

Al/U 固相界面反应的原位高温 X 射线衍射研究

张延志^{1,2}, 谢卫华¹, 管卫军¹, 陈林¹, 汪小琳³

(1. 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907)

(2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

(3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用磁控溅射沉积技术在贫铀上镀铝膜, 利用 X 射线衍射原位研究了铝镀层与贫铀基体的界面反应, 分析了界面反应产物随温度和时间变化规律。实验结果显示, 镀膜过程 Al/U 界面没有化合物形成, 而在较高温度下 ($\geq 335\text{ }^{\circ}\text{C}$) 两相界面会发生反应并形成金属间化合物 UAl_3 相, 反应动力学符合形核-生长机制。形成的 UAl_3 相为疏松的层状结构, 且相应的衍射峰强度随温度的升高而逐渐降低, 直至消失, 文中对该现象的原因进行了分析和讨论。

关键词: Al/U; 界面反应; 金属间化合物; X 射线衍射

中图分类号: O614.62

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2465-05

铀在能源和军事中有着重要应用, 但金属铀的化学性质活泼, 容易与各种环境气体发生反应而遭受腐蚀^[1]。人们通过合金化或镀膜的方式来减缓或阻止表面的腐蚀, 其中表面镀铝是一种有效的防护方法^[1-4]。铝镀层界面的组分和结构状态对镀层的结合力以及保护作用有着显著影响^[3-6], 因此界面状态和稳定性的研究对于镀层性能的评估有着重要意义。铝镀层与基体金属铀的界面组分、结构及镀膜参数的影响受到研究者关注^[2-4, 6-9], 但对于界面固相反应和稳定性方面的研究鲜有报道。另外, 基于先进研究堆中的弥散核燃料需求, 铀铝界面状态^[10]及其金属间化合物也被研究者所关注, 多种化合物的形成能被研究^[11-13]。

U-Al 体系中存在多种金属间化合物, 常见的有 UAl_2 、 UAl_3 和 UAl_4 。关于铀上铝镀层界面的实验工作主要是利用 AES、XPS 等表面分析方法开展^[7-9], 虽然研究者根据镀膜与基材之间的扩散层推测镀膜过程中在界面处有金属间化合物的形成, 但对于化合物的组分和结构并不能确定。吕学超等人^[14]从能量方面对 U-Al 界面的可能形成物进行理论计算, 认为界面形成的初生相可能为 UAl_3 , 但作者没有给出实验证据, 也没有对 UAl_3 的形成条件和稳定性进行分析。

本工作利用 X 射线衍射 (XRD) 方法原位研究了基体贫铀与磁控溅射沉积的铝镀层之间的高温界面反应, 对反应产物、反应动力学和反应机理进行了分析和讨论。

1 实验

实验中所用材料为贫铀, 原始试样尺寸约为 $\Phi 13\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的圆片。试样先用水磨砂纸逐级磨抛至 1200#, 再用 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚砂抛光膏抛光, 最后用磁控溅射离子镀膜技术在抛光试样表面沉积一层 Al 膜。镀膜样品制备好后放置在 X 射线衍射仪原位反应器 (XRK) 内的陶瓷样品架上, 然后在高纯 He 气 (纯度 99.99%) 的保护下加热, 并进行原位 X 射线衍射 (XRD) 分析。

镀膜过程在 LJT-800 型磁控溅射离子镀膜系统上完成, 靶功率 2 kW, 靶基距 150 mm, 氩分压 0.3 Pa, 基体偏压 -800 V, Al 膜厚度为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。界面高温反应及原位界面结构分析在 Philips 生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪上完成, 仪器配备有平行光模块和原位反应器 (XRK)。XRK 能够对试样加热和控温, 并原位采集 XRD 数据。为了更好地观测界面的物相变化信息, 数据采集采用小角度 XRD (SAXD) 方式进行。试样在测试温度下保持约 30 min 后开始原位 XRD 数据采集, 数据采集时间 15~30 min, 因此两次 XRD 数据采集之间的时间间隔为 45~60 min。试样在关键的温度点进行较长时间的恒温反应, 保温过程中每隔一定时间采集一次数据。实验中的仪器采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 电压 40 kV, 电流 40 mA。XRD 扫描角度最大范围为 $18^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 快速 XRD 扫描角度范围为 $18^{\circ}\sim 42^{\circ}$ 。

收稿日期: 2016-09-15

作者简介: 张延志, 男, 1977 年生, 博士, 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626728, E-mail: yanzhizh@163.com

2 结果与讨论

2.1 结果分析

图 1 为 U 上镀 Al 膜试样的 XRD 图谱随保温温度的变化。可以看出,初始试样的表层包括 Al 镀膜、基材金属 α -U 和氧化物 UO_2 3 种物相,其中 UO_2 的形成来自于试样制备和镀膜过程中与环境中的氧气反应。 UO_2 和 α -U 衍射峰的出现表明,实验所采用的 SAXD 能够清晰获得试样的界面结构信息。升温过程中, XRD 图谱上的衍射峰位置随温度的升高均向低角度偏移,这是温度升高导致晶格膨胀的结果。其中,金属 Al 的衍射峰位置偏移程度高于贫铀,表明 Al 的热膨胀系数高于贫铀,膨胀系数更低的氧化铀的衍射峰位置变化微弱。在温度 ≤ 300 °C 的恒温反应期间,没有发现新的衍射峰出现,也就是说没有结晶态的铀铝化合物形成,预示着在这些温度下界面处的 Al 和 U 之间可能没有发生反应,或反应的动力学非常缓慢。室温下长期贮存(五年以上)的试样也表明,界面没有观察到金属间化合物存在的迹象。

温度升高到 400 °C 后, XRD 图谱出现了显著的变化, Al 和 U 的衍射峰强度大大减弱,甚至消失,且出现了新的衍射峰。定性分析结果表明,新的衍射峰属于金属间化合物 UAl_3 。显然,金属铀和铝的衍射峰消失和减弱是由于两者反应形成金属间化合物的原因。从图谱变化看,400 °C 下金属铀和铝的反应较快,但温度继续升高后, UAl_3 衍射峰的强度反而逐渐减弱,

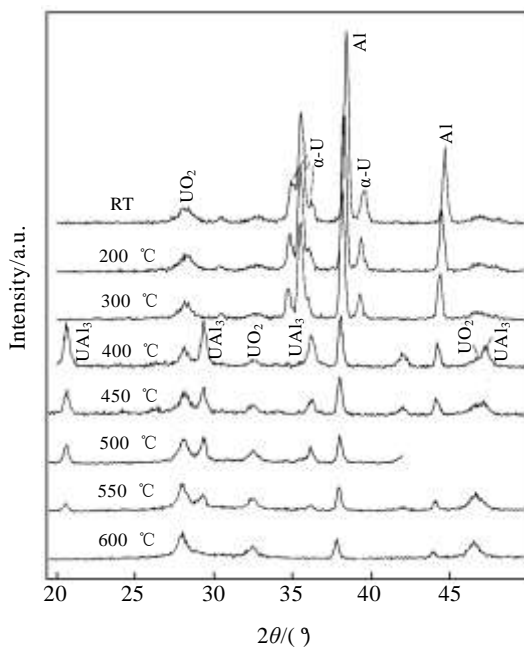


图 1 试样 XRD 图谱随温度的变化

Fig.1 XRD patterns of samples at different temperatures

并在 600 °C 完全消失。整个实验过程中没有观察到 UAl_2 和 UAl_4 的衍射峰。

经过多次实验,确认 Al、U 发生明显界面反应的温度大约在 335 °C。图 2 为试样在 335 °C 保温过程中的 XRD 变化过程,为了便于对比,将该试样的室温数据一起绘于图中。从图中可以看出,335 °C 保温 40 min 后 Al/U 界面形成了少量的 UAl_3 化合物。随后, UAl_3 快速增加,保温 120 min 后, Al 和 α -U 的衍射峰已经非常弱。用 Rietveld 方法对 335 °C 保温 90 min 的 XRD 数据进行全谱拟合精修处理,计算值与实验值符合良好,结果见图 3 所示。此时试样表层物相大部分已转变为 UAl_3 ,形成的 UAl_3 没有明显的择优取向。

2.2 讨论

之前的研究发现,镀膜过程中 Al/U 界面可能有金属间化合物形成,但本实验的初始样品中并没有发现化合物存在的迹象。其原因可能与实验技术不同有关,之前的报道主要依赖于 AES、XPS 的分析结果^[6-8],一方面这些技术对微量组分分析更加敏感,但几个纳米的取样深度与 XRD 数微米的信息深度相差巨大,另一方面这些技术主要根据元素比例和/或结合能变化来判断金属间化合物的存在形式,但无法对化合物的结晶状态作出判断。同时研究者也认为磁控溅射沉积的 Al 膜与 U 基体之间主要以扩散为主,形成化合物较为困难^[4, 8]。磁控溅射沉积过程中,虽然样品表面的温度增加有限,但在偏压的作用下,镀膜过程具有

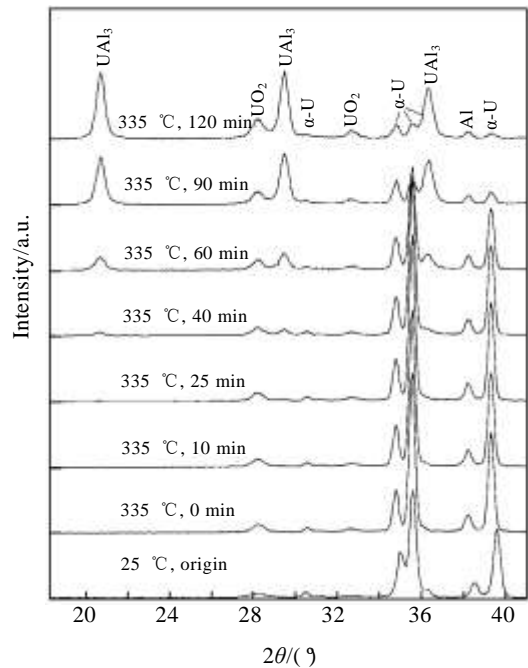


图 2 335 °C 下试样 XRD 图谱随保温时间的变化

Fig.2 Changes of XRD patterns of samples with holding time at 335 °C

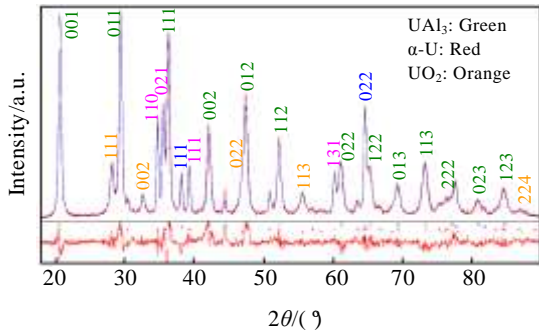


图 3 在 335 °C 保温 90 min 后的试样 XRD 数据及其 Rietveld 拟合精修结果

Fig.3 XRD data and Rietveld refinement results of sample after holding at 335 °C for 90 min (the red line is observed intensity and the blue line superimposed is calculated intensity; the column marks below the profile indicates the positions of peaks; the bottom solid line shows the difference between the observed and calculated intensities)

一定的轰击和注入效果^[2,3,7],能够在界面处形成很薄的过渡混合层(即界面扩散区)。但界面扩散区中的 Al 和 U 原子比例并不固定^[8],推测出的化合物也不尽相同,如 UAl_2 和 UAl_3 ^[6,7]。因此,磁控溅射沉积的 Al/U 界面存在薄的扩散层,这与 AES 深度剖析结果一致^[3,6,7],但扩散层内并没有形成化学计量的结晶态铀铝化合物。若镀膜在较高温度下完成,则界面处能够形成接近化学计量的金属间化合物,如激光辅助沉积过程中 Al/U 界面明显有化合物 UAl_2 和 UAl_3 形成^[4]。

从实验结果上能够获得两相界面反应的物理机制特征。从实验结果可以看出,300 °C 以下时 Al 和 U 不发生反应,或反应动力学非常缓慢;而 350 °C 以上时, UAl_3 很快形成并快速生长。将 335 °C 恒温反应过程中各物相衍射峰随时间的变化绘图(见图 4 所示),图中横坐标为恒温界面反应时间,纵坐标为衍射峰积分面积的归一化结果。可以看出,随着保温时间的增加,Al 和 U 衍射峰强度降低, UAl_3 衍射峰强度增加。这意味着,随着时间的增加金属铝和铀因反应而逐渐消耗,并在界面处形成金属间化合物 UAl_3 。衍射峰积分面积变化是各物相含量变化的直接结果,在一定程度上能够说明各物相含量的变化规律。从图 4 中能够看出,无论是反应物 Al 和 U,还是产物 UAl_3 ,其衍射峰积分面积变化规律都包含相似的 3 个阶段:孕育期阶段、快速反应阶段和饱和阶段。反应初期的孕育期期间,各物相含量变化缓慢,金属间化合物在界面上

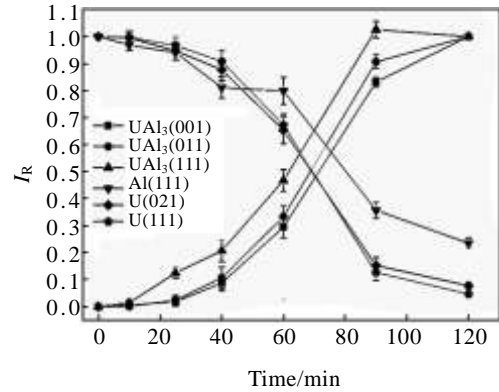


图 4 335 °C 下各物相衍射峰积分面积(最大值归一化)随保温时间的变化

Fig.4 Diffraction peaks integrated intensity as a function of holding time at 335 °C

开始形成晶胚,属于形核阶段;当界面形核达到一定尺寸后,晶胚快速生长,反应速度明显加快,进入快速反应阶段;随着反应的进行,两相界面逐渐形成一层金属间化合物,金属间化合物层将 Al、U 反应物隔离,导致反应速率快速下降,此时的反应速率将由通过界面层的原子扩散速率决定。可以看出,Al 和 U 界面反应属于形核-生长机制,该机制从理论上也能够很好地理解。从 Al-U 相图上可以看出,室温下无论是 Al 在 U 中还是 U 在 Al 中的溶解度都非常低,远远低于 UAl_3 中两元素的含量,因此两相反应形成 UAl_3 的过程难以在整个界面均匀地进行,只能通过元素的局部集中形核,然后长大。

从图 1 可以看出,整个升温过程中 UO_2 的衍射峰强度基本保持不变,表明所有 XRD 数据采集过程中 X 射线和仪器保持稳定,各衍射峰的变化均来自样品本身。因此,400 °C 以上 UAl_3 峰强逐渐减弱并消失可能是高温下该金属间化合物不稳定造成的。从实验现象可以推测,随着温度的升高 UAl_3 化合物可能发生了无序化转变,即从结晶状态向非晶态转变,且 600 °C 时完全转变为非晶态,导致衍射峰消失。 UAl_3 的非晶化转变现象与 Cu-Au 二元体系的金属间化合物相似^[15,16]。有序的金属间化合物 UAl_3 为简单立方结构,空间群为 $Pm\bar{3}m$,U 原子占据晶胞顶点的 1a 位置,Al 原子占据晶胞面心的 3c 位置。当温度升高后这种占位方式不再被严格遵守,U 和 Al 原子随机占据晶胞内的位置,导致晶格长程有序被破坏;另一方面由于两种原子半径差异较大,原子占位的无序化也引起了晶格的严重畸变,这些都会导致化

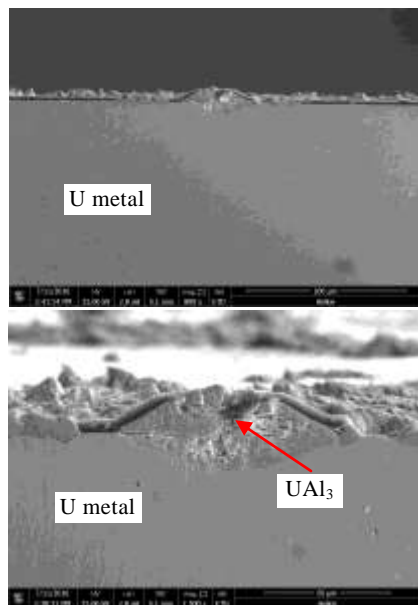


图 5 UAl_3 形成后的试样截面 SEM 显微照片

Fig.5 SEM micrographs of cross section for the sample with UAl_3

合物衍射峰的减弱和消失。该现象还需要进一步的研究证实。将样品从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 降至室温后没有再观察到 UAl_3 衍射峰出现, 说明这种转变可能是不可逆的或逆转变缓慢。

能够想象, 由于反应物和产物之间存在巨大的密度差异, UAl_3 的形成必然导致界面的肿胀, SEM 显微照片 (图 5) 证实了该推测。从图 5 中可以看出, 界面处形成的 UAl_3 结构疏松, 呈层状分布。肿胀的新相引起部分区域发生鼓包、破裂, 使得 Al 镀膜的完整性受到破坏, 从而失去对基材的保护作用。恒温实验后期, UO_2 衍射峰的强度有所增加 (见图 2) 应该就是 Al 镀膜部分区域被破坏所引起的。

3 结 论

1) 贫铀基体上磁控溅射沉积 Al 镀层试样的界面存在扩散层, 但 XRD 没有发现具有化学计量的结晶态金属间化合物在界面形成的证据。

2) 温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Al/U 界面没有观测到化合物的形成; 温度达到 $335\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 两相界面快速反应形成金属间化合物 UAl_3 , 反应动力学符合形核-生长机制。

3) 界面形成的金属间化合物 UAl_3 呈疏松的层状结构, 巨大的密度差异引起的膨胀导致 Al 镀层鼓包和破裂, 从而失去对基材的保护作用。

致 谢: 郎定木高级工程师和孟宪东博士帮助完成了 SEM 分析, 在此表示感谢!

参考文献 References

- [1] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武 胜). *Nuclear Fuel* (核燃料) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
- [2] Lv Xuechao(吕学超), Wang Xiaolin(汪小琳), Xian Xiaobin(鲜晓斌) et al. *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2003, 37: 121
- [3] Wang Qingfu(王庆富), Zhang Pengcheng(张鹏程), Cheng Lin(陈 林) et al. *Vacuum* (真空) [J], 2009, 46: 26
- [4] Zhang Yongbin(张永彬), Bin Ren(宾 韧), Lang Dingmu(郎定木) et al. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术学报) [J], 2013, 33: 1119
- [5] Wang Qingfu(王庆富), Zhang Yuting(张羽廷), Xie Donghua(谢东华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(9): 1671
- [6] Yi Taimin(易泰民), Xing Pifeng(邢丕峰), Zheng Fengcheng(郑凤成) et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2012, 62: 108 101
- [7] Lv Xuechao(吕学超), Xian Xiaobin(鲜晓斌), Zhang Yongbin(张永彬) et al. *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2002, 36: 202
- [8] Luo Lizhu(罗丽珠), Liu Kezhao(刘柯钊), Yang Jiangrong(杨江荣) et al. *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术) [J], 2009, 43: 395
- [9] Liu K, Luo L, Zhou W et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 270: 184
- [10] Pascuet M I, Ramunni V P, Ferná ndez J R. *Physica B* [J], 2012, 407: 3295
- [11] Kniznik L, Alonso P R, Gargano P H et al. *Procedia Materials Science* [J], 2012(1): 514
- [12] Pizarro L M, Alonso P R, Rubiolo G H. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2009, 392: 70
- [13] Ryu H J, Kim Y S, Hofman G L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 358: 52
- [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] Barrera G D, Tendler R H d, Isoardi E P. *Modelling Simul Mater Sci Eng*[J], 2000, 8: 389
- [16] Amieur L, Mermoul S, Hamana D. *Physics Procedia*[J], 2014, 55: 30

Interface Reaction between Aluminium and Uranium at High Temperature Using in-situ X-ray Diffraction

Zhang Yanzhi^{1, 2}, Xie Weihua¹, Guan Weijun¹, Chen Lin¹, Wang Xiaolin³

(1. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

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

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

Abstract: Aluminum film was prepared using magnetron sputtering deposition process on depleted uranium surface. The interface reaction between aluminium and uranium was investigated using in-situ X-ray diffraction at high temperature. The reaction product and its changes with temperature and time were researched. The results indicate that intermetallic compounds are absent in the original sample; however, the intermetallic compound UAl_3 forms when the interface reaction occurs above 335 °C. The dynamics of surface reaction accord with the nucleation-growth mechanism. In addition, the diffraction peak's intensity of UAl_3 decreases with the increasing of temperature and then disappears at 600 °C. The phenomenon was also analyzed.

Key words: Al/U; interface reaction; intermetallic compound; X-ray diffraction

Corresponding author: Zhang Yanzhi, Ph. D., Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, E-mail: yanzhizh@163.com