

Concepción y preparación de un recubrimiento protector en forma de película compósito a base de carburo de titanio

J.A. Montes de Oca and J.A. Galaviz

*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira del IPN,
Km. 14.5 Carret. Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira, Tamps. México.*

J.R. Vargas-García

*Depto. Ing Metalúrgica, ESQIE-IPN, UPALM Unidad Zacatenco,
Av. IPN S/N, Col Lindavista, 07738 Mexico DF.*

Y. LePetitcorps and J.P. Manaud

*ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I,
87, Av. du Dr. Schweitzer 33608 Pessac-Cedex, France.*

Recibido el 25 de mayo de 2007; aceptado el 10 de julio de 2007

Los nitruros y carburos de metales de transición (p.e. Ti, V, Hf, etc.) son ampliamente conocidos como materiales refractarios debido a su alto punto de fusión, elevada dureza y elevado módulo de Young. Sin embargo, su fragilidad induce una baja resistencia a la fisuración, sobre todo cuando estos materiales se depositan sobre sustratos con un coeficiente de dilatación térmica muy diferente. En el campo de materiales, diversas técnicas de depósito han sido utilizadas para la síntesis de recubrimientos de nitruro y carburo de titanio. Con el propósito de elaborar un recubrimiento duro, refractario e impermeable para proteger un componente metálico de tungsteno expuesto a un metal líquido agresivo, en este estudio se reporta la concepción y la preparación de recubrimientos de TiC a 1000°C por CVD, y recubrimientos a base de TiC y de tipo compósito $Ti_{1-x}W_x/TiC_x$ por evaporación reactiva asistida por plasma a 250 y 500°C, respectivamente. El efecto de diferentes parámetros experimentales fue correlacionado con la estructura cristalina, textura, morfología y composición química de los depósitos. La microestructura, el tamaño del cristal y la morfología de las películas se estudió por medio de difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB). La composición química fue determinada por espectroscopia de electrones Auger (EEA) y microsonda de rayos X (EPMA, por sus siglas en inglés). Finalmente, la resistencia a la fisuración fue evaluada después de un tratamiento térmico a 1000°C para el caso de recubrimientos elaborados por evaporación reactiva asistida por plasma.

Descriptores: Películas compósito; TiC; recubrimientos protectores; fisuración.

Transition metal nitrides and carbides have widely been used as refractory materials due to their high melting point, high hardness and high Young's modulus. However, its fragility induces a low cracking resistance, mainly when these materials are deposited on substrates with a very different thermal expansion coefficient. Several techniques have been widely used for depositing nitride and titanium carbide coatings. In order to obtain a hard refractory coating for protecting a tungsten device exposed to an aggressive liquid metal, in this study we report the design and synthesis of TiC coatings obtained by CVD at 1000°C, and TiC-based coatings and $Ti_{1-x}W_x/TiC_x$ composite films obtained by activated reactive evaporation process (ARE) at 250 and 500°C respectively. The effect of different experimental parameters was correlated with crystalline structure, texture, morphology and chemical composition of the deposits. The microstructure, crystal size and morphology of the films were evaluated by x-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM) respectively. The chemical composition of the films was evaluated by Auger electron spectroscopy (AES) and electron probe microanalysis (EPMA). Finally, cracking behavior of the films prepared by the ARE technique was evaluated by a heat treatment at 1000 °C during 30 min in an He atmosphere.

Keywords: Composite films; TiC-based coatings; protecting coatings; cracking behavior.

PACS: 52.77.Fv; 61.10.Nz; 68.35.Dv; 81.15.Gn

1. Introducción

El comportamiento de un material sometido a una función específica es con frecuencia mejorado ya sea mediante la modificación de sus propiedades por medio de tratamientos termomecánicos (material masivo con las propiedades deseadas), o mediante un tratamiento superficial elaborando un recubrimiento adecuado. Dicho recubrimiento puede elaborarse como recubrimiento monolítico o en multicapas [1]. En cuestión de protección de materiales, cada vez más se requieren componentes mejor adaptados a funciones específicas, las cuales implican simultáneamente varios fenómenos, por ejemplo, erosión, corrosión, estabilidad termodinámica,

impermeabilidad, fricción, etc. Así, una mejora del comportamiento de los materiales se asegura regularmente mediante la aplicación de un recubrimiento duro y refractario. El carburo de titanio ha sido ampliamente utilizado en estas condiciones por su elevada dureza, su elevado módulo de Young, su alto punto de fusión y su buena conductividad térmica [2]. Sin embargo, cuando la diferencia de propiedades mecánicas entre el recubrimiento y el sustrato es significativa, por ejemplo, TiC y W, el recubrimiento presenta un elevado nivel de esfuerzos residuales, los cuales dan lugar a la formación de fisuras durante el enfriamiento [3]. A este respecto, diversos estudios sobre la concepción y la realización de recubrimientos duros y protectores han sido llevados a cabo [1]. Sin

embargo, en la actualidad se han desarrollado muy pocos estudios fundamentales que tomen en cuenta las propiedades finales del sistema recubrimiento/sustrato en función de la evolución de la microestructura del recubrimiento. Además, es muy conocido que las propiedades de un recubrimiento dependen de los parámetros de elaboración al existir una modificación de la microestructura y/o de la orientación cristalina, lo cual permite un control del nivel de esfuerzos residuales en el recubrimiento y por consiguiente permite controlar la fisuración del mismo [4].

El objetivo de este estudio fue la concepción y la realización de un recubrimiento refractario para la protección de un dispositivo de W que se encuentra en contacto con uranio líquido. Uno de los problemas principales está asociado a una inestabilidad termodinámica entre el W y el U, provocándose una disolución permanente del W en la fase líquida. La interposición de un recubrimiento para aislar la fase líquida del W resultaba pues necesaria para mejorar el desempeño del sistema. Este recubrimiento debería por lo tanto presentar una estabilidad termodinámica con el W, pero también con el U, una buena adherencia al sustrato de W, ser refractario e impermeable, y presentar una buena resistencia a la erosión. Como la temperatura de fusión del W es muy elevada, varias técnicas de elaboración podían ser empleadas. En el campo de tratamientos superficiales, las técnicas mayormente utilizadas han sido el CVD y PVD. Así, en este trabajo se reporta la selección y la preparación de un recubrimiento refractario e impermeable elaborado por CVD y evaporación reactiva asistida por plasma (ARE, por sus siglas en inglés).

2. Selección de materiales

Con el fin de encontrar el recubrimiento aislante que mejor se adaptara al sistema W/U, se efectuó una selección de materiales entre los que poseen una elevada dureza, clasificados por Holleck en función de la naturaleza de sus enlaces químicos [5]. Los materiales que exhiben un enlace metálico presentan en general una buena tenacidad y una buena adherencia al sustrato y un elevado módulo de Young, mientras que los materiales de enlace covalente presentan en general una dureza muy elevada. Por último, los materiales de carácter iónico presentan una buena estabilidad química y un módulo de Young muy bajo. Todos estos materiales poseen una dureza y un punto de fusión elevados. En cuanto al coeficiente de expansión térmico (CET), generalmente éste aumenta de materiales con enlace covalente hacia los materiales con enlace metálico, pasando por los materiales con enlace iónico. Para la selección de los materiales que podrían aplicarse como recubrimientos protectores, se encontraron diversos problemas, ya que es muy difícil satisfacer todas las propiedades requeridas de manera simultánea. En el caso del sistema recubrimiento protector/sustrato de tungsteno, un recubrimiento monocapa habría podido difícilmente satisfacer todas las propiedades requeridas, ya que la adherencia y la tenacidad son propiedades que se contraponen con la resistencia mecánica y la dureza. Considerando las propiedades requeridas para el

recubrimiento protector, es interesante remarcar que de los materiales anteriormente mencionados, los compuestos de carácter metálico parecieron ofrecer las mayores características. Después de un análisis de la estabilidad termodinámica, tomando en cuenta algunas isothermas a alta temperatura del diagrama ternario de fases W-Ti-C y Ti-C-U [6], el carburo de titanio (TiC) fue finalmente seleccionado. Sobre todo, teniendo en cuenta que este tipo de material puede ser elaborado por técnicas de depósito como CVD y PVD.

3. Procedimiento experimental

3.1. Elaboración de recubrimientos de TiC por CVD

Los depósitos fueron realizados en un reactor vertical de pared fría a presión atmosférica, como se muestra en la Fig. 1a, sobre placas de W ($1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$) utilizados como sustratos, los cuales se pulieron con un abrasivo de alúmina hasta obtener un acabado espejo. La temperatura de depósito fue de 1000°C , asegurando el calentamiento del sustrato por medio de inducción con un generador de alta frecuencia. Para la elaboración de los depósitos se utilizó una mezcla de gases compuesta de tetracloruro de titanio, TiCl_4 (99.9 % de pureza), de hidrógeno, H_2 (N50) y de propeno, C_3H_6 (99.8 % de pureza). Debido a que el TiCl_4 es líquido a temperatura ambiente, éste se calentó a 60°C en un evaporador con ayuda de un baño térmico, con el fin de asegurar una fase gaseosa y transportarlo por medio de un flujo de H_2 hacia el interior del reactor. Con el fin de mantener el precursor en fase gaseosa hasta la entrada del reactor, se colocó una resistencia de calentamiento alrededor de la línea de alimentación después de la salida del evaporador y hasta la entrada del reactor, y para evitar una posible contaminación, todas las líneas de gas, la entrada y la salida del reactor fueron de acero inoxidable. Los parámetros experimentales utilizados para el depósito de las películas fueron los siguientes: flujo del precursor metálico, Q_{TiCl_4} de 5 a 30 ccm, flujo total de hidrógeno, Q_{H_2} de 475 a 800 ccm, flujo de propeno, $Q_{\text{C}_3\text{H}_6}=15$ ccm, flujo total de gas, Q_{tot} de 500 a 850 ccm y duración de depósito, $t_{\text{dep}} = 5$ min. La dilución del precursor de titanio (α) se definió en función del flujo total como $\alpha = Q_{\text{tot}}/Q_{\text{TiCl}_4}$. Para la elaboración de los depósitos de TiC la dilución α se varió de 30 a 100.

3.2. Elaboración de recubrimientos de TiC y de TiC/Ti por ARE

Los depósitos realizados por evaporación reactiva asistida por plasma (ARE) se llevaron a cabo en un equipo Leybold modelo L560 a temperatura ambiente y a 500°C sobre sustratos de W ($1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$). En el caso de los recubrimientos obtenidos a temperatura ambiente el sustrato fue polarizado negativamente, mientras que para los recubrimientos obtenidos a 500°C el sustrato fue conectado a la masa, con la presencia de una antena polarizada negativamente. En ambas condiciones de temperatura, el depósito se llevó a cabo evaporando una fuente de Ti (99.8 % de pureza) por medio de un haz de

TABLA I. Parámetros experimentales utilizados para la elaboración de películas de TiC y de TiC/Ti por ARE.

Tipo de película	Temperatura de depósito (°C)	P_{Ar} (Pa)	$P_{C_3H_6}$ (Pa)	Densidad de potencia (W/cm ²)	Velocidad de depósito (μm/mn)
Titanio	~ 250	0.1	xxx	0.2	0.6
Carburo de titanio	~ 250	xxx	0.1	0.2	0.6
Carburo de titanio	500	xxx	0.1	0.3	0.5

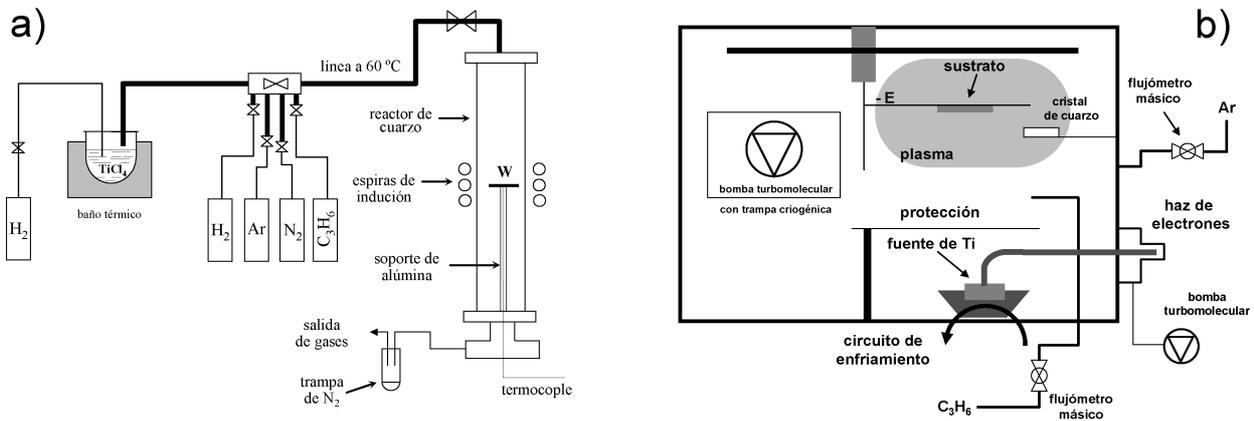


FIGURA 1. Esquema de los equipos utilizados para la elaboración de los depósitos, a) reactor CVD y b) sistema de depósito ARE.

electrones incidente a 90°. Dicha evaporación estuvo asistida con un plasma reactivo de C₃H₆, a una presión total, $P_{tot} = 0.1$ Pa, (Fig. 1b). Los parámetros experimentales utilizados para la elaboración de las películas se muestran en la Tabla I. Es importante señalar que la elaboración de la película intermedia de Ti se llevó a cabo en ausencia total de una atmósfera de propano y una vez obtenida la película de Ti se fabricó por encima la película de TiC. La preparación de la superficie de los sustratos fue la misma utilizada en el caso de CVD. En la técnica ARE, el sustrato de tungsteno fue colocado en un porta-sustrato localizado a una distancia de 15 cm de la fuente de titanio, como se muestra en la Fig. 1b. La velocidad de depósito y el espesor de las películas fueron evaluados por medio de un dispositivo de cuarzo marca Inficon, previamente calibrado. El comportamiento a la fisuración de los depósitos se evaluó mediante un tratamiento de recocido que consistió de un calentamiento a 1000°C durante 30 min y un posterior enfriamiento a temperatura ambiente, bajo presión atmosférica de argón. La estructura cristalina y el tamaño del cristal de todos los depósitos elaborados en este trabajo se evaluaron por DRX usando un equipo Philips PW 1820 con radiación de Cu $K\alpha$, mientras que la microestructura y la morfología de las películas se analizaron por MEB utilizando un equipo marca Jeol JSM-6300. Finalmente, la composición química de los recubrimientos se determinó por microsonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de electrones Auger (EEA), utilizando un equipo marca VG Microlab 310-F y un equipo SX 100 CAMECA, respectivamente.

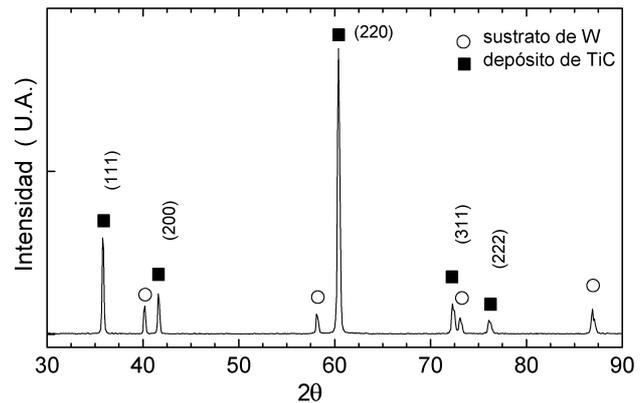


FIGURA 2. Difractograma de rayos X de un depósito característico de carburo de titanio obtenido a 1000°C por CVD.

4. Resultados y discusión

4.1. Recubrimientos elaborados por CVD

Los recubrimientos de TiC obtenidos por CVD a 1000°C se llevaron a cabo a una velocidad de depósito de 2 μm/min. Un estudio preliminar permitió la determinación de las mejores condiciones de depósito. En dicho estudio, una reducción del flujo total Q_{tot} de 1600 a 800 cm³/min no mostró ninguna influencia sobre el comportamiento a la fisuración para un valor de dilución $\alpha=30$ y un mismo espesor de depósito. Los resultados de DRX pusieron de manifiesto que la fase estequiométrica fcc del carburo de titanio [7], bajo cualquier condición de dilución α siempre estuvo presente, con una mar-

cada orientación preferencial, como se muestra en la Fig. 2. Eso fue confirmado por los análisis químicos realizados por EPMA y EEA. Adicionalmente se puede mencionar que la presencia de cloro y de oxígeno, posiblemente provenientes del precursor inorgánico, no se detectó en los depósitos obtenidos para todas las condiciones experimentales.

La Fig. 3 muestra las imágenes de la morfología de superficie, característica de los depósitos de TiC obtenidos en función de la dilución α . De las micrografías, resulta evidente que los depósitos elaborados con una dilución $\alpha=30$ y $\alpha=35$ exhibieron una fisuración muy importante, la cual fue inducida por una relajación de los esfuerzos residuales durante el enfriamiento. En este caso, los depósitos de TiC estuvieron formados por cristales que presentan una estructura columnar en forma de plaquetas sobre la superficie, con un tamaño aproximado de $2.5 \mu\text{m}$ (Figs. 3a y 3b). Conforme la dilución del precursor se incrementó a valores de $\alpha=45$ y $\alpha=75$, la morfología que exhibieron los cristales fue más redondeada, compuesta en este caso de granos aún columnares, con microdomos aciculares en superficie, como se muestra en la Fig. 3d. Cabe señalar que la fisuración de la película de TiC fue cada vez menos evidente conforme la dilución α aumentó, observándose sólo microfisuras en el depósito obtenido con una dilución $\alpha=75$. Estas fueron evidentes sólo en imágenes formadas con electrones retrodispersados. En el caso de los depósitos realizados con una dilución $\alpha=100$, las películas obtenidas estuvieron compuestas de granos columnares con microdomos en forma de coliflor sobre la superficie, como se muestra en Fig. 3e y no se observó ninguna evidencia de microfisuración de los depósitos. El tamaño de los cristales en este último caso fue considerablemente más pequeño. Una evaluación del tamaño del cristal (L) de los depósitos de TiC en función de la dilución α se llevó a cabo por DRX utilizando la fórmula de Scherrer [8].

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada, B es el ancho del pico y θ es el ángulo de Bragg. Estos resultados mostraron una buena coherencia con las características morfológicas de los depósitos. A medida que la dilución α aumentó de 30 a 100, el tamaño del cristal disminuyó de 100 a 30 nm, acompañado de una ligera disminución de la velocidad de depósito.

La Fig. 4 muestra la variación de la velocidad de depósito en función de la dilución α , la cual disminuyó sólo ligeramente a medida que la dilución α aumentó (disminución del flujo del precursor, Q_{TiCl_4}). La ligera disminución de la velocidad de depósito para una dilución $\alpha=100$ se puede explicar por una disminución del precursor de titanio disponible para la formación de TiC. Lo anterior puede sugerir que para valores de α cercanos a 100, la cinética de depósito del TiC estuvo limitada por el transporte de reactivos. Esta etapa parece ser menos importante para valores de $\alpha=75$ (incremento del flujo del precursor, Q_{TiCl_4}), donde se estaría logrando una saturación del precursor. En este último caso, la cinética de

crecimiento de TiC estuvo limitada por las reacciones de superficie. Este comportamiento ha sido ya reportado también por Boiteau-Auvray [9] para valores de dilución comprendidos entre 15 y 35, donde la velocidad de depósito de TiC fue independiente de la dilución α y de la presión parcial de hidrógeno.

El proceso CVD de las películas de TiC elaboradas en este trabajo estuvo controlado por un transporte de reactivos. De esta manera, a medida que la dilución α fue mayor, la cantidad de gérmenes producidos fue igualmente mayor induciendo un refinamiento del tamaño de grano. La fisuración de los depósitos de TiC fue mucho menos evidente a medida que la dilución α aumentó, sin observar ninguna evidencia de fisuras para una dilución $\alpha=100$. Lo anterior podría explicarse por una relación simple de Hall-Petch [10], considerando que a medida que el tamaño de grano disminuyó, se incre-

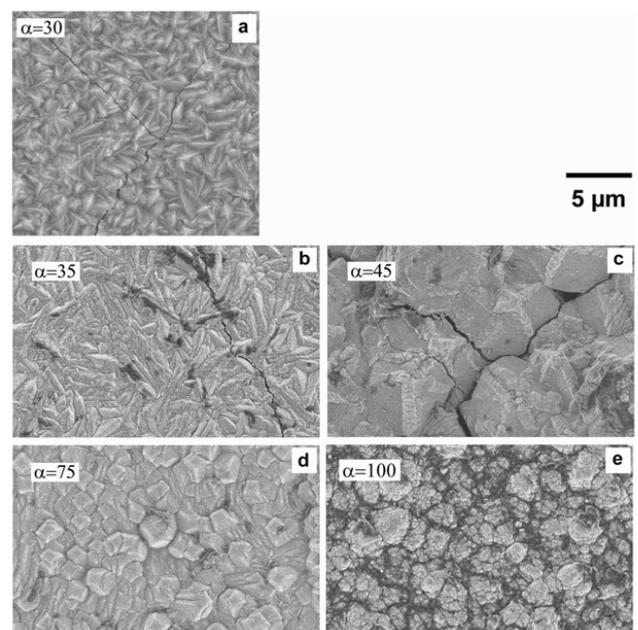


FIGURA 3. Morfología de los depósitos de carburo de titanio obtenidos por CVD en función de la dilución del precursor $TiCl_4$ (α).

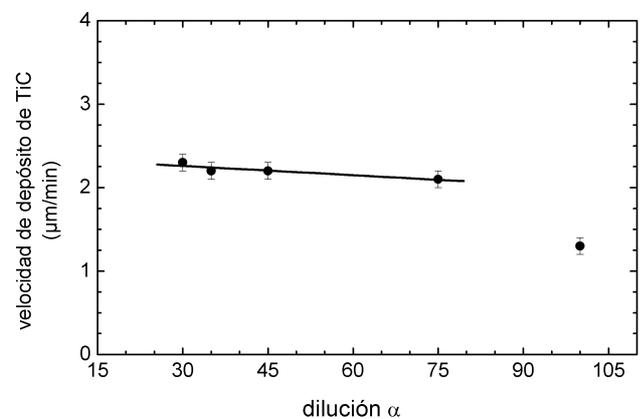


FIGURA 4. Influencia de la dilución del precursor $TiCl_4$ (α) sobre la velocidad de depósito de TiC obtenido por CVD.

mentó el número de límites de grano (barreras para la propagación de fisuras) y por tanto la resistencia máxima del material incrementó considerablemente.

De esta manera, las películas de TiC obtenidas por CVD con una dilución de precursor $\alpha=100$ pueden ser potencialmente consideradas para la protección del dispositivo de W en presencia de uranio líquido.

4.1.1. Medición de la textura

Para conocer el nivel de texturación (orientación preferencial) de las películas obtenidas en este trabajo, se realizó una estimación del coeficiente de textura CT , definido según la siguiente ecuación:

$$CT = \left(\frac{I_{h_1 k_1 l_1}}{I_{h_1 k_1 l_1} + I_{h_2 k_2 l_2}} \right), \quad (2)$$

donde I es la intensidad integrada de los picos de difracción, para la familia más intensa de planos ($h_1 k_1 l_1$), con relación a los planos más intensos según el espectro de polvos ($h_2 k_2 l_2$).

Las películas de TiC elaboradas con una dilución α de 30 y 35 mostraron una fuerte orientación según los planos (220). Para $\alpha=45$, la orientación (220) pasó a ser (200). Las películas obtenidas con una dilución $\alpha=75$ mostraron una orientación predominante según los planos (220). Dado que el proceso CVD de TiC estuvo controlado por un transporte de los reactivos, la evolución de la textura podría explicarse por una afinidad de las especies gaseosas para algunos planos cristalográficos, impuesta por una inhibición en la desorción de ácido clorhídrico. El efecto inhibidor de HCl en el crecimiento de películas de TiC ya fue reportado por Linström *et al.* [11]. Sin embargo, ninguna correlación pudo establecerse entre la textura y la composición de los gases para las condiciones utilizadas en este trabajo. Un comportamiento similar fue encontrado por Eroglu para películas de TiC_xN_y [12].

4.2. Recubrimientos elaborados por ARE

4.2.1. Recubrimientos de TiC elaborados a baja temperatura

En el caso del proceso CVD, la elaboración de los recubrimientos de TiC se llevó a cabo a 1000°C y esto se tradujo, en la mayoría de los casos, en una fisuración importante del depósito ocasionada, como ya se mencionó anteriormente, por los esfuerzos residuales de origen térmico que se establecen entre el sustrato y la película durante el enfriamiento.

Para remediar este problema, en este estudio se exploró también la síntesis de las películas por ARE, a baja y media temperatura de depósito.

Una evaluación del nivel de esfuerzos residuales (intrínsecos y extrínsecos) de las películas será reportada un estudio posterior.

Los resultados característicos de DRX de las películas obtenidas a baja temperatura ($\sim 250^\circ\text{C}$) mostraron la presencia de la fase fcc del carburo de titanio [7], como se muestra en

la Fig. 5. Los picos de difracción asociados a la película presentaron un ensanchamiento sobre la base y un corrimiento de los picos hacia ángulos 2θ más grandes. En la literatura [8], este comportamiento ha sido asociado a la presencia de defectos estructurales en las películas (vacancias, dislocaciones, etc.), a un reducido tamaño de cristal y a la presencia de un gran nivel de esfuerzos residuales en la película. Ahora bien, la evaporación reactiva asistida por plasma (ARE) es un proceso que permite alcanzar elevadas velocidades de depósito, lo cual favorece un crecimiento columnar con un tamaño de cristal muy pequeño (estructura del tipo zona I y/o tipo zona T, de acuerdo al modelo de crecimiento de Thornton) [13], pero que en ciertos casos induce un elevado nivel de esfuerzos residuales (combinación de efectos intrínsecos y extrínsecos) [3]. Todos estos factores en su conjunto provocan el crecimiento de un depósito o recubrimiento con una microporosidad importante. De esta manera, el ensanchamiento de los picos de difracción observado en el espectro de la Fig. 5, puede estar ligado a un efecto combinado de todos los factores precedentes.

Adicionalmente, el corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos 2θ más grandes sugirió un parámetro de red menor al de la fase estequiométrica. De esta manera, el cálculo del parámetro de red (a) de las películas de carburo de titanio se llevó a cabo graficando a vs $\cos^2 \theta$ y extrapolando a a $\cos^2 \theta = 0$. El valor determinado fue de 0.4312(4) nm. Es bien conocido que la fase del carburo de titanio TiC_x admite un dominio de existencia comprendido entre 0.5 y 0.98, donde a_{TiC_x} varía de acuerdo a su composición [9]. Así, el valor del parámetro de red de las películas de carburo de titanio elaboradas por ARE en este estudio fue asociado a una composición teórica de $TiC_{0.6}$, lo cual fue comprobado con los resultados del análisis químico hecho por EPMA y EEA. Por otra parte, una variación de la presión de propeno (atmósfera reactiva) no mostró ningún cambio sobre la composición de las películas. Esto podría explicarse por una disociación parcial del propeno con las condiciones utilizadas en este trabajo.

A diferencia de un patrón de DRX de polvos, en el espectro característico de DRX de las películas de $TiC_{0.6}$ obtenidas por la técnica ARE, se observó una marcada intensidad de los

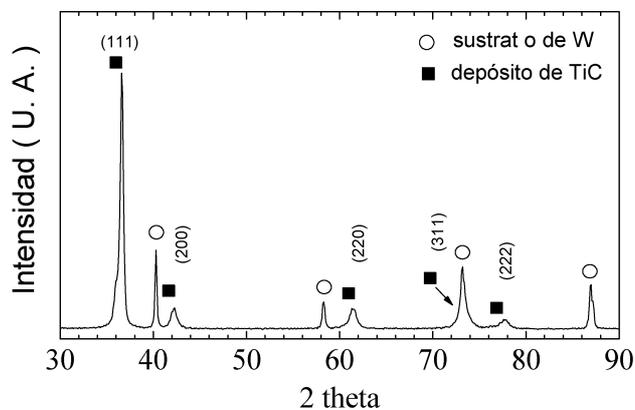


FIGURA 5. Difractograma de rayos X de un depósito característico de carburo de titanio, obtenido a 250°C por el proceso ARE.

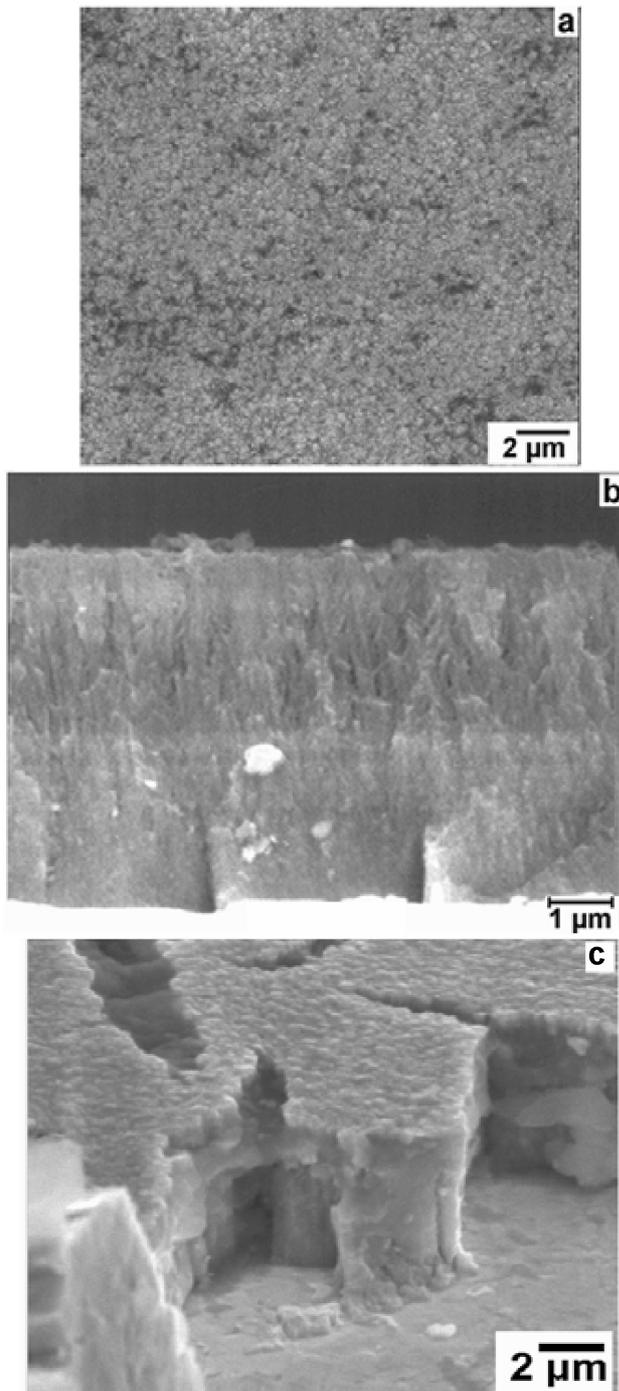


FIGURA 6. Micrografía característica de los depósitos de $TiC_{0.6}$ elaborados por el proceso ARE a $250^{\circ}C$ y una presión total de 0.1 Pa: a) imagen de la superficie, b) sección transversal y c) superficie y sección transversal de una película tratada térmicamente a $1000^{\circ}C$ durante 30 min.

planos (111). Una estimación de la orientación preferencial de las películas se obtuvo mediante el cálculo del CT , el cual fue cercano a la unidad según los planos (111). La orientación preferencial de las películas de $TiC_{0.6}$ fue más marcada conforme el espesor de los depósitos aumentó. Esta conducta podría estar asociada a un efecto conjugado entre la alta velo-

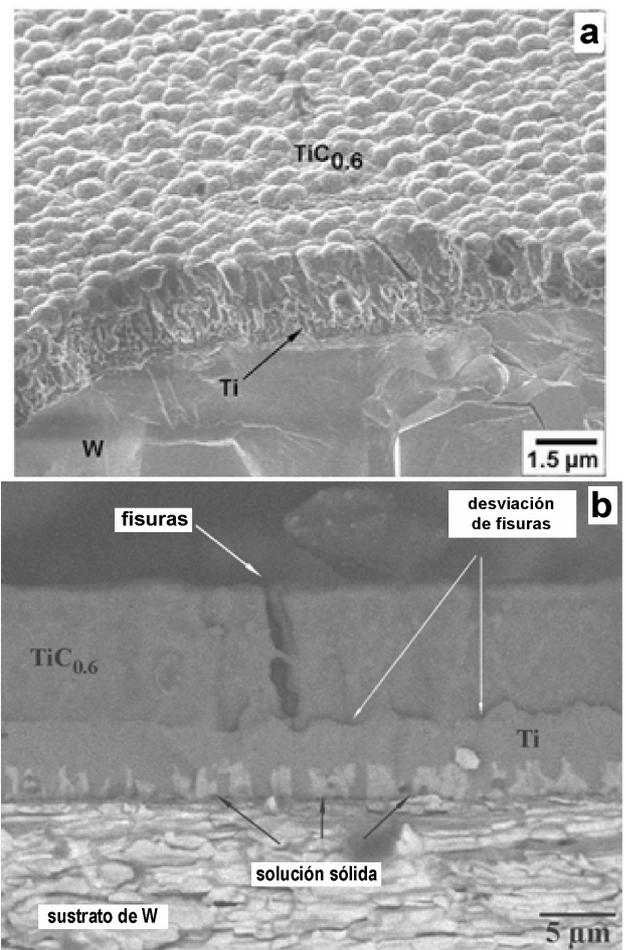


FIGURA 7. Micrografía característica de los depósitos de $TiC_{0.6}$ -Ti elaborados sobre un sustrato de W por el proceso ARE a $250^{\circ}C$ y una presión total de 0.1 Pa: a) depósito antes del tratamiento térmico y b) sección transversal de un depósito después del tratamiento térmico a $1000^{\circ}C$ durante 30 min.

cidad de evaporación y por consiguiente de depósito, y a un bombardeo promovido por los iones del plasma, considerando además la elevada distancia media que recorren los átomos en el espacio libre. En la literatura, la orientación preferencial de una película se ha asociado a una minimización de la energía total del sistema, como resultado de una competición entre la energía de deformación y de la energía de superficie [14]. De acuerdo con el mecanismo propuesto inicialmente por Pelleg *et al.* [14] y reportado por Montes de Oca *et al.* [15] para películas de TiN obtenidas por ARE, a medida que el espesor del recubrimiento se incrementa, la energía de deformación en la película se convierte en la contribución predominante, favoreciendo una texturación según los planos (111). En el caso de las películas de $TiC_{0.6}$ obtenidas por ARE, la texturación podría estar asociada a una minimización de la energía de deformación conforme el espesor aumenta, ya que la energía de superficie no varía en función del espesor, siendo ésta constante para cada plano atómico.

Las Figs. 6a y 6b muestran las micrografías de la superficie y sección transversal de las películas de $TiC_{0.6}$. Di-

chos depósitos están formados por cristales columnares alargados en dirección perpendicular a la superficie de crecimiento con microdomos de tamaño nanométrico sobre la superficie (estructura de tipo zona I, de acuerdo al modelo de Thornton [13]). De acuerdo a las observaciones hechas por MEB con electrones retrodispersados, las películas de $\text{TiC}_{0.6}$ elaboradas con una densidad de potencia del plasma de 0.2 W/cm^2 , no presentaron ninguna evidencia de fisuración. Sin embargo, después del tratamiento de recocido realizado a 1000°C durante 30 min y después enfriado hasta temperatura ambiente, se favoreció una fisuración excesiva sobre toda la superficie del recubrimiento, ocasionando en algunos casos el desprendimiento de la película, como se muestra en la Fig. 6c. Esta fisuración fue asociada a una relajación de los esfuerzos residuales presentes en la película, ocasionados por una gran diferencia de propiedades mecánicas entre el sustrato y la película (coeficiente de expansión térmica, $\text{CET}_{\text{TiC}} = 8.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{CET}_W = 4.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y módulo de Young, $E_{\text{TiC}} = 440 \text{ GPa}$, $E_W = 407 \text{ GPa}$ [3]), pero también a una eliminación de la microporosidad, favoreciendo a su vez una densificación (eliminación de dislocaciones, vacancias y microporos), lo cual se presenta con regularidad en los depósitos PVD que exhiben una estructura columnar.

Considerando que el objetivo de este estudio era obtener un recubrimiento libre de fisuras para proteger un dispositivo de tungsteno, es evidente que las películas de $\text{TiC}_{0.6}$ obtenidas por ARE en este estudio no resultaron las más adecuadas.

4.2.2. Depósitos de $\text{TiC}_{0.6}$ -Ti elaborados a baja temperatura

Con el fin de favorecer la formación de un recubrimiento con gradiente de propiedades, en este estudio se decidió llevar a cabo la elaboración de una película intermedia de titanio, obteniendo el sistema $\text{W/Ti/TiC}_{0.6}$. De acuerdo al diagrama de fases [16], en condiciones de equilibrio termodinámico, el sistema W-Ti forma una solución sólida completa, lo que hace pensar que la presencia de una capa intermedia de Ti permitiría adaptar las propiedades mecánicas y físicas diferentes del sustrato de W y del recubrimiento de TiC , favoreciendo la formación del sistema $\text{W/Ti-W/TiC}_{0.6}$. De esta manera, se depositó una película de Ti de $5 \mu\text{m}$ de espesor, entre el sustrato de W y el depósito de $\text{TiC}_{0.6}$ de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. Una vez hecho los depósitos correspondientes, los resultados de DRX revelaron la presencia de la fase fcc del carburo de titanio [7] y hcp del titanio [17].

La Fig. 7a muestra la morfología de un recubrimiento de $\text{TiC}_{0.6}$ -Ti depositado sobre un sustrato de W. Resulta evidente que la presencia de una película intermedia de Ti modificó sólo ligeramente la morfología de crecimiento del $\text{TiC}_{0.6}$, (estructura de tipo zona I, de acuerdo al modelo de Thornton [13]) exhibiendo una estructura de granos columnares pero ahora con microdomos sobre la superficie en forma de coliflor, con un tamaño comprendido entre 0.5 y $1 \mu\text{m}$. Estos microdomos estuvieron a su vez compuestos de microcristales de forma globular, característicos de un crecimiento

llevado a cabo con una baja movilidad atómica, debido a la baja temperatura de depósito ($\sim 250^\circ\text{C}$), lo cual favorece la aglomeración de átomos. Después del tratamiento térmico realizado a 1000°C durante 30 min, el depósito de $\text{TiC}_{0.6}$ presentó una fisuración importante en superficie. Sin embargo, estas grietas fueron detenidas en la interfase $\text{TiC}_{0.6}/\text{Ti}$. Al igual que en el caso de las películas monocapas de $\text{TiC}_{0.6}$, la fisuración en este caso se puede explicar por dos mecanismos diferentes: una relajación de esfuerzos residuales y una densificación de la película.

Los resultados de DRX de las muestras tratadas térmicamente revelaron la presencia de la fase fcc de $\text{TiC}_{0.6}$ y hcp de Ti, además de la fase correspondiente a la solución sólida Ti-W , formada por una difusión de los átomos del sustrato de W en la película de Ti, sobre un espesor de alrededor de $2 \mu\text{m}$. La composición química de las películas evaluada por EEA reveló la presencia de una solución sólida de $\text{W}_{0.4}\text{-Ti}_{0.6}$. La presencia de esta solución sólida, de carácter dúctil, impidió la propagación de las fisuras (formadas en la película superior) hasta la superficie del sustrato, como se muestra en la figura 7b. Al igual que en el caso de las películas monocapa de $\text{TiC}_{0.6}$, las películas de $\text{TiC}_{0.6}$ -Ti tampoco resultaron las más atractivas para proteger al dispositivo de W, en virtud de la fisuración presente.

4.2.3. Depósitos de TiC elaborados a 500°C

Las películas obtenidas a baja temperatura por ARE presentaron una microporosidad relativamente elevada, mientras que los depósitos elaborados por CVD fueron muy densos pero con una gran cantidad de fisuras debido a una relajación de los esfuerzos residuales de origen térmico. Por estas razones, en este estudio resultó atractivo explorar la síntesis de depósitos a temperatura moderada (500°C), obteniendo beneficios de ambos efectos conjugados de la activación química, debida al plasma, y térmica, debida a la temperatura, con el fin de asegurar una buena difusión durante el crecimiento. De acuerdo a los resultados de DRX, como se muestra en la Fig. 8, el hecho de aumentar la temperatura de depósito a

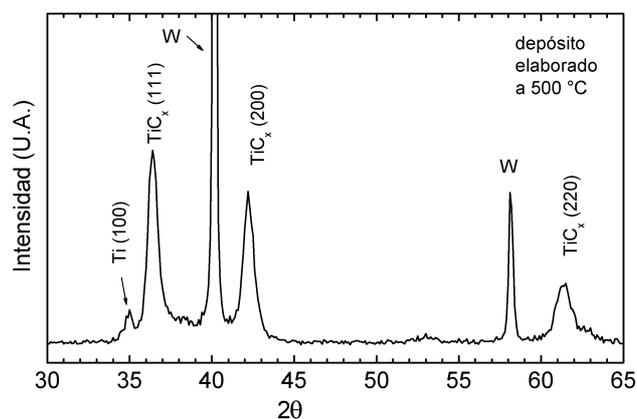


FIGURA 8. Diffractograma de rayos X de un depósito característico de carburo de titanio obtenido a 500°C por el proceso ARE.

500 °C no modificó la sub-estequiometría de la fase de carburo de titanio, prevaleciendo siempre la fase fcc del $TiC_{0.6}$, sino que además favoreció la presencia de una fase individual de Ti finamente distribuida, con una estructura hcp [17], explicado por la presencia de los picos (100) y (002), localizados a ángulos $2\theta=35.1^\circ$ y $2\theta=38.4^\circ$. Lo anterior dio lugar a la formación de un co-depósito $TiC_{0.6}$ -Ti con una dispersión homogénea de la fase hexagonal de Ti. Todos los picos de difracción presentaron un ensanchamiento considerable sobre la base. La fina dispersión de la fase de Ti en el co-depósito condujo a un refinamiento de la estructura, la cual fue siempre columnar (estructura de tipo zona T, de acuerdo al modelo de Thornton [13]). El hecho de haber aumentado la temperatura de depósito modificó la morfología de los microdomos sobre la superficie, pasando de una forma de domos (depósitos elaborados a baja temperatura) a una forma de plaquetas (depósitos elaborados a temperatura moderada), como se muestra en la Fig. 9a. De los resultados anteriores, resulta evidente que aunque la temperatura de depósito se haya incrementado, el valor de la temperatura homóloga T/T_f permanece bajo (0.16). Esto explica el modo de crecimiento aún columnar característico de una zona de transición (estructura de tipo zona T), según el modelo de Thornton [13]. En este caso, los efectos de difusión inducidos por la contribución del plasma y la contribución de la temperatura ocasionaron un cambio de región sobre el diagrama de Thornton (de la zona I, para los depósitos elaborados a baja temperatura, a una zona T, para los depósitos elaborados a temperatura moderada).

De la misma manera que para las películas obtenidas a baja temperatura de depósito, las películas de TiC obtenidas a 500°C se sometieron a un tratamiento térmico realizado a 1000°C durante 30 min, con el fin de evaluar su estabilidad térmica y su resistencia a la fisuración. De acuerdo a los resultados de DRX, los picos correspondientes a la fase de $TiC_{0.6}$ presentaron un ligero corrimiento hacia ángulos 2θ menores acompañados de un refinamiento sobre la base, lo cual sugirió una relajación de esfuerzos residuales y un mejoramiento en la calidad cristalina. Dicho tratamiento térmico promovió una eliminación de la microporosidad (densificación) y solo un ligero crecimiento de grano. Una explicación más detallada ha sido reportada por Montes de Oca *et al.* [18]. Cabe señalar que los picos de DRX correspondientes a la fase hcp del Ti no estuvieron más presentes, sin embargo se observó la presencia de una solución sólida de Ti-W de carácter dúctil, explicado por la aparición de picos localizados en ángulos $2\theta=39.206, 56.785, 72.060$ y 84.376° . De acuerdo al diagrama ternario de fases Ti-C-W [6], la fase Ti-W se encuentra en equilibrio termodinámico con la fase de $TiC_{0.6}$, razón por la cual no se observa ningún otro cambio estructural en la película. Un análisis realizado por EPMA y comprobado por EEA, permitió determinar la composición química de la solución sólida de Ti-W, siendo $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$. La formación de la solución sólida fue favorecida por la difusión de los átomos de W del sustrato hacia la estructura del Ti, homogéneamente distribuido, en la película de carburo de titanio, lo cual

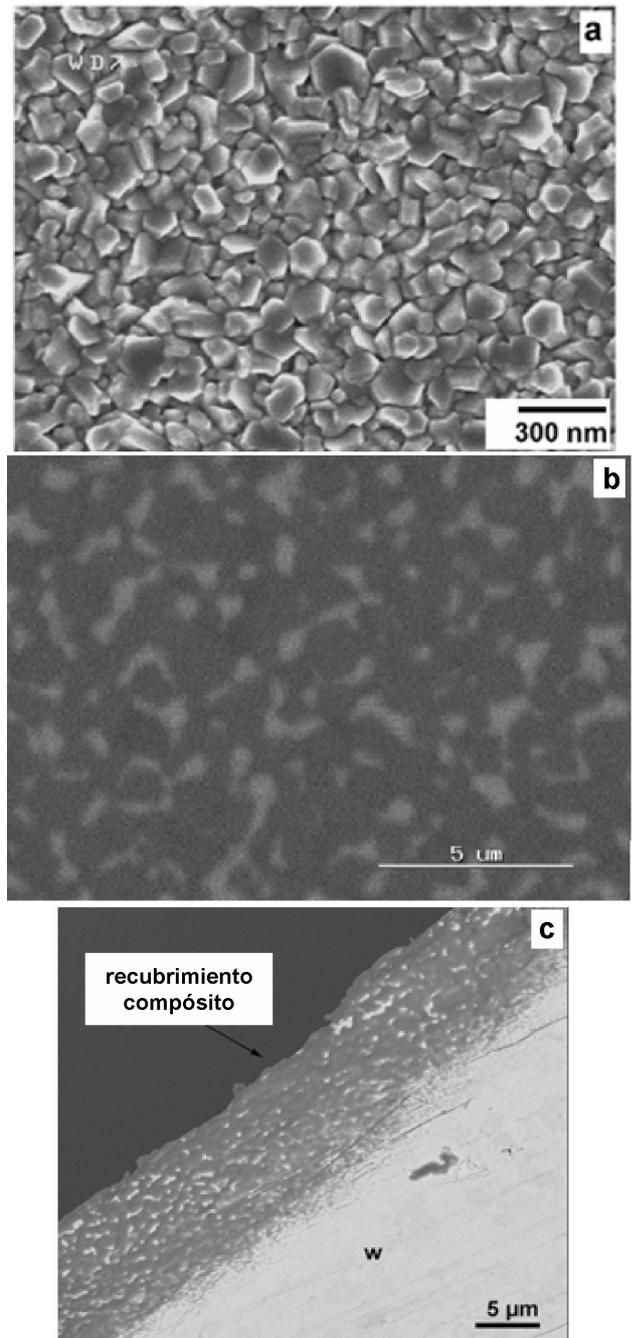


FIGURA 9. Micrografías características de los depósitos de $TiC_{0.6}$ elaborados sobre un sustrato de W por el proceso ARE a 500°C y una presión total de 0.1 Pa, a) depósito antes del tratamiento térmico (imagen obtenida con electrones secundarios), b) depósito después del tratamiento térmico (imagen obtenida con electrones retrodispersados: la región clara corresponde a la solución sólida $Ti_{0.6}W_{0.4}$ y la región oscura corresponde a la fase de $TiC_{0.6}$) y c) sección transversal de un depósito de en forma de recubrimiento compuesto ($Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$) sobre un sustrato de W (imagen obtenida con electrones retrodispersados).

a su vez impidió un crecimiento excesivo de los granos de la película. La formación de la solución sólida de carácter dúctil, homogéneamente distribuida sobre la película (sobre

la superficie y a lo largo de todo el espesor) en presencia de la fase de $TiC_{0.6}$ de carácter frágil, impidió una excesiva relajación de esfuerzos residuales y la propagación de fisuras. De hecho, en las micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios y retrodispersados no se detectó la aparición de microfisuras en la película. De esta manera, el tratamiento térmico condujo a la formación de una película compósito no agrietada de composición $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$, como se muestra en la Figs. 9b y 9c. Un análisis de imágenes en dos dimensiones permitió determinar la cantidad de cada fase, a saber, 25 % de $Ti_{0.6}W_{0.4}$ y 75 % de $TiC_{0.6}$.

A diferencia de las películas monocapa de $TiC_{0.6}$ y bicapa de $TiC_{0.6}$ -Ti, las películas de $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$ no mostraron ningún indicio de fisuración y por tanto dichas películas compósito pueden ser potencialmente consideradas para la protección del dispositivo de W en presencia de uranio líquido.

5. Conclusiones

En este trabajo se estudió la síntesis de recubrimientos a base de carburo de titanio por CVD y por ARE, con el fin de obtener un recubrimiento protector para un dispositivo de W en contacto con uranio líquido. La técnica de CVD permitió la obtención de recubrimientos estequiométricos de TiC a 1000 °C y la microestructura de los depósitos pudo ser controlada mediante la variación de la dilución del precursor (α). Un aumento de la dilución α propició una reducción considerable del tamaño de grano, lográndose un incremento de las propiedades mecánicas de acuerdo a una relación simple de Hall-Petch, lo cual favoreció la obtención de recubrimientos de TiC libres de fisuras.

Por otra parte, la técnica ARE permitió la obtención de recubrimientos sub-estequiométricos de carburo de titanio ($TiC_{0.6}$), a baja y moderada temperatura de depósito. Los recubrimientos de $TiC_{0.6}$ obtenidos a baja temperatura exhibieron una estructura de crecimiento característica de una *zona I*, de acuerdo al modelo de Thornton, mientras que los recubrimientos obtenidos a 500 °C presentaron una estructura de crecimiento característica de una *zona T*, de ese mismo modelo. La presencia de una película intermedia de Ti no modi-

ficó de manera considerable el crecimiento del depósito superior de $TiC_{0.6}$. El hecho de haber aumentado la temperatura de depósito a 500 °C no modificó la sub-estequiometría del carburo de titanio, sin embargo, sí favoreció la formación de un co-depósito $TiC_{0.6}$ -Ti, con una fina dispersión de la fase hcp del Ti.

El tratamiento térmico realizado sobre los depósitos elaborados por la técnica ARE jugó un rol preponderante. Para las películas de $TiC_{0.6}$ obtenidas a 250 °C, este tratamiento indujo una fisuración importante de la película debido a una densificación, provocando en algunos se casos el desprendimiento del recubrimiento del sustrato. En el caso de los recubrimientos bi-capa, con una película intermedia de Ti, el tratamiento favoreció la formación de una solución sólida de Ti-W cerca de la interfase del sustrato, evitando así la llegada de las fisuras, formadas sobre la película de $TiC_{0.6}$, hasta el sustrato. Finalmente, para las películas de carburo de titanio elaboradas a 500 °C, el tratamiento condujo a la formación de un recubrimiento compósito no fisurado de composición $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$. La presencia de una fase de carácter dúctil ($Ti_{0.6}W_{0.4}$) en el seno de una matriz frágil ($TiC_{0.6}$) permitió, por un mecanismo de refuerzo, aumentar la resistencia a la fisuración conservando las propiedades refractarias.

Este estudio permitió la concepción y la elaboración de dos recubrimientos que pueden ser potencialmente considerados para la protección de un dispositivo de W que se encuentra en presencia de uranio líquido: un recubrimiento de TiC obtenido por CVD y un recubrimiento compósito de composición $Ti_{0.6}W_{0.4}/TiC_{0.6}$, elaborado por la técnica ARE.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), el Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología (COTACYT) y la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (SIP-IPN). Los autores agradecen a E. Sellier y G. Chollon (MEB) y M. Lahaye (EPMA y EEA) por su apoyo para la caracterización de las películas.

1. D.-J. Kim *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 906.
2. H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications* (Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996).
3. J.A. Montes de Oca, Tesis Doctoral No. 2582, ICMCB Universidad de Burdeos I, Francia (2002).
4. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 2661.
5. H. Holleck y V. Schier, *Surf. Coat. Technol.* **76-77** (1995) 328.
6. P. Villards, A. Prince y H. Okamoto, *Handbook of ternary alloy phase diagrams* (ASM International, 1995).
7. JCPDS – International Center for Diffraction Data, carta # 32-1383 (1998).
8. H.P. Klug y L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures. For polycrystalline and amorphous materials* (2nd Ed. J. Wiley & Sons, New York, 1974).
9. S. Boiteau-Auvray, Tesis Doctoral No. 1832, ICMCB Universidad de Burdeos I, Francia (1997).
10. D.S. Rickerby, A.M. Jones y B.A. Bellamy, *Surf. Coat. Technol.* **37** (1989) 111.
11. J.N. Lindström y S. Amberg, en *3rd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep.*, The American Nuclear Society (1973) 115.

12. S. Eroglu y B. Gallois, *Journal of Materials Science* **32** (1997) 207.
13. J.A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 239.
14. J. Pelleg, L.Z. Zevin y S. Lungo, *Thin Solid Films* **197** (1991) 117.
15. J. Montes de Oca *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol., A* **23** (2005) 394.
16. T.B. Massalski, *Binary alloys phase diagrams* (ASM International, 1992).
17. JCPDS – International Center for Diffraction Data, carta # 44-11294 (1998).
18. J.A. Montes de Oca, Y. LePetitcorps, J.-P. Manaud, J.A. Galaviz y J.R. Vargas García, En revisión *J. Vac. Sci. Technol. A* (2007).