asimismo, se comprobó que las temperaturas de proceso determinan el tipo de estructura que adopta el TiO<sub>2</sub> en la conformación del recubrimiento.

Recubrimiento de nitruro de silicio (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) para uso en microcalefactores para sensores, [14]

Toda la gama de sensores, que demanden una pequeña inercia térmica en su uso, y una reducción en su consumo de potencia, son terreno fértil para la aplicación de las estructuras de micro calefactores micro maquinados sobre sustrato de Silicio (MHP:Micro-Hot-Plate). La tendencia a la miniaturización de los dispositivos sensores, y a la integración de los mismos en sistemas microelectrónicos, hacen a estos dispositivos ideales para su uso como soporte de sensores, por ejemplo, sensores de gases, tanto en su versión de óxidos-semiconductores como de películas de semiconductores orgánicos o polímeros conductivos, termo pilas para la detección de radiación infrarroja, etc.

Estos recubrimientos se realizaron mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en un recubrimiento monocapa, con una mezcla gaseosa utilizando Hexamethyldisilazano (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con el aporte de nitrógeno como gas reactivo. El proceso se desarrolló en una etapa, con el sustrato termalizado a 500°C / 750°C, y con y sin potencial de BIAS. Los recubrimientos se realizaron sobre sustratos de silicio. El recubrimiento buscado tiene como objetivo detener el ataque del Si<100> (stop etching) realizado con KOH en solución acuosa, con 35gr. de KOH en 65gr. de H<sub>2</sub>O a 80°C, debiendo ser idealmente su espesor de 1µm, y de baja tensión residual.

El recubrimiento obtenido presenta las siguientes características: Cumple con los espesores buscados, obteniéndose una velocidad de deposición de 3µm/hora. Dureza promedio 1 GPa. Se verificó la adherencia al sustrato por medio del método de cinta adhesiva. A fin de realizar este ensayo, se probaron distintas cintas adhesivas hasta encontrar una que cumpliera los requisitos de la norma (fuerza adhesiva ≥ 9.8 N para una superficie de contacto de 12 x 25 mm) y se realizaron ensayos con los tres diferentes tiempos de remoción de la cinta, siendo la misma satisfactoria.

Se logró un recubrimiento capaz de resistir el ataque de la solución de KOH en frío y con soluciones calentadas a 80°C, por un período de tiempo no inferior a las ocho horas.



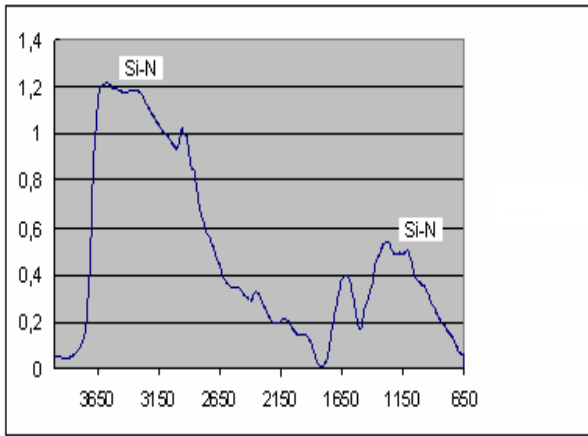


Figura 21 Espectros FTIR producidas Z6079 con el aporte de N<sub>2</sub>.

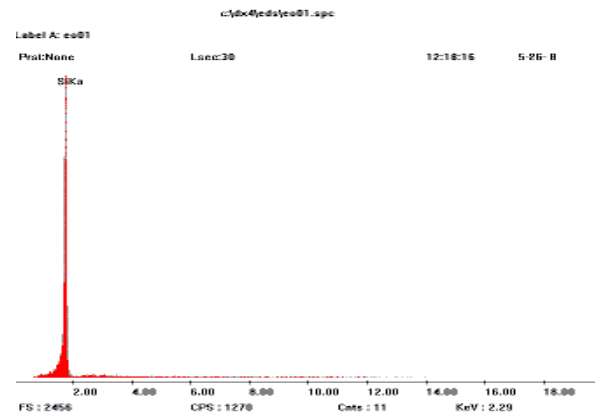


Figura 22. Análisis con microscopio electrónico de barrido. EDAX.

Recubrimiento de carburo de titanio para uso en coversores térmicos de la energía solar. [15]. El carburo de titanio, es un sólido cristalino, negro, muy duro que conduce la corriente eléctrica y es estable frente a los ácidos. Por su resistencia a las altas temperaturas, es un buen candidato para la elaboración de absorbedores térmicos de la energía solar. Por este motivo, se elaboraron recubrimientos de TiC sobre sustratos metálicos. Las cualidades buscadas son alta absorbancia de la radiación solar (rango:  $0.3 \mu\text{m} < 2 \mu\text{m}$ ) y baja emitancia térmica en el rango  $> 2 \mu\text{m}$ . Además los recubrimientos deben mantener las cualidades ópticas a temperaturas mayores a los  $300^\circ \text{C}$ . Los recubrimientos se realizaron mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), con un reactor de descarga continua (globe discharge), con un potencial de sustrato de 500VCC, con una mezcla gaseosa utilizando isopropóxido de titanio con el aporte de metano como gas reactivo. El proceso se desarrolló en una etapa, con el sustrato termalizado a  $700^\circ \text{C}$ . Los recubrimientos se realizaron sobre distintos materiales tales como acero AISI M2, y Silicio. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de composición química, estructura y propiedades ópticas y mecánicas del recubrimiento, el TiC presenta la tonalidad negra oscura y la resistencia a altas temperaturas requerida, además tiene una gran afinidad química con el acero, lo que le da muy buena adherencia a ese sustrato. Esta alta adherencia es promovida por la difusión del carbono liberado por el metano hacia el interior del acero. Esta difusión genera un gradiente de concentración de C, generando una interfase no abrupta entre el sustrato y el recubrimiento, este efecto provoca un buen anclaje del recubrimiento al sustrato. Los depósitos de TiC mediante CVD son ampliamente utilizados hoy día para el recubrimiento de herramientas mecánicas de corte.

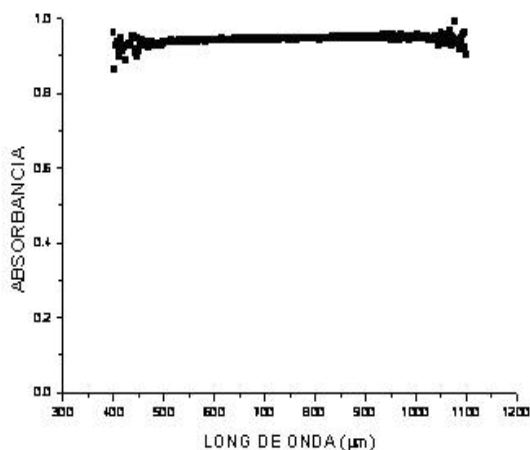


Figura 23. Espectro de absorbancia visible del TiC sobre acero AISI M2.

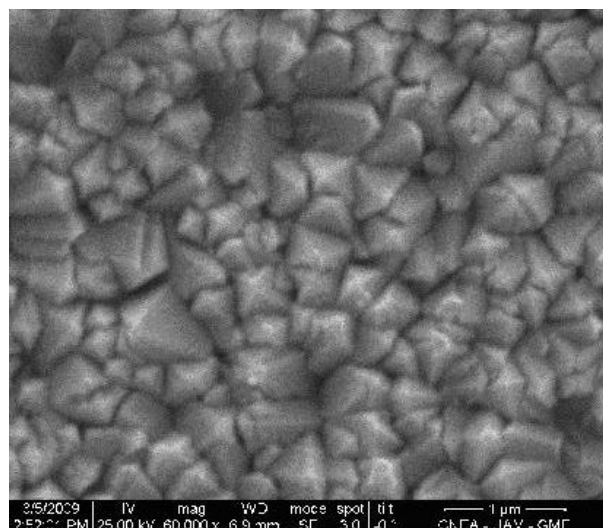


Figura 24. Micrografía superficial de una película de TiC crecida sobre sustrato de silicio monocristalino( 60.000X).

Fabricación caracterización de nanotubos de carbono mediante la técnica de plasma CVD con sistema de calefacción interna. [16].

Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono (CNTs), los convierten en elementos valiosos para su aplicación en microelectrónica, y por lo tanto, constituyen un aporte muy importante en el área de nano tecnología, en nuestro caso en particular, para la fabricación de nano sensores.

En el presente trabajo, se muestran los resultados experimentales, discusión, y conclusiones, referidos a su fabricación, mediante la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), en un reactor de tubo horizontal de pyrex, utilizando metano como gas precursor en forma aislada, y con el aporte de gases auxiliares como hidrógeno y argón, a presiones variables, y una descarga de R.F. de 1000w de potencia de salida actuando como medio ionizante, de esta manera, se logró la síntesis de nano tubos de carbono sobre un sustrato de hierro (AISI 316), calefaccionado con una resistencia eléctrica interna, variando la temperatura de proceso de 200°C a 700 °C, el mismo se utilizó recubierto con nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y sin recubrir, los cuales cumplieron la función de catalizador y centro de nucleación.

Los resultados obtenidos dependieron de las diferentes condiciones de proceso, las cantidades producidas por proceso son de aproximadamente 0,1gr, la morfología y dimensiones de los mismos resultaron satisfactorias, siendo la longitud promedio de 8µm, el diámetro promedio de 40nm, resultando aptos para ser utilizados en la fabricación de nano sensores. Se observó que con el aumento de temperatura el diámetro del nanotubo tiende a disminuir, la disminución de potencia de radiofrecuencia y temperatura simultáneamente, favorece la aparición de estructuras esféricas, el uso de hidrógeno en el proceso inhibió la formación de nanotubos.

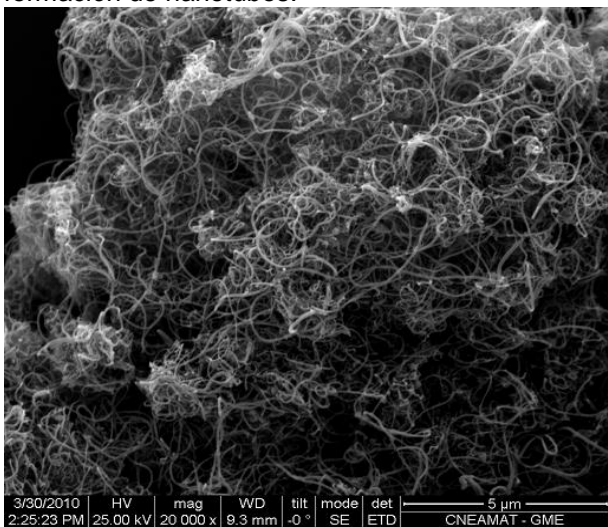


Figura 25. Imagen SEM nanotubos de carbono

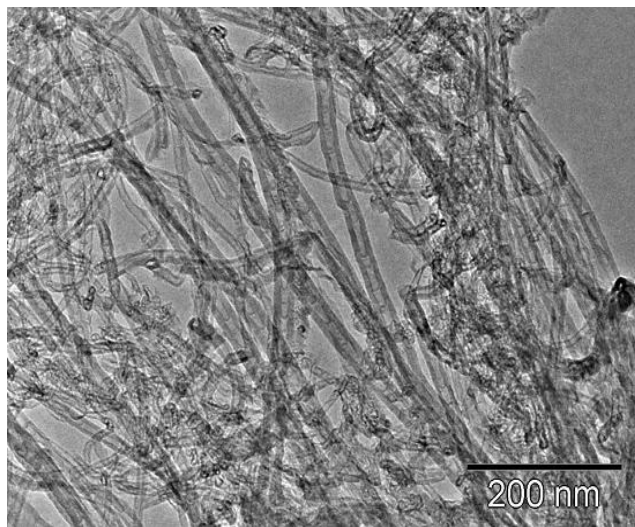


Figura 26. Imagen TEM nanotubos de carbono

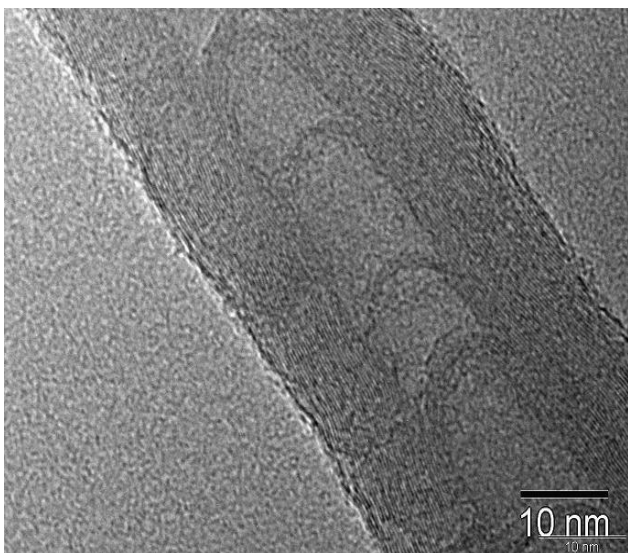


Figura 27. Imagen de un nanotubo de carbono, vista de su Estructura interna multicapa. (TEM)

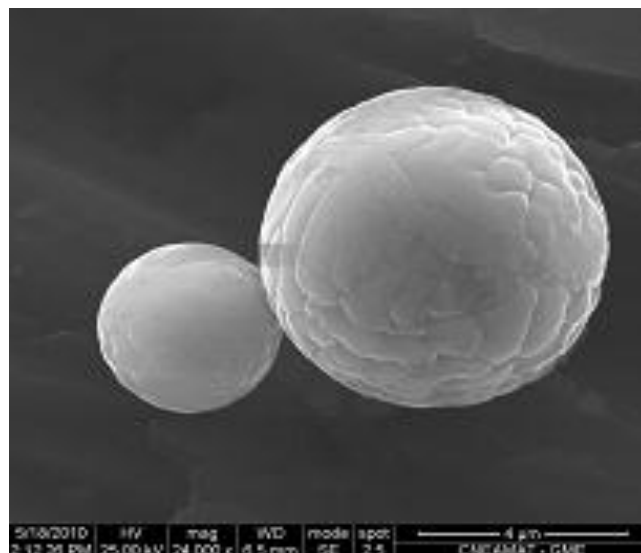


Figura 28. Esferas huecas de carbono potencialmente útiles para el transporte de especies químicas (medicamentos).

#### 4. Conclusiones

El estudio de estos procesos, se basa en la convicción, que el desconocimiento de esta moderna técnica de recubrimientos superficiales, crea una dependencia tecnológica, que se traduce en la falta de competitividad de la industria nacional, con sus evidentes consecuencias económicas.

Dentro de los recubrimientos de última generación, algunos pocos son realizados en el país, por ejemplo (nitruro de titanio TiN), mientras que otros, de muy alta tecnología, provienen de países centrales, estando su información fuertemente restringida por el secreto industrial en los países que la poseen, tal es el caso del oxinitruro de titanio (Tinos) para uso en colectores solares, y otros en sus últimas etapas de investigación,

tal el caso de los recubrimientos de Dióxido de silicio ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ) para uso óptico sobre sustratos orgánicos, nitruro de silicio -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - para uso en micro electrónica y nanotecnología, Diamond like (DLC) para uso en herramientas de corte, y otros, igualmente importantes, siendo su ingreso al área industrial muy reciente, y cuya aplicación se reduce a países como Japón, Alemania, EEUU, y otros de primer nivel industrial. La implementación de esta técnica en nuestro país, minimizará la importación de materiales así tratados (herramientas de corte, matricería, lentes para óptica, implantes quirúrgicos, etc.), así como los equipos comprados "llave en mano" para su producción.

En síntesis:

Desde el punto de vista económico, analizando costos y beneficios que se obtendrían al utilizar este proceso para la industria los resultados fueron muy satisfactorios: se aumenta sustancialmente la vida útil de los materiales recubiertos, se disminuyen tiempos improductivos provenientes del cambio de herramientas que se utilizan para mecanizar, aumenta la producción, mejora la calidad del producto terminado, los costos unitarios totales de un producto que se obtiene al ser recubierto son inferiores a los de una pieza meramente de material resistente, a pesar de que ambos tienen las mismas propiedades superficiales. Todo esto nos da indicios que podríamos tener productos de alta calidad y bajo costo, lo cual se considera como una oportunidad para poder penetrar en el mercado latinoamericano y eventualmente mundial.

## Referencias

- [1] J. Cuomo & W. D. Westwood, "Handbook of Plasma Processing Technology" Cap 2, Ed. by S. M. Rosnagel, J. Noyes Publications, New Jersey, (1990).
- [2] B. Chapman "Glow Discharge Processes", John Wiley and Sons, New York (1980).
- [3] M. Lieberman, A. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing". Wiley & Sons, New York, (1994).
- [4] Escuela Latinoamericana de Procesamiento por Plasma CNEA-JICA. 2005. Apuntes A. Rodrigo.
- [5] C.A. Lasorsa, P.M. Perillo, P.J. Morando, "PROTECTIVE  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  COATINGS ON STEEL PREPARED BY PLASMA ACTIVATED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION" Surface and Coatings Technology 204 (2010).
- [6] C. Lasorsa, P. Perillo, R. Versaci, RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO DE  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS APLICADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD. SAM/CONAMET 2007- San Nicolas- Argentina.
- [7] C. Lasorsa, P.J. Morando, A. Rodrigo "Effects of plasma oxygen concentration on the formation  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  films by low temperature PECVD" Surface and Coatings Technology 194 (2005).
- [8] C. Lasorsa, R. Versaci, P. Perillo "USO DE PRECURSORES ORGANOSILICONADOS PARA RECUBRIMIENTOS TRANSPARENTES SOBRE SUSTRATOS ORGÁNICOS POR PLASMA CVD". CONAMET/SAM 2006 -Santiago de Chile- Chile.
- [9] C. Lasorsa, P. Pineda Ramos, R. Versaci, P. Morando, R. Laferrara, F. de la Rosa, K. Pierpauli, A. Lamagna, A. Boselli. RECUBRIMIENTO DURO DE CARBURO DE SILICIO SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS Y DE SILICIO APLICADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD. Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET /SAM 2012 Viña de Mar Chile.
- [10] C. Lasorsa, P. Pineda Ramos, R. Versaci, J. Trilleros, Irene Huerta. EJECUCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DUROS DE CARBURO DE SILICIO SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS APLICADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD. Segundo Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma - 2nd IMRMT. BUCARAMANGA COLOMBIA. 2013
- [11] C. Lasorsa, P. Pineda Ramos, J. I. M. Volosín, R. Versaci, P. Morando, A. Lamagna, A. Boselli RECUBRIMIENTO DURO SIMIL DIAMANTE (DLC) SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS Y DE SILICIO APLICADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD. Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM / CONAMET - Rosario, Argentina.
- [12] N. Di lalla, C. Lasorsa, P. Pineda Ramos, J. I. M. Volosín. ELABORACIÓN DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS PARA APLICACIONES A ALTAS TEMPERATURAS A PARTIR DE RECUBRIMIENTOS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . XXXIV Reunión de Trabajo de Asociación ASADES. 2011. Santiago del Estero.
- [13] N Di Lalla, C Lasorsa, P. Pineda Ramos Elaboración Mediante PCVD de Películas de  $\text{TiO}_2$  para uso en Fotocatálisis Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET /SAM 2012 Viña de Mar Chile.
- [14] C. Lasorsa, J. Giménez, C. Arrieta, RECUBRIMIENTO DE NITRURO DE SILICIO ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) PARA USO EN MICROCALEFACTORES PARA SENSORES. CONAMET/SAM 2008. Santiago de Chile- CHILE.
- [15] C. Lasorsa, N. Dilalla, P. Perillo, P. J. Morando, R. Versaci, R. Lucio "RECUBRIMIENTO DE CARBURO DE TITANIO PARA USO EN CONVERTORES TÉRMICOS DE LA ENERGÍA SOLAR" SAM/CONAMET 2009 Bs. As. Argentina.
- [16] C. Lasorsa, M. Pérez, I. Tropper, A. Lamagna, A. Boselli, R. Versaci FABRICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA CVD CON SISTEMA DE CALEFACCIÓN INTERNA. XI IBEROMET CONAMET/SAM 2010. Viña de Mar, CHILE.