



## FORMACION Y TRATAMIENTO DE MATERIALES CON PLASMAS DE MICROONDAS

Enrique Camps, Jose L. García, Saúl Romero,  
Gerencia de Física y Química, ININ, México D.F.

**Resumen:** La tecnología de plasmas ocupa un lugar cada vez más importante en el desarrollo de nuevos materiales, con propiedades superiores a las de los desarrollados con técnicas convencionales. Algunos procesos ya han sido establecidos y se explotan a nivel industrial. Estos incluyen básicamente a los plasmas que se generan en descargas de corriente constante, o bien, con campos alternos de frecuencias en el rango de radiofrecuencia (13.6 MHz, comúnmente). Sin embargo, las necesidades de un aumento en la eficiencia de trabajo del plasma usado, ha dado como resultado el estudio de plasmas generados a mayores frecuencias (2.45 GHz), denominados "plasmas de microondas". Un importante desarrollo en el tratamiento de materiales a baja presión y baja temperatura, son las denominadas "descargas de microondas tipo resonancia ciclotrónica de los electrones", o sea, una descarga inmersa en un campo magnético. Estas descargas tienen la ventaja de no incluir electrodos, pueden generar plasmas con mayores densidades de partículas ionizadas y excitadas, pueden trabajar a bajas presiones ( $\sim 1$  mTorr.) y tienen coeficientes de ionización más altos ( $\sim 1\%$ ), que otros tipos de descargas. Con el objeto de estudiar la efectividad de trabajo de las descargas de microondas en campos magnéticos, en el ININ, se diseñó y construyó un dispositivo de ese tipo y actualmente se utiliza para la formación de películas delgadas tipo diamante y de silicio amorfo, así mismo, se realizan experimentos de nitración de aceros, para establecer los mecanismos que permiten formar muestras, superficialmente más duras y resistentes a la corrosión, en tiempos de tratamiento mucho menores, que los necesitados, al usar otro tipo de descargas.

### 1. Introducción

La técnica de tratamiento de materiales asistida por plasmas, ha alcanzado una alta aceptación en los últimos años, tanto como una herramienta para la investigación básica, como para aplicaciones industriales en las que se necesita modificar las propiedades de las superficies de los materiales. El tratamiento de materiales con el objeto de alterar sus propiedades superficiales y hacerlos más resistentes a los medios agresivos o a las condiciones rudas de trabajo, ofrece grandes posibilidades, tanto técnicas como económicas. La modificación de superficies utilizando plasmas, posee gran flexibilidad y es capaz de generar las propiedades superficiales químicas y estructurales deseadas.

La modificación de las propiedades de los metales se realizan básicamente mediante dos tipos de procesos: 1) depósito de diferentes tipos de capas y 2) modificación de las propiedades superficiales, sin que se forme un recubrimiento discreto. Este último es el que se utiliza en el presente trabajo.

Con el objeto de aumentar la dureza superficial de algunos metales se lleva a cabo el tratamiento de los mismos en plasmas de nitrógeno o de nitrógeno combinado con hidrógeno. Para generar la descarga se utilizan comúnmente descargas de corriente constante y en algunas ocasiones de radiofrecuencia (13.56 MHz). este tipo de descargas se caracterizan por su bajo coeficiente de ionización ( $\leq 0.01 \%$ ) lo que condiciona los largos tratamientos a que deben ser expuestos los metales y que pueden ser hasta de 10, 12 o más horas [1]. Aunque poco es conocido al respecto de como la ionización aumentada pudiera afectar el proceso de difusión del nitrógeno, algunos experimentos corroboran el hecho de que la capa nitrurada y el tiempo de tratamiento mejoran al aumentar el coeficiente de ionización [2]. En [3] se hicieron experimentos con un sistema de placas paralelas tipo triodo, en el que se introdujo un filamento, con el objeto de aumentar la emisión de electrones y así mismo "intensificar" la descarga, aunque no se dan detalles de los parámetros que fueron intensificados (por ejemplo, temperatura electrónica o densidad del plasma). el resultado más significativo fue que se obtuvo un aumento de la microdureza del material de aproximadamente 200 %. en un tiempo de tratamiento de 2 horas, aunque para lograr capas nitruradas de 50 o más micras se requieren tratamientos de 5 o más horas.

Las descargas de microondas (2.45 GHz) inmersas en un campo magnético (o sea, tipo ECR. Electron Cyclotron Resonance). permiten obtener el plasma a baja presión, en la que las densidades de partículas ionizadas son considerablemente superiores a las que se obtienen en descargas *DC* o *rf* y por consiguiente con un coeficiente de ionización alto también, del orden del 1 % (en comparación con el 0.01 % en *DC*). Tomando ésto en cuenta se realizaron experimentos de nitruración de metales, usando aquellos regímenes de la fuente de plasma de microondas, en los que el coeficiente de ionización es lo suficientemente alto, para poder

detectar su influencia sobre el proceso de nitruración. En particular en este trabajo se eligió el acero inoxidable tipo T-304, para llevar a cabo los experimentos, al cual se le midió su microdureza antes y después del tratamiento. Mediante reacciones nucleares inducidas en la muestra se obtuvo un valor mínimo del grosor de la capa nitrurada, estos resultados se discuten en la sección 3 del presente trabajo.

## 2. Experimento

El dispositivo experimental para la generación del plasma, se muestra en la fig.1. Para la generación del plasma se utilizó un generador de microondas (G, fig.1) de frecuencia constante (2.45 GHz) y potencia variable (0 – 500 W), conectada a una cavidad resonante cilíndrica (D, fig.1), que se aloja dentro de un campo magnético axial externo, formado por tres bobinas (1,2,3, fig.1). Mediante una ventana a esta cavidad se introduce un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro (C, fig.1), en el cual se contiene el gas de trabajo, que para el caso de la nitruración de metales consiste de una mezcla de hidrógeno con nitrógeno. Previo al encendido del plasma se evacua la cámara de trabajo (B, fig.1) a presiones del orden de  $10^{-6}$  Torr. y se deja entrar el gas de trabajo a una presión del orden de  $10^{-4}$  Torr. En particular en este trabajo se utilizó una presión de trabajo de  $3 \times 10^{-4}$  Torr, con una configuración de campo magnético como la que se muestra en la fig.2 (b).

En las condiciones descritas se obtiene un plasma con densidad de  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  y temperatura electrónica de 10 eV [4], estos valores fueron obtenidos mediante mediciones con sondas eléctricas unitarias. De tal forma que se obtiene un régimen con alto grado de ionización. La temperatura electrónica también es alta, en comparación con las descargas DC o rf ( $\sim 2 \text{ eV}$ ) pero suponemos que no lo es en tal grado, como para ser un parámetro dañino en el proceso de nitruración del metal.

Para la nitruración se utilizó un acero inoxidable tipo T-304 de  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  de área superficial expuesta al plasma y 0.8 cm de grosor, el cual fue previamente pulido a espejo y al cual se le midió su microdureza inicial. En la Tabla I se muestra el contenido porcentual

de los principales elementos que forman el acero.

### 3. Resultados

A las muestras tratadas se les midió su microdureza superficial, previa al tratamiento con plasma, en diversas partes de la superficie. La medición se hizo con un indentador Vickers, con una carga de 50 gr en un tiempo de 10 seg. Como resultado se obtuvo una microdureza prácticamente homogénea de  $230 \pm 35$  Hv.

El tratamiento con plasmas se hizo sin variar el régimen de la descarga (o sea, con parámetros del plasma constantes), con una exposición al plasma de 40 min. manteniendo el sustrato flotado (o sea, sin contacto eléctrico con la cámara de trabajo) o bien aterrizado, lo cual se indica en la Tabla II.

En la Tabla II se muestran las condiciones de trabajo, la microdureza obtenida después del tratamiento y el porcentaje de aumento de la misma, para cada una de las muestras. Independientemente de la condición del sustrato (aterrizado o flotado) se observa un aumento de la microdureza al disminuir la temperatura del sustrato, aunque es más notoria en el caso cuando el sustrato se mantiene flotado, obteniéndose un máximo de incremento del 365 %, valor obtenido en 40 min. de trabajo del plasma.

Con el propósito de establecer relaciones entre los parámetros de depósito y la dureza, con el contenido y perfil en profundidad del nitrógeno, se realizaron, en el acelerador Tandem del ININ, experimentos de dispersión elástica y reacciones nucleares sobre las diferentes muestras tratadas.

La energía inicial del haz de deuterones fue de 1900 keV, el ángulo de detección de  $90^\circ$  y se utilizaron las reacciones  $^{14}\text{N}(D, \alpha_0)^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{N}(D, p_0)^{15}\text{N}$ , las cuales presentan  $Q = 13575$  y  $8610$  keV, respectivamente.

En la fig.3 se muestran los espectros de ambas reacciones, correspondientes a la muestra N4. En la fig.4 se muestran, para efectos de comparación, los espectros correspondientes

a las muestras N4 y N2, normalizados respecto a los espectros de dispersión elástica. En la fig.5 aparece la reacción  $(D, \alpha_0)$ , correspondiente a la muestra N4, superpuesta con la simulación obtenida con el programa *reac - v* para un acero de espesor 2.5 mg/cm<sup>2</sup>, con un contenido homogéneo de nitrógeno de concentración atómica 2 %.

Si bien que la estadística es en general baja y no se dispone de algunos datos, es posible inferir del análisis de los datos obtenidos, que al disminuir la temperatura del sustrato, el contenido y la profundidad de penetración del nitrógeno aumentan. En el caso de la muestra N4, se deduce, a partir de los resultados de la simulación, que la penetración alcanzada por el nitrógeno es de al menos 3 micras.

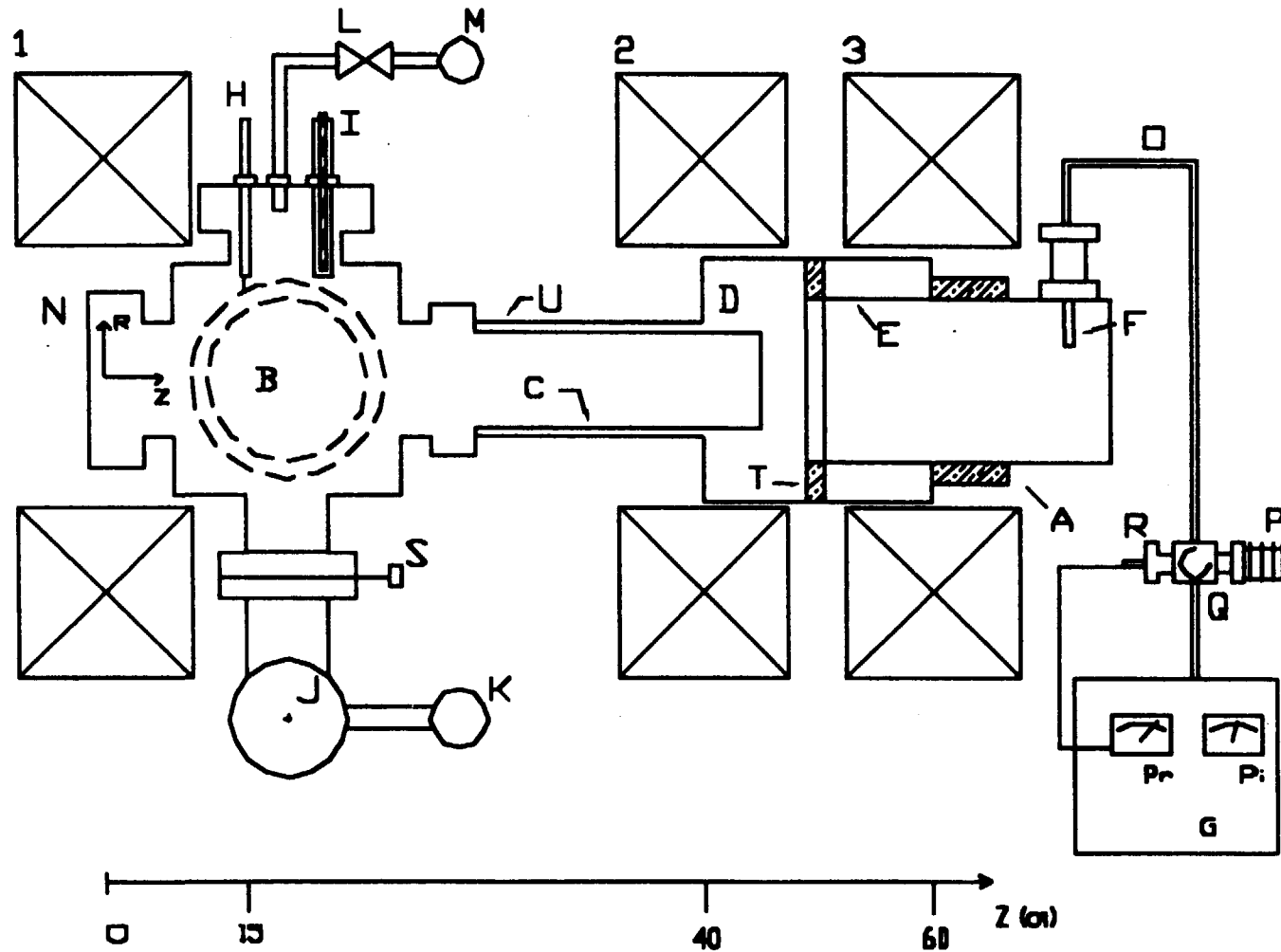
#### 4. Conclusiones

El tratamiento de metales mediante un plasma de microondas tipo ECR, muestra ser muy eficiente, en cuanto al proceso de nitruración se refiere, lograndose altas durezas superficiales y penetraciones razonablemente buenas, en poco tiempo de trabajo del dispositivo.

Consideramos que el aumento de la densidad del plasma permite suministrar nitrógeno en mayores cantidades, en las cercanías de la superficie del metal, lo que a su vez acelera el proceso de difusión del nitrógeno hacia dentro de la matriz, permitiendo así llevar a cabo el proceso de nitruración en tiempos cortos, este sería por lo tanto, el efecto de la intensificación del plasma.

#### Referencias

1. A. M. Stains and T. Bell. *Thin Solid Films*, 86 (1981) 201.
2. T. Spalvins, Ion Nitriding. *ASM Conference Proceedings*, Ohio, USA (1986) 1 - 8.
3. E. I. Meletis and S. Yan, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11 (1993) 25.
4. Enrique Camps, Oscar Olea, C. Gutiérrez-Tapia, Mayo Villagrán. *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (1995) 3219.



**Fig.1 Esquema del dispositivo experimental**

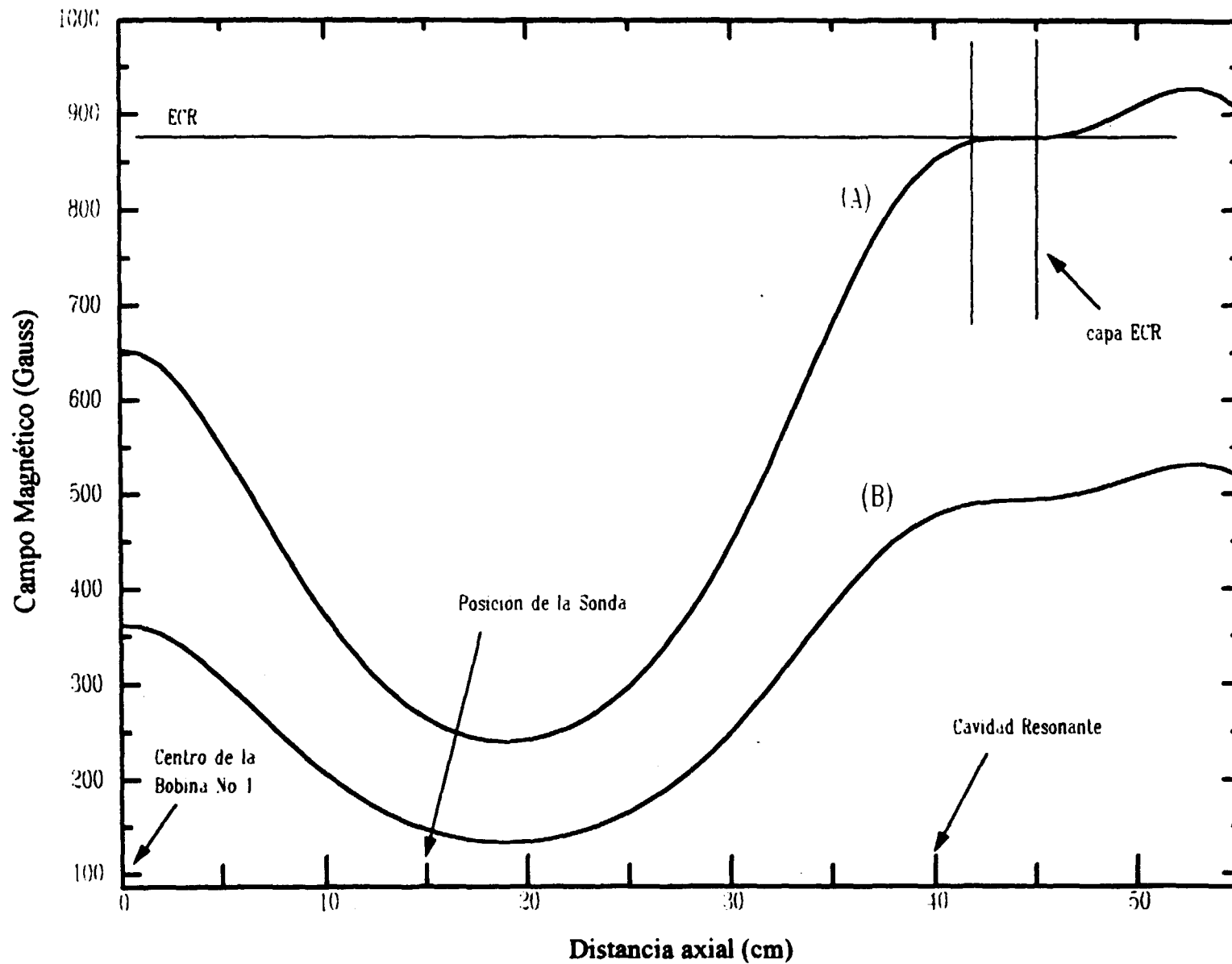


Fig.2 Perfil axial de campo magnético usado en A) el encendido del plasma y B) en el régimen de trabajo.

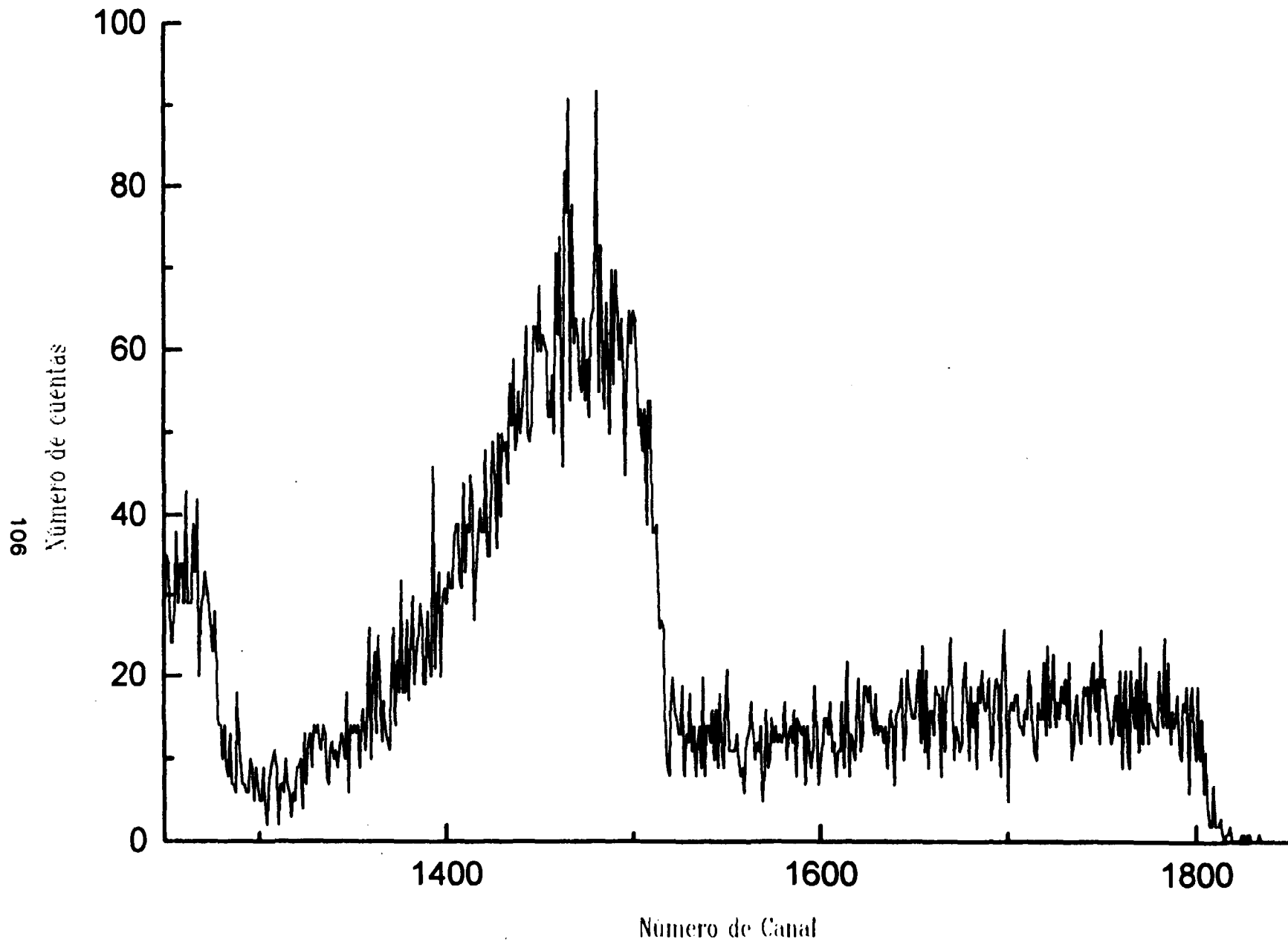


Fig. 3 Espectros de las reacciones  $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{N}(d,P_0)^{15}\text{N}$ , correspondientes a la muestra N4



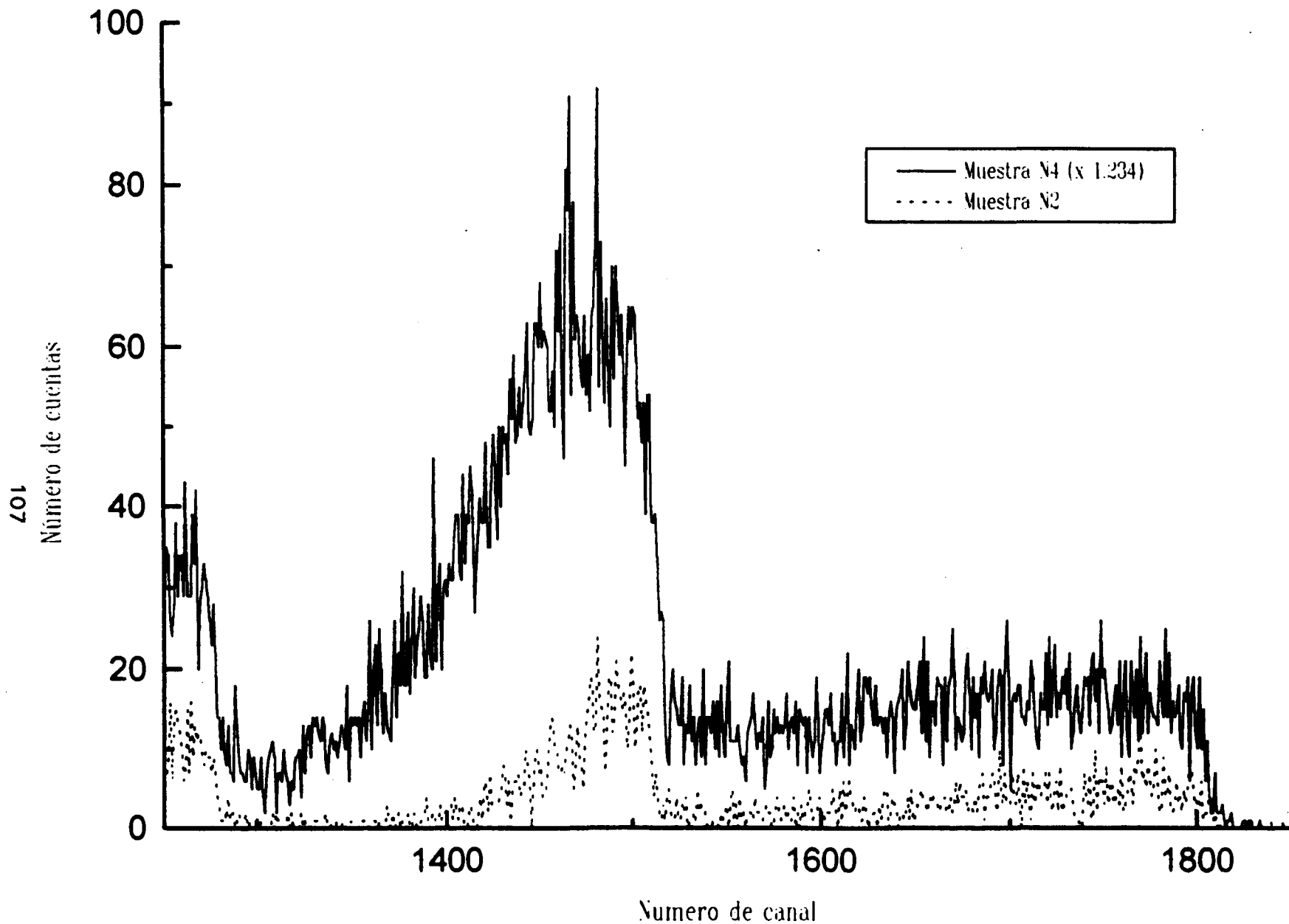


Fig.4 Espectros de las reacciones nucleares, correspondientes a las muestras N2 y N4, normalizados respecto de los espectros de dispersión elástica

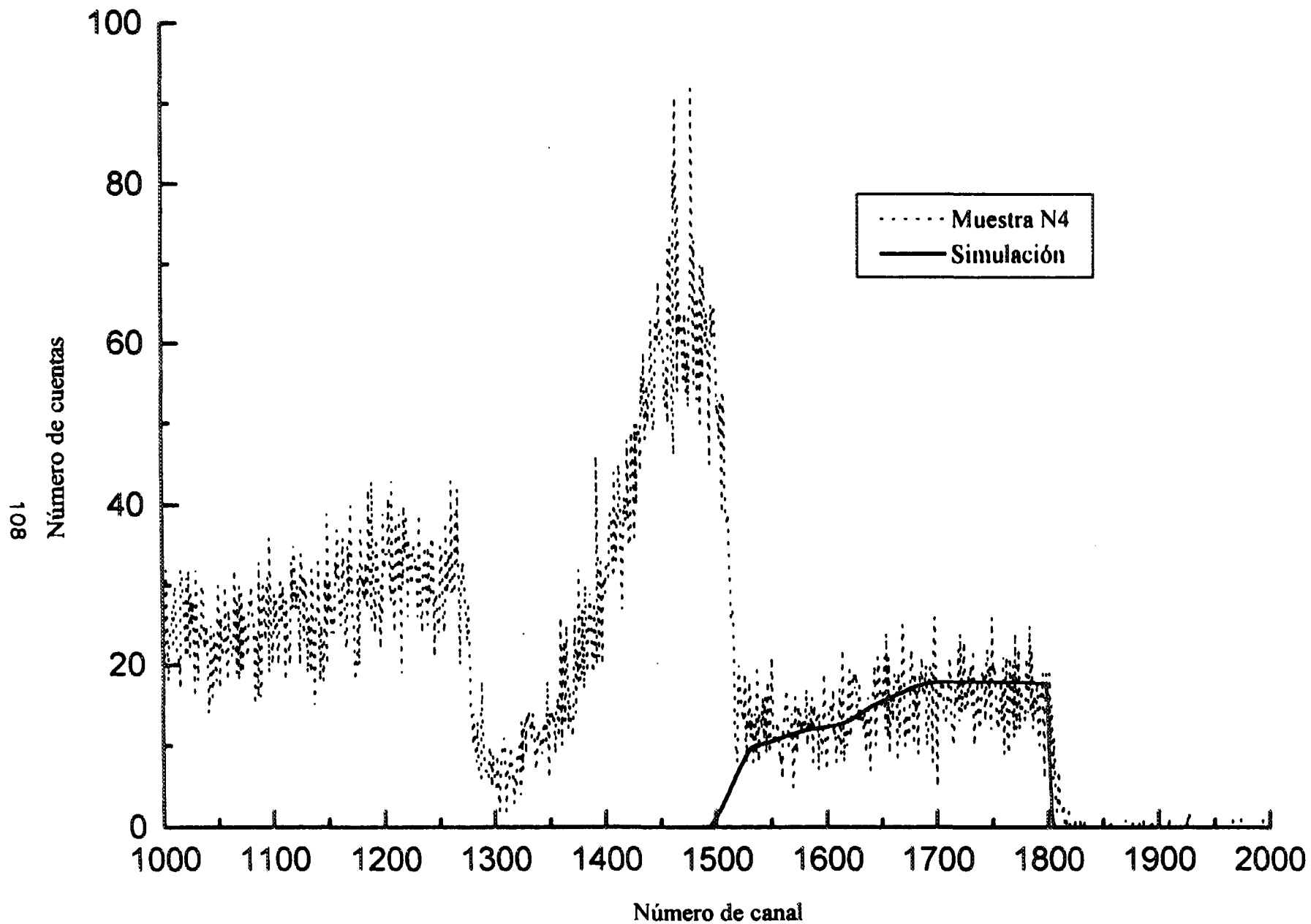


Fig.5 Espectro de la reacción  $^{14}\text{N}(\text{d}, \alpha_0)^{12}\text{C}$ , correspondiente a la muestra N4, comparado con el espectro obtenido por simulación

**TABLA I. Composición del Metal**

Metal	Carbono	Cromo	Niquel	Man-ganoso	Silicio	Fósforo	Azufre
T-304	.08 %	18 - 20 %	8 - 11 %	2 % máx	1 %	.045 %	.03 %

**TABLA II. Condiciones de Experimentos y resultados de las mediciones de microdureza**

No. Mues-tra	T, °C	Aterrizada	Flotada	Dureza (Hv)	Incremento de dureza (%)
N3	470	si	-	250±25	10.7
N2	450	-	si	340±34	46.9
N4	400	-	si	840±84	262.8
N5	350	-	si	1070±107	362.6
N6	400	si	-	270±27	18.4
N7	350	si	-	365±36	57.46