

# ANALISIS DE DEPOSICION QUIMICA EN FASE DE VAPOR DE TiC SOBRE UN CARBURO CEMENTADO DEL TIPO WC-Co.

## I. ANALISIS DE EQUILIBRIO TERMODINAMICO.

A. Di. Prinzio\*, M. Díaz\*\*, M. Staia\*

\* Universidad Central de Venezuela, Escuela de Metalurgia, Caracas, Venezuela, Fax: 52-02-661.90.15.

\*\* Universidad Simón Bolívar, Núcleo Litoral, Departamento de Tecnología Industrial, La Guaira, Venezuela, Fax: 52-031-722313.

### Resumen

En el presente trabajo se realizó un análisis termodinámico empleando el método de minimización de energía libre con el fin de predecir la interacción entre un sustrato de carburo cementado (WC-Co) y la fase gaseosa (TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>) durante el proceso de deposición química en fase vapor. Las composiciones de equilibrio encontradas se utilizaron para determinar las condiciones de deposición de la fase simple TiC, la codeposición de TiC y C ó de la posible aparición de la fase eta en el sistema.

Se han realizado los cálculos para determinar las fracciones molares de las especies en equilibrio a presión atmosférica, a diferentes temperaturas de deposición y distintas presiones parciales iniciales de los reactantes.

Palabras Claves: Carburos cementados, deposición química en fase vapor, carburo de Titanio, equilibrio termodinámico.

### INTRODUCCION

El proceso por el cual un material condensado es producido a partir de la fase vapor (CVD) es un proceso complejo, debido a las reacciones químicas que ocurren entre las diversas especies presentes y, por ende, para encontrar las condiciones óptimas se requiere su análisis desde punto de vista termodinámico y cinético [1].

La evaluación del equilibrio termodinámico del sistema constituye, generalmente, la primera etapa de un análisis completo. Desde hace algunos años, numerosos autores se han dedicado a la determinación del equilibrio de varios sistemas encontrados en el proceso CVD. En el caso del proceso de deposición del carburo de Titanio se han realizado algunos cálculos [2-6] considerando solamente el equilibrio que se alcanza en la fase gaseosa. Recientemente, la importancia de la interacción entre la fase gaseosa y un sustrato de acero ha sido reportada por Derre et al. [7].

El propósito del presente estudio es determinar, en una primera aproximación, el efecto que produciría la interacción del sustrato de carburo cementado (WC-Co) con la fase gaseosa. Los cálculos termodinámicos permitirían predecir las condiciones experimentales iniciales del proceso de deposición.

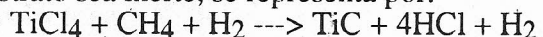
### METODO DE CALCULO

Los cálculos empleados para la determinación del equilibrio de un gran número de especies y fases están basadas en el método de minimización de la energía libre de Gibbs satisfaciendo la restricción de balance de masa de cada elemento, a temperatura y presión total constante. Para el cálculo del equilibrio en sistemas complejos se han desarrollado diversos programas de computación [8, 9]. En este trabajo se utilizó el paquete CSIRO Thermochemistry System, versión 5.1, Australia, que contiene el programa denominado CHEMIX, basado en el programa SOLGAMIX de Ericksson [9]. El programa permite calcular las condiciones de equilibrio de un sistema complejo a altas temperaturas, con la condición que se consideren todas las posibles especies del sistema y se conozcan sus respectivos datos termodinámicos.

### ESPECIES EN EL SISTEMA CONSIDERADO.

#### a. Sistema Ti-C-H-Cl.

La reacción global correspondiente a la deposición de TiC, con la condición de que el sustrato sea inerte, se representa por:



Sin embargo, numerosas especies intermedias se pueden formar en función de las condiciones del proceso como: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl, TiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub>, TiCl, H, Cl, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (fase gaseosa) y TiC, C, Ti (fases condensadas).

### b. Especies presentes debido a la reacción entre el sustrato y la fase gaseosa.

Estudios realizados determinaron que existe una interacción entre el sustrato y la fase gaseosa (Hidrógeno y/o especies halogenadas) al comienzo del proceso de deposición o una interacción en estado sólido entre el Carbono y el sustrato [10]. En el primer caso, las especies que se deben tomar en consideración son: WCl, WCl<sub>2</sub>, WCl<sub>4</sub>, WCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, CoCl, CoCl<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (especie gaseosa) y W (especie condensada). Para la interacción entre el Carbono y el sustrato, según el equilibrio reportado por Pollock et al. [11], se forman carburos del tipo M<sub>6</sub> y M<sub>12</sub>C. Como primera aproximación, en el estudio del equilibrio correspondiente al sistema Ti-C-H-Co-W-Cl, se consideró que el TiC es un compuesto estequiométrico, mientras los carburos del tipo M<sub>6</sub> y M<sub>12</sub>C no se incluyeron en los cálculos por falta de datos termodinámicos en el intervalo de temperaturas estudiado.

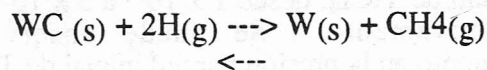
### c. Parámetros iniciales.

Los cálculos termodinámicos correspondientes al equilibrio se realizaron a una presión total de una atmósfera y temperaturas de 800, 1000 y 1200°C. Las presiones parciales molares del TiCl<sub>4</sub> fueron consideradas en el intervalo de 1 x 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-1</sup> atm, mientras que las de CH<sub>4</sub> entre 1 x 10<sup>-6</sup> y 1 x 10<sup>-7</sup> atm. El sustrato de carburo cementado tiene una composición de 94 % WC y 6 % Co.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 (a, b y c) se presentan las principales especies gaseosas y condensadas existentes en equilibrio, a las temperaturas de 800, 1000 y 1200°C, respectivamente, en función de la presión parcial inicial del metano, P(CH<sub>4</sub>)<sub>in</sub>, y a una presión parcial de tetracloruro de Titanio, P(TiCl<sub>4</sub>)<sub>in</sub>, constante e igual a 1 x 10<sup>-4</sup> atm. De los cálculos realizados, se observó que en el caso en el cual la presión parcial inicial del CH<sub>4</sub> es menor que la presión del tetracloruro del Titanio, se

obtiene en el equilibrio una mayor cantidad de CH<sub>4</sub>. En estas condiciones, se obtiene en el equilibrio una mayor cantidad de CH<sub>4</sub>. En estas condiciones, se nota la aparición del Tungsteno en el sistema, como fase sólida, lo que implica que ha tenido lugar una descarburización del sustrato, según la reacción:



A medida que el valor inicial de CH<sub>4</sub> se acerca al valor del TiCl<sub>4</sub> se observa una disminución del Tungsteno, hasta llegar a desaparecer del sistema cuando la presión inicial de CH<sub>4</sub> iguala la presión de TiCl<sub>4</sub>.

El fenómeno de la descarburización del sustrato, de acuerdo a la ecuación anteriormente mencionada, conlleva a la formación de carburos de W<sub>6</sub>Co<sub>6</sub>C y W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C (fase eta) según resultados experimentales reportados por otros autores [12, 13].

En la figura 2 se presenta la influencia de la P(CH<sub>4</sub>)<sub>in</sub> sobre el carburo cementado. Con el fin de impedir la aparición de la fase eta en el sistema, las presiones parciales de metano deben sobrepasar el valor de 1 x 10<sup>-4</sup> atm para los intervalos de temperaturas estudiadas cuando la presión parcial de tetracloruro de Titanio es igual a 1 x 10<sup>-4</sup> atm. Las relaciones molares de C/Ti encontradas fueron de 6.0, 2.9 y 1.94 a temperaturas de 800, 1000 y 1200°C respectivamente. Estos valores indican que los experimentos se deben realizar en condiciones de exceso de CH<sub>4</sub>, con el fin de impedir el fenómeno de descarburización. Este hecho ha sido corroborado por Lee et al. [14] que demostraron la influencia de la relación entre el espesor de la fase eta y la relación molar existente entre CH<sub>4</sub> y TiCl<sub>4</sub> (m<sub>C</sub>/T<sub>i</sub>). Un aumento de la relación m<sub>C</sub>/T<sub>i</sub> a valores mayores de 1.25 produjo la desaparición de la fase eta, demostrando que su existencia puede ser controlada por el potencial de carbono presente en el gas.

De la figura 1 también se puede observar que, en el caso en el cual la presión parcial inicial de CH<sub>4</sub> es mayor que el del TiCl<sub>4</sub>, se produce la formación de Carbono sólido en el sistema y las presiones parciales de los compuestos hidrocarburoados (C<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>) aumentan con la disminución subsecuente de las presiones parciales de las especies clorinadas, como era de esperar. Se determinó que la cantidad de TiC

correspondiente al equilibrio es independiente de la presión parcial inicial de  $\text{CH}_4$ .

En la figura 3 (a, b y c) se presenta la variación obtenida en el sistema considerado para una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  y las mismas condiciones de presiones iniciales de  $\text{CH}_4$  mencionadas anteriormente, al aumentar la cantidad de  $\text{TiCl}_4$ , desde  $1 \times 10^{-4}$  a  $5 \times 10^{-3}$  atm., respectivamente. Se puede observar un incremento en la presión parcial inicial de  $\text{TiCl}_4$  a valores de  $5 \times 10^{-1}$  atm. permite la aparición de  $\text{TiC}$  solamente cuando la presión parcial de  $\text{CH}_4$  es mayor que  $10^{-4}$  atm. A partir de este valor la

cantidad de  $\text{TiC}$  aumenta hasta llegar a estabilizarse y presenta un comportamiento similar cuando las presiones parciales de  $\text{TiCl}_4$  son de  $1 \times 10^{-4}$  y  $5 \times 10^{-3}$  atm. De los tres casos estudiados y para una relación de  $m_{\text{C}/\text{Ti}}$  igual a 1.2, la mayor cantidad de  $\text{TiC}$  en el sistema se obtiene cuanto más elevada es la presión de  $\text{TiCl}_4$ . Cabe mencionar que a medida que aumenta la presión parcial de  $\text{TiCl}_4$  se favorece la aparición de una mayor cantidad de subcloruros metálicos y aumenta  $\text{HCl}$ , debido a la reacción entre el tetracloruro de Titanio y el Hidrógeno presente.

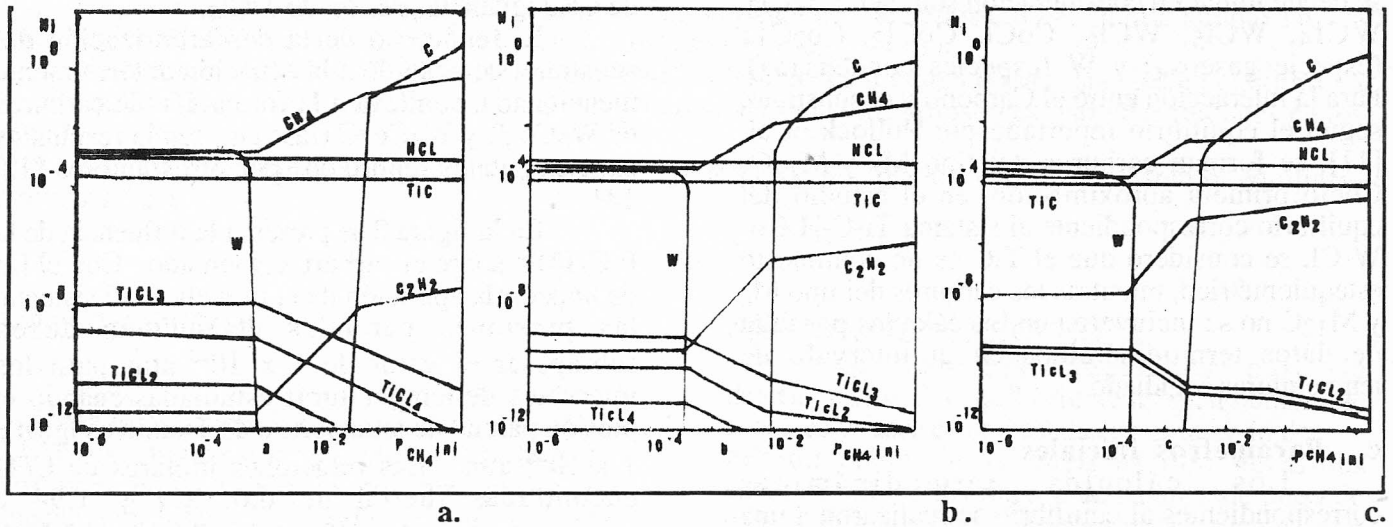


Figura 1. Relaciones molares de equilibrio de las especies en función de  $P(\text{CH}_4)_{\text{in}}$  para un  $P(\text{TiCl}_4)_{\text{in}}$  igual a  $1 \times 10^{-4}$  atm.  
a.  $800^\circ\text{C}$       b.  $1000^\circ\text{C}$       c.  $1200^\circ\text{C}$

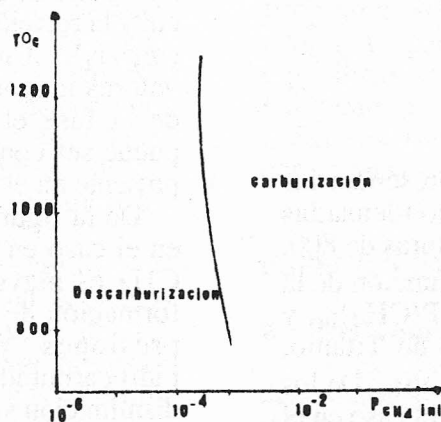


Figura 2. Condiciones de descarburización en el sistema estudiado

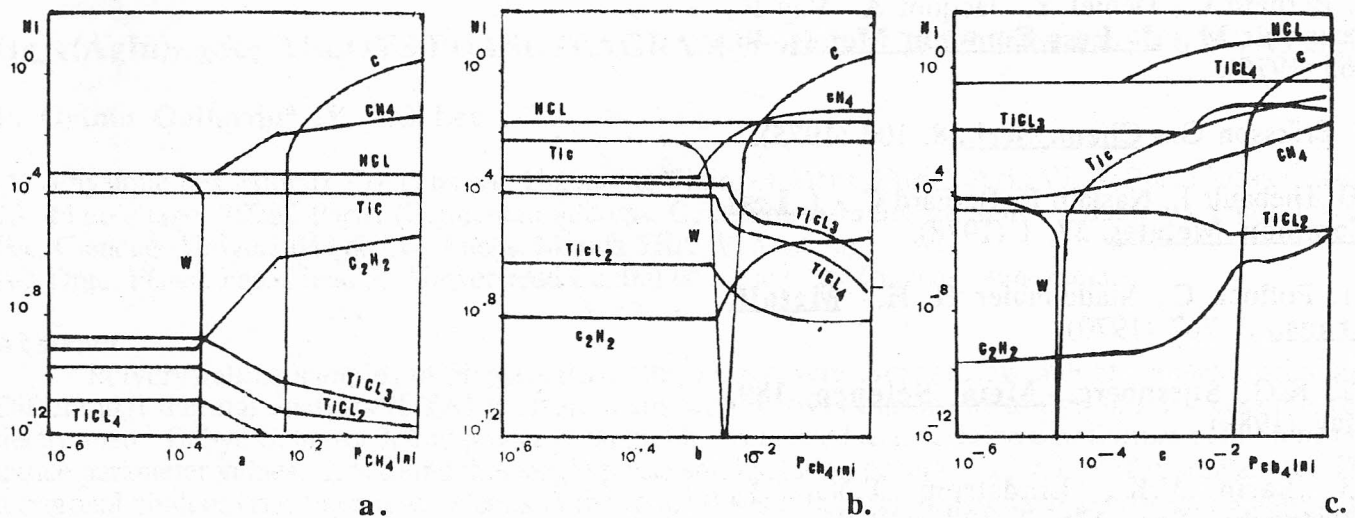


Figura 3. Relaciones molares de equilibrio de las especies en función de  $P(\text{CH}_4)$  para  $T=1000^\circ\text{C}$   
 a.  $P(\text{TiCl}_4)_{\text{in}} = 1 \cdot 10^{-4}$     b.  $P(\text{TiCl}_4)_{\text{in}} = 5 \cdot 10^{-3}$     c.  $P(\text{TiCl}_4)_{\text{in}} = 5 \cdot 10^{-1}$

### CONCLUSIONES

El estudio realizado, tomando en cuenta las condiciones iniciales mencionadas, permitió determinar las presiones parciales correspondientes al equilibrio en sistema Ti-C-Cl-Co-W-H a las temperaturas de 800, 1000, 1200°C, indicando al mismo tiempo la necesidad de realizar el proceso de deposición en condiciones tales que se mantenga una relación molar,  $m_{\text{C}}/\text{Ti}$  de 6, 2.9 y 1.94, respectivamente para cada temperatura. Por otra parte, se determinó que a la temperatura de 1000°C es conveniente realizar los ensayos en presencia de una cantidad inicial menor de tetracloruro de Titanio con el fin de impedir la aparición de cantidades excesivas de subcloruros en el sistema. Así mismo, se demostró que es de suma importancia analizar la interacción existente entre el sustrato y los gases reactantes, por lo que se propone realizar, posteriormente, un estudio que considere la presencia de compuestos no estequiométricos de TiC y de todas las fases presentes en el sistema Co-W-C.

### AGRADECIMIENTO

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Organización de Estados Americanos (OEA) por el financiamiento otorgado

para la realización del presente trabajo a través del Proyecto Multinacional de Materiales.

### BIBLIOGRAFIA

1. Ducarroir, M., Bernard, C.,- J. Electroch. Soc., **123**, 1, 137 (1976).
2. Ducarroir M., Jayne M., Bernard C., Deniels Y., Jacquot A.,- J. Cryst Growth, **23**, 299 (1979).
3. Ducarroir M., M. Jaymes, C. Bernard, Deniels Y.,- J. Less-Common Metals, **40**, 173 (1975).
4. Vanderbulcke L.,- J. Electrochm. Soc., **128**, 7, 1584 (1981).
5. Teyssandier F., Ducarroir M., Bernard C.,- J. Less-Common Metals, **78**, 269 (1981).
6. Teyssandier F., Ducarroir M., Bernard C.,- J. Electrochem. Soc., **135**, 1, 225 (1988).
7. Derre A., Teyssandier F., Ducarroir M.,- Thin Solid Films, **120**, 125 (1991).

8. Bernard C., Deniel Y., Jacquot A., Vay P., Decarroi M.,- J. Less-Common Metals, 40, 165 (1975).

9. Eriksson G.,- Chem. Scri., 8, 100 (1975).

10. Thebault J., Naslain R, Bernard C.,- J. Less Common Metales, 57, 1 (1978).

11. Pollock C., Stadelmaier H. H.,- Metall. Trans., 1 767 (1970).

12. K.G. Stjernberg.,- Metal Science, 189, May, (1989).

13. Sarin V.K., Lindstrom T.N.,- J. Electroche. Soc., 126, 7, 1281 (1979).

14. Lee B.W., Chun J.S., Oh D.Y.,- Thin Solid films, 86, 73 (1981).