

Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794–9165

Volumen 7, número 14, julio-diciembre de 2011, páginas 71–82

Influencia de la temperatura del sustrato en la microestructura de recubrimientos de TiN/TiC

Influência da temperatura sustrato sobre a microestrutura do
TiN/TiC

Influence of substrate temperature on the microstructure of
TiN/TiC

D. M. Devia¹, F. Mesa² P. J. Arango³

Recepción: 26-ene-2010/Modificación: 02-abr-2010/Aceptación: 05-oct-2010

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Las bicapas de TiN/TiC se depositaron utilizando la técnica de deposición en fase vapor asistido por plasma (PAPVD)-Arco Pulsado, variando la temperatura del sustrato en un rango de 100-120°C, con intervalos de 5°C. Los recubrimientos se analizaron por medio de XPS y XRD. A partir del tratamiento de las señales de los espectros angostos de XPS y los patrones de XRD, se determinó la formación de los compuestos TiN (Nitruro de Titanio), TiC (Carburo de Titanio) y TiCN (carbonitruro de titanio) en la fase cristalográfica fm-3m correspondiente a las fases FCC de estos compuestos sintetizados.

Palabras claves: Arco pulsado, Microestructura, TiN/TiC, XPS, XRD.

¹ Magíster en Ciencias Físicas dmdevian@utp.edu.co, profesor Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), Pereira-Colombia

² Magíster en Instrumentación Física femesa@utp.edu.co, profesor Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), Pereira-Colombia

³ Magíster en Física pjarangoa@unal.edu.co, profesor Universidad Nacional de Colombia-sede Manizales (UNAL), Manizales-Colombia

Resumo

As bicamadas de TiN/TiC foram depositadas utilizando a técnica de deposição de vapor assistida por plasma (PAPVD) de pulso, variando a temperatura do substrato na faixa de 100-120 ° C, com intervalos de 5 ° C. Os revestimentos foram analisados por meio de XRD e XPS. A partir do processamento dos sinais dos espectros estreitos de XPS e dos padrões de DRX, determinou-se a formação dos compostos TiN (nitreto de titânio), TiC (carbeto de titânio) e TiCN (carbonitretos de titânio) em fase cristalográfica fm-3m, correspondente às fases FCC destes compostos sintetizados.

Palavras chaves: Arco pulsado, Microestructura, TiN/TiC, XPS, XRD.

Abstract

TiN/TiC bilayers were deposited using Plasma Assisted Physical Vapor Deposition technique (PAPVD)-Pulsed Arc, varying the substrate temperature in a range of 100-120°C, with intervals of 5°C. Coatings were analyzed through XPS and XRD. From signal processing narrow spectrum of XPS and the XRD patterns, was determined the formation of TiN (Titanium Nitride), TiC (Titanium Carbide) and TiCN (Titanium Carbide Nitride) compounds in the crystallographic

Key words: Pulsed Arc, Microstructure, TiN/TiC, XPS, XRD.

1 Introducción

En los recubrimientos duros en forma de multicapas las interacciones entre las diferentes intercaras determinan la capacidad de adherencia entre las capas y por lo tanto desempeñan un papel primordial en las diferentes aplicaciones industriales [1, 2]. Las multicapas crecidas por medio de técnicas de deposición de alta energía, como la PAPVD-Arco Pulsado, son sometidas a un alto grado de intercambio atómico de ambos materiales provenientes de los recubrimientos adyacentes [3], lo que permite un alto nivel de difusión atómica y buena adherencia. Las aplicaciones de estos sistemas incluyen: herramientas de corte y de conformación, barreras térmicas y materiales resistentes a la corrosión en estructuras metálicas [4, 5]. El TiC es un material de interés comercial debido a que posee características como: alta dureza, baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica y resistencia a la corrosión [6]. Debido a esto se ha despertado un creciente interés en los investigadores, especialmente al tratar de entender las propiedades estructurales y superficiales del compuesto [7, 8], para permitir el control de estas propiedades en función de los parámetros de síntesis. La temperatura del sustrato es importante en la producción de

recubrimientos, ya que mejora el proceso de nucleación por medio de la combinación de factores tales como disociación en la formación de islas durante las etapas iniciales del crecimiento y el incremento de la movilidad superficial [9], además, la temperatura facilita la difusión de átomos hacia la superficie del sustrato y las intercaras [10]. Adicionalmente, mejora la coalescencia de islas en las etapas finales del crecimiento. En este trabajo se depositaron recubrimientos de TiN/TiC variando la temperatura del sustrato analizando su composición química obteniendo la energía y tipo de enlace característica para cada elemento y sus propiedades microestructurales tales como tipo de red cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito y microdeformaciones.

2 Detalles experimentales

Las bicapas de TiN/TiC se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable 304, ampliamente utilizado en la industria química, procesamiento alimenticio, equipamiento quirúrgico, válvulas, tuberías, equipo de refrigeración. Variando la temperatura del sustrato entre 100 y 120°C con intervalos de 5 grados utilizando la técnica PAPVD arco Pulsado, se ha observado que este rango de temperatura presenta la menor presencia de esfuerzos residuales en la estructura del compuesto [11], queriendo estudiar la temperatura en la cual se presenta mejor microestructura. En la tabla 1 se muestra las condiciones de deposición de las bicapas de TiN/TiC. La caracterización estructural se realizó por medio de un Difractómetro de Rayos X (XRD) Bruker D8 Advanced con geometría θ - θ de haces paralelos y se utilizó la técnica de incidencia rasante de 3°, con un barrido 2θ a un paso de 0.02° a una velocidad de 2s/paso y utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Para el análisis químico se utilizó un equipo XPS ESCALAB 250 Thermo VG Scientific XPS/155, con una fuente de rayos X de Al y un analizador de energía hemisférico entre -10eV y 1200 eV.

Tabla 1: Parámetros de crecimiento de las bicapas de TiN/TiC

Condiciones	Valores específicos en el crecimiento de las bicapas de TiN/TiC	
	TiN	TiC
Gas de Trabajo	Nitrogeno	Metano
Presion (mbar)	1.7	3.0
N° de descargas	4	4
Tiempo de descarga continua-glow (minutos)	5	5

3 Análisis y resultados

3.1 Análisis XPS

En la figura 1a, 1b y 1c se muestran los espectros angostos XPS para los elementos de las bicapas de TiN/TiC depositadas a una temperatura de 115°C, (Ti2p1/2, Ti2p3/2, C1s y N1s); bajo tratamiento de deconvolución de estas señales se obtuvieron las energías de enlace correspondiente los compuestos TiC, TiCN, C-N y Ti-N y los valores de estas energías se muestran en la tabla 2 [12, 13, 14, 15]. En la figura, se observa el pico correspondiente al enlace C-C, el cual se forma por el gas reactivo (CH4) en la deposición del TiC.

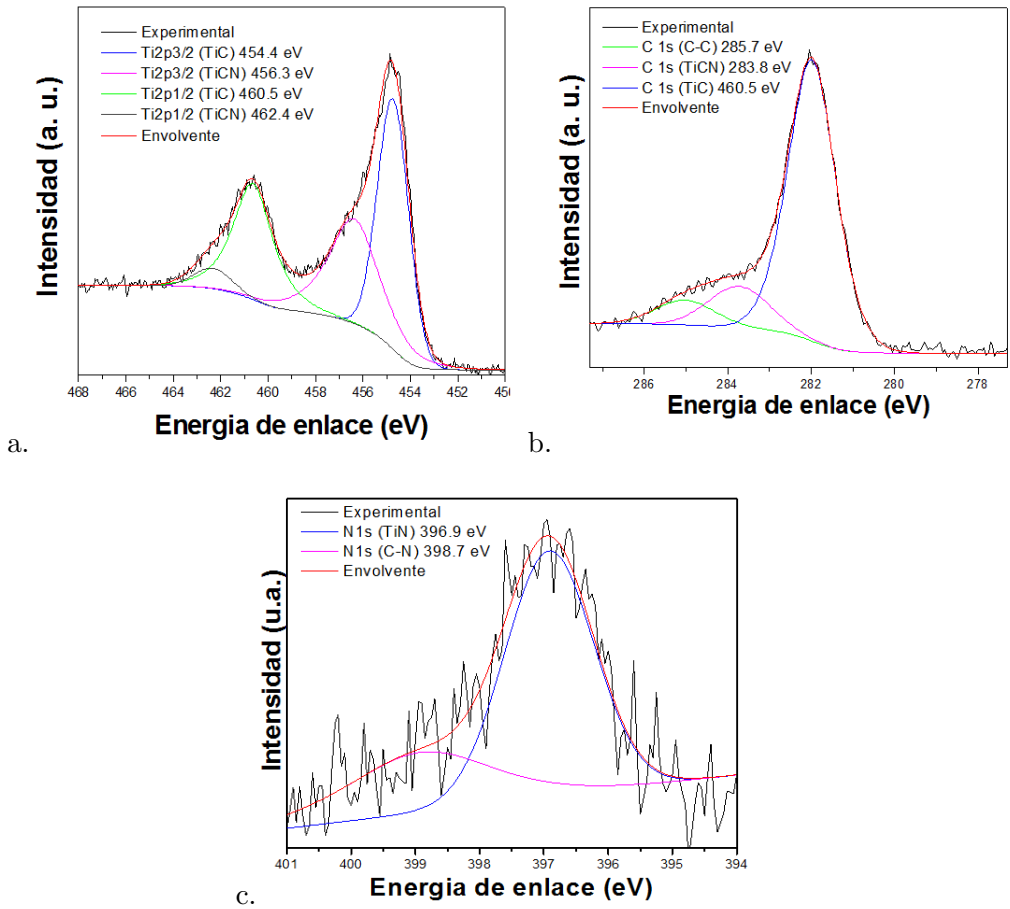


Figura 1: a. Espectro angosto XPS para el Ti2p en la bicapa TiN/TiC, b. Espectro angosto XPS para el C1s en la bicapa TiN/TiC, c. Espectro angosto XPS para el N1s en la bicapa TiN/TiC

Tabla 2: Energías de enlace obtenidas por XPS para los elementos presentes en la bicapa de TiN/TiC

Elemento	Enlace	Energía de enlace (eV)
Ti2p _{1/2}	Ti-C-N	462.4
	Ti-C	460.5
Ti2p _{3/2}	Ti-C	454.4
	Ti-C-N	456.3
C1s	Ti-C	282
	C-C	285
N1s	Ti-N	396,9
	C-N	398,7

3.2 Análisis XRD

Los patrones de difracción para las bicapas se observan en la figura 2. Con respecto a la temperatura del sustrato, los patrones muestran orientación en los planos cristalográficos pertenecientes a la fase FCC de los compuestos analizados anteriormente por XPS, TiN, TiC, TiCN, en las direcciones (111), (200), (220) y (311); trabajos previos realizados por Yamasaki [16] y Devia [17], presentan estas orientaciones como correspondientes a las bicapas de TiN/TiC.

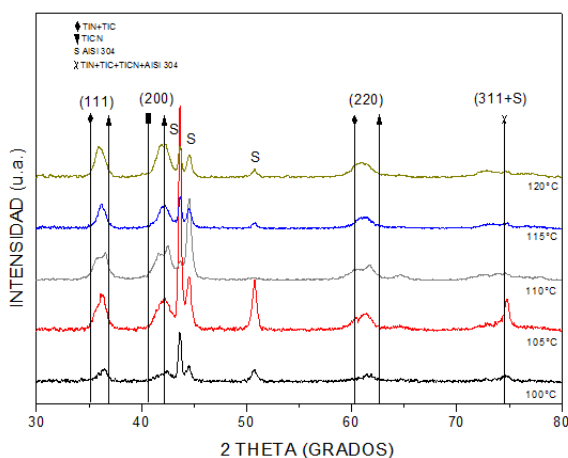


Figura 2: Patrones de difracción para la bicapa de TiN/TiC donde se observa el corrimiento de los picos (111), (200) y (311) para las diferentes temperaturas del sustrato.

Los picos de difracción de estos compuestos se superponen ya que tienen el mismo factor de estructura, es decir, cristalizan en el mismo grupo espacial $fm-3m$, además, sus parámetros de red son similares [18, 19], como es reportado por Kim [20] y Devia [21]. Si observamos el conjunto de picos cristalográficos, el incremento de la temperatura del sustrato, influye en el aumento de la cristalinidad ya que hay mayor movilidad de especies generando una distribución energéticamente más estable; esto se refleja en que los recubrimientos depositados a 100°C y 105°C presentan baja cristalinidad respecto a los depositados a mayor temperatura; fenómeno observado, a partir de los recubrimientos depositados a temperaturas superiores (110°C , 115°C y 120°C), donde la intensidad cristalográfica del sustrato y de la bicapa es comparable; de la misma manera podemos establecer la contribución de los diferentes compuestos en los patrones de difracción, mostrando interacciones de corto alcance entre celdas cristalinas, en particular a partir del patrón de la bicapa depositada a 110°C donde es evidente la superposición de picos. En el patrón de difracción del recubrimiento depositado a 115°C los picos observados coinciden con los reportados en la base de datos ISDD # 064904 [18], el cual corresponde a un patrón de difracción de menores esfuerzos residuales, este efecto es debido a la temperatura, ya que presenta el mejor gradiente de difusión atómica, disminuyendo las fronteras de grano e incrementando la cristalinidad del recubrimiento [22].

En la tabla 3 se muestran los parámetros de red respecto a la temperatura del sustrato, el recubrimiento depositado a 110°C muestra el parámetro de red más cercano al estándar [21], los otros parámetros son mayores posiblemente debido a dislocaciones, vacancias o absorción de óxidos. Se observa una disminución del parámetro de red del TiC, la absorción de hidrocarburo durante y después de la descarga en los intersticios de la red del carburo, usando metano, acetileno y propano como gas de atmósfera, genera ensanchamiento de la red [23, 24], sin embargo altas concentraciones de carbono hacen que el parámetro de red disminuya [25].

Tabla 3: Evolución del parámetro de red para las bicapas de TiN/TiC en función de la temperatura del sustrato

Temperatura del sustrato (°C)	PARAMETRO DE RED (Å)	
	TiN	TiC
100	4.262	4.330
105	2.276	4.341
110	4.246	4.329
115	4.266	4.322
120	4.263	4.312

En la tabla 4 se observa el tamaño de cristalito respecto a la temperatura del sustrato, el tamaño de cristalito más grande para el TiN se observa a la temperatura de deposición de 115°C y el menor para 105°C, este resultado se ajusta con los patrones de difracción de la figura 2, donde el recubrimiento sintetizado a 115°C presenta mejor cristalinidad que el recubrimiento a 105°C, sin embargo la comparación no se ajusta para el recubrimiento a 120°C, la cual presenta alta cristalinidad, pero presenta un tamaño de cristalito bajo; una causa de esto se puede observar en la tabla 3 donde las microdeformaciones o defectos de la red son mayores en los recubrimientos a 115 y 120°C, además, es posible corroborar que a bajas temperaturas, los defectos de la red son mayores como se puede observar en el recubrimiento depositado a 100°C. Para el tamaño de cristalito del TiC, el mayor valor se encuentra a la temperatura de crecimiento de 105°C y este disminuye con el aumento de la temperatura. En la tabla 4, se observan las microdeformaciones respecto a la temperatura del sustrato. Cuando se aumenta la temperatura, la microdeformación disminuye y comparando con los resultados de tamaño de cristalito, la muestra crecida a más baja temperatura posee el cristalito más grande y las microdeformaciones también son grandes, sin embargo, la muestra crecida a 115°C posee cristalito con menor tamaño y microdeformaciones.

Tabla 4: Evolución del tamaño de cristalito y microdeformación de las bicapas en función de la temperatura del sustrato

Temperatura del sustrato (°C)	Tamaño de cristalito (nm)		Microdeformaciones (*10-3)(adim)	
	TiN	TiC	TiN	TiC
100	13,220 ± 1,3	7,021 ± 2,1	10,70 ± 0,0001	2,9 ± 0,0054
105	10,334 ± 1,43	15,505 ± 1,76	3,25 ± 0,0007	8,73 ± 0,003
110	13,830 ± 1,74	14,615 ± 0,86	2,09 ± 0,0004	8,48 ± 0,0091
115	21,920 ± 0,94	10,334 ± 1,3	6,66 ± 0,0006	5,36 ± 0,0007
120	12,657 ± 0,87	11,321 ± 0,79	8,44 ± 0,0002	8,29 ± 0,0002

4 Conclusiones

Se depositaron bicapas de TiN/TiC variando la temperatura del sustrato de 100 a 120°C con intervalos de 5°C. Usando XPS fueron identificados los elementos y enlaces entre ellos, encontrando las correspondientes energías de enlace comprobando la existencia del compuesto. Por medio de XRD se identifico la fase TiN/TiC encontrando un incrementando en su cristalinidad con la temperatura del sustrato, se observo que la temperatura de crecimiento ideal para el compuesto es 115°C debido a la ausencia de esfuerzos residuales en el patrón. Se encontró que el tamaño de cristalito y las microdeformaciones disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que para el TiC, como recubrimiento duro es de gran utilidad para mejorar sus propiedades mecánicas, ya que se espera un aumento en la dureza y en la resistencia a la deformación plástica debido a la ausencia de defectos y dislocaciones en el material. De igual forma los recubrimientos se encuentran orientados en los planos más densos lo que permite un mejor comportamiento mecánico y tribológico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional de Colombia-sede Manizales, durante el transcurso de esta investigación, en virtud del proyecto Beca II Convocatoria Nacional de Apoyo a Programas de Posgrados.

Referencias

- [1] Jürgen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Roman Major, Lukasz Major, Boguslaw Major. *Interface growth morphologies in pulsed laser deposited, room temperature grown multilayer hard coatings*, Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, 201, 4090-4093 (2006). Referenciado en 72
- [2] W.H. Kao, Y.L. Su, S.H. Yao. *Tribological property and drilling application of Ti-C:H and Cr-C:H coatings on high-speed steel substrates*, Vacuum, ISSN 0042-207X, 80, 604-614 (2006). Referenciado en 72
- [3] A. Devia, Y.C. Arango, D.M. Devia. *Implementation of a switched DC arc power supply for the production of hard coatings*, Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, 201, 2919-2924 (2006). Referenciado en 72
- [4] Y. C. Zhu, K. Yukimura, C. X. Ding, P. Y. Zhang. *Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying*, Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, 388, 277-282 (2001). Referenciado en 72
- [5] T. Liskiewicz, S. Fouvry, B. Wendler. *Development of a Wöhler-like approach to quantify the Ti(C_xN_y) coatings durability under oscillating sliding conditions*, Wear, ISSN 0043-1648, 259, 835-841 (2005). Referenciado en 72
- [6] B.H. Lohse, A. Calka., D. Wexler. *Effect of starting composition on the synthesis of nanocrystalline TiC during milling of titanium and carbon*, Journal of Alloys and Compounds, ISSN 0925-8388, 394, 148-151(2005). Referenciado en 72
- [7] Ning Liu, Weihai Yin, Longwei Zhu. *Effect of TiC/TiN powder size on microstructure and properties of Ti(C, N)-based cermets*, Materials Science and Engineering A, ISSN 0921-5093, 445-446, 707-716 (2007). Referenciado en 72
- [8] I.W.M. Brown, W.R. Owers. *Fabrication, microstructure and properties of Fe-TiC ceramic-metal composites*, Current Applied Physics, ISSN1567-1739, 4, 171-174 (2004). Referenciado en 72
- [9] Choi C-H, Hultman L, Barnett SA. *Ion-irradiation-induced suppression of three-dimensional island formation during InAs growth on Si(100)*, Journal of vacuum science and technology A, ISSN 0734-2101, 8, 1587 (1990). Referenciado en 73
- [10] H. Leiste, U. Dambacher, S. Ulrich, H. Holleck. *Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials*, Surface and Coatings Technology, 0257-8972, 116-119 (1999) 313-320. Referenciado en 73

- [11] A. Devia, E. Restrepo, B. Segura, Y. Arango, D.F. Arias. *Study of TiN and Ti/TiN coatings produced by pulsed-arc discharge*, Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, 190 83-89 (2005). Referenciado en 73
- [12] D. Briggs - M.P. Seah. *Practical Surface Analysis*, John WILEY SONS. ISBN 047126279X, Vol. 1, second edition 1993. Referenciado en 74
- [13] D.R. Chopra - Gregory C. Smith - Sunil Kumar. *Photoemission study of low pressure chemical vapor deposited and reactively sputtered titanium nitride in W/TiN/Si*, Journal of Vacuum Science and Technology B, 1071-1023, 10, N°3, 1218-1220 (1992). Referenciado en 74
- [14] A. Fahlman - C. Nordling - G. Johansson - K. Hamrin. *Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, ISSN 0022-3697, 30, 1835-1847 (1969). Referenciado en 74
- [15] T.J. Moravec - T.W. Orent. *Electron spectroscopy of ion beam and hydrocarbon plasma generated diamondlike carbon films*, Journal of Vacuum Science and Technology, ISSN 0022-5355, 18, N°2, 226-228 (1981). Referenciado en 74
- [16] T. Yamasaki, Y.J. Zheng, Y. Ogino, M. Terasawa, T. Mitamura, T. Fukami. *Formation of metal-TiN/TiC nanocomposite powders by mechanical alloying and their consolidation*, Materials Science and Engineering A, ISSN 0921-5093, 350 168-172 (2003). Referenciado en 76
- [17] A. Devia, V. Benavides, E. Restrepo, D.F. Arias and R. Ospina. *Influence substrate temperature on structural properties of TiN/TiC bilayers produced by pulsed arc techniques*, Vacuum, 0042-207X, 81, Issue 3, 24,378-384 (2006). Referenciado en 76
- [18] Base de datos ICSD, Tarjeta 064904. Referenciado en 77
- [19] Base de datos ICSD, Tarjeta 043369. Referenciado en 77
- [20] D.-J. Kim, Y.-R. Cho, M.-J. Lee, J.-M.Hong, Y.-K.Kim, K.-H.Lee. *Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition*, Surface and Coatings Technology, 0257-8972, 116-119 (1999) 906-910. Referenciado en 77
- [21] V. Benavides, E.Restrepo, A.Devia. *Study of TiN/TiC bilayers produced by plasma assisted arc vacuum at different temperatures*, Physica status solidi (c), ISSN 1610-1642, 2, Issue 10 , 3770 -3773 (2005). Referenciado en 77
- [22] Gosele, U., R.J.B.D, M.C. Flemings and S. Mahajan, Eds. *Diffusion-Induced Defects in Silicon*, *Encyclopedia of advanced materials*, Pergamon Press, ISSN 0080406068, 629-6335 (1994). Referenciado en 77

- [23] G. Soto. *AES, EELS and XPS characterization of Ti(C,N,O) films prepared by PLD using a Ti target in N₂, CH₄, O₂ and CO as reactive gas*, Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, 233 115-122 (2004). Referenciado en 77
- [24] X.Ding, B.K.Tay. H.S. Tan, S.P. Lau, W.Y. Cheung, S.P. Wong. *Preferential orientation of titanium carbide films deposited by a filtered cathodic vacuum arc technique*, Surface and coatings technology, ISSN 0257-8972, 138 301-306 (2001). Referenciado en 77
- [25] Hugh O. Pierson. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, processing and Applications, ISSN 1455778168 , Noyes Publications, 49-50 (2000). Referenciado en 77