

## DEPOSICIÓN DE TITANIO SOBRE COBRE MEDIANTE DOS PROCESOS TERMOELECTRICOS: ELECTRODESCARGAS Y PLASMA DOBLE

M.A. Béjar, P. Llanos y H. Oberg

Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Chile, CHILE

E-mail (M.A. Béjar): [abejar@ing.uchile.cl](mailto:abejar@ing.uchile.cl)

### RESUMEN

*Muestras de cobre fueron recubiertas con titanio mediante dos procesos termo-eléctricos: electro-descargas (ESD) y plasma doble (DPD).*

*En el ESD se utilizó un generador de pulsos de relajación, un ánodo vibratorio de titanio y un cátodo de cobre. El voltaje de las descargas fue de entre 60 y 100 V, y se impuso una velocidad de traslación interelectrodo de entre 3 y 24 mm/min. Se determinó el valor tanto del espesor como de la dureza del depósito de titanio, para distintas condiciones operativas del ESD.*

*El DPD se realizó con un plasma continuo de argón, un ánodo de titanio y dos cátodos: uno de titanio y el otro de cobre. Se determinó la influencia del depósito de titanio en la resistencia a la oxidación del cobre en aire a 600 °C.*

*En el caso de ESD, el espesor de la capa de titanio fue de varias décimas de mm, alcanzando una dureza máxima de 1300 HV. En el caso del DPD, el espesor de la capa de titanio fue de sólo algunos micrones y la resistencia a la oxidación del cobre recubierto fue notoriamente mejor que la del cobre sin recubrir.*

**Tópico:** Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Recubrimiento, Termoeléctrico, Titanio, Cobre,

### 1. INTRODUCCIÓN

El cobre tiene algunas propiedades particulares – por ejemplo, conductividad térmica y eléctrica, resistencia a la corrosión y a la oxidación en aire a temperaturas bajas y medias, ductilidad, etc. -, que lo hacen muy adecuado para una amplia gama de aplicaciones: cañerías y conectores para agua, sistemas de calentamiento y refrigeración, conductores eléctricos, etc. Sin embargo, para algunas otras aplicaciones, componentes de cobre no son adecuados debido, por ejemplo, a su relativa baja dureza [1,2], y a su pobre resistencia a la oxidación en aire caliente [3].

Con la intención de ampliar las posibilidades de uso del cobre, se han venido desarrollando varios métodos tendientes a mejorar algunas de sus propiedades. Algunos de estos métodos son: implantación de carbón [4], incorporación de partículas tales como óxidos, carburos y boruros [5], o simplemente electrodeposición de níquel [6].

El titanio es otro metal que pudiera ser interesante para ser depositado sobre cobre. Esto, debido a la baja solubilidad del titanio en el cobre y la ninguna solubilidad del cobre en el titanio [7]. El titanio es un metal que no puede ser depositado electroquímicamente a partir de soluciones acuosas [8], por lo que su deposición sobre cobre ha sido realizada normalmente por deposición electroquímica a partir de sales fundidas, por cementación o por técnicas de vapor [8,9].

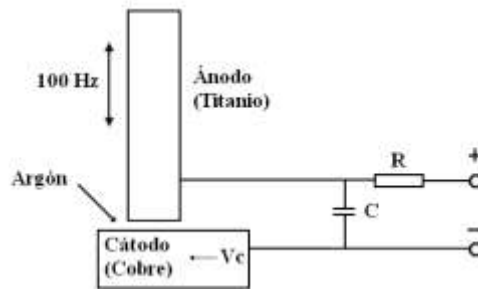
El propósito de este trabajo experimental fue recubrir muestras de cobre con titanio mediante los siguientes dos procesos: a) Deposición por electrodescargas (ESD) [10], para aumentar su dureza superficial; y b) Deposición por plasma doble (DPD) [11,12], para aumentar su resistencia a la oxidación en aire caliente.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Deposición por Electrodescargas

Para realizar el ESD, se utilizó el dispositivo experimental cuyo esquema se muestra en la Figura 1 [13]. La unidad de potencia para producir las descargas fue un circuito de relajación consistente en un condensador (C) de 200  $\mu\text{F}$  y una resistencia eléctrica (R) de 14.3  $\Omega$ . El ánodo fue una varilla de titanio (grado 2, microdureza: 238 HV) de 3.5 mm de diámetro animada de un movimiento vibratorio vertical de 100 Hz. El cátodo fue un trozo de barra de cobre de 8 mm de diámetro (microdureza: 165 HV) el que se animó de un movimiento horizontal a velocidad constante ( $V_c$ ) de entre 3 y 24 mm/min. El voltaje de descarga del condensador ( $V_d$ ) estuvo en el intervalo de 60 a 100 V y se utilizó argón como gas protector.

Los ensayos estuvieron orientados a determinar la influencia tanto de la velocidad de traslación interelectrodo como de la energía de cada descarga ( $E=0.5 \cdot C \cdot V_d^2$ ) en el espesor y la dureza de la capa de titanio depositada.

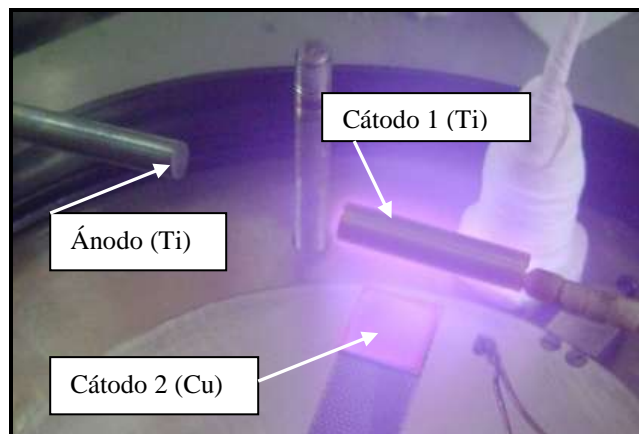


**Figura 1.** Esquema del dispositivo para realizar ESD

### 2.2 Deposición por Plasma Doble

Muestras de sección cuadrada de 15x15 mm<sup>2</sup> de planchas de cobre de 1 mm de espesor fueron recubiertas con titanio, en una de sus caras, utilizando un plasma doble de argón (pureza: 99.997 %), con un ánodo y dos cátodos, tal como se muestra en la Figura 2. El ánodo y el primer cátodo fueron una barra de titanio (grado 2) de 6 mm de diámetro. La muestra de cobre fue colocada sobre el segundo cátodo, colocado debajo del primero a una distancia de 15 mm. Los voltajes ánodo-cátodo que se utilizaron fueron de 1350 V (cátodo 1) y 250 V (cátodo 2), la presión de la cámara fue de 35 Pa y el tiempo de deposición fue de 4 horas [11].

Una de las muestras de cobre con recubrimiento de titanio fue utilizada para fabricar un disco de 6 mm de diámetro (1 mm de espesor), para ser ensayado a la oxidación en aire caliente a 600 °C. A modo comparativo, también fue ensayado a la oxidación un disco de cobre sin recubrir.



**Figura 2.** Montaje del plasma doble

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Deposición por Electrodescargas

En la Figura 3 se muestra la apariencia típica del depósito de titanio sobre cobre, realizado por ESD. Para una velocidad  $V_c=10$  mm/min, la influencia de la energía de las descargas ( $E$ ) en el espesor del depósito de titanio se muestra en la Figura 4. Para dicha velocidad, el espesor promedio máximo que se obtuvo fue de  $45 \mu\text{m}$  ( $E=0.83$  J). Para  $E=0.83$  J, la influencia de la velocidad  $V_c$  en el espesor promedio del depósito se muestra en la Figura 5. Para dicha energía, el espesor máximo se obtuvo para una velocidad de  $17$  mm/min y fue de  $60 \mu\text{m}$ .

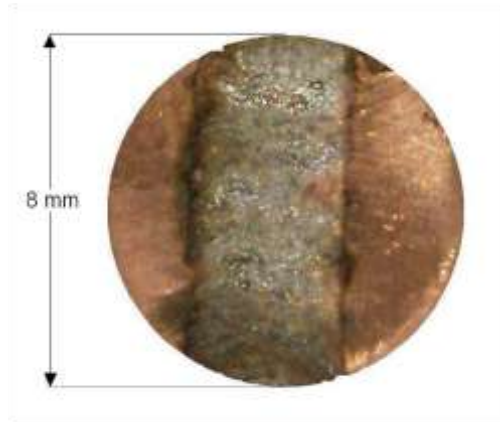


Figura 3. Depósito de Ti sobre cobre (ESD)

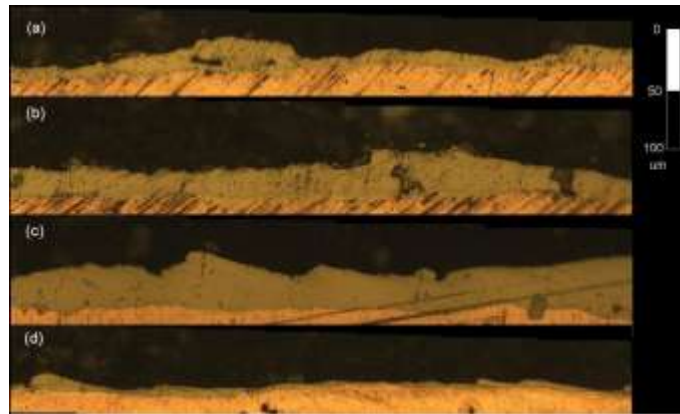


Figura 4. Influencia de la energía de pulso  $E$  en el espesor del depósito de Ti para  $V_c=10$  mm/min: (a)  $0.41$  J, (b)  $0.55$  J, (c)  $0.83$  J, (d)  $1.17$  J

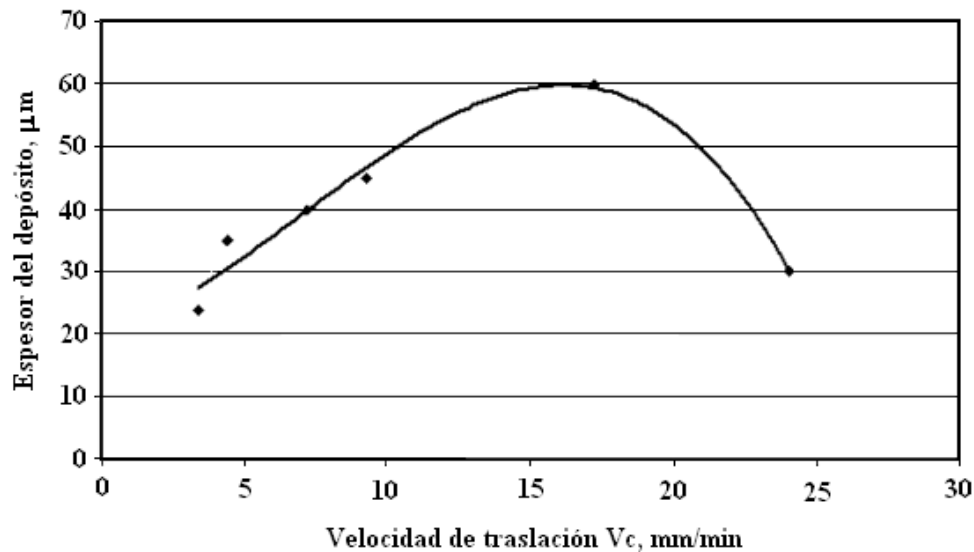


Figura 5. Influencia de la velocidad de traslación  $V_c$  en el espesor del depósito de Ti para  $E=0.83$  J

En relación a la microdureza de los depósitos de titanio, en la Figura 6 se muestra cómo varía ésta como una función de la distancia a la superficie, para  $V_c=10$  mm/min y para distintos valores de la energía de las descargas. En la cercanía del sustrato de cobre, la microdureza alcanzó el valor máximo. Para energías de  $0.55$  y  $0.83$  J este valor máximo fue de  $1300$  HV. Este tan alto valor sería una consecuencia del rápido enfriamiento del material depositado debido a la corta duración de las descargas y a la buena conductividad térmica del cobre. Este tipo de endurecimiento ha sido mostrado por varios autores [14-16]. Contribuiría a este endurecimiento el hecho de que el cobre no es soluble en el titanio [7,13].

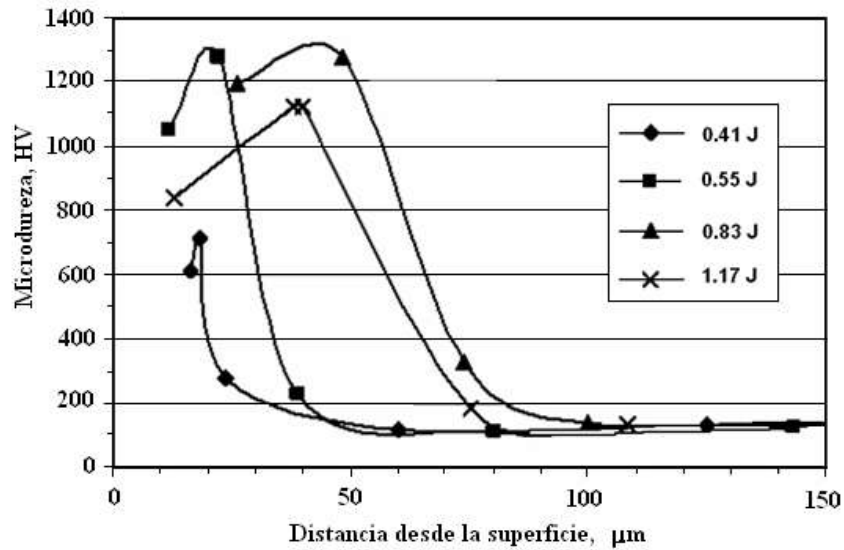


Figura 6. Perfiles de microdureza. Influencia de la energía de pulso E para  $V_c=10$  mm/min

### 3.2 Deposición por Plasma Doble

En la Figura 7 se muestra una probeta titanizada por DPD después de haber sido trepanada por EDM, para obtener discos para el ensayo de oxidación en aire caliente. El espesor de titanio fue de sólo algunos micrones y, mediante ensayo XPS, se detectó que el depósito contenía algo de  $TiO_2$ .

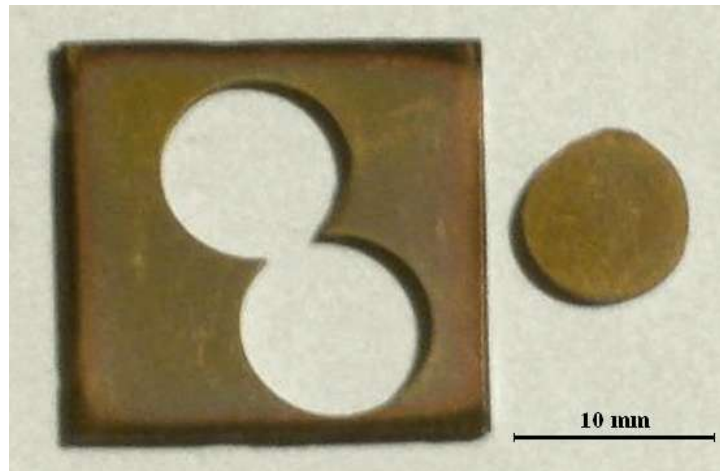


Figura 7. Cobre titanizado por DPD y probeta para ensayo de oxidación

En el ensayo de oxidación, las probetas de cobre (sin y con recubrimiento de titanio) aumentaron su peso, tal como se muestra se muestra en la Figura 8. Teniendo en cuenta que la probeta titanizada lo estaba en una sola cara, se calculó la ganancia en peso por unidad de área ( $mg/cm^2$ ) como si ella hubiera estado totalmente recubierta. Los valores de estas ganancias se muestran en la Figura 9. En esta figura se observa que la cinética de la oxidación del cobre titanizado fue bastante más lenta que la del cobre sin recubrir. Más aún, la oxidación del cobre recubierto resultó más lenta que la del titanio puro [17]. La formación de  $TiO_2$  durante el titanizado por DPD podría explicar esta diferencia.

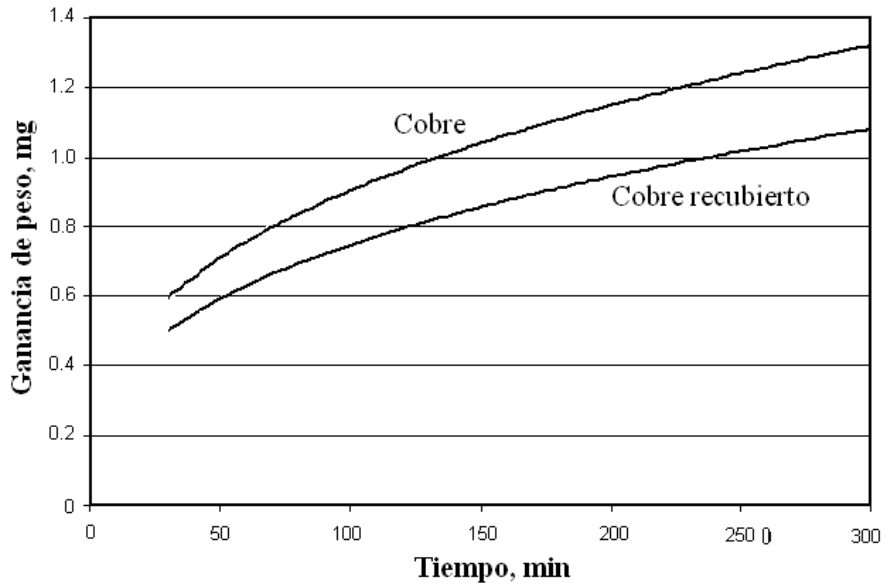


Figura 8. Ganancia de peso de las probetas

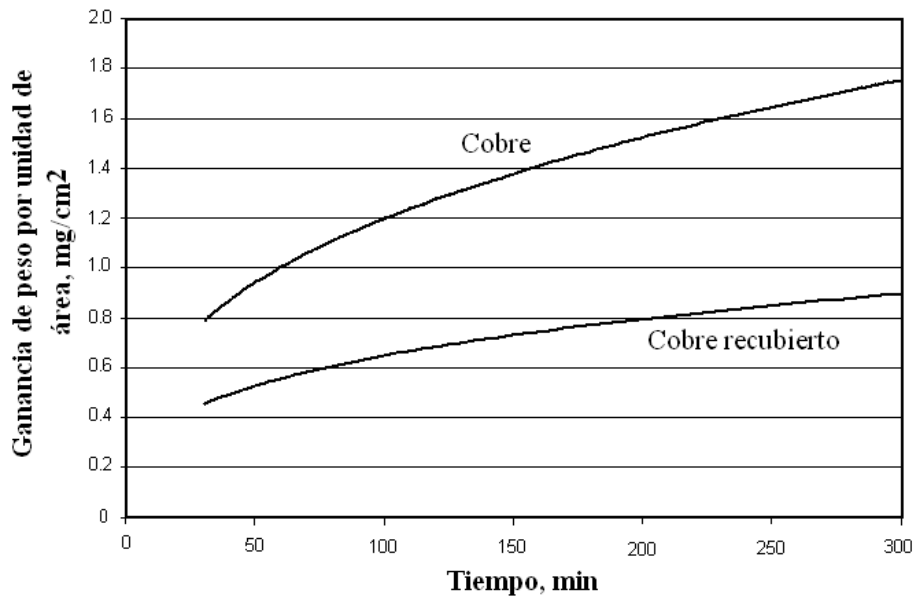


Figura 9. Ganancia de peso por unidad de área

#### 4. CONCLUSIONES

- Cuando se deposita titanio sobre cobre mediante ESD, es posible obtener capas de titanio de varias décimas de mm de espesor, con una dureza tan alta como 1300 HV.
- Cuando se deposita titanio sobre cobre mediante DPD, capas de titanio de algunos  $\mu\text{m}$  de espesor permiten aumentar notoriamente la resistencia a la oxidación del cobre.

## REFERENCIAS

1. D. H. He, R. R. Manory and N. Grady, "Wear of railway contact wires against current collector materials"; *Wear*, Vol. 215 (1998), p. 146-155.
2. R.K. Gautam, S. Ray, S.C. Jain and Satish C. Sharma, "Tribological behavior of Cu–Cr–SiCp in situ composite"; *Wear*, Vol. 265 (2008), p. 902–912.
3. M.R. Bateni, S. Mirdamadi, F. Ashrafizadeh, J.A. Szpunar and R.A.L. Drew, "Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139 (2001), p. 192-199.
4. S.B. Wang, P.R. Zhuy and W.J. Wang, "The microstructure and tribological properties of copper surfaces implanted with carbon ions"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123 (2000), p. 173–176.
5. S.C. Tjong and K.C. Lau, "Tribological behaviour of SiC particle-reinforced copper matrix composites"; *Materials Letters*, Vol. 43 (2000), p. 274–280.
6. J.F. Rohan, G. O’Riordan and J. Boardman, "Selective electroless nickel deposition on copper as a final barrier/bonding layer material for microelectronics applications"; *Applied Surface Science*, Vol. 185 (2002), p. 289–297.
7. L. Castoldi, G. Visalli, S. Morin, P. Ferrari, S. Alberici, G. Ottaviani, F. Corni, R. Tonini, C. Nobili and M. Bersani, "Copper–titanium thin film interaction"; *Microelectronic Engineering*, Vol. 76 (2004), p. 153–159.
8. U. Fastner, T. Steck, A. Pascual, G. Fafilek and G.E. Nauer, "Electrochemical deposition of TiB<sub>2</sub> in high temperature molten salts"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 452 (2008), p. 32–35.
9. M.R. Bateni, F. Ashrafizadeh, J.A. Szpunar and R.A.L. Drew, "Improving the tribological behavior of copper through novel Ti–Cu intermetallic coatings"; *Wear*, Vol. 253 (2002), p. 626–639.
10. A. Lešnjak and J. Tušek, "Processes and properties of deposits in electrospark deposition"; *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 7 (2002), p. 391-396.
11. J. Xu, A. Jiahe, X. Xie and Z. Xu, "Multi-element Ni–Cr–Mo–Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 168 (2003), p. 142–147.
12. Y. Zhang, F. Chen, J. Lü, Y.Su and Z.Xu, "Study of titanizing the surface of copper substrates by the double glow discharge plasma surface alloying technique"; *Plasma Science & Technology*, Vol. 7 (2005), p. 2947-2949.
13. M.A. Béjar, W. Schnake, W. Saavedra and J.P. Vildósola, "Surface hardening of metallic alloys by electrospark deposition followed by plasma nitriding"; *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 176 (2006), p. 210–213.
14. A. Hasçalık and U. Çaydaş, "Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti–6Al–4V)"; *Applied Surface Science*, Vol. 253 (2007), p. 9007–9016.
15. P. Chandrasekar, V. Balusamy, K.S. Ravi Chandran and Harish Kumar, "Laser surface hardening of titanium–titanium boride (Ti–TiB) metal matrix composite"; *Scripta Materialia*, Vol. 56 (2007), p. 641–644.
16. V.F. Bashev, O.E. Beletskaya, N.A. Korovina, N.A. Kutseva and A.A. Lysenko, "Influence of rapid cooling methods by high-energy sources on a phase structure and properties of titanium alloys"; *Physics and Chemistry of Solid State*, Vol. 6 (2005), p. 141-145.
17. N.H.A. Gemelli and E. Camargo: *Revista Matéria*, 2007, 12, 525-531.