

# Au、Ge 对银基合金靶材坯料耐硫化性能的协同作用

张德胜, 张 勤, 杨洪英

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用自主设计的带有气氛保护、冒口保温、磁力搅拌和强制冷却功能高频熔炼-铸造-搅拌一体化设备制备银基合金靶材坯料。研究了 Au、Ge 协同作用对银基合金靶材坯料的组织和性能的影响。结果表明, 随着 Au、Ge 添加量的增加, 银基合金靶材微观组织细化, 二次枝晶变短, 抗硫化性提高, 且在 Au、Ge 添加量均为 1.0%(质量分数)时, 银基合金靶材坯料的耐硫化性能最佳。随着 Au、Ge 添加量增加, 元素偏析现象加剧, 在 Ag1.5Cu0.1Y1.5Au 靶材的晶界处出现少量的富集区, 使靶材的抗硫化和耐蚀性有所下降。

**关键词:** 银基合金; 靶材; 耐硫化性; 金; 锗

**中图分类号:** TG146.3<sup>+2</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)03-0987-07

银具有反射率高、消光系数低、热传导率高、电阻率低、表面平滑作用好等优良性能, 常用磁控溅射技术镀覆到基体上制备银基合金薄膜, 用于生产液晶显示器、光学记录介质、低辐射玻璃的电极膜或反射层薄膜<sup>[1,2]</sup>。但银基合金薄膜在高温、高湿环境下或空气中长时间暴露, 表面容易与 H<sub>2</sub>S 反应生成黄色、棕色或褐色的硫化银薄膜或与氧气生成氧化膜, 导致性能显著下降<sup>[3-6]</sup>, 还受环境中 SO<sub>2</sub> 和氯离子影响, 使银的反射率下降<sup>[7,8]</sup>。因而如何在保持银基合金薄膜优良性能的前提下, 改善其抗硫化性能成为科研工作者亟待解决的一个难题。目前, 常用解决方案是在银合金表面进行改性处理或添加合金化元素, 来改善银合金的抗硫化性能, 但因前者生成的膜比较薄, 划伤之后, 露出的合金仍会发生变色<sup>[9,10]</sup>。所以本实验在设计研究改善银合金的抗硫化性时, 选用添加合金化元素的方案。

靶材作为磁控溅射镀膜技术的源材料, 其品质优劣直接影响薄膜性能<sup>[11]</sup>。本研究采用自主设计的带氩气气氛保护的高频熔炼-铸造-搅拌一体化设备制备银基合金靶材坯料, 通过研究在 Ag1.5Cu0.1Y 合金基础上添加不同量的元素 Au 和 Ge 对银基合金靶材坯料微观组织以及性能的影响, 探索 Au、Ge 对银基合金靶材坯料耐硫化性能的协同作用。达到在维持银原有优良性能的基础上, 改善银基合金薄膜的耐硫化和抗变色能力的目的。这对提高银基合金靶材附加值, 带动上下游企业发展, 提高我国电子产品在国际市场中的竞争力具有十分重要的意义。

## 1 实 验

首先在 Ag1.5Cu0.1Y 合金的基础上添加元素金 (Au), 通过考察 Au 添加量对合金靶材耐硫化性能的影响, 确定 Au 的最佳添加量。然后在 Au 最佳添加量的基础上添加元素锗 (Ge), 考察 Au 与 Ge 协同作用下, Ge 添加量对合金靶材坯料耐硫化性能影响。

实验设计的合金成分如表 1 所示, 原料选用纯度为 99.99% 的银片、铜片、钇粉、金粉、锗粉。

按配比用精准天平准确称取各合金元素的质量, 使用课题组自主设计的带氩气气氛保护熔炼-铸造-搅拌一体化设备进行合金熔炼和铸造成型, 熔铸选用石墨黏土坩埚。合金化结束后, 送至铸造区域, 启动永磁搅拌装置, 磁场参数为: 永磁体中心场强为 0.2 T, 转速为 450 r/min 的旋转磁场。该一体化设备铸造区上部有保温装置抑制了上方熔体过快冷却, 以保证熔体

表 1 银基合金靶材坯料合金元素组成

Table 1 Chemistry composition of silver-based alloys (wt%)

Sample No.	Ag	Cu	Y	Au	Ge
1#	98.4	1.5	0.1	0	0
2#	97.9	1.5	0.1	0.5	0
3#	97.4	1.5	0.1	1.0	0
4#	96.9	1.5	0.1	1.5	0
5#	96.9	1.5	0.1	x	0.5
6#	96.4	1.5	0.1	x	1.0
7#	95.9	1.5	0.1	x	1.5

Note: x is the Au addition amount when the optimum sulfidation resistance is obtained

收稿日期: 2018-03-01

基金项目: 国家自然科学基金 (U1608254)

作者简介: 张德胜, 男, 1988 年生, 博士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 100819, 电话: 024-83680373, E-mail: Zhangdesheng1988@126.com

中的气体可以顺利逸出并加强熔体的补缩能力，避免气孔和缩孔的产生；底部强制冷却装置加快了金属熔体的冷却速率，细化了凝固组织，强化了溶质元素的固溶，降低了溶质元素的偏析程度；永磁搅拌的对流作用使得成分和温场分布均匀，细化了凝固组织，降低了溶质元素的偏析程度，提高了致密度。采用此一体化设备可改善银基合金靶材坯料宏观和微观组织。完全冷却后，将银基合金靶材坯料取出，根据需要切割成一定尺寸和形状待用。

在室温条件下将样品置于含 H<sub>2</sub>S 的密闭容器中测试其耐硫化性能，采用鲁克 D8 AdvanceX 射线衍射仪进行 XRD 分析，使用徕卡 DMRX 金相显微镜对合金样品进行组织形貌观察，采用 JXA-8530F 场发射电子探针对样品进行 SEM 和 EDS 能谱分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 耐硫化性能检测

#### 2.1.1 Au 对银基合金靶材坯料耐硫化性能的影响

在室温条件下，将不同 Au 添加量的银基合金靶材坯料样品置于相同的 H<sub>2</sub>S 气氛中做加速硫化腐蚀试验，分别记录试样在 0、0.5、1、2、4、6、8 h 时的颜色变化，通过不同时段颜色差异，比较各银基合金靶材坯料的抗硫化性能，结果如图 1 和表 2 所示。

可以看出，相比于没有添加元素 Au 的银基合金靶材坯料，耐硫化性能均有不同程度的提高，其中 Au 添加量为 1.0%(质量分数)的银基合金靶材坯料在 4 个样品中的耐硫化性能最佳，在耐硫化实验进行到 4 h 时表面颜色才开始变为微黄色。元素 Au 添加量为 0.5% 和 1.5% 的银基合金靶材坯料在抗硫化实验进行到 2 h 时就开始变为微黄色，两者的耐硫化性能较元素 Au 添加量为 1.0% 的试样差。

添加 Au 后银基合金靶材耐硫化性有所提高的原因是 Au 电极电位为 1.692 V (V vs. SHE)，Ag 的电极电位为 0.799 V (V vs. SHE)，添加 Au 后提高了合金的电极电位，而硫化反应主要是电化学腐蚀，因而添加 Au 可以显著提高合金的耐蚀性。Cu 电极电位为 0.153 V (V vs. SHE)，而 Cu 容易与 H<sub>2</sub>S 生成黑色的

CuS，降低了银的反射率。团状物的出现超过了 Au 对合金电极电位的影响，引起耐硫化性能下降。同时，添加过多 Au 提高了合金成本，降低了银基合金靶材的经济型和使用范围。

综合考虑，在研究添加元素锗对银基合金靶材坯料耐硫化性能的影响时，Au 的添加量优选 1.0%。

#### 2.1.2 Au、Ge 协同效应下，Ge 添加量对银基合金靶材坯料耐硫化性能的影响

将 Ge 不同添加量的银基合金靶材坯料试样进行耐硫化试验，试验结果如图 2 和表 3 所示。

可以看出在 Au、Ge 的协同效应下，靶材耐硫化性能均好于没添加元素 Ge 的 3# 试样 (Ag1.5Cu0.1Y1.0Au)。且元素 Ge 添加量为 1.0%(质量分数)的 6# 试样在所有添加 Ge 元素的试样中耐硫化性能最好。Ge 的耐硫化机理可以解释为 Ge 电极电位 0.12 V (V vs. SHE) 较 Ag 电极电位低，Ge 在银基合金表面可自发形成钝化薄膜，减缓基体内层继续腐蚀从而保护机体；同时 Ge 与 S 会优先反应生成灰色的 GeS<sub>2</sub>，从而延缓了银硫化反应生成 Ag<sub>2</sub>S，提高了银基合金靶材坯料抗硫化变色性能，抑制了反射率的下降<sup>[12]</sup>。当 Ge 含量过高时，Au 和 Ge 协同效应减弱，晶界偏聚严重，存在内硫化和氧化交替腐蚀，所以在晶界处腐蚀较严重，导致合金的耐硫化耐腐蚀性能下降。

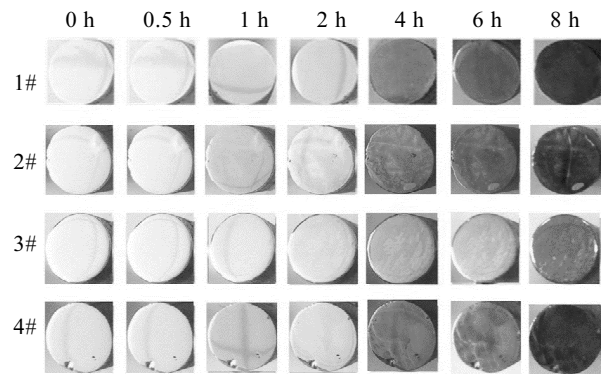


图 1 不同 Au 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y)靶材坯料耐硫化性能

Fig.1 Sulfide corrosion of Ag1.5Cu0.1Y alloys with different Au addition amounts

表 2 不同 Au 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y)靶材坯料耐硫化实验观察结果

Table 2 Results depiction of sulfide corrosion of Ag1.5Cu0.1Y alloys with different Au addition amounts

Sample ID	0 h	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
1#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellow
2#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Light brown	Brown	Purple brown
3#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellow
4#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Brown	Brown	Purple brown

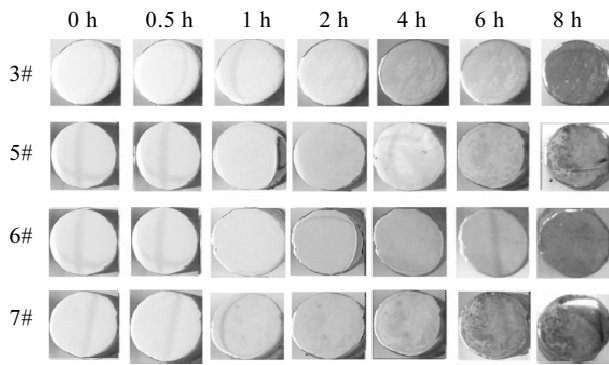


图 2 不同 Ge 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y1.0Au)靶材坯料耐硫化性能

Fig.2 Sulfide corrosion of Ag1.5Cu0.1Y1.0Au alloys with different Ge addition amounts

表 3 不同 Ge 添加量的银基合金靶(Ag1.5Cu0.1Y1.0Au)材坯料耐硫化实验观察结果

Table 3 Results depiction of sulfide corrosion of Ag1.5Cu0.1Y1.0Au alloys with different Ge addition amounts

Sample ID	0 h	0.5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	8 h
3#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellow
5#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellowish	Yellow
6#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellowish
7#	No discoloration	No discoloration	No discoloration	Yellowish	Yellowish	Yellow	Brown

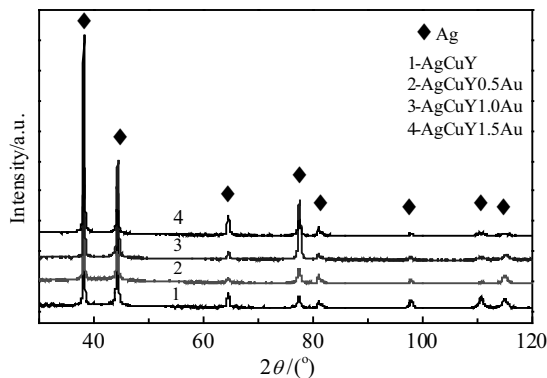


图 3 不同 Au 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y)靶材坯料 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ag1.5Cu0.1Y alloys with different Au addition amounts

属固溶度原子尺寸判据, Au 和 Ag 的原子半径均为 0.144 nm, 原子尺寸差<14%, Ag 和 Au 可以大量固溶, Au 添加量为 1.5%的银基合金靶材坯料晶粒有所细化, 但放大观察晶界处有黑色团聚物, 如图 4d 所示, 团聚

## 2.2 金相显微分析

### 2.2.1 不同 Au 添加量的银基合金靶材坯料 XRD 分析

对不同 Au 添加量的银基合金 (Au1.5Cu 1.0Y)靶材坯料进行 XRD 分析。如图 3 所示, 在不同 Au 含量的靶材坯料的 XRD 图谱中, 仅看到了  $\alpha$  相银存在, 随着 Au 含量的增加, 银基合金靶材坯料无新的衍射峰出现, 说明 Au 主要以固溶的形式存在晶格中, 没有新相析出。

### 2.2.2 不同 Au 添加量的银基合金靶材坯料金相显微分析

不同 Au 添加量的银基合金靶材坯料的金相显微组织对比如图 4 所示。

从图中可看出, 元素 Au 的添加对银基合金靶材坯料显微组织的影响产生了一定的影响, 试样枝晶较不添加 Au 的有所细化, 随着 Au 添加量的增加, 二次枝晶变短。根据 Hume-Rothery 等<sup>[13]</sup>研究提出的贵金

物的出现影响了银基合金靶材坯料的耐硫化性能。因此, Au 的添加量为 1.5%时, 银基合金靶材坯料的耐硫化性能反而下降。

### 2.2.3 不同 Ge 添加量的银基合金靶材坯料 XRD 分析

对不同 Ge 添加量的银基合金 (Au1.5Cu 0.1Y1.0Au) 靶材坯料进行 XRD 分析, 如图 5 所示, 在不同 Ge 含量的靶材坯料的 XRD 图谱中, 仅看到了 Ag 相存在, 随着 Ge 含量的增加, 银基合金靶材坯料无新的衍射峰出现, 说明 Ge 主要以固溶的形式存在晶格中, 没有形成新相析出。

### 2.2.4 不同 Ge 添加量的银基合金靶材坯料金相显微分析

不同 Ge 添加量的银基合金靶材坯料的金相显微组织对比如图 6 所示。

添加 Ge 最明显的区别是金相腐蚀后晶界变亮而晶内变暗, 说明添加 Ge 后可以在试样的表面形成明显的氧化膜, 使靶材的耐硫化性及抗氧化性增强。晶粒仍由柱状晶和枝晶熔断后形成的等轴晶组成, 组织均匀化程度较高, Ge 的添加量对枝晶产生一定的影响, 添加 Ge 的银基合金试样较不添加的树枝晶有所

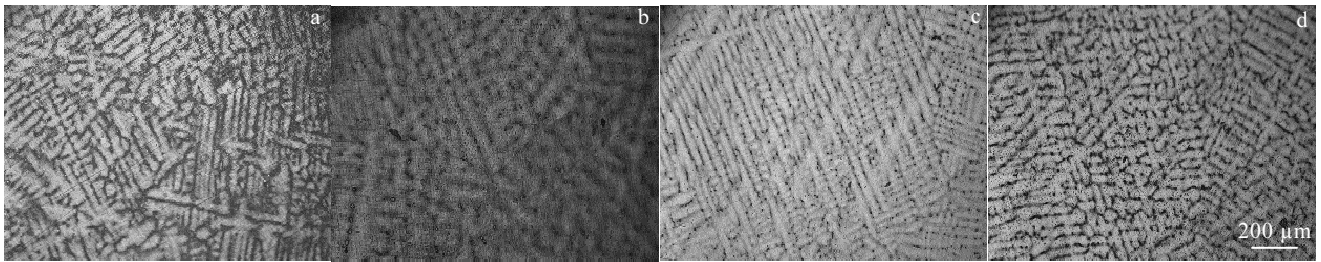


图 4 不同 Au 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y)靶材坯料显微组织

Fig.4 Microstructures of Ag1.5Cu0.1Y alloys with different Au addition amounts: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 1.5%

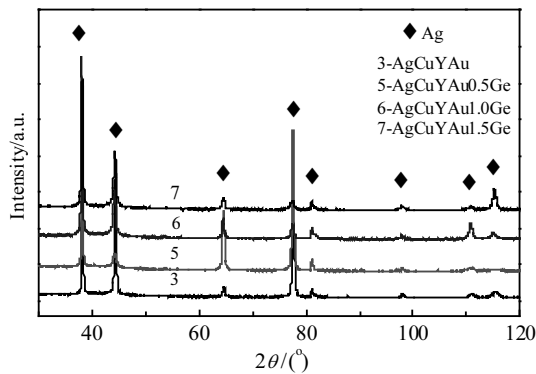


图 5 不同 Ge 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y1.0Au)靶材坯料 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Ag1.5Cu0.1Y1.0Au alloys with different Ge addition amounts

细化,随着 Ge 添加量的增多,二次枝晶有所变短。Ge 的原子半径为 0.140 nm 与 Ag 的原子尺寸差<14%, Ag 和 Ge 可以固溶。元素 Ge 的添加量为 1.5%的试样可观察到晶界处有少量黑色团聚物存在,如图 6d 所示。团聚物的出现影响了银基合金靶材坯料的耐硫化性,其耐硫化性能较元素 Ge 添加量为 0.5%和 1.0%的试样差。

### 2.3 SEM 和 EDS 能谱分析

#### 2.3.1 Au 不同添加量的银基合金靶材坯料 SEM 和 EDS 分析

分别对 Au 不同添加量的银基合金靶材坯料进行 SEM 和 EDS 分析,结果如图 7 所示。可以看出,Au 添加量为 0.5%时,在晶界处检测出 Au 的存在,但在晶内未检测出 Au,这可能是由于 Au 的添加量较低,在合金晶内固溶的少量 Au 不易被检出。Au 的添加量为 1.0%和 1.5%的靶材坯料晶内和晶界均检出 Au 的存在,且含量相差不大。观察 4#试样显微组织有少量团聚物出现,对试样团聚物处进行 EDS 能谱分析。结果显示,团聚物由 Ag、Cu、Y、Au 4 种元素构成,其含量(质量分数)分别为 48.24%、22.83%、16.59%、12.34%,该区域 Cu、Y、Au 的含量明显高于其他位置,因此是 Cu、Y、Au 元素的富集区,由于该富集区的出现对靶材坯料的综合性能不利,因此影响了靶材的耐硫化性。

#### 2.3.2 不同 Ge 添加量的银基合金靶材坯料 SEM 和 EDS 分析

分别对不同 Ge 添加量的银基合金靶材坯料进行 SEM 和 EDS 能谱分析,结果如图 8 所示。Ge 添加量为 0.5%的银基合金靶材 EDS 分析显示晶内未检测出 Ge 元素,晶界处有 Ge 存在。Ge 添加量为 1.0%和 1.5%晶内和晶界 EDS 分析结果均检测出 Ge 元素。Ge 添加

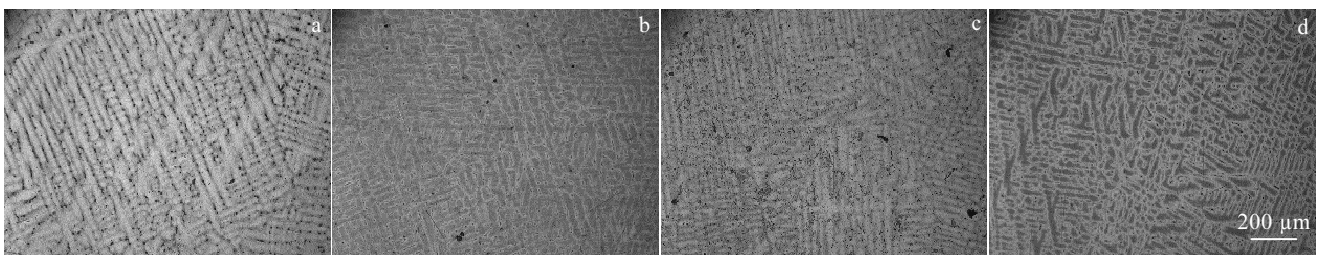


图 6 不同 Ge 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y1.0Au)靶材坯料的显微组织

Fig.6 Microstructures of Ag1.5Cu0.1Y1.0Au alloys with different Ge addition amounts: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 1.5%

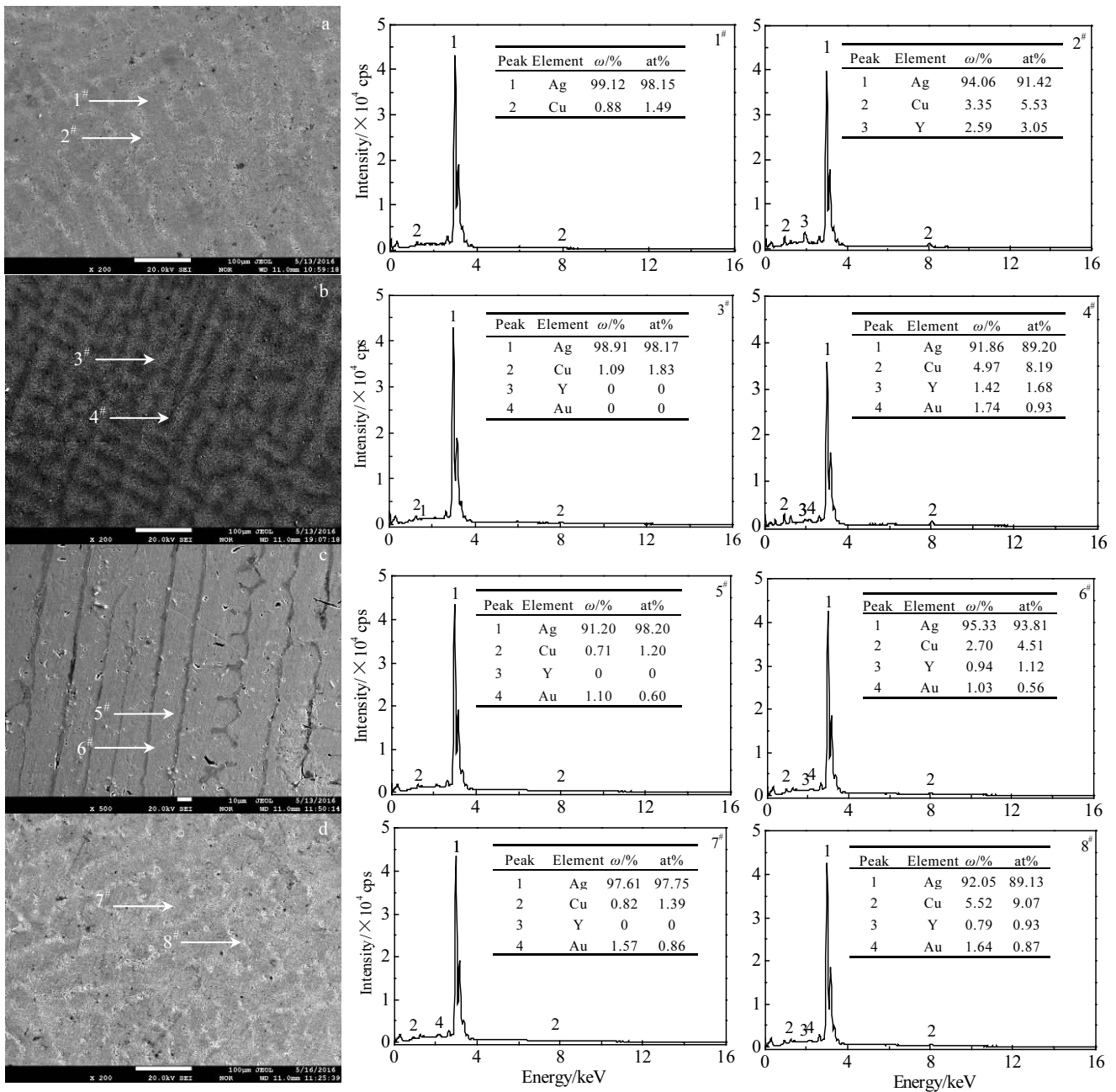


图7 不同 Au 添加量的银基合金(Ag1.5Cu0.1Y)靶材坯料 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.7 SEM images and EDS spectra of Ag1.5Cu0.1Y alloys with different Au addition amounts: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 1.5%

量较少时,晶界处的 Ge 会优先氧化形成致密的氧化膜,减缓了氧原子向基体内部扩散速度,提高了靶材坯料的耐硫化抗氧化性能;Ge 添加量过多时,Ge 在晶界处出现偏析<sup>[12]</sup>,降低了靶材坯料的耐硫化性,同时在轻微腐蚀时,在晶界处易形成点蚀或蚀坑<sup>[14]</sup>。对 Ge 添加量为 1.5% 的靶材坯料晶界处蚀坑进行 SEM 和

EDS 能谱分析,如图 9 所示。

可以看出,蚀坑在基体内呈网状,网状周围布满了孔隙,该处 Cu 含量较低,Ge 和 Au 含量高于晶内和晶界处,说明 Ge 添加量过多时造成晶界处偏析,从而影响银基合金靶材坯料的性能,同时对试样的耐硫化性产生了影响。

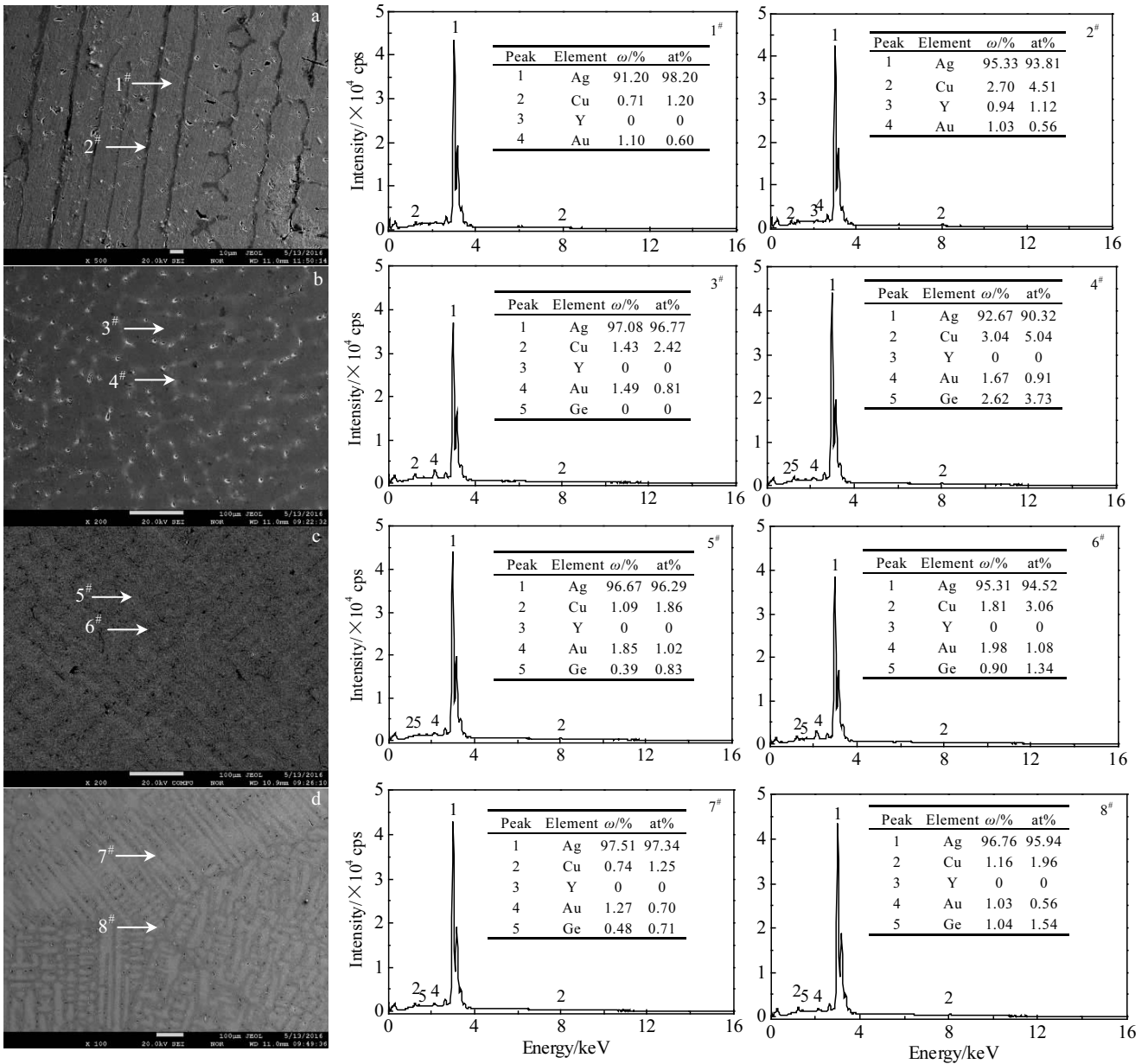


图 8 不同 Ge 添加量的银基合金(Ag<sub>1.5</sub>Cu<sub>0.1</sub>Y<sub>1.0</sub>Au)靶材坯料 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.8 SEM images and EDS spectra of Ag<sub>1.5</sub>Cu<sub>0.1</sub>Y<sub>1.0</sub>Au alloys with different Ge addition amounts: (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1.0%, and (d) 1.5%

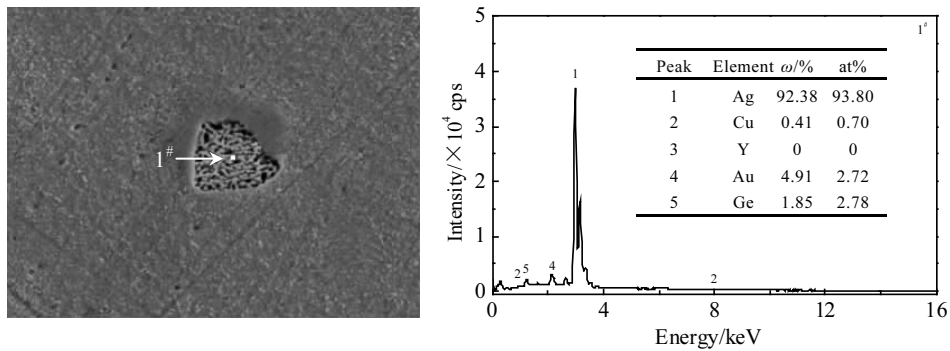


图 9 AgCuYAu<sub>1.5</sub>Ge 靶材坯料 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.9 SEM image and EDS spectrum of AgCuYAu<sub>1.5</sub>Ge alloy

### 3 结 论

1) 元素 Au 的添加量为 1.0% 时, 银基合金靶材坯料的耐硫化性能较好。添加 Au 元素对银基合金靶材坯料微观组织产生了一定的影响, 但 Au 添加量过多时, 在晶界处会有 Cu、Y、Au 富集区出现, 富集区的出现降低了银基合金靶材坯料的耐硫化性。

2) Au、Ge 协同效应下, 元素 Ge 的添加量为 1.0% 时, 在所有银基合金靶材坯料中的耐硫化性能最佳。添加 Ge 元素对靶材坯料微观组织产生一定的影响, Ge 的添加量为 1.5% 时, 元素偏析现象加剧, 影响了银基合金靶材坯料的耐硫化性。

3) 综合考虑银基合金靶材坯料所需的耐硫化性, Au 和 Ge 的添加量均为 1.0% 为佳。

#### 参考文献 References

- [1] Li Dingxin(黎鼎鑫). *Precious Metal Materials Science*(贵金属材料科学)[M]. Changsha: Central South University Press, 1991: 26
- [2] Zhao Huaizhi(赵怀志). *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2002, 31(3):118
- [3] Reagor B T. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1981, 128(3): 701
- [4] Franey J P, Kammlott G W, Graedel T E. *Corrosion Science*[J], 1985, 25 (2): 133
- [5] Zhang Lili(张丽丽), Wang Zhenyao(王振尧), Han Wei(韩 薇). *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2007, 4(1): 4
- [6] Fischmeister H, Drott J. *Acta Metallurgica*[J], 1959, 7(12): 777
- [7] Ingo G M, Angelini E, Riccucci C *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 326: 222
- [8] Faraldi F, Angelini E, Mezzi A *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2015, 46(10-11): 796
- [9] Bo Hairui(薄海瑞), Yuan Junping(袁军平), Zhou Yongheng(周永恒). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2011, 32(3): 400
- [10] Gay P A, Bercot P J. *Plating & Surface Finishing*[J], 2004, 91(5): 71
- [11] Zhang Junkai(张俊凯), Zhang Qin(张 勤), Li Ying(厉 英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 274
- [12] Bo Hairui(薄海瑞), Ma Chunyu(马春宇), Wu Haichao(吴海超) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2013, 34(4): 419
- [13] Hume-Rothery, Raynor G V. *The Structure of Metals and Alloys, 4th ed*[M]. London: Institute of Metals, 1962: 63
- [14] Pang Xingzhi, Xu Zhengbing, He Huan *et al. Foundry Technology*[J], 2012, 33(2): 15

## Synergistic Effect of Au and Ge on Sulfidation Resistance of Silver-based Alloy Targets

Zhang Desheng, Zhang Qin, Yang Hongying  
(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Silver-based alloy targets were prepared by self-designed melting-casting-stirring equipment. The influence of Au and Ge on the microstructure and property of silver-based alloy targets were studied. The results indicate that with the increase of the addition amount of Au and Ge, the microstructure of the silver-based alloy targets is refined, the second dendrite is shortened and the sulfidation resistance is increased; when the addition of Au and Ge is 1.0 wt%, the silver-based alloy targets have the best sulfidation resistance. However, the phenomenon of element segregation is aggravated with the further increase of the addition of Au and Ge and a few clustering enrichment regions appear at the grain boundaries of Ag1.5Cu0.1Y1.5Au alloy targets. Therefore, the sulfidation resistance is decreased with the increase of the addition of Au and Ge beyond 1.0 wt%.

**Key words:** Ag-based alloys; sputter targets; sulfidation resistance; Au; Ge

Corresponding author: Yang Hongying, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 100819, P. R. China, Tel: 0086-24-83673932, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn