

# U-Cu 金属间化合物制备与表征

李瑞文, 莫川, 廖益传

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621907)

**摘要:** 研究了 U-Cu 金属间化合物的制备与性能。利用纳米压痕、SEM、能谱仪等表征了化合物的形貌、成分和力学性质, 如弹性模量、硬度等。结果显示在一定压力和温度作用下, 在金属 U 和 Cu 界面获得了一定厚度的金属间化合物。扩散层成分为 Cu 和 U, Cu/U 比例约为 78:22。对界面化合物进行了微区纳米压痕测试, 结果显示 U-Cu 化合物弹性模量为 121 GPa, 压入硬度为 5.2 GPa, 热膨胀系数为  $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。U-Cu 化合物的应变硬化效应比金属 U 明显。金属 U 应变率效应比 U-Cu 化合物明显。

**关键词:** 铀; 金属间化合物; 纳米压痕

**中图分类号:** TL62<sup>+</sup>7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)09-2714-06

金属 U 作为一种常用的核材料, 在核工程许多领域有广泛应用。通常, U 在制备和使用过程中会与其他金属在一定温度下发生扩散行为而生成某些金属间化合物<sup>[1-3]</sup>。而这些位于部组件连接部位的金属间化合物的厚度和性能对于控制组件的力学强度和组件的断裂强度是十分重要的。因而, 为了提高核工程系统中核材料的相容性和安全性, 铀金属间化合物的物理化学行为是技术上值得十分关注的问题。U 金属间化合物特性研究及其相容性预测需要制备并表征这些金属间化合物。而这些形成的金属间化合物的性能如模量、硬度和厚度等等对于评估组件的可靠性是十分必须的。由于利用热扩散方法形成的化合物一般是局部的, 体积较小, 难以利用传统的方法来表征其性能, 而纳米压痕仪由于具有微区分析能力和精准的定位能力, 常常用来分析表征这类微纳体系。这类材料中, Cu-Sn 化合物作为电子封装常用的连接材料被广泛使用和研究<sup>[4-8]</sup>。Deng 报道了利用纳米压痕仪精确测量了扩散偶体系中的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , 和  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  金属间化合物的变形参数, 获得了其屈服强度和硬化指数, 并模拟加载过程的行为<sup>[5,8]</sup>。Jun 仔细研究了 Cu-Sn 金属间化合物在纳米压痕加载过程中的特殊多重 Pop-in 行为, 并测试了这些化合物的硬度、模量和断裂强度<sup>[4]</sup>。

U 与许多金属元素会形成金属间化合物, 比如  $\text{UFe}_2$ ,  $\text{UNi}_2$ ,  $\text{UPd}_3$ ,  $\text{URh}_3$ ,  $\text{URu}_3$  等, Yamanaka 测试了这些化合物的晶格参数、热膨胀系数、弹性常数、

硬度、德拜温度和热熔, 发现化合物的硬度和弹性模量一般比 U 金属高<sup>[9]</sup>。文献表明, U 能以多个价态与其他金属元素化合而存在。而 U 金属间化合物研究较为广泛的有 U-Al 系和 U-Cu 系。许多文献报道, 对于 U-Al 系, 在高压下, 扩散偶界面会形成 3 种稳定的化合物, 即  $\text{UAl}_2$  (cF24),  $\text{UAl}_3$  和  $\text{UAl}_4$ , 并且  $\text{UAl}_2$  和  $\text{UAl}_4$  生长速度慢于  $\text{UAl}_3$ , 有文献表明界面形成的化合物元素成分是连续的<sup>[2,3]</sup>。在铀的众多化合物中, 有一类具有重费米子超导性能, 如  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  和  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  等, 这类化合物具有  $\text{CaCu}_5$  类型结构。Kaczorowski 合成了系列  $\text{UT}_2\text{Zn}_{20}$  铀化合物<sup>[10,11]</sup>, 展现出许多反常的物理性质, 这是由于 5f 电子和导带电子杂化引起的。而对于 U-Cu 系, 主要用于研究 U 的 f 电子及其特殊的电磁行为, 甚至引入其他元素形成多元化合物以获得奇异的电子行为。 $\text{UCu}_5$  作为重费米子化合物, 在低温下发生反铁磁相变<sup>[12,13]</sup>。Nakotte 为了研究 5f 杂化对磁有序存在的影响, 合成并表征了  $\text{U}(\text{Cu}, \text{Al})_5$  系列的 U 化合物<sup>[14]</sup>。发现对于  $\text{UCu}_x\text{Al}_{5-x}$  系列化合物, 当 x 位于 2.9~3.5 之间时, 该组成的化合物晶体结构为  $\text{CaCu}_5$  类型结构。测试了  $\text{UCu}_x\text{Al}_{5-x}$  系列化合物的比热, 结果发现低温阶段其比热得到强烈提升, 并随着 Cu 含量降低而升高。Kaczorowski 首次表征了  $\text{U}_3\text{Cu}_4\text{Si}_4$  和  $\text{U}_3\text{Cu}_4\text{Ge}_4$  两种铀化合物<sup>[15]</sup>, 利用单晶 XRD 测试其晶体结构, 利用电阻和磁化率方法测量其物理性能。铀的三元金属间化合物特别是含有 Si 和 Ge, 吸引了众

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 中物院发展基金资助 (2015B0301046); 国家重大科学仪器设备开发专项“短波长 X 射线体应力无损分析仪开发及应用” (2012YQ130234) 资助

作者简介: 李瑞文, 男, 1976 年生, 博士, 研究员, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626742, E-mail: ruiwenli@163.com

多关注。这是因为依赖于 5f 电子局域程度的磁性行为有较宽的谱范围和相邻原子的价电子和导带电子的相互作用。这两种化合物的重费米子行为, Kondo-lattice 性质, 自旋波动和超导性质是其被关注的主要原因。这两种化合物的晶体结构为斜方晶系, 参数如下:  $U_3Cu_4Si_4$ :  $a=0.3952$  nm,  $b=0.4019$  nm,  $c=2.3863$  nm,  $U_3Cu_4Ge_4$ :  $a=1.3924$  nm,  $b=0.6563$  nm,  $c=0.4275$  nm。另外一类型的 U-Cu 体系的化合物是  $UCu_2T_2$  ( $T$  为 Si, Ge) 型<sup>[16,17]</sup>, 这类体系被研究是因为其磁行为变化非常丰富, 这项性质受两个参数影响非常敏感, 即 U 和 T 原子间距, 3d 电子态的占据情况, 这两项参数直接影响 U 5f-T 3d 的杂化。总的来说, U-Cu 体系可形成的化合物分为如下几类结构和组成: 1)  $UCu_xT_{5-x}$ , ( $T$  为 Al, Pd 等); 2)  $U_3Cu_4T_4$ ; 3)  $UCu_2T_2$ 。综上所述, U 能以多个价态与其他金属元素化合而存在, 特别是和 3d 元素 Cu 存在多种成分的 U-Cu 合金, 并且随着压力和温度不同而出现。

本项目采用热扩散偶方法在较高压力条件下, 制备了 U-Cu 金属间化合物, 利用金相显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDX)、纳米压痕等表征化合物的形貌、成分、结构和力学性质如弹性模量、硬度等。

## 1 实验方法

采用真空感应熔炼铸造工艺, 将金属 U 铸造成型, 然后进行热退火处理, 逐渐冷却至室温, 机加成圆片样, 尺寸为  $\Phi 10$  mm $\times$ 4 mm。对 U 上下表面抛光, 同时保持上下两面的平行度。对样品 U 和高纯 Cu 进行表面清洗, 吹干, 迅速将 U 和 Cu 样品放入真空热压装置, 仪器示意图如图 1 所示。抽真空约  $10^{-3}$  Pa, 升温, 真空热处理, 然后对扩散偶 (U/Cu) 进行保温加压, 在一定温度和压力下保持一段时间, 使扩散偶界面充分扩散, 反应均匀, 热处理工艺如图 2 所示。降至室温后, 取出样品进行分析。利用 OLS4000 型激光共聚焦显微镜观察扩散偶界面形貌和结构, 利用 Noran System SIX 型场发射 SEM 能谱仪检测界面的元素成分, 利用 TI950 型纳米压痕仪测试扩散偶界面力学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构

U-Cu 体系作为典型的重费米子研究对象, 其电磁性能被广泛研究, 然而关于 U-Cu 金属间化合物的结构及其生长动力学很少有文献报道。扩散偶体系中的扩散激活能对于评价化合物生长动力学十分重要,

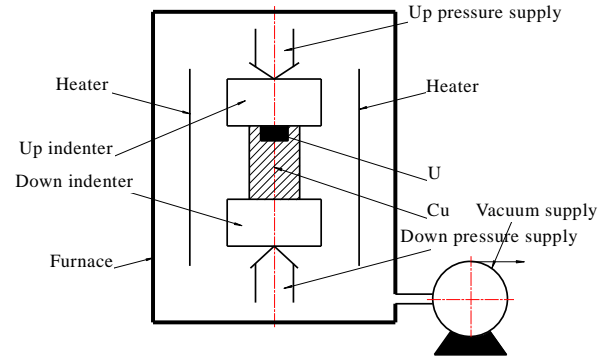


图 1 热扩散偶 U/Cu 真空热压扩散炉示意图

Fig.1 Pressure-thermal treatment vacuum furnace for the couple of U/Cu

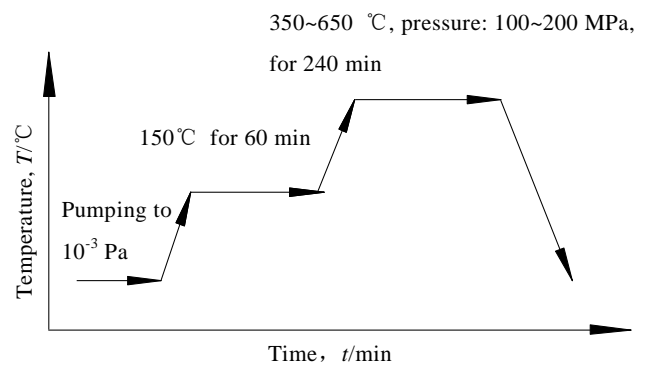


图 2 U/Cu 真空热压扩散连接实验工艺

Fig.2 Process for diffusion bonding of U/Cu couple

Kniznik 研究了 U-Al 扩散偶中化合物的生长动力学和活化能<sup>[1,2]</sup>。对于 U-Al 体系, 可生成  $UAl_2$  (cF24)、 $UAl_3$  和  $UAl_4$ , 并且其生长动力学存在较大不同。对于 U-Cu, 目前的报道来看, 产物可以为  $UCu_5$ , 但是不排除存在其他比例的化合物, 特别是在一定压力和高温下的反应条件。因而对于本实验, 能否发现新比例的 U-Cu 化合物是个十分有趣的问题。

利用热压扩散技术, 实现了 U 和 Cu 的二元体系制备。将这种 U-Cu 扩散偶切割, 取其界面观察反应区域, 进行金相制样, 利用金相和电镜观察化合物的尺寸、晶体结构和成分。基体元素在温度和成分梯度作用下, 连续不断的向界面扩散, 当元素浓度稳定后, 就会形成新相。微观形貌和成分分析结果显示, 整个界面部分形成十分明显的过渡扩散层, Cu/U 界面形成了一层 10~15  $\mu$ m 厚的扩散层, 界面连接完好, 无缝隙, 界面结合紧密, 如图 3 所示。该过渡层从颜色和形貌看, 为一种均匀物质。利用 SEM 和 EDX 能谱对过渡扩散层成分进行扫描, 显示扩散层成分为 Cu 和 U, Cu/U 比例恒定, 约为 80:20 (4:1), 见图 4 和图 5。说明在整个界面,

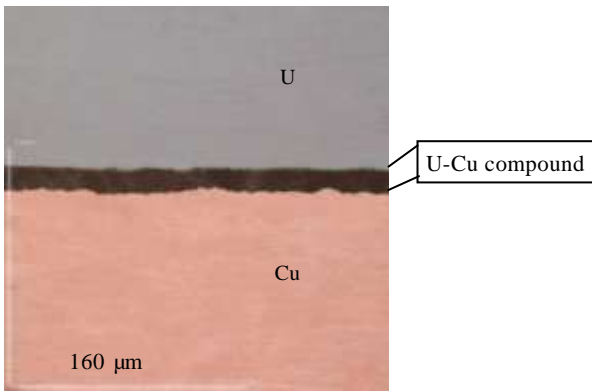


图 3 U/Cu 二元体系界面的微观形貌

Fig.3 Morphology of interface of U/Cu couple

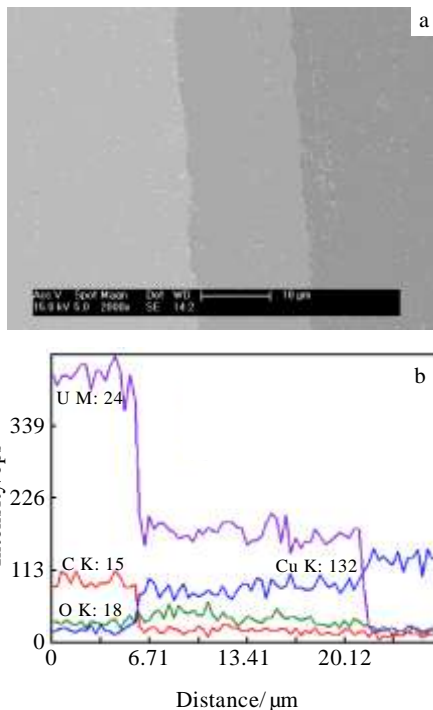


图 4 Cu/U 二元体系界面的微观形貌及元素成分线扫描

Fig.4 SEM morphology (a) and EDX element distribution (b) for interface of U/Cu couple

二者形成了成分稳定的化合物。元素在基体/新相界面处出现急剧变化，说明新相界面没有形成成分连续分布的过渡相，而是直接形成稳定的新相。

U-Cu 系列化合物是具有反铁磁基态的典型的重费米子材料，根据文献这种体系化合物可形成如下几类系列化合物：1)  $U(Cu,T)_5$  ( $T$  为 Al, Pd 等)；2)  $U_3Cu_4T_4$  ( $T$  为 Si, Ge 等)；3)  $U(Cu,T)_4$  ( $T$  为 Si, Ge 等，该类型晶体为体心四方结构 (bct)，类似  $ThCr_2Si_2$  结构，空间群为  $I4/mmm$ )。这说明，由于 U5f

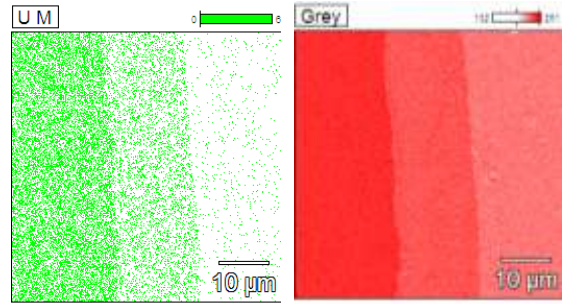


图 5 Cu/U 界面扩散层成分 EDX 面扫描

Fig.5 Element distribution on interface by EDX

电子复杂特性，U 能以多个价态与其他金属元素化合而存在，特别是和 3d 元素 Cu 存在多种成分的 U-Cu 合金，并且随着压力和温度不同而出现不同结构。关于 Cu-U 体系的结构研究的文献较少，最早由 Wilhelm 提出了 U-Cu 相图，并得到了  $UCu_5$  结构 ( $AuBe_5$ ，空间群为 F-43m) 并被 XRD 证实。后来 Subramanian 给出了修正后的 U-Cu 相图。在  $UCu_5$  结构中，Cu 占据 2 个不同位置，即 4c 和 16e，分别对应立方和三角对称结构，相邻 U 原子间距为 0.496 nm。根据本实验成分分析结果，在较高压力和温度作用下，可能形成了类似第 3 种 U-Cu 化合物，即 U-Cu，比例为 1:4 化合物结构，其元素比例与本实验的能谱成分实验结果一致。在 U 的化合物中，U 的占据位置和占据数量与 U5f 电子键合密切相关。其中，Hill 极限 (0.34 nm) 用来描述相邻 U 原子的 5f 电子的重叠程度的强弱。 $d_{U-U} < 0.34$  nm，重叠强； $d_{U-U} > 0.34$  nm，重叠弱。对于前者 U 化合物，意味着 5f 电子是完全巡游态的 (宽 5f 带)，这类材料一般具有非磁、超导性能；而后者意味着窄化的 5f 带，5f 电子重叠弱，这类材料一般具有磁矩。而 U-Cu 化合物  $d_{U-U}$  较大，意味 5f 电子重叠较弱，电子为局域，电子基本占据 5f 壳层，但有观点认为没有完全占据。由于 5f 带窄化，材料具有磁性。对于 U-Cu 系原子键合，U 5f 和 Cu 3d 电子杂化效应是关键因素，决定了 5f 电子是否离域和原子键合强度。而在一定压力下，5f 电子重叠程度增加，5f 带宽化，与其他原子的配位数减小，会形成低于  $UCu_5$  比例的新化合物是可能的。

## 2.2 界面微区力学性质表征

U 与其他金属材料的相容性预测需要表征 U 与这些材料形成的化合物的物理性能，比如硬度、模量、膨胀系数等等，Yamanaka<sup>[9]</sup>表征了诸多二元 U 金属间化合物的膨胀系数和弹性常数，发现 U 化合物膨胀系数与其分解温度存在如下关系：

$$\alpha T_m = 0.077 \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为热膨胀系数,  $T_m$  为化合物分解温度 (对于 U-Cu 化合物,  $T_m$  为 1052 °C)。热膨胀系数详细数据见图 6 所示, U 化合物热膨胀系数位于  $2 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  之间, 其中有些化合物的热膨胀系数实测值与利用混合法则计算值非常接近。按此规则, 计算得到的 U-Cu 化合物的热膨胀系数为  $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。

U 化合物的剪切模量 ( $G$ ), 杨氏模量 ( $E$ ) 和体模量 ( $K$ ) 是重要的性能参数, 对于评估其各种工程应用有重要价值。本实验利用纳米压痕对热扩散形成的微区金属间化合物的力学参数进行了测量, 测试效果见图 7 所示, 分别对金属 U、金属 Cu 和 U-Cu 金属间化合物进行了纳米压痕测试。

纳米压痕压入模量  $E_r$  测试结果如图 8, 金属 U 和 U-Cu 化合物的压入模量  $E_r$  分别为 146 和 123 GPa。而根据纳米压痕测试原理可以知道杨氏模量  $E$  和压入模量  $E_r$  存在如下关系:

$$E_r^{-1} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (2)$$

式中,  $E_s$ ,  $\nu_s$  分别为样品的弹性模量和泊松比。 $E_i$ ,  $\nu_i$

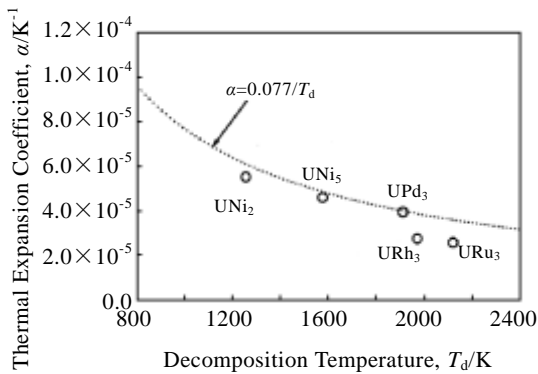


图 6 U 金属间化合物热膨胀系数随分解温度变化规律

Fig.6 Decomposition temperature dependence of thermal expansion coefficient for U intermetallic compounds

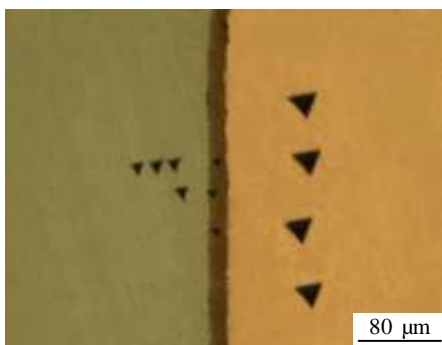


图 7 U-Cu 界面的纳米压痕试验

Fig.7 Nanoindentation test on interface of U-Cu

分别为压针的弹性模量和泊松比。对于金刚石压针来说,  $E_i = 1141 \text{ GPa}$ ,  $\nu_i = 0.07$ 。取 U 的泊松比为 0.24<sup>[9]</sup>, 因而可知金属 U 和 U-Cu 化合物弹性模量分别为 160 和 121 GPa, 与有关文献相比, 误差在 10% 以内。

一般而言, 化合物的杨氏模量  $E$  和剪切模量  $G$  和金属铀相比, 有大有小; 而所有化合物的体模量  $K$  均比金属铀高, 比对应组成的纯金属低。利用混合法则可以计算这些化合物的弹性参量。另外根据 Frost, Ashby 和 Yamanaka 实验结果, 纯金属的杨氏模量存在如下关系:

$$E = 97.9 (RT/V) \quad (3)$$

式中,  $T$  为熔点 (分解) 温度,  $V$  是单位克原子的体积。有关实验结果表明, U 化合物和纯 U 金属的杨氏模量  $E$  基本处于同一量级, 如下图 9 所示。由于  $E$  反映的是原子键合特征, 这表明 U-Cu 化合物内部原子键合具有金属性质, 势能形状与纯金属类似。

硬度是衡量材料抵抗塑性变形能力。纳米压痕硬度测试结果见图 10, 金属 U 和 U-Cu 化合物的纳米压痕压入硬度分别为 4.01 和 5.2 GPa, 金属间化合物硬度明显高于金属 U 和 Cu。对于许多材料, 维氏硬度

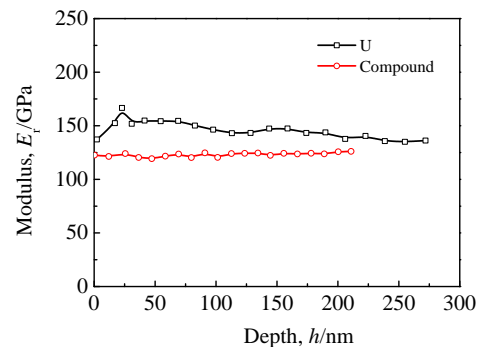


图 8 U 与其金属间化合物压入模量对比

Fig.8 Elastic modulus for U and its intermetallic compounds by nanoindentation

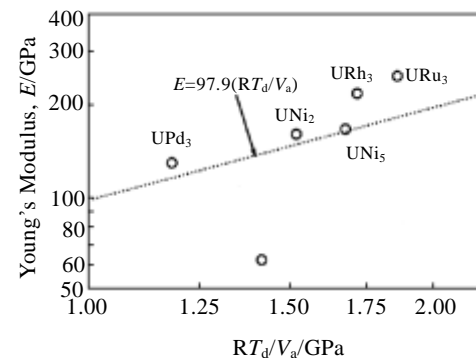


图 9 U 金属间化合物杨氏模量变化规律

Fig.9 Young's modulus for U intermetallic compounds

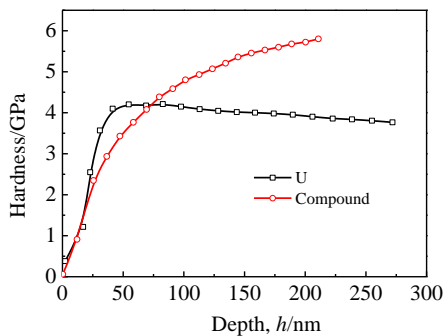


图 10 U 与其金属间化合物硬度对比

Fig.10 Hardness for U and its intermetallic compounds

和杨氏模量存在一定关联。对于氧化或碳化陶瓷材料，硬度正比于杨氏模量  $E$ ，二者比值接近于 0.05；对于许多 bcc、fcc 和 hcp 纯金属， $H/E$  值分别为 0.006、0.003 和 0.004。而对于金属 U 和 U-Cu 化合物，二者比值分别为 0.02 和 0.04，接近于陶瓷材料特性，这和文献报道一致<sup>[9]</sup>。

对金属 U 和 U-Cu 化合物的应力-应变特征及应变率效应进行了研究，结果如图 11 所示。图 11a 是 2 种材料的应力-应变曲线，结果表明 U-Cu 化合物的应变硬化效应比金属 U 明显。图 11b 和 11c 显示的是 2 种材料的应变率效应试验结果。金属 U 应变率效应明显，而 U-Cu 化合物应变率效应不明显。应变硬化和应变

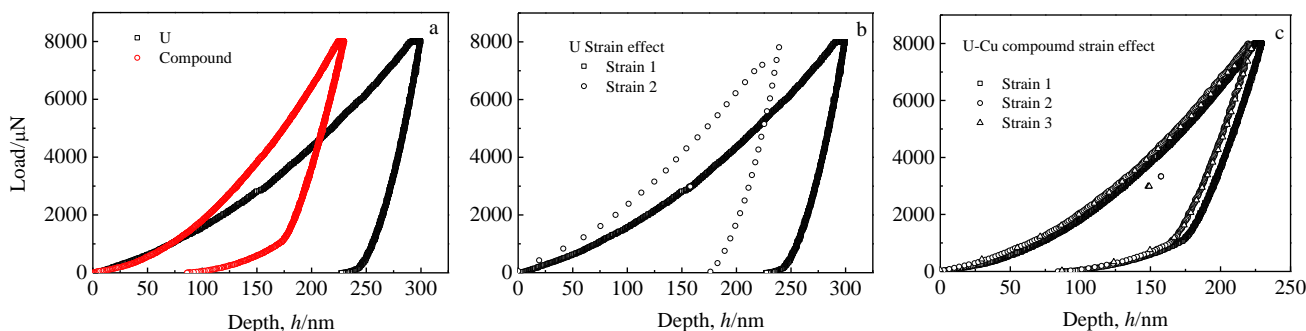


图 11 U 与其金属间化合物的应力-应变曲线及其应变率效应

Fig.11 Nanoindentation test results for U and its intermetallic compounds: (a) load-depth curve, (b) strain rate effect for U, and (c) strain rate effect for U intermetallic compounds

率效应反映的是材料在载荷作用下的响应行为，与材料内部均匀性，材料微结构与缺陷，材料变形机制等有关，需要进一步的理论与试验结果才能给出较好的说明。

### 3 结 论

1) 采用真空热压技术，在 U 与 Cu 扩散偶界面获得了 U-Cu 金属间化合物，Cu/U 比例约为 4:1。

2) U-Cu 金属间化合物弹性模量为 121 GPa，压入硬度为 5.2 GPa，热膨胀系数为  $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。U-Cu 化合物的应变硬化效应比金属 U 明显。金属 U 应变率效应比 U-Cu 化合物明显。

#### 参考文献 References

[1] Kniznik L, Alonso P R, Gargano P H *et al. Procedia Materials Science*[J], 2012, 1: 514  
 [2] Kniznik L, Alonso P R, Gargano P H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 414: 309  
 [3] Zenou V Y, Kimmel G, Cotler C *et al. Journal of Alloys and*

*Compounds*[J], 2001, 329: 189  
 [4] Jun Hoin, Kim Yiseol, Lee Sangjun. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 612: 192  
 [5] Deng X, Chawla N, Chawla K K *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(14): 4291  
 [6] Tsukamoto Hideaki, Dong Zhigang, Huang Han *et al. Materials Science & Engineering B*[J], 2009, 164(1): 44  
 [7] Yang Ping-Feng, Lai Yi-Shao, Jian Sheng-Rui *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 485(1-2): 305  
 [8] Deng X, Koopman M, Chawla N *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2004, 364: 240  
 [9] Yamanaka S, Yamada K, Tsuzuki T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 271-273: 549  
 [10] Swatek P, Daszkiewicz M, Kaczorowski D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586: 754  
 [11] Daszkiewicz M, Swatek P, Kaczorowski D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 517: 26  
 [12] Nakamura H, Kitaoka Y, Asayama K *et al. Physica B: Physics of Condensed Matter*[J], 1996, 223-224: 53

- [13] Degiorgi L, Ott H R, Dressel M. *Europhysics Letters*[J], 1994, 26(3): 221
- [14] Nakotte H, Buschow K H J, Klaasse J C P *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1995, S140-144: 1261
- [15] Kaczorowski D, Nođ H, Potel M. *Physica B: Physics of Condensed Matter*[J], 1995, 206-207: 457
- [16] Matar Samir F, Siruguri Vasudeva, Eyert Volker. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2006, 305: 264
- [17] Matar S F, Siruguri V. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 436: 34
- [15] Kaczorowski D, Nođ H, Potel M. *Physica B: Physics of*

## Preparation and Characterization of U-Cu Intermetallic Compounds

Li Ruiwen, Mo Chuan, Liao Yichuan

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** Preparation and characterization of U-Cu intermetallic compound was investigated. The microstructure, phase transformation and mechanical properties such as elastic modulus and hardness of the compounds have been studied by nanoindentation, XRD, SEM and EDX. The microstructure of the compounds displays a new phase with more than 10  $\mu\text{m}$  in thickness, which has a U/Cu ratio 1:4. The nanoindentation tests on sample indicate that hardness of uranium intermetallic compounds is higher than that of metal U and Cu. Uranium intermetallic compounds have a Young's modulus of 121 GPa, and a thermal expansion coefficient of  $7.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . The strain hardening effect of U-Cu compound is more obvious than that of U, while the strain rate effect of U is more distinct than that of U-Cu compound.

**Key words:** uranium; intermetallic compounds; nanoindentation

---

Corresponding author: Li Ruiwen, Ph. D., Researcher, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626742, E-mail: ruiwenli@163.com