

等离子镍铬表面合金化合金元素利用率研究^{*}

贺志勇 赵晋香 高原 徐重

(太原理工大学表面工程研究所 太原 030024)

摘要 采用双层辉光离子渗金属技术在 20 钢上进行镍铬共渗处理,对合金元素的溅射和吸收这两个渗金属过程,从放电及溅射等理论角度并结合试验结果进行了分析讨论。结果表明,放电条件对渗层形成效率有很大影响,合金元素的利用率在不同的放电参数下会有悬殊的变化。溅射量决定于溅射电压与气压,利用率则受工件偏压、气压、极间距的共同控制。在一定的溅射量下,利用率的高低决定了渗层质量及形成效率。提高合金元素的利用率是工艺参数选择的最重要目标。

关键词 辉光放电,溅射,表面合金化

1 引言

双层辉光渗金属技术^[1]是渗金属领域的一项突破。它采用辉光放电介质中离子流对阴极表面轰击而产生的溅射效应获得合金元素活性粒子,很好地解决了金属源的问题;通过设计溅射靶组分,可方便地实现多元共渗;同时通过溅射量及其他工艺参数的调节可实现对渗层成分的控制。离子轰击还在工件表面产生种种有利于合金元素吸附与扩散的物理效应,如清洁活化表面、诱生高浓度缺陷等,这些因素使得合金元素扩散大大加快。

同其它化学热处理方法一样,双辉离子渗金属工艺中要得到高质量的渗层必须解决好三个环节:欲渗元素活性粒子的产生;它在介质中的传输;在工件表面的吸附与扩散。概括讲就是供给与吸收的问题。最优的工艺应当使两者最趋平衡,合金元素利用率最高。在双辉渗金属工艺中,放电参数对这两方面都有显著的影响。本文以镍铬共渗为例,分析放电条件对合金元素的供给与吸收的影响规律,以便更好地在实际应用中优化工艺参数,提高合金元素利用率。这对保证渗金属层质量,节约合金元素是很有意义的。

2 实验方法

2.1 实验材料

溅射靶材为 Ni80Cr20 合金,试样采用 20 钢,两者均加工成 $35 \times 50 \times 3\text{mm}$ 。

2.2 实验方案

由于着重探讨放电条件的影响,渗金属温度固定为 1000°C ,时间为 3 小时。

Table 1 Factors and levels of the orthogonal test

	1	2	3	4
Sputtering voltage(V)	900	700	600	800
Discharge pressure(Pa)	53.3	40	26.7	66.6
Substrate voltage(V)	400	600	300	500
Distance (mm)	25	30	15	20

渗金属工艺中与放电相关的四个参数为溅射电压、工作偏压、放电气压和极间距(溅射靶与工件的间距)。以上述四参数为因子安排了 $L_{16}(4^5)$ 正交实验,表 1 为各因子在其常用范围内选取的水平。每组实验后进行的检验项目包括溅射量、表面合金含量、渗层厚度、合金元素吸收量及利用率。其中溅射量用称重法测定;合金元素吸收量指渗层中合金元素总量,由渗层成分分布及厚度算出;利用率指合金元素吸收量占溅射量的百分数。

3 试验结果

表 2 列出正交实验结果。从表中利用率一栏可以看到,在不同的放电条件下,利用率有很悬殊的变化,测量射量最大的条件并不具有最大的利用率,而利用率最大的条件具有最高的表面合金含量。这些现象映证了研究放电条件对合金元素利用率影响的重要性。寻求合金元素利用率最高的放电条件是工艺参数优化的重要目标。

Table 2 Results of the orthogonal test

	Pressure level	Substrate voltage level	Distance level	Sputtering voltage level	Layer depth (μm)	Surface content (wt%)	Mass sputtered (mg)	Mass absorbed (mg)	Absorbing ratio (%)
1	1	1	1	1	28	62.23	586.25	138.57	23.64
2	1	2	2	2	15	34.12	312.05	62.98	20.18
3	1	3	3	3	29	59.86	332.23	182.90	55.05
4	1	4	4	4	20	43.74	448.59	64.91	14.47
5	2	1	3	4	44	74.16	478.40	317.60	66.39
6	2	2	4	3	15	47.69	243.26	72.16	29.66
7	2	3	1	2	20	50.89	405.99	89.43	22.03
8	2	4	2	1	32	63.82	639.20	184.71	28.90
9	3	1	4	2	28	41.25	526.96	99.60	18.90
10	3	2	3	1	26	63.74	651.09	119.25	18.31
11	3	3	2	4	12	59.27	667.74	56.14	8.41
12	3	4	1	3	12	29.85	418.34	41.93	10.02
13	4	1	2	3	20	42.55	226.57	45.69	20.17
14	4	2	1	4	28	34.88	539.19	85.81	15.91
15	4	3	4	1	20	59.15	477.84	127.60	26.70
16	4	4	3	2	30	52.26	382.81	175.24	45.78

4 分析讨论

4.1 溅射电压的作用

从图 1 中可以看到,随着溅射电压的升高,渗层厚度、表面浓度、溅射量及吸收量均呈上升趋势,而利用率却基本维持恒定。这说明溅射电压不是利用率的控制因素。

在辉光放电中,正离子对溅射靶表面轰击的能量及密度在很大程度上受到溅射电压的控制,尤其是离子平均能量,在低真空异常辉光放电条件下,近似与溅射电压成正比。因此,溅射电压高,离子轰击能量及密度都较高,产生的溅射粒子较多,或者说溅射靶的供给量较大。这就易于在工件表面形成较高的表面浓度,促进扩散及渗层的长大,结果是使合金元素吸收量加大。而利用率变化不大说明尽管在溅射电压高时溅射量较大,但其中耗散掉的量也大。由此可以认为合金元素的利用率与溅射靶表面的溅射过程无关,而是更多地受到溅射出粒子的空间输运过程及工件表面状态的控制。

4.2 工件偏压的作用

工件所加的偏压使其与溅射靶一样处于辉光放电环境中,承受离子流的轰击。在 300~600V 的偏压范围,离子轰击同样会造成溅射现象,并诱发表面点阵缺陷。在不同的偏压下,工件表面状态会发生改变而影响到合金元素的吸收。

从图 2 可见,偏压过低或过高都不好,400V 为最佳偏压。这是离子轰击工件表面产生的两种物理效应综合作用的结果。首先,离子轰击会造成明显的溅射现象,对于工件,溅射粒子除其本身材料外,还包括沉积在表面的合金元素粒子。这些粒子有一部分不可避免地被再次溅射走,因此溅射会妨碍表面高浓度的形成,这是离子轰击的负面效应。但是,离子轰击同时会在工件表面诱生出大量点阵缺陷,并向内形成空位浓度梯度,有利于合金元素原子在表面的吸附与扩散。这两种效应对工件偏压的要求恰好相反,必然存在一个最佳偏压或偏压范围。图 3 中偏压为 300V 时,尽管表面浓度高,但并未得到最厚的渗层,这就是由于离子轰击弱,对促进扩散贡献小所致。偏压超过 400V 后,由于

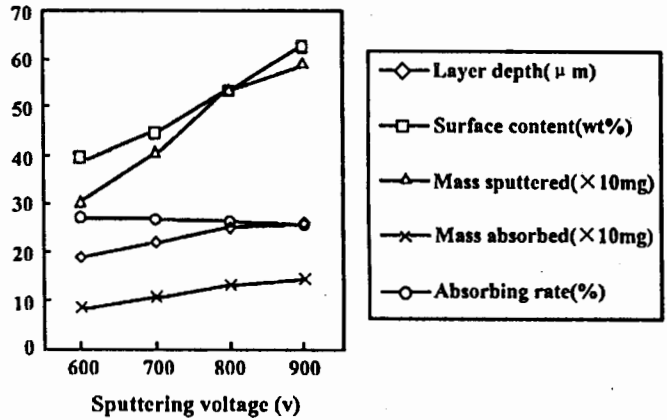


Fig. 1 Effects of sputtering voltage

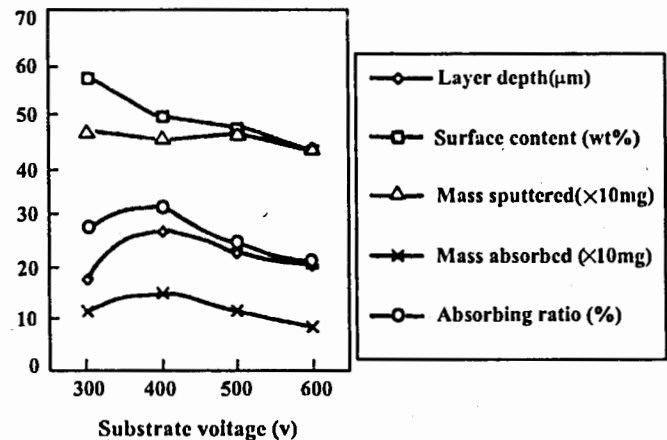


Fig. 2 Effects of substrate voltage

是,离子轰击同时会在工件表面诱生出大量点阵缺陷,并向内形成空位浓度梯度,有利于合金元素原子在表面的吸附与扩散。这两种效应对工件偏压的要求恰好相反,必然存在一个最佳偏压或偏压范围。图 3 中偏压为 300V 时,尽管表面浓度高,但并未得到最厚的渗层,这就是由于离子轰击弱,对促进扩散贡献小所致。偏压超过 400V 后,由于

表面浓度下降,渗层又开始逐渐减薄。偏压为 400V 时,渗层厚度与吸收量均达到最大,合金元素的利用率也最高。

4.3 气压的作用

由图 3 可以看到,气压对溅射量及吸收量都有显著的影响。在 40Pa 时利用率最佳。气压对溅射量的影响不是通过对离子轰击能量的改变发生的。在低真空辉光放电条件下,轰击阴极表面的离子平均能量可表达为 $E = 2\lambda V_c / d_k^{[2]}$,其中 λ, d_k 分别为离子平均自由程和阴极位降区宽度, V_c 为阴极电位降,可近似看作放电电压。由于 λ 和 d_k 都与气压呈反比关系,综合来讲气压的变化对离子轰击的平均能量影响并不大。

事实上气压对溅射量的影响是由低真空辉光放电中气体的背散射效应造成的。背散射效应指低真空放电条件下,由于气体密度高,粒子平均自由程远小于溅射靶与工件的间距,溅射粒子离开溅射靶表面后与气体中其他粒子频繁碰撞而返回溅射靶的现象。显然气压越高,粒子平均自由程越短,背散射效应越强。在 17.3Pa 气压下,返回溅射靶表面的溅射粒子达 50%^[3],而在 133Pa 时比例更高达 99%^[4]。只有气压低于 1.33Pa 时,背散射的作用才可以忽略^[5]。虽然气压升高能使等离子体密度上升,离子轰击密度增加,但背散射作用的增强足以抵消其影响,并导致溅射量下降。

从增加溅射量和促进溅射粒子空间输运的角度来看,低气压是有利。但是气压低时,工件表面的溅射也较强,不利于形成高的表面浓度。而且由于等离子体密度低,工件表面的离子轰击密度也小,对吸附与扩散的促进作用不能充分发挥。高压时,工件表面溅射受到背散射效应的有力抑制,表面状态也因离子轰击密度的加大得到改善,吸附合金元素粒子的能力增强,扩散加快。但同时溅射靶的溅射量也受到很大的削弱。由此可知,气压同时对溅射靶的溅射能力及工件表面的吸收能力发生显著的作用。孤立来看,两者对气压的要求是不同的,低气压有助于提高溅射靶的溅射能力;高气有助于增加工件表面吸附合金元素粒子的能力并能促进扩散。但由于溅射靶和工件处于同一气压的同一放电容器之中,气压只能适中选择,以平衡供给与吸收的不同需求,达到最佳的合金元素利用率。

4.4 极间距的作用

图 4 表明极间距对溅射量的影响从总体来看并不大,但合金元素的利用率却随极间距加大而下降。在 15 至 20 毫米下降尤为迅速;在大于 20 毫米以后相对趋于稳定,但渗层厚度、表面浓度等指标都处于低水平。从这些结果可以看到,极间距越小渗金属效率、合金元素的利用率也越高。由于溅射量相差不大,小的间距对溅射出的合金元素粒子空间输运的有效性更为有利。当极间距大时,尽管渗入效率较低,但距离的变化却不易对合金化结果产生较大的影响。从实际应用的角度出发,极间距不宜小于 20 毫米。因为在批量装炉时,炉内各处的间距很难完全一致,若距离安排过小,几毫米的差异会对渗层质量的均匀性产生不可忽视的影响。

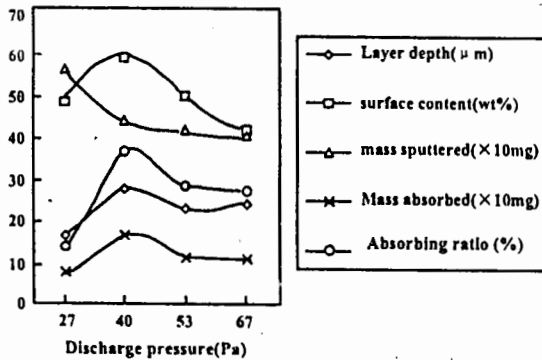


Fig. 3 Effects of discharge pressure

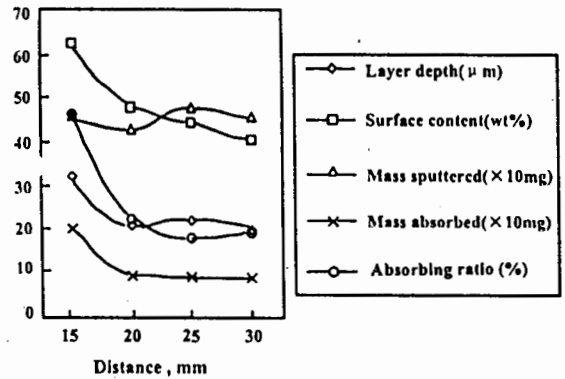


Fig. 4 Effects of distance between sputtering target and substrate

5 结论

1) 溅射电压对合金元素利用率的影响很小,其作用主要在于控制溅射量的大小。高的溅射电压有利于渗层的成长及表面浓度的提高。

2) 工件偏压主要对工件表面状态发生作用,过高或过低都不利于合金元素的有效利用。低偏压可获得较高表面浓度,但不利于渗层生长。400 伏的偏压最适于合金元素的渗入,并得到最高利用率。

3) 气压是工艺参数中最重要的一个,它同时对溅射量和合金元素的吸收产生重要影响。低气压对溅射有利,而高气压对合金元素在工件表面的吸附和扩散有利。要获得高的渗入效率及合金元素利用率,气压应适中选取,以 40Pa 左右为宜。

4) 极间距的加大使渗入效率及合金元素利用率下降,在小于 20 毫米的范围作用尤其明显,大于此范围时作用减弱。极间距的选择应视处理对象和条件而有所区别。若能确保距离一致,可选小间距,否则以大于 20 毫米为宜,这样有助于获得质量均匀的渗层。

参 考 文 献

- 1 Xu Zhong. U.S. Patent, No.4520268, 1985;4731439,1988.
- 2 贺志勇,高原,古风英,徐重. 真空,1995,(1):29.
- 3 Laegreid N, Wehner G K. J. Appl. Phys., 1961,32:365.
- 4 Westwood W D, Boynton R J. J. Appl. Phys., 1972,43:2691.
- 5 Westwood W D, Wilox P S. J. Appl. Phys., 1971,42:4055.

STUDY ON ABSORPTION RATIO OF ALLOY ELEMENTS IN PLASMA Ni-Cr ALLOYING BY DOUBLE GLOW PLASMA PROCESS

HE Zhi-yong ZHAO Jin-xiang GAO Yuan XU Zhong

(*Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024*)

ABSTRACT

Plasma Ni-Cr surface alloying was applied on mild steel by Double Glow Plasma Surface Alloying Process. The sputtering and absorption of alloy elements, two basic processes that determined the kinetics of the alloying process, were investigated on the basis of discharge and sputtering theories and the experiment results. The study indicated that the alloying process was effected remarkably by the discharge parameters. The sputtering efficiency of the sputtering target was determined by the voltage applied on it and also the discharge pressure. High voltage and low discharge pressure were favorable. The absorption ratio was irrelevant with the sputtering process, while the discharge pressure and substrate bias should be chosen moderately to obtain the highest efficiency of the alloying process, the optimums being 40Pa and 400V respectively. Besides, the distance between sputtering target and substrate also affected the absorption ratio. Reducing distance was beneficial to the absorption process especially when it was at 20mm or shorter. The close correlation between the distance and the absorption ratio might result in the non-uniformity of the alloyed layer since it was inevitable that there would be some difference in the distance in practical operations, so the selection of distance should be considered in association with the specific processing condition. With certain sputtering supply of alloy elements, the larger the ratio of the absorption, the higher the quality of the alloyed layer. The absorption ratio should be the main concern with respect to the optimization of the processing conditions.

KEY WORDS Glow discharge, Sputtering, Surface alloying