

[文章编号] 1004- 0609(2002)02- 0327- 04

双层辉光离子多元共渗中的源极变化^①

徐 江¹, 董建新¹, 谢锡善¹, 徐 重²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

[摘 要] 观察了双层辉光渗金属过程中源极溅射后的成分以及形貌, 利用 X 射线衍射对源极溅射表面进行了相分析, 并且用 Thermocalc 软件进行了相计算。结果表明: 在辉光溅射条件下源极的成分和形貌发生了较大的变化, 溅射后源极表面主要析出相为 μ 相和 Laves 相, 用 Thermocalc 软件热力学相计算结果与 X 射线衍射结果基本吻合。

[关键词] 双层辉光; 多元共渗; 溅射

[中图分类号] TG 156

[文献标识码] A

双层辉光离子渗金属技术是我国在国内外都获得专利的等离子表面冶金新技术^[1], 它可以在普通材料表面形成具有特殊物理、化学性质的表面合金层, 如高速钢、不锈钢、镍基合金等^[2~6]。随着对该项技术认识的不断深入, 人们除对该技术进行一系列基础研究外, 还为将这项技术应用于高附加值的产品, 而开展了一定的科学研究。文献[7, 8]对 Inconel 625 合金为源极的多元共渗工艺及渗层性能进行了细致的研究, 取得了较为理想的结果。但是双层辉光离子多元共渗是一个非常复杂的问题。多元合金在辉光离子溅射过程中由于存在择优溅射现象, 往往造成表面合金元素富集效应, 而源极作为渗层合金元素主要供给源, 源极的溅射产额将会影响渗层的成分分布和表面合金成分, 而源极在溅射中的形貌和成分的变化对源极的溅射产额产生重大影响, 因此研究其在溅射过程中各种变化, 将有利于更深一步了解离子和表面相互作用的机理和达到控制渗层的合金成分的目的。Hastelloy C-2000 合金是美国 HAYENE 公司 1995 年研制的优质镍基耐蚀合金, 其主要合金元素为 Ni, Cr, Mo, 其中 Mo 含量高达 16%, 由于源极 Ni, Cr, Mo 3 种元素溅射特性存在较大差异, 因而溅射表面较易出现明显的元素局部富集效应。

1 实验方法

渗金属实验在自制双辉离子渗金属炉中进行, 源极材料 Hastelloy C-2000 的成分(质量分数, %)

为: Ni 59, Mo 16, Cr 23, Cu 1.6, C<0.01。基体试样材料为 20 钢。工艺参数为气压 30 Pa, 温度 1 000 ℃, 源极电压 1 200 V, 工件电压 750 V, 极间距 20 mm。渗金属后试样在扫描电镜下进行能谱分析, 测定源极表面的合金元素的含量。

2 实验结果

表 1 所示为源极试样经溅射 1, 4, 24, 36 h 后的微区成分。图 1, 2 所示为经溅射 4, 24 h 的源极的形貌。图 3, 4 所示分别为源极表面凹陷黑色微区和突起白色经 Thermocalc 相计算结果。图 5 所示分别为源极 X 射线衍射结果。

表 1 源极溅射后白色区域与
黑色区域 Ni, Cr, Mo 的含量(%)

Table 1 Chemical composition of source cathode
after sputtering for difference time(%)

Sputtering time/h	Area	Ni	Cr	Mo	Fe
1	White	63.12	6.94	26.69	3.23
	Black	35.51	35.89	5.33	23.26
4	White	59.01	8.65	26.72	5.11
	Black	62.05	25.65	7.65	4.64
24	White	25.05	9.14	61.49	4.30
	Black	70.46	9.74	8.03	11.76
36	White	25.03	9.03	60.77	5.11
	Black	71.38	9.54	7.84	10.12

① [基金项目] 国家“八六三”高科技资助项目(7150080050)

[收稿日期] 2001- 04- 04; [修订日期] 2001- 06- 18

[作者简介] 徐 江(1973-), 男, 博士。

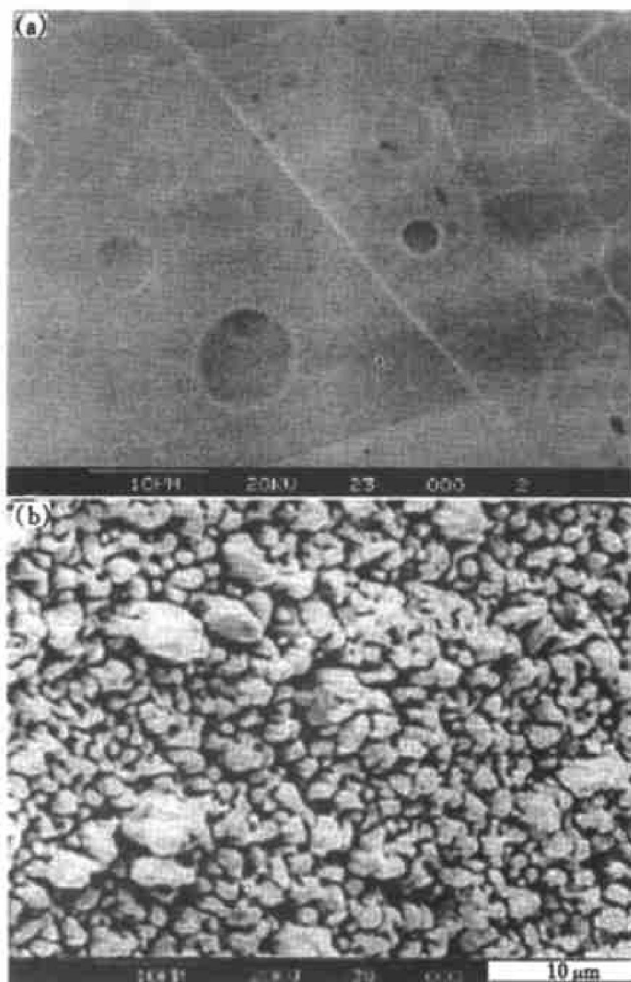


图 1 源极溅射 4 h 后的表面形貌

Fig. 1 Morphologies of source cathode after sputtering for 4 h

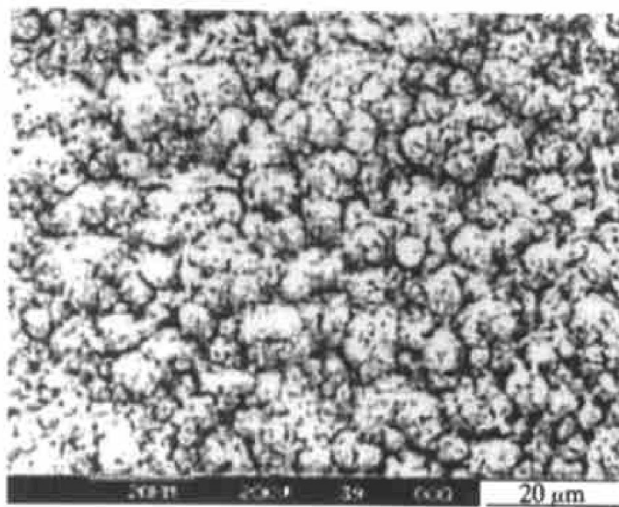


图 2 源极溅射 24 h 后的表面形貌

Fig. 2 Morphology of source cathode after sputtering for 24 h

3 分析与讨论

由于具有一定能量的溅射离子能与材料表面的

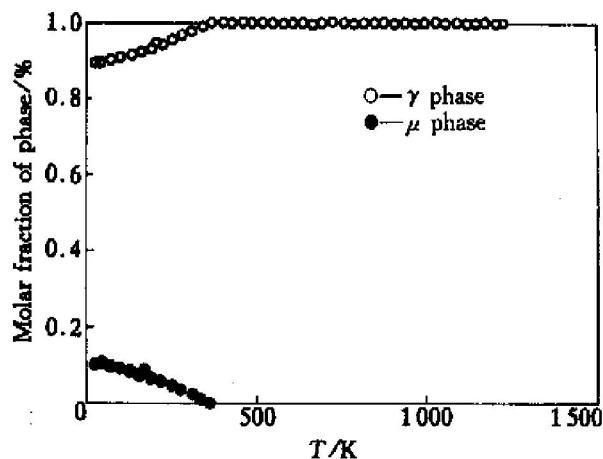


图 3 源极表面溅射 24 h 后表面黑色区 Thermo-calc 相计算结果

Fig. 3 Results of thermodynamic calculation of black area of source cathode after sputtering for 24 h

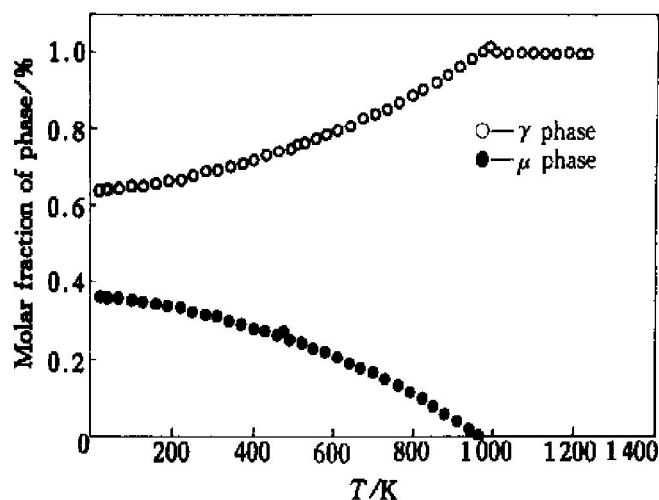


图 4 源极表面溅射 24 h 后表面白色区 Thermo-calc 相计算结果

Fig. 4 Results of thermodynamic calculation of white area of source cathode after sputtering for 24 h

相互作用, 使其表层发生物理、化学和金相的变化, 因此从图 1, 2 可以看出经 4 h 和 24 h 双层辉光溅射后源极形貌发生了很大的变化。源极表面形貌均具有由突起和凹陷两种微区组成的特征。离子轰击使原来较为光滑的表面, 产生像锥体、侵蚀坑一样的表面形貌。而且源极在各个微区成分极其不均。突起的白色区域富集了较多的 Mo 元素, 随着时间延长 Mo 元素逐渐有增多的趋势, 这种趋势直到溅射 24 h 后才逐渐稳定; 而源极表面凹陷下去的黑色区域主要是以 Ni 元素为主。

在多元离子 Ni-Cr-Mo 多主元溅射中, 两种合金元素溅射特性不同, 造成多主元源极表面各个合金元素的溅射产额不同。各个溅射元素的产额由于

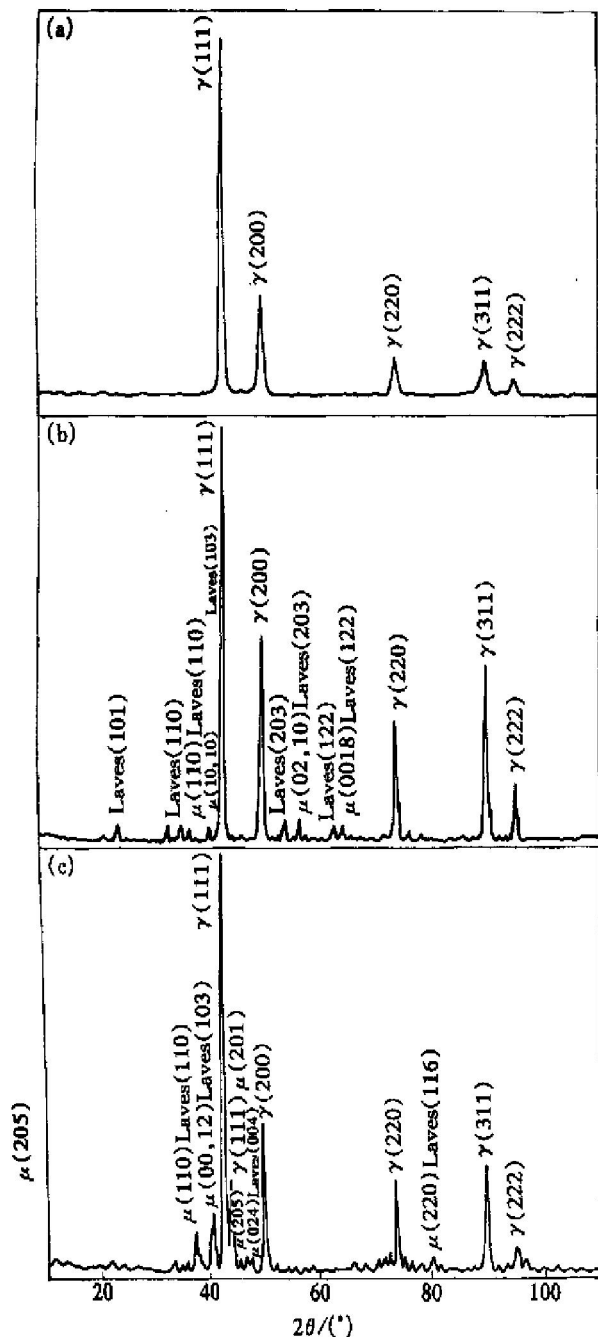


图 5 源极溅射后 X 射线衍射结果

Fig. 5 XRD spectra of source cathode after sputtering for different time

(a) —Source cathode before sputtering;
(b) —4 h; (c) —24 h

每个合金元素的表面结合能, 以及元素的摩尔质量有关。这可以用式(1)表达^[3]:

$$Y_a/Y_b = (N_a/N_b)(M_b/M_a)^{2m} \cdot (U_{ob}/U_{oa})^{1-2m} \quad (1)$$

式中 N_a , N_b 为多元组分中 a, b 两种元素的摩尔分数; M_a , M_b 为摩尔质量; U_{oa} , U_{ob} 为 a, b 两种合金元素的表面结合能; $0 < m < 0.2$ 。因此, 如果元素 a, b 有 $M_a < M_b$, $U_{oa} < U_{ob}$, 就有 $Y_a > Y_b$, 也就是说溅射产额较大的其摩尔质量较轻, 表面结合能较低。在 Ni-Cr-Mo 三元合金溅射中 Mo 元素

表面结合能和相对原子质量较大, 因而溅射产额较小, 容易造成在源极表面富集。Sigmund^[9] 等人提出元素表面偏析层可以影响合金中各组分溅射原子角分布的观点。根据此模型, 表面偏析组分原子角分布为 Cosine 型分布, 而表面溅射较多的合金元素组分角分布则趋于 Over-cosine 形状, 即溅射率较低的合金元素和溅射率较高的合金元素分别位于表面突起和凹陷处择优增强溅射。从图 1 明显看出经溅射后表面的凹坑有较大的尺寸, 这些较大尺寸的凹坑往往比溅射原子在源极中的射程大得多, 而起到溅射原子的发射障碍吸收屏蔽作用, 因此这时 Mo 元素实际溅射产额增加^[10]。

伴随着源极表面的微区成分的变化, 表面各微区出现了析出相, 而且析出相的含量也发生了变化。从图 5 中 X 射线衍射结果可知, 溅射前源极由单相奥氏体组成, 溅射后, 源极表面合金的组织发生了很大的变化。经 4 h 溅射后, 在基体 γ 相中析出 Laves 相和 μ 相, 经 24 h 溅射后, 析出相仍以 μ 相和 Laves 相为主。但是析出强度有了提高, 证明析出相的含量有了增加。Laves 相属 AB_2 型结构, 而 μ 相属 A_6B_7 型结构(其中 A 为 Mo, B 为 Ni), 随着溅射时间增加, 源极表面 Mo 元素含量也随着增加, 析出的 μ 和 Laves 相也越来越多。Thermo-calc 相计算与 X 射线衍射基本一致。通过对源极溅射 24 h 后黑色区与白色区的相计算表明: 析出相以富 Mo 的 μ 相为主, 其中白色区的 μ 相含量明显高于低 Mo 含量的黑色区 μ 相含量。源极表面在溅射过程中出现的微区析出相的变化与上述源极表面在溅射中形貌特征具有对应关系。源极材料本身为单相奥氏体组织, 但由于元素的择优溅射现象, 表面层 Mo 元素的富集, Ni, Cr 元素的贫化, 造成源极合金组织不稳定, 富 Mo 的金属间化合物 μ 相的溅射率比合金基体 γ 相的溅射率要低得多, 因而合金基体被优先溅射, 使得析出的第二相突出表面, 形成锥形体, 虽然第二相溅射率较低, 但仍然被缓慢蚀刻, 这是因为析出的第二相突出表面, 形成尖端放电, 使其溅射速度加快, 使整个锥体逐渐被溅射掉, 此时 Mo 元素溅射量高于 Ni, Cr 元素溅射量。这种动态的成分和组织变化, 经过一段时间溅射后, 源极表面成分和组织将达到稳定状态。

4 结论

1) 双层辉光离子渗金属中, 源极表面在具有一定的荷能离子的轰击作用下, 表面形貌和成分发

生了变化,具有突起和凹陷两种形状特征,并伴随着微区成分不均。由于源极的 Ni, Cr, Mo 3 种合金元素溅射产额不同,造成溅射产额较低的 Mo 元素主要在突起处富集,而溅射产额较低的 Ni 元素在凹陷处富集。

2) 由于微区的成分不均,因而源极表面有析出相的产生。其中溅射 4 h 后,以 Laves 相和 μ 相为主,而溅射 24 h 后析出相仍以 μ 相和 Laves 相为主,析出量有所增加,但源极表面的成分和组织已趋于稳定。

[REFERENCES]

- [1] XU Zhong. Double glow surface alloying process [A]. Third pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing [C]. Hawaii, 1998, 6: 1969.
- [2] 徐 重,王从曾,苏永安,等. 锯切工具离子渗金属技术 [P]. CN871043580.
XU Zhong, WANG Cong-zeng, SU Yong-an, et al. Surface alloying technology of hacksaw blade [P]. CN871043580.
- [3] 高 原,贺志勇,赵晋香,等. 机用锯条齿部表面强化组织的研究 [J]. 材料科学与工艺, 1995, 3(3): 62.
GAO Yuan, HE Zhi-yong, ZHAO Jin-xiang, et al. Microstructure in the surface hardened layer of power hacksaw blade made of steel 20CrV [J]. Material Science and Technology, 1995, 3(3): 62.
- [4] 高 原,贺志勇,赵晋香,等. 一种新型的表面高速钢的形成方法 [J]. 太原理工大学学报, 1996, 27(1): 33.
GAO Yuan, HE Zhi-yong, ZHAO Jin-xiang, et al. A

new method to produce the surface high speed steel [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1996, 27(1): 33.

- [5] 高 原,贺志勇,刘小萍,等. 离子渗铬钼手用锯条合金元素与切削性能的研究 [J]. 兵工学报, 1998, 19(4): 331.
GAO Yuan, HE Zhi-yong, LIU Xiaoping, et al. Alloying elements in W-Mo ionized alloy hacksaw blades and their cutting performance [J]. Acta Armamentarii, 1998, 19(4): 331.
- [6] 刘小萍,高 原,赵晋香,等. 离子渗钨钼手用锯条合金含量的研究 [J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(3): 97.
LIU Xiaoping, GAO Yuan, ZHAO Jin-xiang, et al. Research on contents of alloy elements in plasma alloying layer of hacksaw blade [J]. Material Science and Technology, 1997, 5(3): 97.
- [7] ZHANG Xu. A study of nickel base corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 378.
- [8] Zhang X, Yang Z M, Dong J X, et al. Surface metallurgy of nickel base superalloy [J]. J Univ Sci Technol Beijing, 1999, 1: 47.
- [9] Behrisch R. Sputtering by Particle Bombardment 1. Physical sputtering of Single Element Solids, Springer-verlag [M]. New York, 1981 chapter 4.
- [10] 王震遐. 离子溅射的微区叠加原理 [J]. 物理学报, 1994, 1: 161-168.
WANG Zhen-xia. A principle for micro-region superposition of ion sputtering [J]. Acta Physica Sinica, 1994, 1: 161-168.

Change of source cathode by double glow plasma

XU Jiang¹, DONG Jian-xin¹, XIE Xi-shan¹, XU Zhong²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] The chemical compositions and morphologies of source cathode after sputtering by double glow plasma surface alloying technique were analyzed. The phases in sputtered surface were analyzed by XRD and calculated by Thermo-calc corresponded. The results show that considerable changes on compositions and morphologies occur in the source cathode at the glow plasma sputtering. μ phase and Laves phase are determined as the main precipitation in the source cathode surface after sputtering, and the calculation results are in agreement with XRD results.

[Key words] double glow; multi-element surface alloying; sputtering

(编辑 龙怀中)