

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0179-04

# Ni-Cr-Mo-Nb 合金的阴极溅射行为<sup>①</sup>

张旭<sup>1</sup>, 谢锡善<sup>2</sup>, 董建新<sup>2</sup>, 徐重<sup>3</sup>, 张通和<sup>1</sup>

(1. 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学 低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875;  
2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 3. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

**[摘要]** 研究了双层辉光放电条件下镍基合金 Inconel 625 的阴极溅射行为。结果表明: 多组元镍基合金由于各组元溅射率不同, 产生择优溅射现象。Mo, Nb 等低溅射率元素在阴极表面富集, Ni, Cr 等高溅射率元素在阴极表面贫化, 使阴极表面发生相变, 形成含 Mo, Nb 较高的金属间化合物析出相 *P* 相和 Laves 相。随着阴极溅射电压的增加, 阴极合金元素溅射率增加; 并且随着阴极温度升高, 阴极溅射率也随之增加。

**[关键词]** 双层辉光; 阴极溅射; 镍基合金

**[中图分类号]** TG 156.8

**[文献标识码]** A

目前, 对常温条件下辉光放电阴极溅射表面成分和形貌的研究<sup>[1,2]</sup> 较多。在双层辉光离子渗金属过程中, 阴极处于高温 (800~1 500 °C) 条件下<sup>[3~7]</sup>, 而对高温条件下辉光放电阴极溅射表面成分和形貌的研究较少。本文研究双层辉光离子渗金属条件下的阴极溅射行为。

## 1 实验

阴极溅射实验在双层辉光离子渗金属设备中进行, 阴极材料为镍基合金 Inconel 625, 成分为 Ni-22%Cr-9%Mo-3.5%Nb (质量分数)。工艺参数为: 气压 30 Pa, 温度 850~1 000 °C, 阴极电压 730~1 500 V。

阴极溅射后试样在扫描电镜下进行形貌和能谱分析, 测定阴极表面合金元素 Ni, Cr, Mo, Nb, Fe 含量的变化。

## 2 实验结果

Ni-Cr-Mo-Nb 溅射 24 h 后阴极表面合金元素随深度的分布见图 1。可见, 阴极溅射后阴极表面合金元素 Mo 和 Nb 含量升高, 合金元素 Ni 和 Cr 含量下降, 合金元素含量大大偏离了阴极成分, 其偏离规律与阴极中几种合金元素的溅射率有关。由于阴极处于高温下, 在阴极表面内形成一个比较深的

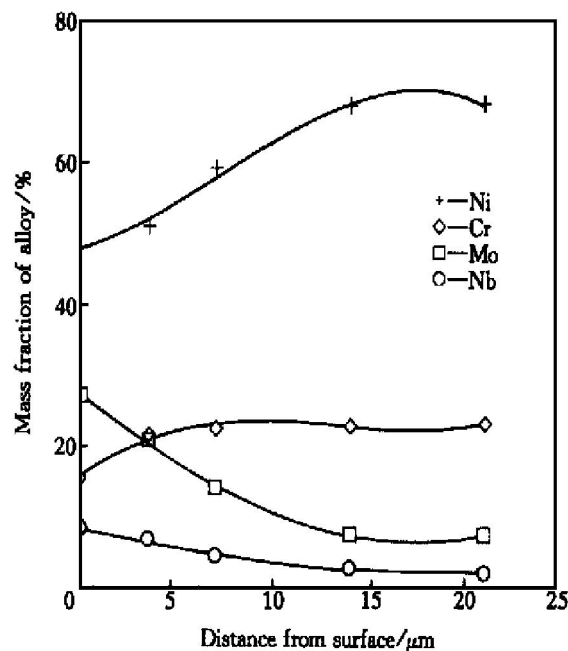


图 1 溅射 24 h 后阴极表面合金元素随深度的分布

Fig. 1 Distribution of alloy element in cathode after sputtering for 24 h

成分过渡区, 其深度远大于室温溅射条件下的影响区深度。

图 2 为阴极溅射后合金的表面形貌, 可以看出阴极表面经溅射后, 不仅合金元素含量发生变化, 而且整个表面形貌也发生明显改变, 溅射后阴极表面变得不均匀。能谱分析结果表明, 白色部位低溅射率元素 Mo 和 Nb 的含量高于阴极材料 Inconel 625 的 Mo 和 Nb 含量, 高溅射率元素 Ni 和 Cr 含量

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715-008-0050)  
[作者简介] 张旭(1966-), 男, 博士。

[收稿日期] 2000-07-17; [修订日期] 2000-09-25

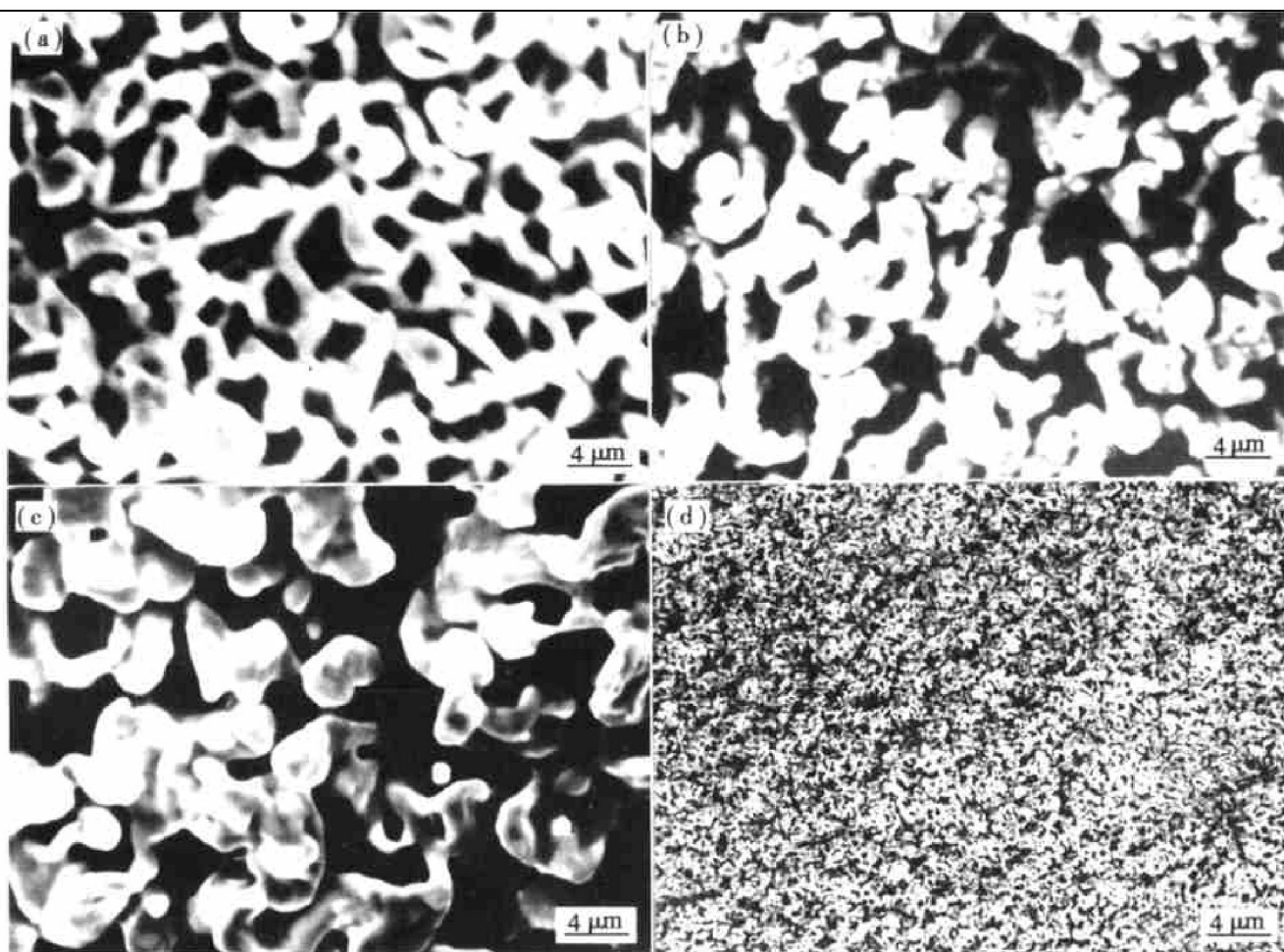


图 2 阴极溅射后阴极表面形貌

Fig. 2 Morphologies of cathode after sputtering for different time

(a) -15 h; (b) -36 h; (c) -72 h; (d) -72 h

低于阴极材料 Inconel 625 的 Ni 和 Cr 含量; 而黑色部位与之相反, 富高溅射率元素 Cr 和 Ni, 贫低溅射率元素 Mo, Nb。阴极溅射后阴极表面合金元素含量见表 1。

表 1 阴极溅射后阴极材料表面合金元素分布的变化

Table 1 Composition of cathode surface after sputtering (mass fraction, %)

| Sample              | Phase | Ni     | Cr     | Mo     | Nb     |
|---------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Sputtering for 24 h | White | 22.318 | 11.427 | 51.336 | 14.205 |
|                     | Black | 64.126 | 16.338 | 12.697 | 6.344  |
| Sputtering for 72 h | White | 22.185 | 12.433 | 54.304 | 10.91  |
|                     | Black | 65.139 | 18.718 | 11.557 | 4.301  |

图 3 为合金溅射前后相组成的变化, 可以看出, 溅射前合金为单相奥氏体, 溅射后合金表面发生相变, 形成了富 Mo 和 Nb 的金属间化合物 Laves 相和 P 相。

通过测定阴极溅射不同时间段内的阴极合金元素 Ni, Cr, Mo 和 Nb 的成分分布曲线和阴极中合金元素的总质量损失, 计算出溅射物中合金元素

Ni, Cr, Mo 和 Nb 的质量分数, 如表 2 所示。可见阴极在不同时间区间稳定提供了与阴极合金成分相同的合金元素。可以认为溅射率的不同只是引起了阴极表面成分的调整, 而没有造成溅射物的成分变化。

图 4(a) 为阴极质量损失和溅射率与阴极温度之间关系, 可以看出, 随着阴极温度增加, 阴极质量损失和溅射率都随之增加。图 4(b) 为合金元素阴极质量损失和溅射率与阴极电压的关系, 可以看出, 随着阴极电压增加, 阴极失重量和溅射率也都随之增加。

### 3 讨论

Ni-Cr-Mo-Nb 合金是一个多组元合金, 由于各组元的溅射率不同, 在辉光放电阴极溅射条件下, 发生合金元素的择优溅射现象。开始时溅射率较大的组元由于溅射快, 在溅射表面浓度减小, 导致了它在溅射表面的质量分数减小, 离子束轰击该组元

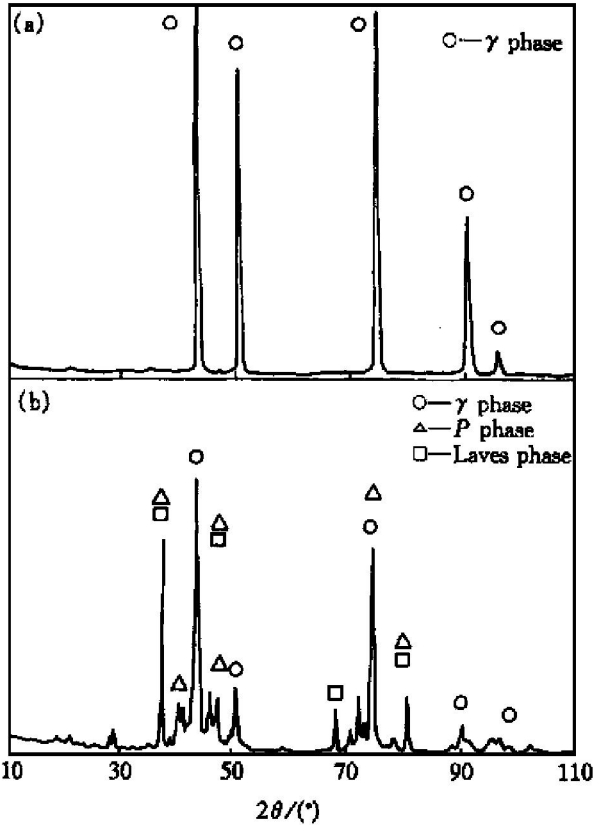


图 3 阴极溅射前和溅射 72 h 后 X 射线衍射谱  
Fig. 3 XRD patterns of cathode before and after sputtering for 72 h

(a) —Before sputtering; (b) —After sputtering

表 2 不同时间段内溅射物中合金元素的平均含量  
Table 2 Composition of sputtering alloy elements in sputtering products

| Time range/h | w (Ni) / % | w (Cr) / % | w (Mo) / % | w (Nb) / % |
|--------------|------------|------------|------------|------------|
| 3~ 15        | 21.2       | 66.07      | 8.68       | 3.94       |
| 15~ 36       | 21.17      | 65.99      | 8.87       | 3.95       |
| 36~ 72       | 21.2       | 65.72      | 9.03       | 4.02       |
| 3~ 72        | 21.22      | 65.84      | 8.91       | 4.003      |

的几率变小, 因而相对的剥离量减少; 相反地, 较低溅射率组元的剥离量增加。两者相互变化的最终结果使合金元素浓度比趋向于一个稳定值, 即达到阴极溅射的稳定态, 并产生和阴极合金成分一致的溅射物。在稳定态, 溅射表面成分变化层中各组元的质量分数比不再随时间变化, 但其相对质量分数不等于阴极成分。假定二元合金中两组元的成分为  $w_1$  和  $w_2$ , 且组元 1 的溅射率大于组元 2 的溅射率, 则在溅射第一阶段有

$$\frac{w_1(p)}{w_2(p)} > \frac{w_1(b)}{w_2(b)} > \frac{w_1(s)}{w_2(s)} \tag{1}$$

在溅射达到稳定态后有

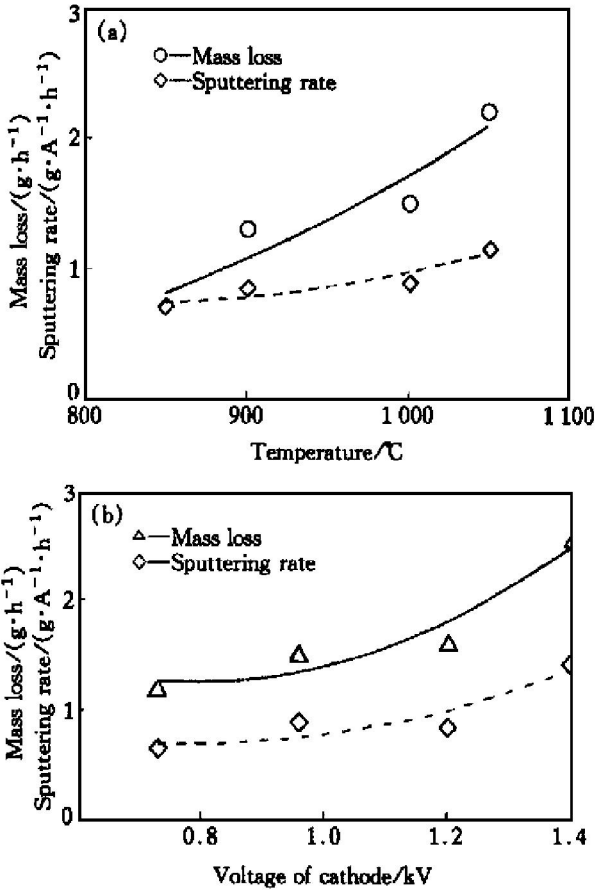


图 4 阴极温度和阴极电位对阴极质量损失和溅射率的影响

Fig. 4 Effects of temperature and cathode voltage on mass loss and sputtering rate  
(a) —Temperature; (b) —Cathode voltage

$$\frac{w_1(p)}{w_2(p)} = \frac{w_1(b)}{w_2(b)} > \frac{w_1(s)}{w_2(s)} \tag{2}$$

式中  $w(p)$ ,  $w(b)$  和  $w(s)$  分别代表溅射物, 阴极和溅射表面的组元质量分数。达到一个稳定状态后, 溅射物的化学成分不再随时间变化。

合金元素在阴极表面的择优溅射现象, 造成低溅射率合金元素 Mo 和 Nb 在溅射表面富集, 高溅射率合金元素 Ni 和 Cr 在溅射表面贫化。在高温下, 合金元素 Mo 和 Nb 向内扩散而合金元素 Ni 和 Cr 向外扩散, 在阴极表面形成了一个 20 $\mu\text{m}$  深的表面成分变化区, 其深度远远大于常温溅射条件下的成分变化区。阴极材料本身为单相奥氏体组织, 但由于合金元素的择优溅射现象, 使阴极合金组织不稳定, 在高温下, 析出富 Mo 和 Nb 的金属间化合物等析出相。由于它们的溅射率比合金基体低, 因而合金基体被优先溅射。

材料的溅射率与入射离子能量和材料本身原子间结合能密切相关。阴极电压增加, 入射离子能量增加, 溅射率也随之增加。而阴极温度增加, 降低了阴极材料原子间结合力, 其溅射率也会增加。

## 4 结论

1) 多组元镍基合金由于各组元溅射率不同,产生择优溅射现象。Mo 和 Nb 等低溅射率元素在阴极表面富集, Ni 和 Cr 等高溅射率元素在阴极表面贫化。高温下, 由于合金元素的扩散而形成明显的表面成分变化区。

2) 单相镍基合金阴极溅射表面由于合金元素的择优溅射造成阴极表面合金元素含量改变, 发生相变, 形成金属间化合物相。

3) 随着阴极溅射电压增加, 阴极合金元素溅射率增加; 随着阴极温度增加, 阴极溅射率也随之增加。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Greene J E. Sputtering of metal alloy containing second-phase precipitates [ J ]. J Appl Phys, 1978, 49(1): 417.
- [ 2 ] REN Jian-shi( 任建世). 镍基合金辉光放电阴极溅射表面形貌 [ J ]. Acta Metall Sin( 金属学报), 1989, 25(4): B288.
- [ 3 ] XU Zhong. Method and Apparatus for Introducing Normally Solid Materials Into Substrate Surface [ P ]. US Patent: 4520268.
- [ 4 ] XU Zhong( 徐 重), WANG Zhen-min( 王振民), GU Feng-ying( 古风英), et al. 双层辉光离子渗金属 [ J ].

Transactions of Metal Heat Treatment( 金属热处理学报), 1982(2): 71.

- [ 5 ] LI Cheng-ming( 李成明), HE Zhi-yong( 贺志勇) and XU Zhong( 徐 重). 离子钨钼共渗的扩散机制 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals( 中国有色金属学报), 2000, 10(2): 185- 188.
- [ 6 ] ZHANG Xu( 张 旭), DONG Jian-xin( 董建新), YANG Zhong-min( 杨忠民), et al. 双层辉光离子渗镍基合金表面合金化的研究 [ J ]. Acta Metall Sin( 金属学报), 1999( 增刊 2): 505.
- [ 7 ] ZHANG X, YANG Z M, DONG J X, et al. Surface metallurgy of nickel superalloy [ J ]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1999, 6(1): 1- 47.
- [ 8 ] XU Zhong( 徐 重). 双层辉光离子渗金属技术 [ J ]. Journal of Taiyuan University of Technology( 太原工业大学学报), 1993( 增刊): 60.
- [ 9 ] HE Zhi-yong( 贺志勇), GU Feng-ying( 古风英), XU Zhong( 徐 重), et al. 双层辉光离子镍铬共渗最佳工艺参数的研究 [ J ]. Transactions of Metal Heat Treatment( 金属热处理学报), 1990(3): 64.
- [ 10 ] WANG Chong-zeng( 王从曾), XU Zhong( 徐 重), SU Yong-an( 苏永安), et al. 不等电位空心阴极放电特性的研究 [ J ]. Journal of Taiyuan University of Technology( 太原工业大学学报), 1991( 12): 3.
- [ 11 ] WANG Chong-zeng( 王从曾), TANG Bin( 唐 宾), SU Yong-an( 苏永安), et al. 不等电位空心阴极离子渗金属工艺特性及其应用 [ J ]. Transactions of Metal Heat Treatment( 金属热处理学报), 1991(3): 43.

## Cathode sputtering behavior of Ni-Cr-Mo-Nb alloy

ZHANG Xu<sup>1</sup>, XIE Xi-shan<sup>2</sup>, DONG Jian-xin<sup>2</sup>, XU Zhong<sup>3</sup>, ZHANG Tong-he<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory in University for Radiation Beam Technology and Materials Modification, Institute of Low Energy Nuclear Physics of Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

3. Surface Engineering Institute, Taiyuan University of technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

**[ Abstract ]** The cathode sputtering of nickel base alloy Inconel 625 was studied in double glow discharge. The results show that the preferential sputtering effect is happened in Ni-Cr-Mo-Nb alloy as the deference of element sputtering rates. The content of lower sputtering rate elements Mo and Nb increases while the higher sputtering rate elements Ni and Cr decrease in the surface layer, and the intermetallic phases *P* and Laves containing high concentration of Mo and Nb precipitate in surface layer. The sputtering rate increases with the increase of the cathode voltage and the temperature.

**[ Key words ]** double glow; cathode sputtering; nickel base alloy

( 编辑 杨 兵)