

纳米多层膜及其在材料连接应用中的研究进展*

李 红¹, 许保珍¹, 侯金保², 邢增程¹, 刘 璇¹, 胡安明³, TILLMANN Wolfgang⁴

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024;

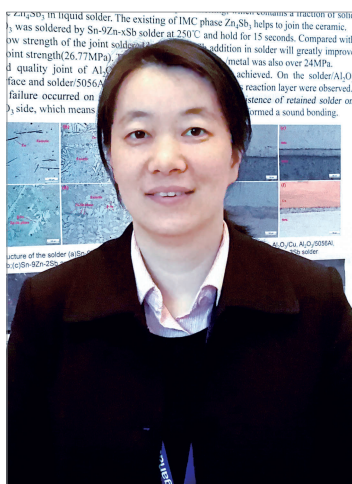
3. 北京工业大学激光学院, 北京 100124;

4. 德国多特蒙德工业大学, 多特蒙德 44227)

[摘要] 纳米多层膜由于尺寸效应, 存在熔点降低现象, 应用于温度敏感材料的连接具有明显优势。同时由于多层膜层剧烈而快速的自蔓延放热反应, 应用于连接时可以提供巨大热量。一方面可作为中间层辅助钎焊或扩散焊接; 另一方面可作为独立热源为连接提供热量。纳米多层膜反应过程的实时观察受到单镜头拍摄速度和测量精度等条件的限制, 而分子动力学模拟的应用为纳米多层膜反应机理研究拓展了新的思路。

关键词: 纳米多层膜; 自蔓延; 连接; 尺寸效应; 分子动力学模拟

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.12.014



李 红

博士、副教授, 主要从事轻金属精密钎焊技术、微纳连接材料和技术、异种材料扩散连接工艺和理论的研究。主持国家/省部级科研项目 8 项, 以第一参与者参加国家/省部级科研项目 15 项。发表论文 80 余篇 (SCI/EI 检索 40 篇), 获授权国家发明专利 14 项。

近年来, 纳米尺度连接材料和微纳米连接技术逐渐兴起, 引起了研究者的广泛兴趣^[1-3]。当材料的尺寸减小到纳米尺度后, 其比表面积和表面原子所占的原子比例急剧增加, 使得纳米材料获得传统块体材料所不具有的一些特殊性能, 如巨磁阻效应、超硬效应、熔点降低效应等。纳米材料可以被较少的能量熔化, 使其熔化温度比块体材料显著降低。这种熔点降低 (MPD) 现象是纳米材料的表面能较高、表面原子数较多造成的, 这些表面原子近邻配位不全、活性大、体积远远小于块体材料, 因此纳米材料熔化所需的热能要小得多。

* 基金项目: 国家自然科学基金 (51475007); 北京市自然科学基金 (3172006); 2019 科技创新服务能力建设 (PXM2019_014204_500032)。

目前, 工业界正在寻求新的能够降低连接温度和减少连接时间, 同时确保接头最佳机械强度的工艺手段, 纳米材料具有的熔点较低效应为解决这一问题提供了可能。国内外学者对纳米材料作为填充金属用于先进低温连接的应用进行了研究。与在填充金属中添加纳米颗粒相比, 纳米薄膜可以直接沉积在基底金属的表面上, 从而减少组装步骤, 而且层间结构更稳定, 因此近年来纳米多层膜钎料开始受到越来越多的关注。

纳米结构多层膜是由两种或两种以上材料以纳米级单层厚度交替沉积 (或轧制叠加) 构成的薄膜材料, 其调制周期在几纳米到几百纳米, 总厚度为几百纳米到上百微米。利用纳米含能材料放热反应, 纳米结构薄膜在航空航天领域有望应用于太空

微重力/零重力环境中的高温合金—陶瓷结构件精密连接^[4]。在高能物理领域,有望实现“碳纤维面板/泡沫碳中间层/冷却钛合金管”结构模块的连接,替代目前制造大型强子对撞机硅微条探测器常使用的胶粘技术^[5]。在轻量化领域,通过纳米薄膜放热反应产生的高温快速连接纤维增强塑料与金属有望替代铆接和热粘接,在短时间内将光缆金属托架连接于飞机机身^[6]。但目前将纳米结构材料和微纳米连接技术批量应用于工业生产领域还不太成熟,问题主要集中在连接工艺方面。

纳米多层膜种类和反应机理研究

纳米结构多层膜的制备及自蔓延反应特性的研究从20世纪90年代开始发展。美国的Vadchenko^[7]和Ma等^[8]于1990年最早观察到了金属和非晶硅多层膜及双金属多层膜体系中的自蔓延反应,德国、日本等国家的学者也在同期开展了相关的研究工作。研究主要集中于发现新的反应体系、制备工艺和自蔓延过程表征等,经过20余年的发展,较为成熟的双金属薄膜体系有Al/Ni、Al/Ti、Al/Pd、Al/Co、Ni/Ti,金属/非金属薄膜体系有Ti/B、Ti/C、Ti/Si、Nb/Si等。期间也有学者试图应用纳米薄膜进行焊接研究,但并未引起重视。近年来,有不少研究者关注了应用于自蔓延反应连接的纳米多层膜,并且已有部分实现了商业化,如北美Reactive Nano Technologies (RNT)公司生产的Nanofoil[®]。

研究最为成熟的Ni/Al纳米多层膜的自蔓延反应发生在933K,并产生两种不同的反应温度: Ni₂Al₃层在1406K变成液态NiAl,而NiAl层在1911K还在继续生长。最新研究表明,与双金属体系相比,金属/氧化物体系纳米结构多层膜在自蔓延反应放热连接技术中的应用潜力更

大。Blobaum等^[9]制备了CuO_x/Al纳米多层膜,调制周期为1μm,其中Al单层厚度为0.3μm, CuO_x单层厚度为0.7μm, CuO_x和Al之间发生铝热反应可释放近4kJ/g的热量,自蔓延速度可达1m/s,反应温度至少达到铜的沸点(2846K)。

较多研究者对纳米多层膜的燃烧反应特性进行了研究,发现薄膜燃烧反应过程伴随着传热(温度传导)、传质(原子迁移和扩散)以及化学反应的发生。安荣等^[10]制备了调制比为1且具有不同调制周期和周期数的自支撑Ti/Al纳米多层膜,与调制周期小、周期数大的纳米多层膜相比,调制周期大但周期数小的纳米多层膜自蔓延反应释放更多的热量。Fritz等^[11]以高度均匀的加热方式加热Ni/Al纳米多层膜,点火温度低至245℃,加热速率范围为2000~50000℃/s。以这种方式点燃研究表明在反应完成之前要经过4个阶段:加热至点火温度、低温固态混合、高温固态混合和液态混合,实测的最低点燃温度要低于计算值。Manukyan等^[12]研究了不同电荷状态和强度的碳和铝离子束照射对Ni/Al纳米多层膜的结构和反应性的影响,研究发现相对较短(40min或更短)的离子辐射增强了Ni/Al纳米材料的反应性,即显著降低了热点火温度(T_{ig})和点火延迟时间(τ_{ig})。

由于反应性纳米多层膜中单层厚度都为纳米级别,处于自由能较高的亚稳态,在较高温度和较快反应速度下,将会发生由扩散控制的微观结构变化,或是发生内部界面的迁移和运动,从而产生层状结构坍塌,或出现热致沟槽导致的层内脱离等现象,目前对于纳米多层膜自蔓延过程界面反应机理和相变行为主要有两种假说:一种是Gösele等^[13]提出的形核长大竞争机制;一种是Thompson^[14]提出的基于抑制形核的相选择机制。但在现有试验条件下,

通过反应前后产物的微观表征试验研究难以准确分析自蔓延放热反应中不同阶段产生的物相及其变化,从而解释上述机理假说。Kim等^[15]利用动态透射电子显微镜DTEM技术来识别Al/Ni纳米多层膜反应过程中金属间产物和相形态,DTEM具有15ns分辨率的单次衍射图案显示,而Al/Ni纳米多层膜反应的自蔓延和猝灭速度非常快,在反应前沿到达后15ns内,3种薄膜(Al/Ni原子比为3:2、2:3和1:1)中均形成了NiAl金属间相,并且是唯一形成的金属间相,另外,富Al和富Ni的薄膜中均出现瞬时细胞形态,但在等原子膜中没有。Overdeep等^[16]设计并制造了一种独特的非绝热弹式量热计,用于测量金属间化合物形成反应产生的以及随后纳米复合金属箔部分燃烧的热量,为了最大限度地提高仪器的灵敏度,通过将量热计设计得尽可能小,并使用低黏度硅油代替水,将热容量降至最低,以Al/Ni纳米多层膜的放热量作为校准,测得其灵敏度比最灵敏的商业量热计还要高几个数量级,能够测量小至约20J的反应,而不会显著降低精度。2017年,Graves等^[17]采用高速纳米量热法、时间分辨电子显微镜、等转换分析和动力学分析相结合,以1000~100000K/s加热速率检查Al/Ni纳米多层膜反应过程中形成的Al₃Ni,发现存在两个主要的反应步骤:首先,在没有形核的反应物之间发生相互扩散,该过程的估计活化能为(113±4)kJ/mol,表明晶界扩散是最可能的机制;在第2步中,Al₃Ni产物相形核并生长。

纳米多层膜在连接中的应用研究

1 纳米多层膜作为独立热源辅助连接

自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)是

一种利用反应物之间高化学反应热的自放热和自传导作用来合成材料的技术。具有特定纳米结构的反应多层膜(Reactive Multilayers, RMS)在外加能量的诱导下,可进行自蔓延反应连接。基于尺寸效应与放热反应,所产生的热量在接头结合区域直接释放,反应放热瞬间可获得1000℃以上的高温,借助释放的热量熔化钎料,从而实现界面冶金连接。由于纳米结构膜的厚度较薄,其极快的降温速度可保证被连接材料的原始形态不被破坏,因此纳米多层膜可作为面向微纳米单元连接的潜力热源^[18]。另外,纳米多层膜自蔓延过程所需要的引燃能量较低,连接过程在反应结束后完成,节约能源且连接效率高,与传统钎焊相比,焊接过程产生的热应力明显减少,可以更有效地连接不同热膨胀系数的母材,例如非金属与金属的低温连接,有效降低焊接过程中产生的热应力,改善传统钎焊的不足^[19]。

某些体系的纳米多层膜在激光、明火、电火花等低能量诱发条件下引燃,并且反应不受外部环境的影响,可以在真空、大气和液体中传播。反应时异种材料原子纵向混合并放出热量,热量促使周围的原子纵向混合继续放出热量,进而使反应以极快的速度横向传播(1~50m/s)^[15,20-21],发生自蔓延反应瞬间释放大量热量,获得500~3000℃的高温。

纳米多层膜作为热源熔化熔点较低的钎料,从而形成接头,但放热量有限,接头强度普遍不高,此类纳米多层膜多以放热量较多Ni/Al纳米多层膜为代表。何金江等^[22]以厚度为60μm(由单层厚90nm的Ni/Al膜叠加而成)、调制周期为90nm的Ni/Al纳米多层膜作为热源对钛和铜进行了钎焊,焊接过程以Sn3.5Ag0.5Cu作为钎料,施加0.3MPa压力,结果表明,焊接组件在焊接前后温度变化较小,焊后

平面度可控制在0.1mm以内,焊接结合率达到98.3%,钎缝强度达到40.791MPa。

Chertok等^[23]同样以Ni/Al纳米多层膜作为热源,以铝箔作为钎料,连接碳泡沫,如图1所示。研究发现,使用2片60μm Ni/Al纳米多层膜和碳泡沫每侧2片25μm铝箔以及机械锁定夹具是实现理想接头的连接条件,接头的抗拉强度达到了147kPa。使用较少的铝箔导致挤出的铝不足以形成牢固的接头,而使用较少的Ni/Al纳米多层膜导致2个铝箔片的热量不足。初步结果还表明夹紧模式对于获得良好接头至关重要,碳泡沫厚度不是一个重要因素。

Ma等^[24]采用Ni/Al纳米多层膜作为热源对碳纤维增强塑料(CFRP)/铝合金进行了连接,获得了致密的连接接头。在使用5MPa的连接压力,96μm的Ni/Al多层膜时,连接强度达到了9.5MPa。

杨林派^[25]制备了Ti/Si纳米多层膜作为局部热源熔化了部分SnAgCu软钎料,熔化的钎料进入碳泡沫的孔隙,有助于界面的润湿和冶金结合。分析认为由于制备的薄膜

厚度较小且不均匀,放热量不足以熔化全部钎料,但Ti/Si纳米多层膜仍有应用于自蔓延辅助连接的前景。

2 纳米多层膜作为中间层辅助连接

纳米多层膜除了可以作为独立的热源,还可以作为中间层辅助连接。目前许多重要的工程合金熔点低于钎焊填充金属的熔点,从而使其应用受到限制。另外一些特殊性质的材料如热敏材料对温度极其敏感,过高的钎焊温度会使母材性能下降。所以开发低熔点钎料显得尤为重要,目前低熔点商业钎料的制备方法通常是加入硼、磷、锌、锡等元素来实现熔点降低的目的。但是这些化学成分只能在一定程度上降低钎料的熔点并且还可能对钎焊接头的质量造成影响,因而新型低熔点钎料的研制成为行业的研究热点。

与在填充金属中添加纳米颗粒相比,纳米薄膜可以直接沉积在基底金属的表面上,从而可以减少组装步骤,而且层间结构更稳定,因此近年来纳米多层膜钎料开始受到越来越多的关注。

纳米多层膜可以在真空条件下反应,利用这一点可以将纳米多层膜应用于太空真空、微重力/零重力

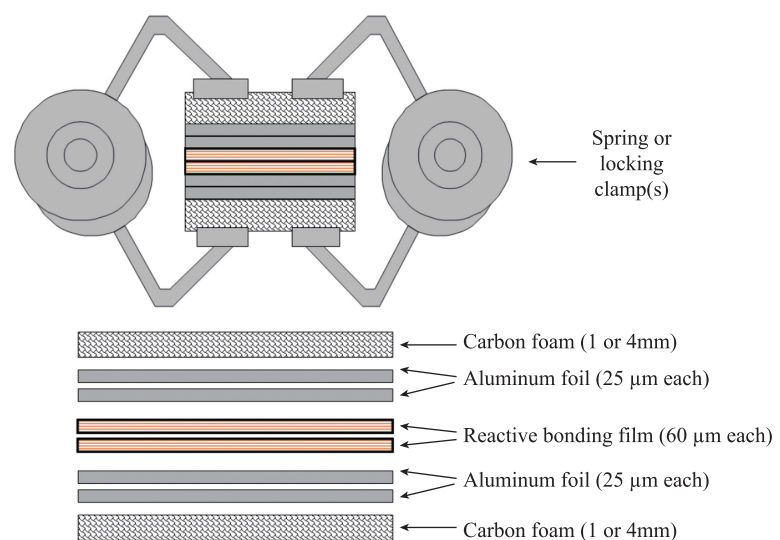


图1 引燃前的组装示意图

Fig.1 Schematic diagram of stack before ignition

环境中材料的连接。早在1997年,俄罗斯就在和平号空间站进行了微重力下的自蔓延试验,合成了NiAl、NiAl-TiC和Ti5Si3等材料^[26]。目前空间制造中尤为迫切的需求就是微重力条件下,保证环境的密闭性。例如,从火星带回样品的容器在设计 and 密封时,必须考虑气密性、抗震性能、能源供应和无菌性等。因此,焊接材料必须有足够的机械强度来承受火星表面的震动和行星间的传输,同时承受超过500℃的高温来去除微生物,并且保证容器内部的样品不受高温影响^[27-28]。由于火星探测器所能携带的能量是有限的,因此对于焊接技术来说,必须满足低能耗的要求^[29-30],并且焊接所需要的热量是通过内置的感应加热来实现^[31],如图2所示。纳米多层膜作为自蔓延放热反应成为了此项应用的潜在候选,多层膜反应所产生的热量足够用来灭菌,并且引燃所需能量小。

Janczak-Rusch等^[32]通过磁控溅射沉积Ag-Cu/C纳米多层膜,其中Ag-Cu层(<12nm)与碳扩散阻挡层(<10nm)交替,其作用是将金属钎焊材料保持在纳米尺寸,图3为Ag-Cu/C纳米多层膜单层高亮度明场显微照片(深色为C,浅色为Ag-Cu),结果可以获得比块状共晶

合金熔点低50℃的膜,750℃下保温10min利用Ag-Cu/C纳米多层膜作为钎料钎焊不锈钢,但没有形成有效的接头,目前正在做进一步的工作以优化纳米多层膜和钎焊工艺,以实现符合工业标准的接头质量。

Lehmert等^[33]在Janczak-Rusch的研究基础上进一步对铜基纳米多层膜钎料进行了研究,他们在Ti-6Al-4V表面沉积了Cu和AlN各200层(图4),每单层Cu和AlN厚度均为10nm,总厚度为4μm,在50MPa压力、750℃下对涂覆的Ti-6Al-4V进行钎焊,温度远低于铜的熔点(1083℃),得到了有效钎焊接头。

乔巧^[34]制备了不同银铜原子比的Ag-Cu/W纳米多层膜(图5),并使用银铜原子比为1.5:1的Ag-Cu/W纳米多层膜在钎焊温度700~950℃下真空钎焊了304不锈钢,在950℃、20MPa、保温30min时接头剪切强度最大,为88.2MPa,钎缝中心处硬度达到最大值。

杨林派^[25]使用Ti/Ni纳米多层膜TLP扩散焊接Ti6Al4V钛合金,发现接头强度随连接温度升高而明显提高,并且Ti、Ni的原子比对接头强度有显著影响,连接温度为800℃、压力为5MPa时,接头强度较低;温度升高到875℃时,Ti、Ni原

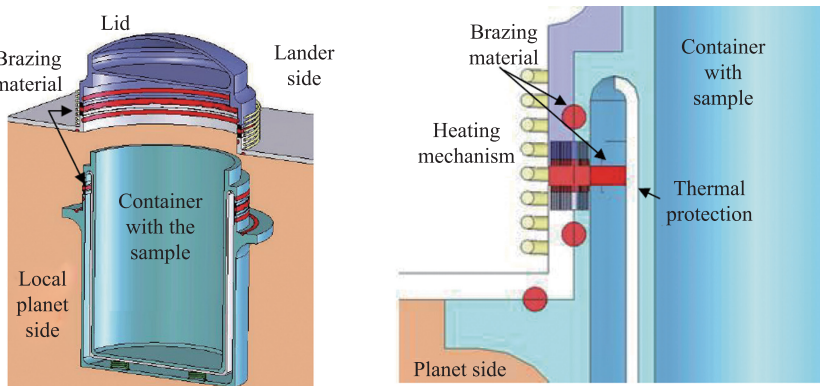


图2 由自蔓延反应焊接前后的样品容器示意图
Fig.2 Schematic diagram of sample container before and after self-propagating reaction brazing

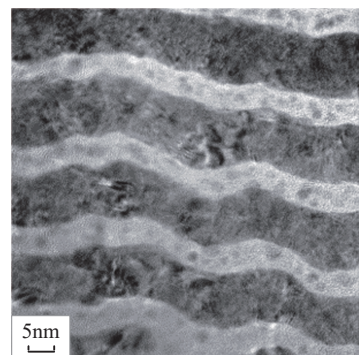


图3 Ag-Cu/C纳米多层膜单层高亮度明场显微照片
Fig.3 High magnified bright field micrograph of single layer of Ag-Cu/C nano-multilayer film

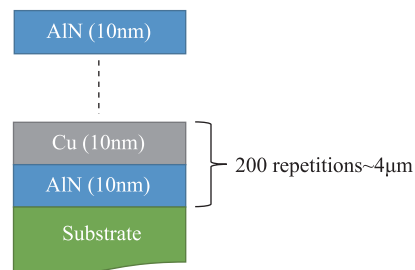
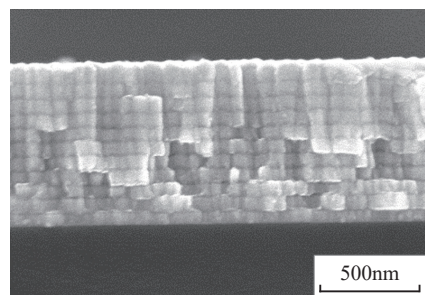
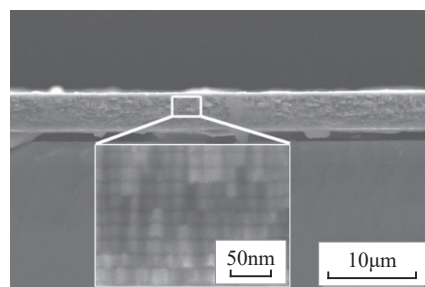


图4 沉积的Cu/AlN纳米多层膜示意图
Fig.4 Schematic image of a deposited Cu/AlN nano-multilayer film



(a) Ag-Cu/W 纳米多层膜



(b) Cu/W 纳米多层膜

图5 纳米多层膜截面SEM图像
Fig.5 SEM images of nano-multilayer film cross section

子比为 1 : 1 和 1 : 2 的薄膜接头强度可达 1000MPa。

纳米多层膜分子动力学模拟研究

在纳米连接领域,原位透射电子显微镜虽然可以实现对反应性纳米多层膜的高速动态拍摄和对相变产物的实时分析,高精度量热计也可以测量最终放热量,但单纯提高单镜头的拍摄速度和反应热测量精度难免受到设备条件的限制。分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟通过数值求解分子体系经典力学运动方程得到体系的相轨迹,并统计体系的结构特征与性质,其应用为纳米多层膜反应机理研究拓展了新的思路,是继试验与理论之后,从分子水平了解和认识世界的第三种手段。分子动力学基于牛顿第二定律,把原子看成相互作用的粒子,通过相应的函数建立关系,反映纳米材料在分子尺度的运动,对连接过程机理进行解释。

纳米多层膜自蔓延反应过程的燃烧波前沿速率可达 100m/s,运用分子动力学方法可以模拟纳米多层膜反应的过程。自蔓延反应长度尺度范围是 0.1~10nm,时间范围为 1fs~1ns。而 MD 可以模拟 $10^2\sim 10^8$ 个原子,时间范围为 10ps~100ns,因此分子动力学模拟在原子尺度和空间尺度可以准确模拟纳米多层膜反应过程中的界面扩散和相变行为。Lammps 软件常用于研究纳米多层膜自蔓延反应过程,能够兼容当前大多数势能模型。

Politano 等^[35]对原子比为 1 : 1 的 Ni/Al 纳米多层膜进行了分子动力学模拟。研究发现在高温下,薄膜 Al 原子向 Ni 层中慢慢扩散,逐渐占据 Ni 层中的空位,并且 NiAl 产物并非沿着 Ni/Al 边界连续二维生长,而是三维径向生长的,最终生成球形晶粒。

Rogachev 等^[36]研究了 Ni/Al 纳

米多层膜引燃方式与传播速度以及原子扩散与相变类型的关系,采用分子动力学模拟和试验相结合的方法,揭示了该过程的未知机制。Ni/Al 纳米多层膜的燃烧反应包括化学(第一阶段)和物理(第二阶段)放热转化的连续两阶段过程。第一阶段以与完整波相同的速度独立传播,燃烧的产物是由 Al-Ni 熔体的液隙分离出来的 NiAl 纳米颗粒。而在第二阶段燃烧中释放的大部分热量是由晶粒粗化产生的。

Turlo 等^[37]通过分子动力学模拟研究了自蔓延反应条件下 Ni-Al 纳米多层膜的微观结构演变过程。通过改变初始温度(300~800K)和化学计量(Ni 的摩尔分数 0.35~0.67),产生稳定自维持反应波。随着在高温下形成熔融合金 Ni-Al,观察到结晶的金属间化合物 B2-NiAl,确定了 B2-NiAl 的两种形成机制:镶嵌-溶解-沉淀和溶解-快速结晶(图 6, (顶部)反应溶解, (中心)从熔体快速结晶和(底部)镶嵌物溶解-沉淀)。本研究证明,化学计量和初始温度不同,微观结构差别很大。

Yi 等^[38-39]用 Lammps 软件研

究了正常冷却和深过冷条件下成分梯度对于界面 NiAl 金属间化合物形核和生长的影响,选用 EAM 势使 Ni 和 Al 原子之间相互作用。在冷却时,相变在存在成分梯度时受到抑制。成分梯度增大,形核能势垒增大,临界形核尺寸增大,晶核形状不对称。用一多态成核模型结合不同成分的界面自由能,预测原子尺度的细微结构。结果表明模型预测的临界晶核形状与 MD 模拟结果基本吻合。在深过冷条件下,模拟结果显示假定 NiAl 的熔融温度为 1800K, Ni/Al 界面处的固溶体在 800K (过冷度为 56%)下熔化,在 650K (过冷度为 64%)发生固态非晶化反应,然后 NiAl 金属间化合物相通过异相成核在熔融晶区/非晶区域的界面处形成,沿着横向和纵向生长。NiAl 相的形成受生长控制,生长速率随着初始成分梯度的降低而增加。这证实了随着过冷度增大,界面存在稳定相和亚稳相之间的竞争形核。

Li 等^[40]针对 Ti/Ni 纳米多层膜的自蔓延放热反应过程,采用分子动力学模拟方法,选择修正型嵌

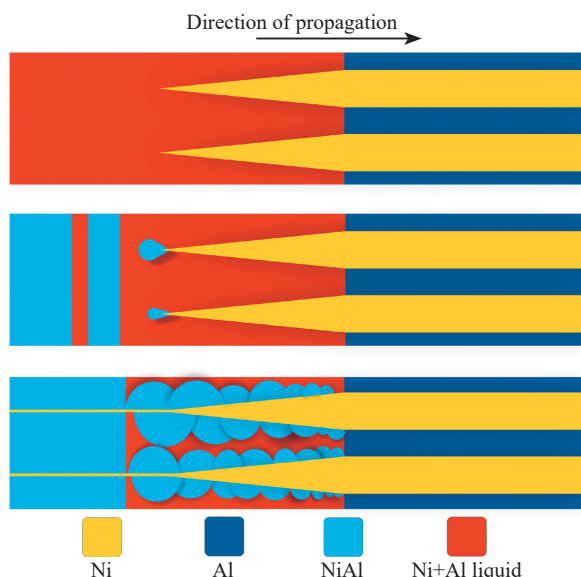


图6 非均相反应机理示意图

Fig.6 Schematic diagram showing heterogeneous reaction mechanisms

入原子势 (MEAM), 模拟了不同原子比例的 Ti/Ni 纳米多层膜体系在 1500~1900K 不同初始温度下, Ti 和 Ni 元素的扩散系数、扩散激活能等参数随时间的变化和均方位移, 获得了扩散激活能的尺寸效应, 如图 7、图 8 所示, 并引入空位源, 研究了空位对纳米多层膜弛豫过程和扩散行为的影响, 模拟了不同体系纳米多层膜 Ti/Ni 原子黏度随温度的变化, Ti/Ni 原子比例接近 1.33 时, 两种原子的黏度较小, 界面容易发生扩散, 有利于自蔓延放热反应的进行, 该

比例可以为反应性纳米多层膜体系的调制结构设计和性能改进提供理论参考。

分子动力学模拟研究作为理论研究和试验研究的补充, 已在纳米材料连接领域取得了一定的研究成果。但是分子动力学计算所需的漫长时间是一个非常难以解决的问题, 其计算时间随着原子数的增加而急剧增加。为了减少计算时间, 分子动力学仿真所用的原子数量一般比较少, 即便是超级计算机也只能模拟 10^9 个原子, 也就是不到 $1\mu\text{m}^2$

的材料, 这样的尺度范围对如裂纹扩展、能量冲击等的仿真显然是不够的。因此, 研究分子动力学方法与其他宏观方法的混合算法将成为发展的方向^[41]。

结论

(1) 目前双金属和金属/非金属纳米多层膜体系研究较为成熟。纳米多层膜燃烧反应过程伴随着传热、传质以及剧烈的化学反应, 在较高温度和较快反应速度下, 会发生由扩散控制的微观结构变化, 或是发生内部界面的迁移和运动, 从而导致层间坍塌或层内脱离, 对焊接温度和界面结构演变具有显著影响。

(2) 纳米多层膜作为独立热源辅助自蔓延反应低温连接, 或是作为中间层辅助连接温度敏感材料, 对于微纳器件封装、太空微重力/零重力以及水下环境中材料的连接具有极大的潜力, 是纳米结构材料连接应用研究的重要方向。

(3) 运用分子动力学方法可以模拟纳米多层膜的自蔓延反应燃烧过程、界面扩散和相变行为, 其应用为纳米多层膜反应机理的研究拓展了新的思路。

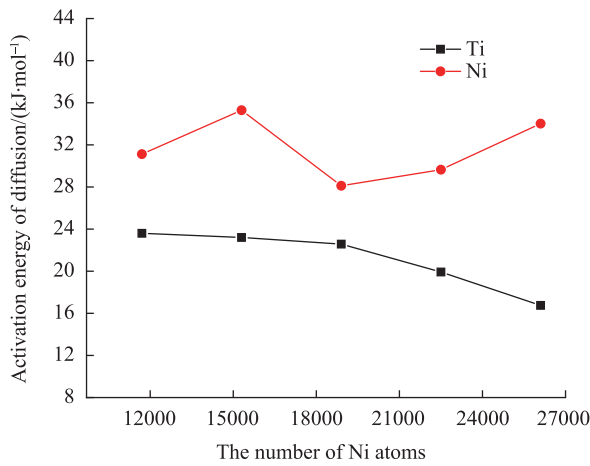


图7 不同Ni原子数多层膜中Ti和Ni元素的扩散激活能

Fig.7 Diffusion activation energy of Ti and Ni elements in multilayer films with different Ni atoms

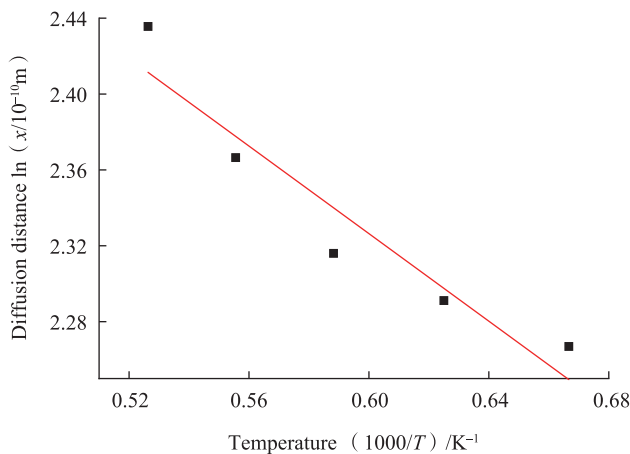


图8 纳米多层膜界面附近Ti原子扩散距离与温度的关系

Fig.8 Relationship between diffusion distance of Ti atoms near interface of nano-multilayer films and temperature

参考文献

[1] ZHOU Y. Microjoining and nanojoining[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.

[2] ZHOU Y, HU A. From microjoining to nanojoining[J]. Open Surface Science Journal, 2011, 3: 32-41.

[3] 邹贵生, 闫剑锋, 母凤文, 等. 微连接和纳连接的研究新进展[J]. 焊接学报, 2011, 32(4): 107-112.

ZOU Guisheng, YAN Jianfeng, MU Fengwen, et al. New research progress on micro-joining and nano-joining[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(4): 107-112.

[4] FLOM Y. Brazing in space: enabling the next frontier[J]. Welding Journal, 2005,

84(10): 25–29.

[5] POLEY L, BLOCH I, EDWARDS S, et al. Alternative glues for the production of ATLAS silicon strip modules for the Phase-II upgrade of the ATLAS inner detector[J]. *Journal of Instrumentation*, 2016, 11(5): 05017.

[6] NANOWERK. Seamless union between metals and plastics[EB/OL]. (2016–01–27) [2019–01–15]. <https://www.nanowerk.com/nanotechnology-news/newsid=42453.php>.

[7] VADCHENKO S G, BULAEV A M, GAL' CHENKO Y A, et al. Interaction mechanism in laminar bimetal nickel-titanium and nickel-aluminum systems[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 1987, 23(6):706–715.

[8] MA E, THOMPSON C V, CLEVENGER L A, et al. Self-propagating explosive reactions in Al/Ni multilayer thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 57(12): 1262–1264.

[9] BLOBAUM K J, REISS M E, PLITZKO J M, et al. Deposition and characterization of a self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 2915–2922.

[10] 安荣, 田艳红, 孔令超, 等. 自支撑 Ti/Al 纳米多层膜激光诱导自蔓延行为[J]. *金属学报*, 2014, 50(8): 937–943.

AN Rong, TIAN Yanhong, KONG Lingchao, et al. Laser-ignited self-propagating behavior of self-supporting nano-scaled Ti/Al multilayer films[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(8): 937–943.

[11] FRITZ G M, GRZYB J A, KNIO O M, et al. Characterizing solid-state ignition of runaway chemical reactions in Ni–Al nanoscale multilayers under uniform heating[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(13): 135101.

[12] MANUKYAN K V, TAN W, DEBOER R J, et al. Irradiation-enhanced reactivity of multilayer Al/Ni nanomaterials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(21): 11272–11279.

[13] GÖSELE U, TU K N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: “Thin-film case” versus “bulk cases”[J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(4): 3252–3260.

[14] THOMPSON C V. On the role of

diffusion in phase selection during reactions at interfaces[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(2): 367–373.

[15] KIM J S, LAGRANGE T, REED B W, et al. Direct characterization of phase transformations and morphologies in moving reaction zones in Al/Ni nanolaminates using dynamic transmission electron microscopy[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(9): 3571–3580.

[16] OVERDEEP K R, WEIHS T P. Design and functionality of a high-sensitivity bomb calorimeter specialized for reactive metallic foils[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(2): 787–794.

[17] GRAPES M D, SANTALA M K, CAMPBELL G H, et al. A detailed study of the Al₃Ni formation reaction using nanocalorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 658: 72–83.

[18] 林铁松, 高丽娇, 何鹏, 等. 纳米结构多层膜自蔓延连接技术的研究及其应用[J]. *材料导报*, 2011, 25(21): 8–12.

LIN Tiesong, GAO Lijiao, HE Peng, et al. Research and application of self-propagating joining technology in nanostructured multilayer foils[J]. *Materials Review*, 2011, 25(21): 8–12.

[19] DUCKHAM A, LEVIN J, WEIHS T. Soldering and brazing metals to ceramics at room temperature using a novel nanotechnology[J]. *Advances in Science and Technology*, 2006, 45(1): 1578–1587.

[20] TRENKLE J C, KOERNER L, TATE M W, et al. Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 081903.

[21] BRAEUER J, BESSER J, WIEMER M, et al. A novel technique for MEMS packaging: reactive bonding with integrated material systems[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2012, 188(12): 212–219.

[22] 何金江, 徐学礼, 王越, 等. Ni/Al 纳米金属箔自蔓延焊接钛 / 铜异种材料[J]. *焊接学报*, 2015, 36(1): 109–112.

HE Jinjiang, XU Xueli, WANG Yue, et al. Ni/Al nano metal foil self-propagating soldering titanium/copper dissimilar material[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2015, 36(1): 109–112.

[23] CHERTOK M, FU M, IRVING M,

et al. Reactive bonding film for bonding carbon foam through metal extrusion[J]. *Journal of Instrumentation*, 2017, 12(3): 1–8.

[24] MA Y, BRIDGES D, YU Y C, et al. Joining of carbon fiber reinforced plastic to aluminum alloy by reactive multilayer films and low power semiconductor laser heating[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(2): 319.

[25] 杨林派. 纳米多层膜钎料的制备与真空钎焊不锈钢的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2018.

YANG Linpai. Preparation and characterization of reactive nanomultilayers and its application joining trial[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2018.

[26] MERZHANOVA A G, ROGACHEV A S, SYCHEV A E. Self-propagating high-temperature synthesis: first space experiments[J]. *Doklady Physical Chemistry*, 1998, 362(1–3): 299–303.

[27] BAO X Q, BADESCU M, BAR-COHEN Y. Thermal analysis of brazing seal and sterilizing technique to break contamination chain for Mars sample return[C]//*Proceedings of Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems* 2015. San Diego, 2015.

[28] DES MARAIS D J, NUTH III J A, ALLAMANDOLA L J, et al. The NASA astrobiology roadmap[J]. *Astrobiology*, 2008, 8(4): 715–730.

[29] XIONG H P, CHEN B, PAN Y, et al. Joining of C/SiC composite with a Cu–Au–Pd–V brazing filler and interfacial reactions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(6): 1481–1486.

[30] BACKES P, YOUNSE P, GANINO A. A minimum scale architecture for rover-based sample acquisition and caching[C]//*Proceedings of Aerospace Conference*, 2013. IEEE, 2013: 1–10.

[31] BAR-COHEN Y, WU J, OLORUNSOLA A K, et al. Simultaneous separation, seaming, and sealing using brazing (S³B) for sample containerization and planetary protection[C]//*Proceedings of Smart Structures and Materials 2005: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*. San Diego, 2005.

[32] JANCZAK-RUSCH J, WOJARSKI

D I, BISSIG V, et al. Deposition and utilization of nano-multilayered brazing filler systems designed for melting point depression[C]// International Brazing and Soldering Conference American Society for Metals. Proceedings of 5th International Brazing and Soldering Conference American Society for Metals. Las Vegas, 2012.

[33] LEHMERT B, JANCZAK-RUSCH J, PIGOZZI G, et al. Copper-based nanostructured coatings for low-temperature brazing applications[J]. Materials Transactions, 2015, 56(7): 1015–1018.

[34] 乔巧. 纳米多层膜钎料的制备与真空钎焊不锈钢的应用[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.

QIAO Qiao. Preparation of nano-multilayer filler film and application in brazing of stainless steel[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017.

[35] POLITANO O, BARAS F.

Molecular dynamics simulations of self-propagating reactions in Ni–Al multilayer nanofoils[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 652: 25–29.

[36] ROGACHEV A S, VADCHENKO S G, BARAS F, et al. Combustion in reactive multilayer Ni/Al nanofoils: experiments and molecular dynamic simulation[J]. Combustion & Flame, 2016, 166: 158–169.

[37] TURLO V, POLITANO O, BARAS F. Microstructure evolution and self-propagating reactions in Ni–Al nanofoils: an atomic-scale description[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 708: 989–998.

[38] YI P, FALK M L, WEIHS T P. Suppression of homogeneous crystal nucleation of the NiAl intermetallic by a composition gradient: a molecular dynamics study[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 146(18): 184501.

[39] YI P, FALK M L, WEIHS T P.

Intermetallic formation at deeply supercooled Ni/Al multilayer interfaces: a molecular dynamics study[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(16): 165303.

[40] LI H, YANG L P, MA Y, et al. Reaction-assisted bonding of Ti6Al4V alloy with Ti/Ni reactive nanostructured multilayers and interdiffusion behavior simulation employing molecular dynamics modelling[C]//12th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (LÖT 2019). Aachen, 2019.

[41] 廖宁波. 不同材料界面传热的多尺度建模及物理机制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.

LIAO Ningbo. Multiscale modeling and simulation of heat transfer at material interface[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2009.

通讯作者: 李红, E-mail: hongli@bjut.edu.cn.

Research Progress on Nano-Multilayer Films and Their Applications in Materials Joining

LI Hong¹, XU Baozhen¹, HOU Jinbao², XING Zengcheng¹, LIU Xuan¹,
HU Anming³, TILLMANN Wolfgang⁴

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China;

3. Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

4. Dortmund University of Technology, Dortmund 44227, Germany)

[ABSTRACT] Due to the size effect, nano-multilayer films have a melting point depression effect, which has obvious advantages for the joining of temperature-sensitive materials. At the same time, the violent and rapid exothermal reaction between the nano-multilayer films provides a huge heat for the materials joining process. Therefore, when the nano-multilayer film is applied for joining, it can serve in brazing or diffusion bonding as an auxiliary interlayer layer, and on the other hand, it can serve as an independent heat source to provide heat for the SHS joining. The real-time observation of the reaction process of nano-multilayer films is limited by the conditions of single lens shooting speed and measurement accuracy. In addition, the application of molecular dynamics simulation has opened up new ideas for the research of nano-multilayer film reaction mechanism.

Keywords: Nano-multilayer film; Self-propagation; Joining; Size effect; Molecular dynamics simulation

(责编 逸飞)