

# 阴 极 真 空 蚀 刻

李世直 潘日光

本文介绍了自制的阴极真空蚀刻仪的构造、操作、蚀刻条件及影响因素。对几种金属进行了蚀刻试验,制备了复型,并与化学蚀刻结果作了比较,最后对设备性能作了讨论。

## 一、引 言

用稀薄气体放电过程中的阴极溅射现象来显示金相试样的微观和宏观组织称为阴极真空蚀刻。阴极溅射是气体放电中所特有的现象。最早是费特尼奇 (W. Feitknecht)<sup>[1]</sup> 和斯密思 (C. S. Smith)<sup>[2]</sup> 利用它显示了金属的显微组织,后来帕登 (T. R. Padden)<sup>[3]</sup> 利用该方法蚀刻出铝-钠焊接层和其他许多材料的显微组织。在纽基克 (J. B. Newkirk)<sup>[4]</sup> 等人的报告及其书面讨论中详细讨论了关于阴极真空蚀刻设备的各种改进意见。近几年来,这种显示金相组织的方法日益广泛地被更多的人采用<sup>[5-7]</sup>。

在反应堆金属材料金相研究方面,广泛采用了阴极真空蚀刻法。这是与堆材料金相研究的某些特点和要求以及阴极真空蚀刻具有下述优点有关的。

1. 阴极真空蚀刻后的试样表面有较深的浮雕,不象化学或电化学蚀刻那样在表面上残留有腐蚀产物薄膜,可以制备出较好的复型。对放射性试样的金相研究来说,用无放射性的复型来代替试样进行金相观察,是有很大的优越性的。

2. 辐照过的金属铀等核燃料金相试样,经化学或电化学蚀刻后的表面,在几分钟甚至几秒钟内即被完全氧化。而经阴极真空蚀刻的铀金相试样可保存几分钟到几天不被氧化<sup>[12]</sup>;如保存于干燥器中,经四个月后仅稍微有一层褐色的氧化薄膜,这反而增加了试样的对比度<sup>[8]</sup>。

3. 几种不同金属材料偶,能在同一蚀刻条件下被蚀刻。对研究核燃料元件扩散结合层及其他材料的焊缝来说,显然这种蚀刻方法比化学或电化学蚀刻有显著优点。

4. 阴极真空蚀刻时试样表面不会产生孔洞,为气体肿胀的研究提供了一种良好的蚀刻工具。

5. 蚀刻后的组织既适合于微观观察又适合于宏观观察。

## 二、阴极真空蚀刻仪的构造和操作

### 1. 阴极真空蚀刻仪的构造

阴极真空蚀刻仪是一个高电压稀薄惰性气体(在此使用氩气)的放电装置。其构造如图 1 所示。放电在真空钟罩中进行,钟罩底座是一黄铜盘。用管道抽真空和充入氩气。阳极板直径为 40 毫米、厚 5 毫米的铝块,与试样之间的间距为 160 毫米。试样与黄铜座之间有一直径为 20 毫米、厚 1 毫米的铝制阴极板(因为铝的溅射能力较小,所以选用铝)。为使放电区域集中在阴极板上,在不希望放电的区域用有机玻璃的电场屏蔽盘进行屏蔽。该圆盘有四个孔分别放置阴极板、贯穿玻璃铝棒、抽气充气管道和插入热偶真空管。以直径为 40 毫米、高 150 毫米的玻璃管作电场屏蔽筒,使阴、阳极之间产生均匀的电场分布。溅射原子屏蔽筒的玻璃管由于溅

射原子向外飞溅时被该筒阻挡而凝结在内表面上,因此每次实验时都需更换。工作时需将欲蚀刻的试样表面作为阴极,试样被高压加速的正离子轰击后产生阴极溅射,从而使试样受到蚀刻。

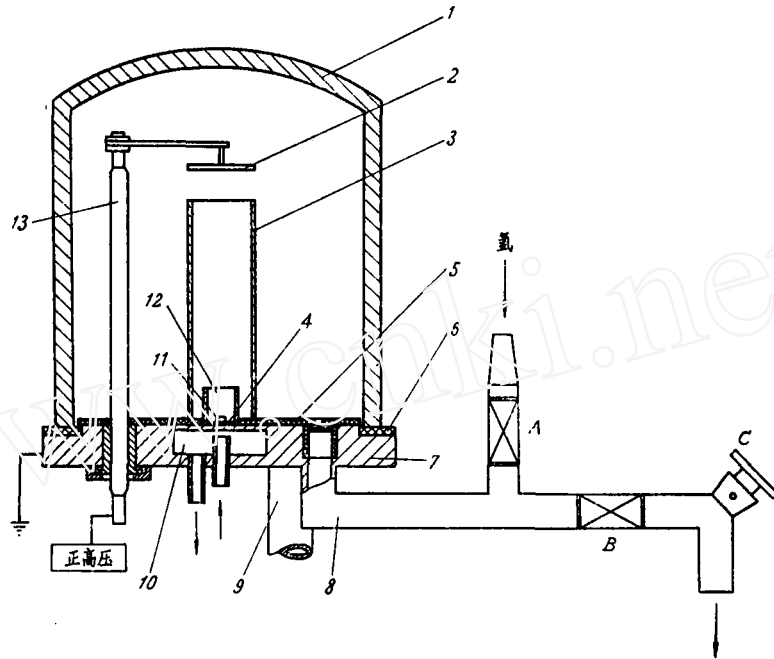


图 1 阴极真空蚀刻仪

1—玻璃钟罩; 2—阳极板; 3—作电场屏蔽筒的玻璃管; 4—铝制阴极板;  
5—有机玻璃电场屏蔽盘; 6—真空橡皮密封垫圈; 7—黄铜底座; 8—抽  
气、充氩气的管道; 9—插入热偶真空管的管道; 10—冷却水套内腔; 11—  
试样; 12—作为溅射原子屏蔽筒的玻璃管; 13—外面包着玻璃的铜棒;  
A—充氩气阀; B—抽气阀; C—放气阀。

## 2. 高压直流电源

电源为桥式全波整流装置,采用四个 866 整流管,如图 2 所示。最高输出电压 10000 伏,最大输出电流 50 毫安。阴极接地。

## 3. 操作步骤

- (1) 关闭阀门 C 和 A, 打开阀门 B, 抽真空到  $5 \times 10^{-3}$  毫米汞柱。
- (2) 关闭阀门 B, 打开阀门 A 充入氩气直到 2 毫米汞柱, 然后关闭阀门 A, 再打开阀门 B 抽空到  $3 \times 10^{-2}$  毫米汞柱左右, 用阀门 B 调节抽气速大小以保持此压力。
- (3) 以每分钟 1000 伏的速度升高电压。慢慢升压是为了利用低电压时的轻微辉光放电使钟罩内的玻璃管和试样表面除气(水汽和二氧化碳气体)。
- (4) 除气以后(即在 2000 伏以上)供给冷却水, 并继续升压到 4000 伏左右。
- (5) 在稳定条件下(气压、电压、电流)放电几分钟到十几分钟直至电场屏蔽筒的玻璃管变为不透明为止, 即表示蚀刻已完毕(但在蚀刻铝和锆时, 因它们的溅射能力特别低, 在蚀刻结束时总的溅射金属量很少, 所以该玻璃管仍是透明的)。关闭电源。
- (6) 继续冷却 5 分钟后关闭机械泵, 放入空气, 取出试样。过早地放气会使表面发生选择

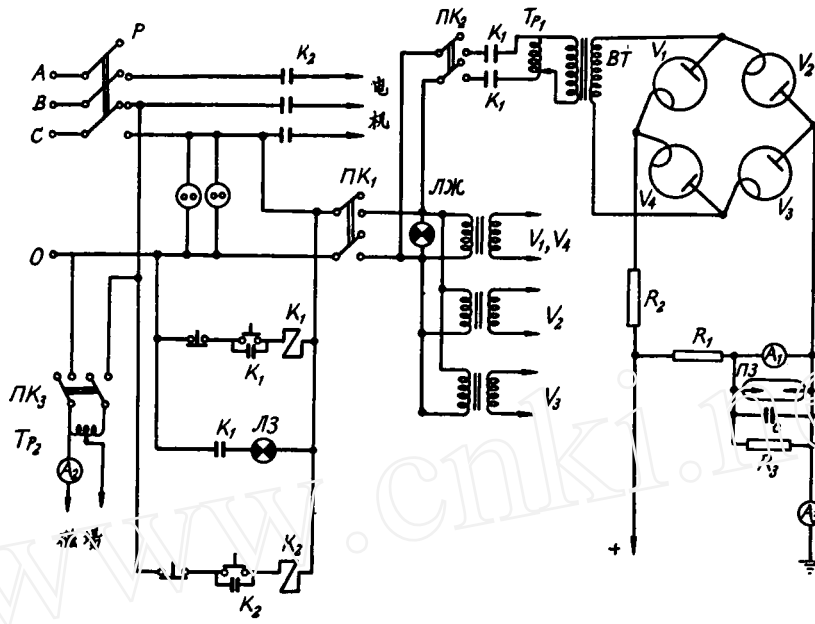


图2 高压直流电源

性氧化。

(7) 平时不工作时钟罩内应保持一定真空度，否则会由于内部组件吸附大气中水分及其他污物而在下一次蚀刻中使蚀刻效率降低。

### 三、实验结果

几种金属的最佳蚀刻条件列于表1。蚀刻后的显微组织见图3—10，其中对某些试样制备了复型并与化学蚀刻结果作了比较。

表1 几种金属的最佳蚀刻条件

金属材料	气压, $\times 10^{-3}$ 毫米汞柱	电压, 千伏	电流密度, 毫安/厘米 <sup>2</sup>	蚀刻时间, 分	图 示	备 注
1 铸态硼不锈钢	3	4	0.45—0.9	5.5	3a	试样直径5毫米,高5毫米,阴极直径20毫米,阴极全面积为4.4厘米 <sup>2</sup> 。表中电流密度是按全阴极面积计算,而实际上,放电主要集中在试样表面,试样表面的实际电流密度比表中电流密度要大一些
2 铸态 铝	2—3	4.5	0.23—0.34	16	4a	
3 纯 铁	3	4.5—5	0.23—0.34	6	5a	
4 纯 镍	2.2—2.4	4—4.5	0.11—0.16	11	8	
5 45号 碳 钢	2.7—3	4.5—5	0.45—0.9	8	6	
6 轧制态硼不锈钢	3	3	0.7	5	7	
7 光谱纯 铝	4	4	0.23—0.34	4	10	

由表中数据看出,不同金属的蚀刻条件仅稍有差别,故可选择某一适当的条件而同时蚀刻多种金属。曾将纯铁、纯镍和碳钢放在一起在同一蚀刻条件下同时蚀刻了它们的显微组织。所以可以利用它蚀刻不同金属的中间层、焊接层的结构。

在纯金属中晶界比晶粒容易蚀刻,晶界形成一深沟,图5a是纯铁阴极真空蚀刻后的显微组织,图5b是它的复型。复相合金的各个相有不同的蚀刻深度如图3a, 4a, 图6与图7所示。利用蚀刻后的试样可制备出满意的复型,如图3b与图4b所示。图3c和图4c分别是将图3a和图4a的试样重新磨光抛光后再经化学蚀刻的显微组织,照相区域与图3a和图4a的相同。

再由图6看出, 碳钢的珠光体片层虽然很细但分辨得非常清晰。图8是纯镍阴极真空蚀刻后的显微组织, 其中的许多孪晶与周围晶粒有不同的蚀刻深度, 而且由于蚀刻后放气过早而发生了选择性氧化(见下面讨论)。以下照片及它们的相互比较表明, 阴极真空蚀刻后的组织确实有较深较明显的浮雕, 结构清晰。



图 3a 铸态硼不锈钢阴极真空蚀刻  
(放大 135 倍)



图 3b 铸态硼不锈钢阴极真空蚀刻后的复型  
(放大 135 倍)

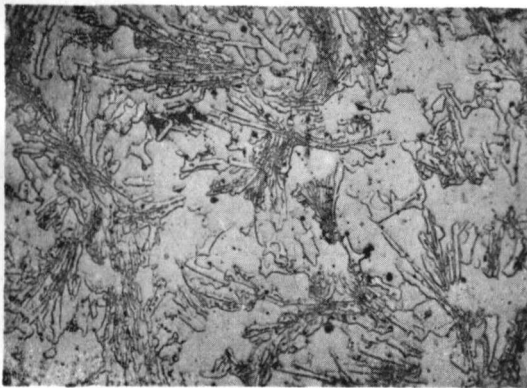


图 3c 铸态硼不锈钢, 4% HNO<sub>3</sub> 酒精蚀刻  
(放大 135 倍)



图 4a 铸态锌阴极真空蚀刻  
(放大 135 倍)

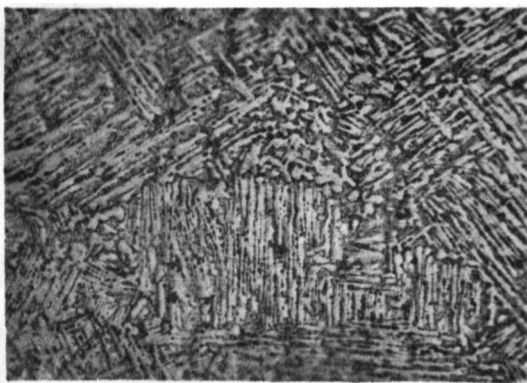


图 4b 铸态锌阴极真空蚀刻后的复型  
(放大 135 倍)



图 4c 铸态锌, 9份 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、5份 HNO<sub>3</sub>、2份 HF 蚀刻  
(放大 135 倍)

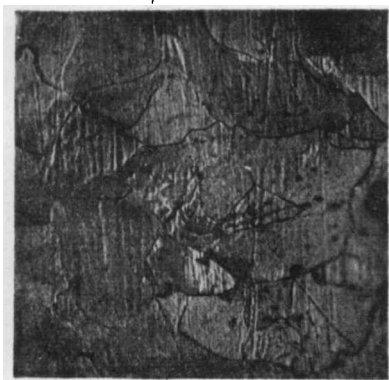


图 5a 純鉄阴极真空蝕刻  
(放大 135 倍)



图 5b 純鉄阴极真空蝕刻后的复型  
(放大 135 倍)

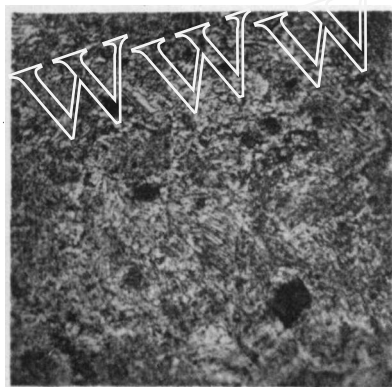


图 6 45号碳鋼細珠光体阴极真空蝕刻  
(放大 500 倍)



图 7 軋制态硼不銹鋼阴极真空蝕刻  
(放大 135 倍)

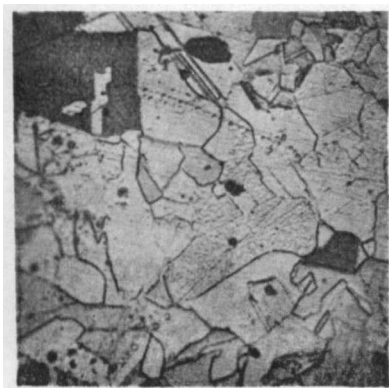


图 8 純鎳阴极真空蝕刻  
(放大 315 倍)

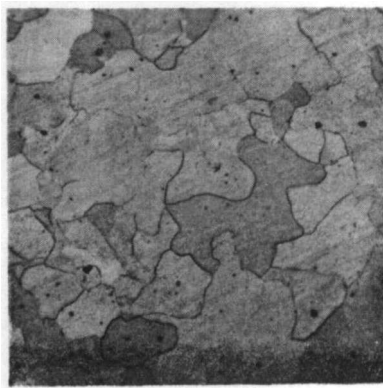


图 9 純鉄阴极真空蝕刻  
(放大 135 倍)

高純鋁經阴极真空蝕刻后既可观察微观組織又可观察宏观組織。

除了能一般地蝕刻金相組織外，在光譜純鋁試样表面还得到具有三重对称和四重对称的角錐蝕坑，如图 10a 和图 10b 所示。蝕坑外形与晶体結構和晶粒趋向有关，而蝕坑的出現則与晶体缺陷(如位錯)有关。在文献[9—11]中有关于这方面的詳細探討。

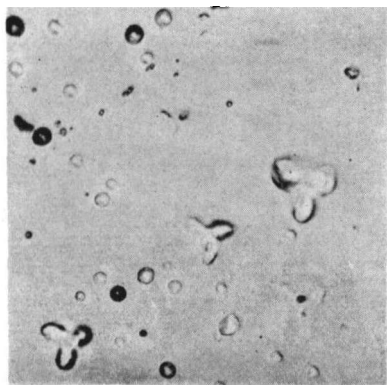


图 10a 光谱纯铝阴极真空蚀刻  
(放大 500 倍)

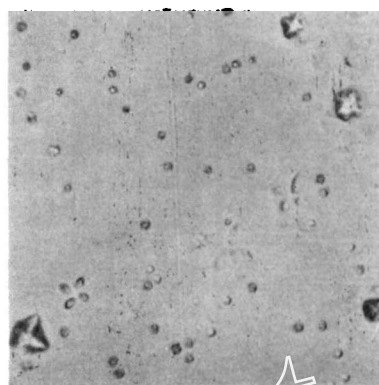


图 10b 光谱纯铝阴极真空蚀刻  
(放大 500 倍)

#### 四、蚀刻过程中的影响因素

1. 试样在制备中造成的变形层愈厚, 则所需的蚀刻时间愈长。如电解抛光后的纯铝, 阴极真空蚀刻时间仅需 4 分钟, 而纯铁和纯镍会由于机械抛光不当而形成很厚的变形层以致根本不能蚀刻。所以蚀刻前的机械抛光应该适当或采用电解抛光。

2. 假如钟罩中有残留杂质气体或者蚀刻后放气过早, 则在蚀刻过程中或蚀刻后会发生选择性氧化。有时亦可利用这种选择性氧化来增加衬度。图 8 和图 9 分别为纯镍和纯铁阴极真空蚀刻后放气过早而发生了选择性氧化的情形。如果表面氧化膜有害, 可再经蚀刻(几十秒钟的轻微蚀刻)而消除。所以在蚀刻操作中必须保证钟罩中没有残留杂质气体和水汽, 蚀刻完毕后再冷却 4—5 分钟才放气。

3. 在本实验中, 试样直径是 5 毫米, 阴极直径是 20 毫米。当被蚀刻的试样直径变化时, 阴极直径和外围的两个玻璃管直径也应作相应的变化, 如果试样太大, 阴极直径太小, 玻璃管直径太小则蚀刻就会不均匀。它们所需的相应尺寸可由条件试验来确定。

#### 五、关于设备性能的几点讨论

1. 拜尔林 (T. K. Bierlein) 认为, 钟罩容器中的惰性气体气压应维持动态平衡, 即一面抽气一面通入新的惰性气体, 否则在蚀刻过程中惰性气体将被沾污, 从而在蚀刻的同时与试样表面发生化学反应, 使所需蚀刻时间延长。阿姆斯特隆 (D. Armstrong) 和其他一些作者所采用的蚀刻仪的充气装置都是动态平衡式的。本文介绍的蚀刻仪的充气装置是静态平衡式的, 即在蚀刻前充一次惰性气体, 再由控制抽气速的大小来维持所需气压, 而不再通入新的惰性气体。所得效果亦很好, 蚀刻时间并不很长。

2. 在文献 [4], [5] 中都曾提到, 阴极真空蚀刻仪在交变磁场中工作可提高蚀刻效率, 并可在较低气压下维持放电过程, 从而减少溅射金属重新返回试样表面的再沉积现象。在实验中亦用磁场作了试验, 效果并不显著。而且实际上即使蚀刻时间缩短了一些, 对整个工作周期的影响并不大, 因为真正蚀刻所需的时间仅占整个工作周期的一小部分, 整个工作周期包括准备、抽真空、充气、再抽空和蚀刻及蚀刻后的冷却共须 30 分钟到 40 分钟。

3. 试样受离子轰击时温度会很快升高, 需借底座的冷水循环来降温。因此试样与铝阴极板、铝阴极板与黄铜底座之间的热接触良好与否对试样温度影响很大。试样材料不同, 温度也可能不同。如前所述由于残留杂质气体或蚀刻后放气过早造成选择性氧化的这一现象, 就足

以表明表面温度是高的。此外,在蚀刻纯铝时会发生晶界迁移现象,而将锡作蚀刻试验时试样并未熔化(即温度低于232℃)。阿姆斯特隆<sup>[5]</sup>在他所采用的阴极真空蚀刻仪上装置一液态氮冷却槽来冷却试样,效果较好,但随试样及条件的变化亦存在着试样过热的問題。所以必須从改进设备结构、改善热接触和采用較有效的冷却方式来降温。

4. 有机玻璃电场屏蔽盘的屏蔽效果不很好,阳极板与屏蔽盘和橡皮垫圈之間間隙有时会放电;另外,虽然抽气管道和插入热偶真空管的管道内壁都衬有有机玻璃絕緣套以防止阳极与管道内壁之間放电,但当电压較高时仍有可能放电。以上这些放电现象属于漏电,是不希望的。可以从改变插入热偶真空管的管道和抽气管道的位置以及在有机玻璃电场屏蔽盘的外围加一金属屏蔽环的方法来防止这些漏电。

根据以上討論所提出的改进方法,在重新制造的阴极真空蚀刻仪上已作了有关的改进,并已有效地防止了试样的过热和设备漏电现象。

### 参 考 文 献

- [1] W. Feitknecht, *Helvetic Chemical Acta*, **7**, 825 (1924).
- [2] C. S. Smith, *J. Inst. Met.*, **38**, 133 (1927).
- [3] T. R. Padden, F. M. Cain, *Metal Progress*, **65—66**, July, 108 (1954).
- [4] J. B. Newkirk, W. G. Martin, *Trans. Amer. Soc. Met.*, **50**, 572 (1958).
- [5] D. Armstrong et al., *J. Nucl. Mat.*, **2**, 127 (1959).
- [6] T. K. Bierlein, B. Mastel, Proc. 2nd Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, vol. 6, p/1855, p. 14.
- [7] T. K. Bierlein et al., HW-42184 (1956).
- [8] Hilbert Fritez, Экспресс-информация металловедение и термообработка, Реферат 148, Ноябрь 1962.
- [9] G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, **102**, 690 (1956).
- [10] Т. В. Спивак, В. Е. Юрасова, О процессах на поверхности металла при катодном распылении, Изд. АИ СССР, том 20, стр. 1184, 1956.
- [11] B. B. Meckel, R. A. Swalin, *J. Appl. Phys.*, **30**, 89 (1959).
- [12] James. R. Morgan, Proceedings of the Fifth Hot Laboratories and Equipment Conference, p. 128, 1957.

(編輯部收稿日期1964年4月10日)