

微米厚 U-Al 薄片的扩散连接

廖益传¹, 吕学超², 张鹏程², 任大鹏¹, 郎定木¹

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘要: 开展了不同温度、压力和时间条件下微米厚 Al 片和微米厚 U 片的真空热压扩散连接实验, 并对界面层进行了显微结构分析、元素能谱分析和纳米压痕测试。获得了 U-Al 机械结合无扩散层的工艺参数: 350 °C/63 MPa/1 h。保温 1 h 条件下, U-Al 扩散层均匀化的工艺参数为 400 °C/80 MPa, 扩散均匀情况下扩散层成分主要是 UAl₂。

关键词: U; Al; 扩散连接; 真空热压

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1898-05

微米厚度 M-Al (M 表示金属) 薄膜连接微器件, 在惯性约束聚变研究中有重要的应用^[1], 可用作激光轰击靶材, 可用于求解金属在极端环境下的物态方程。文献报道的主要是采用镀膜的方法^[2]制备 M-Al 微器件。在物态方程研究领域, 异种金属微器件采用体材连接的相对较少^[3], 对于 U-Al 体系, 鲜有文献报道。在扩散理论指导下的真空热压技术在理论和试验方面均有广泛研究, 是一项比较成熟的技术。文献采用真空热压技术实现了 Al/Cu^[4]、Al/Mg^[5]、Fe₃Al/Cr18-Ni8 不锈钢^[6]、Cu/410 不锈钢^[7]等的扩散连接, 并对连接界面进行了显微分析, 获得了较好的连接效果。

U 合金燃料是常见的研究用反应堆燃料, U-M-Al (M 表示金属) 弥散型燃料, 在高温和辐照环境下, 易发生扩散反应导致肿胀变形^[8]。文献综述了低浓缩铀燃料 U(Mo, Pt)、U(Mo, Zr) 和 Al 及 Al 合金之间的互扩散行为^[9]。有人采用理论计算研究了 U-Al 扩散界面层的点缺陷及其扩散迁移特性^[10]。U-Al 的堆外扩散研究有助于帮助认识堆内的扩散反应过程和规律。

本工作所要研究的连接对象是数十微米厚 Al 和数百微米厚 U, 考虑到 U 的易氧化特性, 采用真空热压扩散连接是一种可尝试的方法。在不同温度、压力和时间条件下开展了 U-Al 真空热压扩散连接, 并对连接界面层进行了显微观察。实验获得了 U-Al 机械结合无扩散层的工艺参数, 有扩散情况下获得了 U-Al 扩散层均匀化的工艺参数。

1 实验

所用贫铀 (≥99.9%) 样品尺寸 $\Phi 12$ mm、厚度 200 μm 左右, 通过先切割后双面磨抛的方式获得, 双面抛光处理。所用纯铝 (≥99.99%) 样品 $\Phi 12$ mm、厚度约 50 μm , 通过精密轧制的方式获得, 表面光洁。

U、Al 薄片在丙酮中超声清洗, 迅速用冷风干燥, 并迅速放入真空热压装置中抽真空。在不同温度、压力和保温时间条件下做了若干轮次的 U-Al 扩散连接实验。选取的 U-Al 扩散连接实验温度分别为 300、350、400、450 °C, 压力分别为 28、35、63、70、80 MPa, 时间分别为 0.5、1、1.5、2 h。真空热压扩散连接装置如图 1 所示。以 450 °C、保温 2 h、压力 70 MPa 为例腔体首先在室温下抽真空至 10^{-3} Pa 量级, 缓慢加压到 70 MPa, 然后升温至 150 °C 并保温 30 min, 保温 30 min 的目的是除气以提高真空度。以 15 °C/min 的升温速率升到 450 °C 并保温 120 min (2 h), 保温过程真空度在 10^{-3} ~ 10^{-4} Pa 量级。冷却至室温后, 开炉取出连接样, 将扩散连接样品镶样, 截面打磨抛光

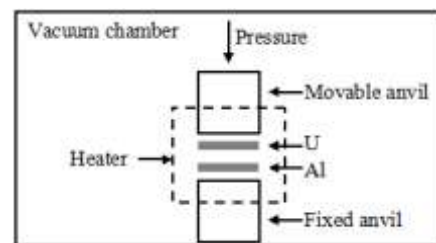


图 1 真空热压扩散连接 U-Al 实验装置示意图

Fig.1 Equipment diagram of U-Al diffusion bonding by hot pressing in vacuum

收稿日期: 2015-07-15

作者简介: 廖益传, 男, 1987 年生, 硕士, 助理研究员, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626743, E-mail: liaoyichuan@caep.cn

处理以备后续分析表征。

采用激光共聚焦金相显微镜和 KYKY-EM 3200 型扫描电镜 (SEM) 观察样品界面显微形貌, 并利用 SEM 上配备的能谱 (EDS) 仪对界面元素含量进行分析。对连接界面进行了纳米压痕测试, 采用 HYSITRON 公司的 TI950 Tribo Indenter, 所用针尖型号为 Ti-0039, 加载压力为 6 mN, 加载过程为 5~5~5 s, 加载模式为压力控制。

2 结果与讨论

2.1 工艺优化

结合 U-Al 相图^[11]和扩散定律, 选择温度范围为 300~450 °C。首先在 450 °C 下开展 U-Al 扩散连接实验。如图 2a、2b 所示, 可以看到界面由 Al 区、U 区和 U-Al 扩散区 3 部分组成, 由于实验强度较高, 基本上整个 Al 层都被消耗成为 U-Al 扩散层。由于 Al 原子尺寸 (面心立方点阵, $a=b=c=0.4054$ nm) 小于 U (α -U, 底心正交点阵, $a=0.2814$ nm, $b=0.5788$ nm, $c=0.4886$ nm), Al 的扩散速度比 U 快, 压力、温度较高, Al 的扩散激活能要低于 U, Al 迅速扩散到 U 的晶粒中, U 向 Al 晶粒的扩散相对较慢, 所以扩散层 U、Al 分布不很均匀, 这从后面的元素分布结果也可得到进一步验证。对该区域进行了元素分布的 EDS 分析, 图 2c 树枝状突起处位置 1 原子比 U:Al=82.51:17.49, 图 2c 树枝状突起处位置 2 原子比 U:Al=44.92:52.08。图 2d 平坦处位置 1、2、3、4 的 U:Al 原子比分别为 32.31:67.69、35.69:64.31、35.59:64.41、34.95:65.05。

比较而言, 图中树枝状突起处 U 含量比周边平坦区域要高, 周边平坦区域 U/Al 元素原子百分比接近 $U_{0.33}Al_{0.67}$ (UAl_2)。对比图 3 所对应的元素含量分布, 除了少数树枝状突起处, 其他区域元素分布比较均匀, 都比较接近 $U_{0.33}Al_{0.67}$ (UAl_2)。扩散层靠近 U 一侧 Al 含量较少、U 含量较多, 扩散层靠近 Al 一侧 U 含量较少、Al 含量较多, 存在浓度分布梯度。根据此次的实验结果, 后续改变温度、压力和时间等实验参数进行了系列扩散连接实验。

后续减弱压力条件到 35 MPa, 保温时间缩短到 1 h。减弱压力后所获得的扩散区微观不均匀性减少, 说明温度的影响是主要的, 这与扩散理论是一致的。沿界面方向, 扩散层厚度也存在高低不均现象, 这不同于扩散区的微观不均匀, 可能是由于原始材料不平整和压头材料的微观不平整导致的, 只能在制样时尽可能保证样品表面的平整, 无法做到绝对平行平整。为了确定合适的温度范围, 采用二分法, 取某一较低温度进行实验。300 °C/28 MPa/1 h 和 300 °C/63 MPa/1 h 均未能实现 U-Al 的连接。对于 1 h 的保温时间来说, 可以认为 300 °C 不适合用于实现 U-Al 扩散连接。

温度升高至 350 °C, 获得的 U-Al 扩散连接样显微照片见图 3。从图 3a 来看, U-Al 间结合良好, 没有缝隙, 也没有形成明显的扩散层。对其进行了能谱分析结果见图 3b、3c, 点 1 位置处为 Al, 点 2、3、4 位置处均为 U, C 峰来自于因导电需要而人为蒸镀上去的, 微量 Fe 来自于扫描电镜腔体。虽然位置 2 正处于界面处, 但未探测到 U、Al 元素的共存, 3、4 位置处

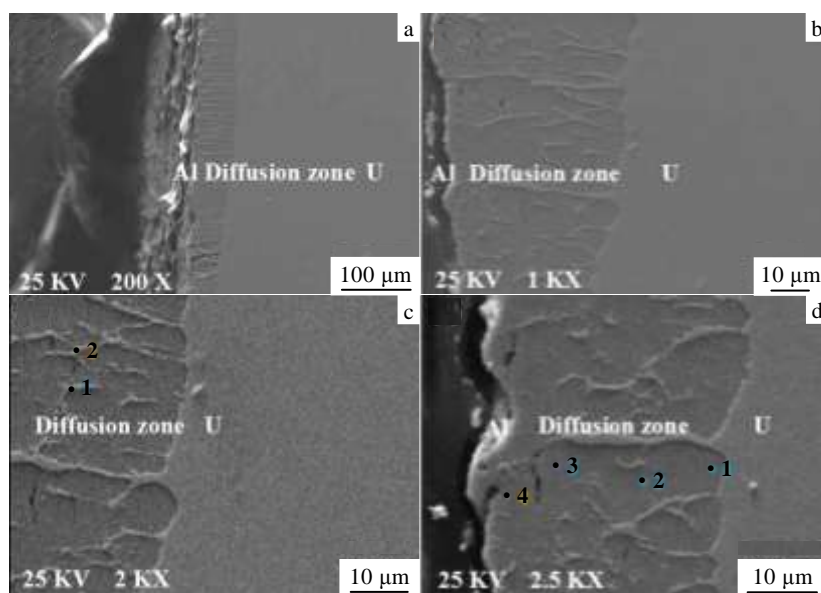


图 2 450 °C/70 MPa/2 h 条件下 U-Al 扩散连接的 SEM 照片和 EDS 点扫描照片

Fig.2 SEM images (a, b) and EDS point scanning images (c, d) of U-Al diffusion layer under 450 °C/70 MPa/2 h

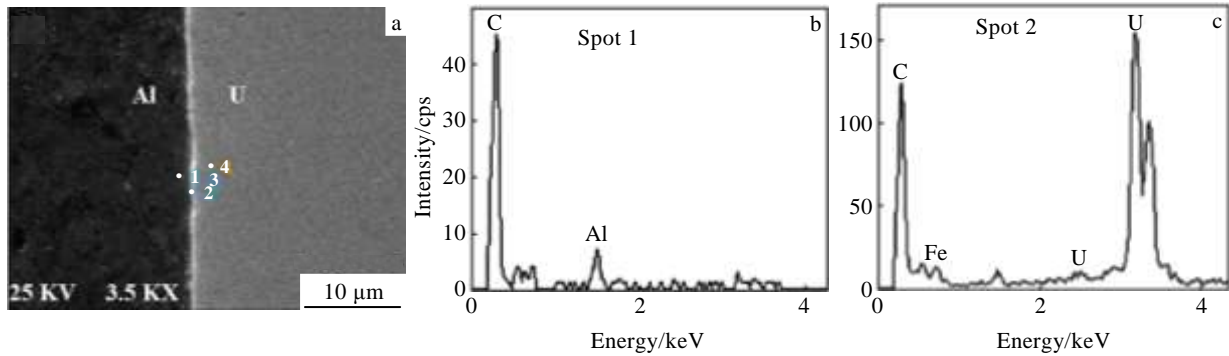


图 3 350 °C/63 MPa/1 h 条件下 U-Al 扩散连接的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig.3 SEM image (a) and EDS spectra (b, c) of U-Al diffusion layer under 350 °C/ 63 MPa/1 h

情况类似点 2。如不需要形成明显的 U-Al 扩散层，50 °C/ 63 MPa/ 1 h 可实现 U-Al 微器件的制备。

结合扩散定律以及 300、350、450 °C 条件下的 U-Al 扩散连接样的界面连接情况，1 h 时间内如需获得适当厚度的 U-Al 扩散层，可以初步认为温度应低于 450 °C 且不低于 350 °C。从历次试验来看 80 MPa 以下的压力条件不会导致 U、Al 发生明显变形，对扩散层的影响较小。

2.2 保温时间对扩散层的影响

在温度、压力工艺优化的基础上，后续在 400 °C、80 MPa 下做一系列不同保温时间 (0.5、1、1.5、2 h) 实验。400 °C、80 MPa、扩散连接 0.5 h 形成的扩散层很薄，局部区域大约形成了 1~5 μm 的扩散区，大部分区域尚未形成明显的扩散层，只是机械结合。这与文献[12]显示 UAl_x 中间相会在某些局部区域优先形核长大并逐渐扩展至其他区域的结果是吻合的。

400 °C、80 MPa、扩散连接 1 h 形成的扩散层剖面由 Al 区、U 区和 U-Al 扩散区 3 部分组成，见图 4，扩散区宽度大约有 35 μm。此工艺下也存在微观不均匀的情况，有孔隙存在，这与 U-Al 扩散过程中界面层点缺陷的迁移有关^[10,13]。对界面区域进行了元素分布的能谱分析，图 4a 中点 1、2、3 位置处的 U:Al 原子比分别为 47.39:52.61、54.29:45.71、28.83:71.17，图 4b 对应的点元素分布数据见表 1，图 4b 有些点的数值接近，为方便排版，未一一列出。结合 U-Al 相图^[11]，前期采用有效生成热模型的计算结果^[14]表明 U-Al 界面在 400 °C 主要生成的是 UAl_2 和 UAl_3 。从 U-Al 相图来看，U-Al 之间形成的化合物可能有 UAl_2 、 UAl_3 和 UAl_4 ，文献报道^[13]475 °C 以上的扩散层中才会出现 UAl_4 ，因此对于 400 °C 可以排除 UAl_4 的存在。由于 Al 原子比 U 原子扩散速度要快，Al 不断向 U 区扩散，靠近 Al 区的扩散层中 Al 含量较多，靠近 U 区的扩散层中 Al

原 子

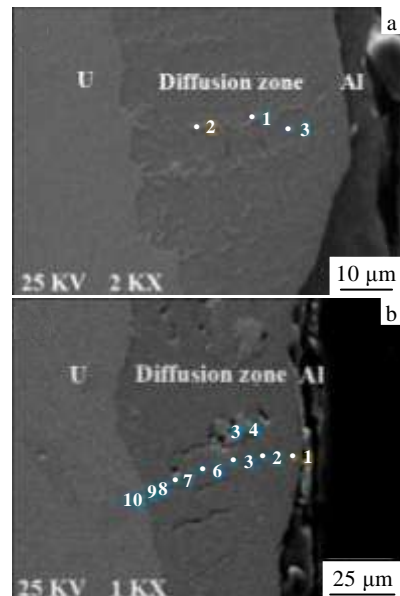


图 4 400 °C/ 80 MPa/ 1 h 条件下 U-Al 扩散连接的 EDS 分析点照片

Fig.4 EDS point image of U-Al diffusion layer at 400 °C/ 80 MPa/1 h

表 1 图 4b 中 400 °C/80 MPa/1 h 条件下 U-Al 扩散层 EDS 点成分分析

Table 1 EDS point composition analysis of U-Al diffusion layer under 400 °C/80 MPa/1 h in Fig.4b (at%)							
Spot	1	2	3	6	7	8	
U	29.32	29.75	28.70	30.16	29.62	31.22	
Al	70.68	70.25	71.30	69.84	70.38	68.78	

含量相对较少，并依次递减。

400 °C、80 MPa、扩散连接 1.5 h 的 EDS 点分析结果见图 5，图 5a 对应的点分析元素分布数据列于表

2. 扩散层 U、Al 元素分布均匀化程度进一步提升，大部分区域 U、Al 分布比较均匀，原子百分比接近 UAl_2 。从图 5b 线扫描结果来看，在整个扩散区 U、Al 分布较均匀，Al 区、扩散区、U 区界面分明，扩散区宽度大约有 40 μm ，扩散区和 U 区界面存在浓度梯度。

400 $^{\circ}C$ 、80 MPa、U-Al 扩散连接 2 h 的 EDS 点分析结果见图 6，图 6a 对应的点分析元素分布数据列于表 3。图 6a 有些点的数值接近，为方便排版，未一一列出。存在少量空洞，大部分区域 U、Al 分布比较均匀，原子比接近 UAl_2 。从图 6b 线扫描结果来看，在整个扩散区 U、Al 分布较均匀，Al 区、扩散区、U 区界面分明，扩散区和 U 区界面存在浓度梯度。扩散层宽度大约有 50 μm ，基本上把整个 Al 层都消耗完，全部变成扩散层。Al 的消耗量跟温度和保温时间有关。温度较低或时间较短，Al 也没有被完全消耗，比如弱于 400 $^{\circ}C/1 h$ 的条件；温度较高或时间较长，Al 就被大部分消耗，比如强于 400 $^{\circ}C/1 h$ 的条件。

对比 400 $^{\circ}C/80 MPa$ 下不同保温时间的扩散层，如需形成明显扩散层，0.5 h 时间太短。随着扩散时间

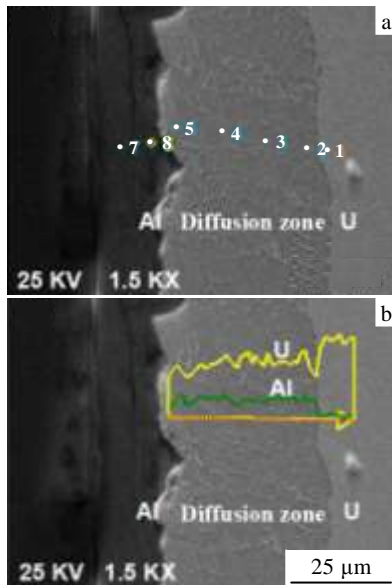


图 5 400 $^{\circ}C/80 MPa/1.5 h$ 条件下 U-Al 扩散连接的 EDS 点分析照片和 EDS 线扫描照片

Fig.5 EDS point image (a) and EDS line scanning image (b) of U-Al diffusion layer at 400 $^{\circ}C/80 MPa/1.5 h$

表 2 图 5a 中 400 $^{\circ}C/80 MPa/1.5 h$ 条件下 U-Al 扩散层 EDS 点成分分析

Table 2 EDS point composition analysis of U-Al diffusion layer under 400 $^{\circ}C/80 MPa/1.5 h$ in Fig.5a (at%)

Spot	1	2	3	4	5	6	7
U	100	37.79	37.93	38.60	42.82	0	0

Al	0	62.21	62.07	61.40	57.18	100	100
----	---	-------	-------	-------	-------	-----	-----

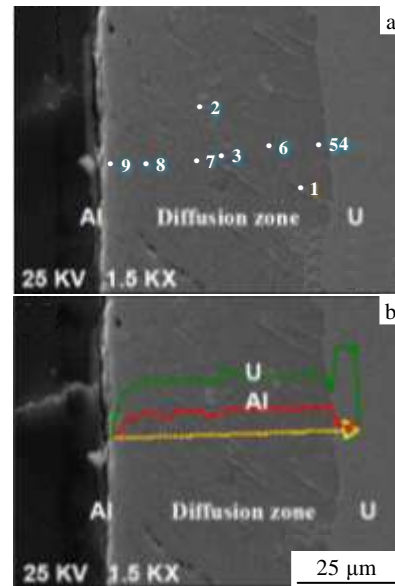


图 6 400 $^{\circ}C/80 MPa/2 h$ 条件下 U-Al 扩散连接的 EDS 点分析照片和 EDS 线扫描照片

Fig.6 EDS point image (a) and EDS line scanning image (b) of U-Al diffusion layer at 400 $^{\circ}C/80 MPa/2 h$

表 3 图 6a 中 400 $^{\circ}C/80 MPa/2 h$ 条件下 U-Al 扩散层 EDS 点成分分析

Table 3 EDS point analysis composition of U-Al diffusion layer at 400 $^{\circ}C/80 MPa/2 h$ in Fig.6a (at%)

Spot	1	2	3	5	6	7	8
U	73.56	71.76	42.22	33.98	34.01	35.04	35.55
Al	26.44	28.24	57.78	66.02	65.99	64.96	64.45

的延长，扩散层深度加深，扩散均匀性提高。均匀扩散情况下扩散层成分主要是 UAl_2 。从扩散层的均匀性来看，400 $^{\circ}C/80 MPa$ 工艺条件还是稍微偏强，需进一步降低温度和压力。

采用纳米压痕技术表征的界面层力学参数（硬度和弹性模量）见表 4。此种方法表征的弹性模量要比采用传统方法以及计算方法获得的弹性模量大。计算结果^[15]显示 Al、U、 UAl_2 、 UAl_3 的弹性模量分别为 79、132、117、112 GPa。宏观块体材料的弹性模量要略低于计算值。通过纳米压痕法获得的 U 的弹性模量大于 Al，扩散层的弹性模量介于两者之间。不同扩散时间（1、1.5、2 h）下，扩散层的硬度和弹性模量变化不大。由于测量和计算方法的不同，纳米压痕表征的硬度不同于传统的硬度表征技术，数值上与传统硬度不具有可比性，只在同等表征技术条件下具有可比性。本研究通过纳米压痕法获得的 U 的硬度大于 UAl_x ， UAl_x 的硬

度大于 Al, 这与块体材料的硬度数值是一致的。

表 4 400 °C/80 MPa 条件下 U-Al 扩散层纳米压痕测试
Table 4 Nanoindentation results of U-Al diffusion layer at 400 °C/ 80 MPa (GPa)

Position	Hardness	Elastic modulus
U	5.3 ± 0.2	147 ± 3
Al	1.2 ± 0.4	100 ± 5
Diffusion zone of 1 h	4.1 ± 0.3	122 ± 4
Diffusion zone of 1.5 h	4.2 ± 0.3	123 ± 4
Diffusion zone of 2 h	4.3 ± 0.2	125 ± 4

3 结 论

1) 无明显 U-Al 扩散层的工艺参数为: 350 °C/ 63 MPa/ 1 h 或者 400 °C/ 80 MPa/ 0.5 h。

2) 1 h 保温时间下, U-Al 扩散层均匀化工艺为 400 °C/ 80 MPa, 均匀扩散情况下扩散层成分主要是 UAl₂。

参考文献 References

- [1] Almeida A, Carvalho F, Carvalho P A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200 (16-17): 4782
- [2] Pant C H, Shukla M, Senecha K V *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14(44): 10 787
- [3] Xie Jun(谢 军), Wu Weidong(吴卫东), Ye Chenggang(叶成钢) *et al.* *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2004, 16(5): 607
- [4] Lee Kwang Seok, Kwon Yong-Nam. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 341
- [5] Zhang Jian, Luo Guoqiang, Wang Yiyu *et al.* *Materials Letters* [J], 2012, 83: 189
- [6] Wang Juan, Li Yajiang, Yin Yansheng. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2005, 285: 201
- [7] Sabetghadam H, Hanzaki A, Araee A *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(2): 163
- [8] Mazaudier F, Proye C, Hodaj F. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2008, 377(1): 476
- [9] Varela C, Mirandou M, Aricó S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 395(1-3): 162
- [10] Pascuet M I, Ramunni V P, Fernández J R. *Physica B*[J], 2012, 407(16): 3295
- [11] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2012, 33(6): 489
- [12] Ryu Ho Jin, Kim Yeon Soo, Hofman Gerard L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 358(1): 52
- [13] Alonso P R, Fernández J R, Gargano P H *et al.* *Physica B*[J], 2009, 404(18): 2851
- [14] Lv Xuechao(吕学超), Liao Yichuan(廖益传). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 90
- [15] Pascuet M I, Bonny G, Fernández J R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 424: 158

Diffusion Bonding of U-Al Sheets with Micrometers Thickness

Liao Yichuan¹, Lv Xuechao², Zhang Pengcheng², Ren Dapeng¹, Lang Dingmu¹

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

Abstract: Diffusion bonding of U-Al sheets of micrometers in thickness by hot pressing in vacuum was carried out at different temperatures, pressures and for different holding time. The bonding interface was characterized by microscopic analysis, energy spectrum analysis and nanoindentation test. Results show that the appropriate process parameters without diffusion layer are 350 °C/63 MPa/1 h. Under the precondition of 1 h holding time, the process parameters for homogeneous diffusion layer are 400 °C/80 MPa. The composition of homogeneous diffusion layer is mainly UAl₂.

Key words: U; Al; diffusion bonding; hot pressing

Corresponding author: Liao Yichuan, Master, Assistant Researcher, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626743, E-mail: liaoyichuan@caep.cn