

原料粉末对 SPS 烧结 W-10Ti 合金组织及性能的影响

代卫丽^{1,2}, 梁淑华¹, 罗亚涛¹, 杨 卿¹

(1. 西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

(2. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

摘 要: 分别采用两类粉末为原料: 一类粉末是将球磨前后的 W 和钛源 Ti 或 TiH₂ 进行机械混合, 另一类粉末是将未球磨的 W 粉和钛源 TiH₂ 粉进行机械合金化。之后选用 SPS 烧结技术 (spark plasma sintering) 来制备 W-10Ti 合金。通过 XRD、SEM、纳米压痕等检测手段研究了原料粉末对 W-10Ti 合金组织及性能的影响。结果表明: 较未球磨 W 粉, 采用球磨 W 粉所制备的 WTi 合金组织中无纯钛相, 且富钛相含量减少了 44%, 同时合金的纳米硬度提高了 55.7%。细小、均匀的 TiH₂ 粉末有利于获得富钛相较少、均匀、细小的微观组织, 用其制备的 WTi 合金致密度高达 100%。相比使用 Ti 粉来制备 W-10Ti 合金, TiH₂ 粉制备的合金电导率、纳米硬度和弹性模量分别提高了 7%、46%和 34%。而采用机械合金化粉末所制备的合金中条状的富钛相增多, 组织更为细小, 且该合金的韧性较好, 但其致密度及纳米硬度均较低, 分别仅为 96.8%和 2.8 GPa。因此, SPS 烧结使用的粉末状态是制备高性能 WTi 合金的关键因素。

关键词: SPS 烧结; WTi 合金; 富钛相; 物理性能

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2888-07

随着集成线路的不断缩小, 作为布线铜和电子元器件之间的 WTi 扩散阻挡层的厚度也越来越小, 因此受其厚度影响的阻挡性能势必下降^[1,2]。为了提高该薄膜的阻挡性能, 需进一步优化 WTi 薄膜的组织性能。作为溅射源的 WTi 合金靶材也同样面临着更为苛刻的要求。

研究表明, 晶粒细小、致密度高且富钛相少的 WTi 靶材制备的薄膜有较高的失效温度^[3-5]。但是作为粉末冶金制备的合金, 晶粒尺寸与致密度往往是一对矛盾的参量。如提高烧结温度和增加粉末活性有利于合金的致密化, 但往往会引起晶粒的长大。尤其是作为难熔金属的 WTi 合金, 在目前的制备方法中, 烧结温度通常在 1300~1900 °C, 保温时间在 2 h 以上, 这势必会引起晶粒的长大。SPS 作为一个近年来发展较快的烧结技术得到重视, 它能在较低温度及较短时间内快速完成烧结, 成为目前制备超细晶合金的主要方法^[6-11]。本研究小组在前期的实验中, 对比了真空烧结、真空热压烧结及 SPS 烧结 3 种方法制备 WTi 合金, 结果表明 SPS 制备的合金的互扩散系数较其他两种方法提高了近 2 个数量级, 而 WTi 合金是通过 W 和 Ti 两元素的互扩散形成, 这就意味着 SPS 在 WTi 合金的制备方面有潜在优势。同时 SPS 所制备的合金的致密

度、电导率和显微硬度等物理性能较热压烧结略有下降, 但合金的断裂韧性提高了近 39%^[12]。因此 SPS 成为一种制备高性能 WTi 合金的优选方法。

SPS 烧结时是直接对粉末进行通电, 等离子体在粉末间进行加热烧结, 因此原料粉末的粒径、形状及种类对等离子体的分布、运动都有很大的影响, 进而会影响最终合金的组织及性能。目前, 关于粉末的特性对 SPS 烧结制备其他合金的研究有很多报道^[13-19]。如粉末的特性对 SPS 制备 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷基复合材料的组织和性能有很大的影响^[15,16]。Cha 等在研究 WC-10Co 烧结时发现, 在相同烧结温度下, 纳米晶的 WC-Co 比微米晶具有较高的相对密度, Zhao 等发现亚微米的 WC 和微米级的 Co 粉的混合物以及 2 种粉末的高能球磨粉末均比亚微米 WC 和纳米级的 Co 混合物所制备的合金有更高的致密度、硬度及断裂韧性^[17,18]。在制备 TiAl 合金时, 粉末的状态对合金的组织 and 性能也有很大的影响^[19]。粉末的这些特性是否对 SPS 制备 WTi 合金的组织 and 性能有影响目前还没有相关的研究。而在常规烧结方法制备 WTi 合金时, 对粉末原料的研究也有一些报道, 如采用 TiH₂ 粉末代替部分或全部的 Ti 粉末^[4], 对 W 粉和 Ti 粉或 TiH₂ 粉进行机械合金化^[20], 减小 TiH₂ 的粒径^[21], 对 W 粉进行颗粒级配^[22],

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51174161); 陕西省电工材料与熔渗技术重点科技创新团队 (2012KCT-25)

作者简介: 代卫丽, 女, 1981 年生, 博士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312181, E-mail: dweili@126.com

对W粉进行球磨^[23]。上述研究说明, 原料粉末W和Ti粉在常规烧结方法中对WTi的组织 and 性能有很大的影响。SPS作为一种有别于常规烧结的方式, 上述结论是否成立是我们研究的重点。并通过研究找出适合SPS制备WTi合金的粉末。

1 实验

本实验所用的原料粉末为W粉、Ti粉和TiH₂粉, 平均粒径分别为8、20和3 μm。本实验首先对W粉进行高能球磨, 球磨工艺为: 球料比为15:1, 球磨时间为9 h, 转速为400 r/min。在球磨过程中加入4%的乙醇作为分散剂, 同时为了减少球磨过程中杂质引入, 球磨罐选用四氟乙烯材质, 磨球为WC球。机械合金化粉末的制备是将原始的W粉和3 μm的TiH₂粉末与上述W粉相同球磨参数下进行高能球磨。机械混合粉末的制备为: 将球磨前后的W粉分别和10% (质量分数) 的Ti或TiH₂粉分别放入V型混料机中混合6 h。将所制备的机械混合粉以及机械合金化粉末分别装入Φ21 mm的石墨模具中, 预压后放入SPS设备中进行烧结。烧结工艺为: 以100 °C/min升温至600 °C, 之后以50 °C/min升温至1400 °C, 保温10 min, 烧结压力为30 MPa, 烧结完毕后随炉冷却。

用7000S型X射线衍射仪分析粉末及试样的相结构, 用JSM-6700F型扫描电子显微镜和附带EDS能谱分析粉末和试样组织的形貌, 并用IPP专业分析软件统计组织中富钛相的含量。根据阿基米德原理测量

试样的密度, 用7501型涡流电导仪测材料的电导率, 用Aglient-G200纳米压痕仪测合金的纳米硬度和弹性模量。另外材料的断裂韧性通过压痕法进行计算, 具体过程为: 用维氏硬度计在100 N的载荷下在试样抛光面上压出压痕, 并结合金相显微镜对相关参数进行测量, 然后把各参数带入公式^[24] $K_{IC}=0.0095(E/H_v)^{2/3}(P/c^{3/2})$ 即可得到合金的断裂韧性数值, 其中, $H_v=0.4636P/a^2$ 为维氏硬度, E 为弹性模量, P 为压入载荷, a 为压痕对角线长度的1/2, c 为裂纹的长度与压痕对角线长度的1/2之和。

2 结果与分析

2.1 W粉的球磨及钛源粉末对WTi合金组织的影响

2.1.1 W和Ti (TiH₂) 机械混合粉末的形貌

图1为W和Ti (TiH₂) 机械混合粉末的形貌。由于混合粉末只是简单的机械混合, 因此混合粉末中还保持各元素粉末的形貌。如图1a中多面体形貌的钨粉颗粒周围分布着细小的钛粉, 另外还存在着颗粒较大的钛粉。而在图1c中大颗粒钨粉被细小均匀TiH₂粉末包围。球磨后的钨粉成片状, 片层表面有细小的钛粉或氢化钛粉分布 (见图1b和1d)。各粉末基本混合均匀。

2.1.2 以机械混合粉为原料所制备WTi合金的相组成及组织形貌

图2为以机械混合粉末为原料所制备WTi合金的XRD图谱。由图可知, XRD图谱中都仅出现了钨的

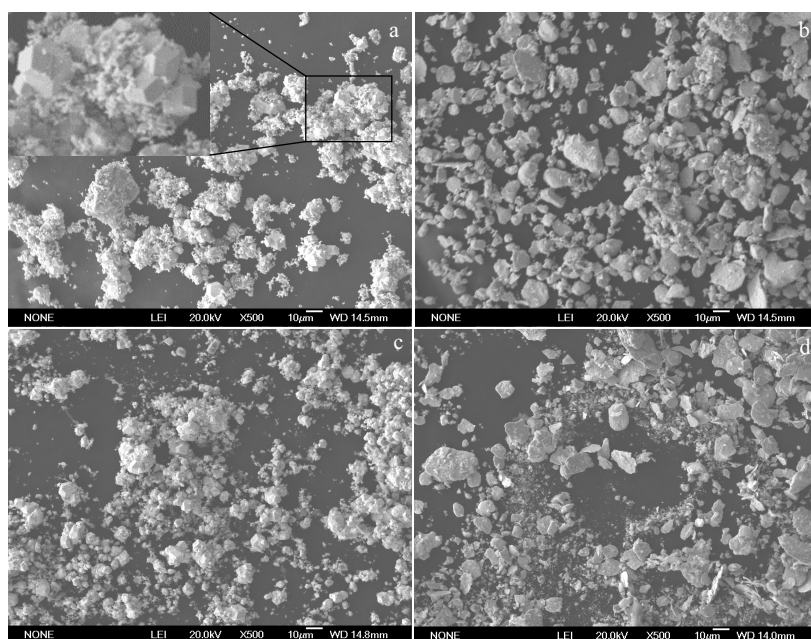


图1 W粉和Ti (TiH₂) 粉末混合的SEM照片

Fig.1 SEM images of mixtures: (a, b) W and Ti, (c, d) W and TiH₂; (a, c) unmilled W; (b, d) milled W

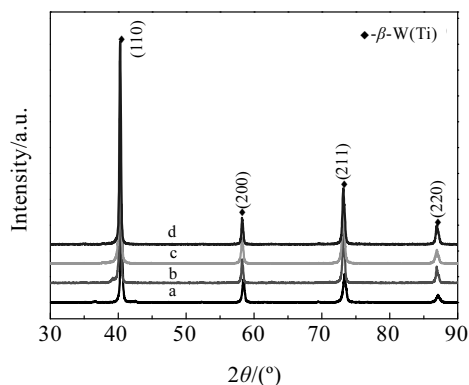


图 2 W 和 Ti (TiH_2) 混合粉末所制备 WTi 合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of WTi alloys prepared using different mixtures: a-W(unmilled)+Ti, b-W(milled)+Ti, c-W(unmilled)+ TiH_2 , d-W(milled)+ TiH_2

衍射峰, 这和普通烧结法的结果一致^[20,25]。同时, 球磨 W 粉及以 TiH_2 粉末为钛源所制备的钨钛合金的衍射峰均向小角度偏移。合金的衍射峰的偏移说明合金中富钨相中固溶较多的 Ti 或是在合金中引入较大的内应力。这和普通烧结方法的结论是一致的。

图 3 是机械混合粉末所制备合金的 SEM 照片及 EDS 线扫描结果。其中浅色的为富钨相, 黑色的为纯钛相, 介于两者之间的为钨钛扩散层。从图中可以看

出, 无论是 Ti 或是 TiH_2 粉为钛源, 采用原始 W 粉所制备合金中均存在钨钛扩散层和未扩散的纯钛相。而球磨 W 粉所制备的合金中钨钛扩散更充分, 纯钛相消失, 富钛相的含量也减少了 44%。上述纯钛相的存在是由于钨更易向钛中扩散, 在钨和钛的接触界面上首先通过钨向钛中的扩散形成富钛相。但由于所用钨粉是原始粉末, 活性低, 钨向钛中的扩散系数很小, 因此在较短的 SPS 烧结时间内, W 通过已形成的富钛固溶体向钛中继续扩散十分困难, 因此合金组织中存在未扩散的纯钛, 这种现象和顾健用 SPS 制备 Al-Fe 合金时形成核壳结构的现象是一致的^[26,27]。而球磨过的钨粉活性得到提高, 钨可以向钛的中心扩散而形成全部的富钛相。同时球磨后的钨粉粒径更小, 在 SPS 烧结过程由于局部高温造成的熔化的钛能溶解周围更多的钨颗粒, 预先形成的富钛相两侧钨的浓度梯度更大, 因此钨更容易穿过富钛相继续向钛中进一步扩散, 直至扩散进整个钛颗粒。另外, 球磨后的钨粉末是片层状, 由于拱桥效应, 混合粉末的堆积密度较小, 颗粒内部存在较多的空隙, 空隙中的空气被脉冲电流击穿而形成高速运动的较多的等离子体, 并在颗粒表面产生高温, 导致更多的熔点较低的钛颗粒熔化(见图 4 示意图)。熔化的钛液仅有一小部分流入片层状的钨颗粒间隙通过液相扩散形成富钨固溶体, 剩余的一大部分钛液由于小的钨颗粒溶解, 形成了更多的富钛固溶体^[17]。

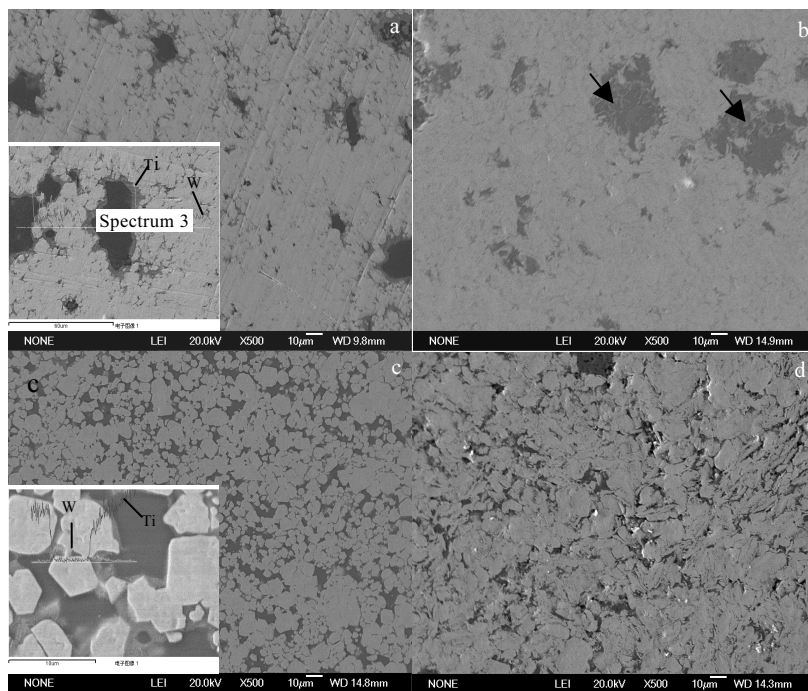


图 3 球磨前后的 W 粉和 Ti (TiH_2) 粉所制备合金的形貌及 EDS 能谱分析

Fig.3 SEM images and EDS analysis of WTi alloys prepared using different mixtures: (a, b) W and Ti; (c, d) W and TiH_2 ; (a, c) unmilled W, (b, d) milled W

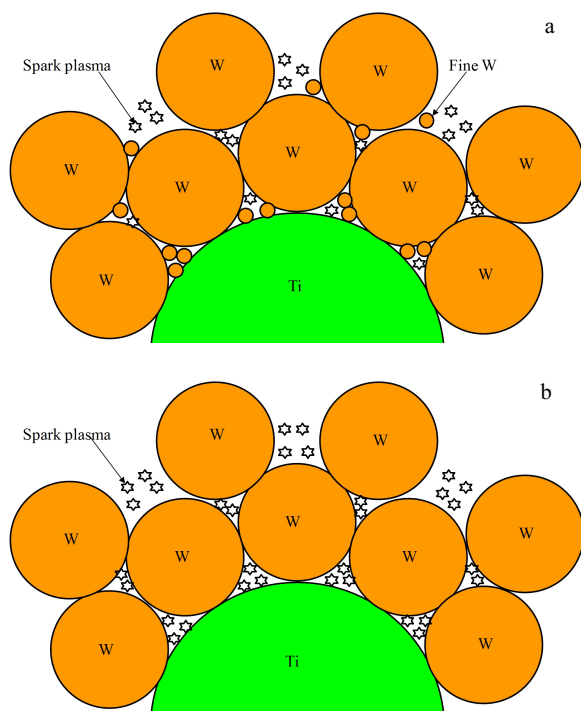


图 4 W 粉不同堆积密度 SPS 产生等离子体示意图

Fig.4 Schematic diagram of the generation of plasma between the internal of W powders with different packing density: (a) W with high packing density and (b) W with lower packing density

从图 3 中还可以看出,采用 TiH_2 粉较 Ti 粉所制备的合金中富钛相分布更均匀、细小,其含量减少了 10.7%,同时,合金中钨钛扩散层厚度也较小,这和原料粉末中 TiH_2 粉末均匀细小有关。原料钛粉中存在较多比钨颗粒大的大颗粒,能溶解周围较多的细小的钨颗粒而形成较厚的富钛固溶体层。但 TiH_2 粉比 W 粉颗粒粒径小,细小的 TiH_2 粉包围在钨颗粒周围。在 SPS 烧结过程中,大颗粒原始钨粉多面体棱边处因具有尖锐的角部和较小的接触面积而更利于发生放电效应和产生更大的焦耳热^[28],因此引起局部高温使得周围细小的钛熔化,溶解部分钨形成富钛固溶体,但由于 TiH_2 分解形成的钛颗粒较小,因此溶解层的厚度较小。

2.2 以 W 和 Ti (TiH_2) 机械混合粉末为原料所制备 WTi 合金的性能

表 1 为以 W 粉和 Ti (TiH_2) 粉末为原料所制备的 WTi 合金的物理性能数值。从表中可以看出,球磨后的 W 粉所制备合金的电导率、致密度、断裂韧性均比未球磨的小,但纳米硬度反而提高了 55.7%。这是因为球磨后的 W 粉为片层状,粉末堆积密度不高所致^[29]。同时未球磨 W 粉所制备的合金中均存在

表 1 以 W 粉和 Ti (TiH_2) 机械混合物为原料所制备合金的物理性能

Table 1 Properties of WTi alloys prepared using the mixtures of W and Ti or TiH_2

Properties	W (unmilled)		W (milled)	
	Ti	TiH_2	Ti	TiH_2
Conductivity/ $\text{MS}\cdot\text{m}^{-1}$	6.68	7.2	3.80	4.78
Relative density/%	99.7	100	97.5	98.1
Nanohardness/GPa	3.5	6.5	7.9	8.6
Elastic modulus/GPa	207.9	314.9	255.7	287.1
Fracture toughness/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	8.1	6.4	7.0	5.9

钨钛扩散过渡层富钛相,因此多相之间的机械结合较好,提高了合金的断裂韧性。

较 Ti 粉, TiH_2 粉末所制备合金的电导率,纳米硬度和弹性模量较高,分别达到 $7.2 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 6.5 GPa 和 314.9 GPa 。同时,该合金致密度高达 100%,这是因为一方面相比 Ti 粉, TiH_2 粉末更细,分布更加均匀,因此和 W 粉相互填充,堆积密度较高及比表面积较大,这些均有利于合金的致密化过程并获得晶粒较为细小的 WTi 合金。另外 TiH_2 比 Ti 从物理结构方面更有利于合金的烧结,这是因为 TiH_2 中氢原子溶入到 Ti 原子的间隙位置,导致 Ti 原子 3d 轨道的电子从钛原子之间吸引到了 Ti-H 原子之间,因而弱化了钛原子之间的结合强度,可以促进粉末烧结进程^[30]; TiH_2 脱氢过程能够使粉末的组织结构及性能发生显著改变,并伴随多种物理化学反应,这些变化有利于强化烧结,同时脱氢后生成活性较高的 Ti 原子,有利于元素之间的相互扩散^[31]。因此合金中受致密度影响较大的电导率也较高。而硬度受致密度和晶粒尺寸的共同影响。 TiH_2 粉末较 Ti 粉末更为细小,由于粉末冶金中组织的遗传性会得到晶粒较细的合金(如图 5 所示,所制备的合金中晶粒细小均匀),同时 TiH_2 粉末脱氢过程相变能有效抑制晶粒生长,细化晶粒^[32]。晶粒的细化也可提高合金的纳米硬度,因此 TiH_2 所制备的合金中致密度、电导率及纳米硬度均较高。合金的硬度和韧性一般是呈相反的变化趋势,因此使用 TiH_2 粉所制备的合金中硬度较高断裂韧性较低。使用 Ti 粉和原始 W 粉所制备的合金的断裂韧性较高,这是因为一方面较小的硬度有利于获得较高的韧性,另一方面合金组织中较厚的扩散层提高了多相之间的结合强度所致。另外, TiH_2 在脱氢过程中,氢与氧生成水,从而降低环境中的氧含量,这也可提高合金的综合性能^[33]。

2.3 以机械合金化粉末为原料所制备的 W10Ti 合金的组织及性能

以 TiH_2 粉末提供钛源来制备 WTi 合金。SPS 烧结

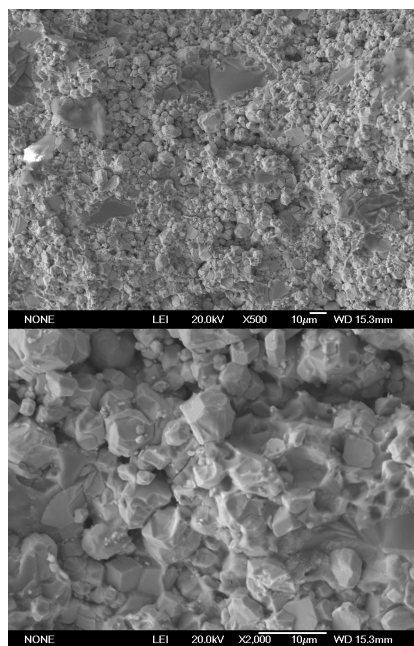


图 5 球磨 W 粉和 TiH_2 粉所制备的 WTi 合金的断口形貌
Fig.5 Fracture morphology of WTi alloy prepared using the mixture of W milled and TiH_2

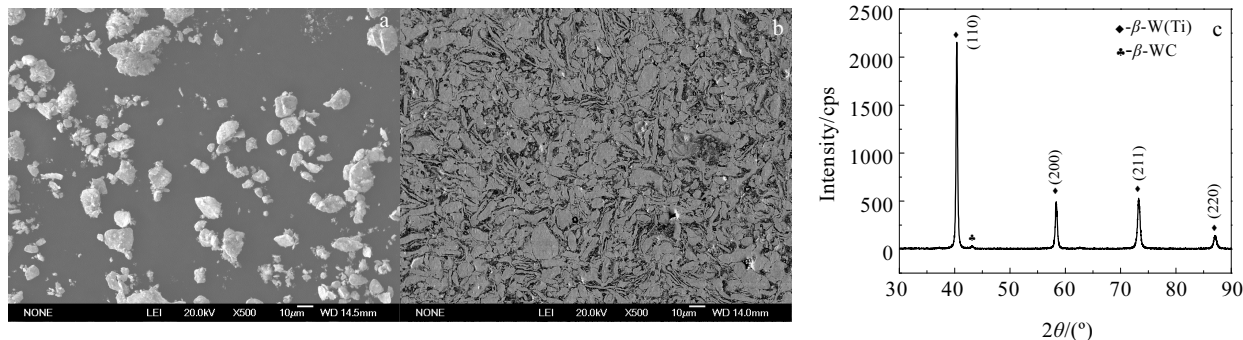


图 6 机械合金化的 W- TiH_2 粉末及所制备的合金的形貌及相组成
Fig.6 Morphologies of WTi powders (a) and WTi alloy (b) as well as its phase composition (c)

很弱的 WC 峰，这是因原料粉末在球磨过程中高的球料比与球磨速度使得磨球脱落造成粉末的污染所致。

预合金粉所制备合金的电导率、致密度、纳米硬度和弹性模量分别为 3.0 MS/m、96.8%、2.8 GPa 和 131.5 GPa，这些物理性能较球磨前后 W 粉和 TiH_2 粉机械混合粉所制备的合金较低。但由于该合金在实验条件范围内，用维氏硬度压制时并没有出现裂纹，这说明该合金的韧性较好。机械合金化粉末相比机械混粉所制备的粉末元素虽然分布更加均匀，这在一定程度上能提高合金的致密化^[34]，但因机械合金化粉末呈片状，细小的 TiH_2 固溶到钨中而不是作为小颗粒填充到较大尺寸的片层 W 粉中间，同时由于拱桥效应，因

过程中，原料粉末的状态对合金的组织影响很大，但因其烧结时间较短，元素之间的相互扩散不充分，为了克服这一问题，研究者常采用机械合金化和 SPS 的烧结方法来制备合金，即对原料粉末进行机械合金化处理，先形成预合金的粉末使元素之间部分或完全合金化，之后利用快速烧结细化晶粒。本实验也预先对 W 和 TiH_2 粉进行机械合金化。

2.3.1 机械合金化对 WTi 合金组织的影响

图 6 为机械合金化粉末及所制备合金的形貌照片及相组成。从图中可以看出，相比 W 粉和 TiH_2 机械混合粉末，W 粉和 TiH_2 粉经合金化后，2 种原始粉末很难区分开。细小的 TiH_2 粉末在和 W 粉在机械合金化的过程中，细小的 TiH_2 镶嵌在 W 粉末中并相互扩散形成富钨固溶体，颗粒形成成片状形貌，并有部分未合金化的 TiH_2 粉末存在^[6]。合金的形貌也发生了很大的变化，合金组织由球状组织逐渐变成长条状组织，这是由于所用的钨粉的形貌变化是一致的，即由近球状变成层片状。合金中富钛相的含量逐渐减小至 13.6%，这是因为机械合金化粉末中钛部分固溶到钨中所致^[20]。合金中衍射峰也是 W 的衍射峰，还出现峰强

此合金化粉末的堆积密度较小，这又对合金的致密化不利^[35]。由于后者对合金致密度的影响更大，因此机械合金化粉末所制备合金的致密度较低。电导率是致密度影响的结果，致密度越低，电导率越低。同样受致密度影响较大的还有合金的纳米硬度和弹性模量。因此机械合金化所制备的合金中纳米硬度和弹性模量也均较低，但作为和硬度相反的变化趋势的韧性较好。同时由于合金的组织是片层状“双态”细小的组织，因此会阻断裂纹的扩散^[36]，因此合金具有较高的断裂韧性。

3 结 论

1) 原始粉末影响 SPS 合金的组织及性能，以未

球磨 W 粉和钛源 Ti (TiH_2) 的机械混合粉末为原料所制备的合金组织中有未扩散的纯钛相, 而采用球磨 W 粉和钛源 Ti (TiH_2) 的机械混合粉末所制备合金中元素扩散更均匀, 组织中无纯钛相, 且富钛相含量降低了 44%, 同时合金的纳米硬度提高了 55.7%。

2) 在本实验条件下, 较 Ti 粉, 原料中采用细小均匀的 TiH_2 粉末可获得具有细小均匀钛相的微观组织, 该富钛相含量可减少 10.7%。同时所制备的 W10Ti 合金的致密度、电导率、纳米硬度和弹性模量均较高, 分别为 100%、7.2 MS/m、6.5 GPa 和 314.9 GPa。

3) 较 W 和 Ti 或 TiH_2 的机械混合粉末, W 和 TiH_2 的机械合金化粉末所制备的 WTi 合金中条状的富钛相更为细小, 且该相含量为 13.6%, 该合金的韧性较好, 但合金的其他的物理性能则较低, 尤其是致密度和纳米硬度, 分别仅为 96.8% 和 2.8 GPa。

4) 综合考虑, 在本实验条件下, SPS 制备 WTi 合金时, 最佳粉末为球磨的 W 粉和 TiH_2 粉末的混合粉末。

参考文献 References

- [1] Chiou J-C. *J Electrochem Soc*[J], 1995, 142(7): 2326
- [2] Fugger M, Plappert M, Schaffer C *et al. Microelectronics Reliability*[J], 2014, 54: 2487
- [3] Waterman E, Dunlop J, Brat T. *Proceedings 7th International Multilevel Interconnection Conference*[C]. CA: Santa Clara: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 1990: 329
- [4] Wickersham C E. *Method of Producing Tungsten-Titanium Sputter Targets and Targets Produced Thereby. United States Patent: 685789*[P]. 1993
- [5] Wang Q X, Fan Z K, Liang S H. *Sci China Technol Sci*[J], 2010, 53(4): 1049
- [6] Kim Hwan-Cheol, Shon In-Jin, Garay J E. *International Journal of Refractory Metal and Hard Materials*[J], 2004, 22(3): 257
- [7] Cha Seung I, Hong Soon H, Kim Byung K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 351(1): 31
- [8] Vajpai Sanjay K, Kei Ameyama. *Intermetallics*[J], 2013, 42: 146
- [9] Li Yuanyuan(李元元), Yang Chao(杨超), Li Xiaoqiang(李小强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2305
- [10] Liu L H, Yang C, Kang L M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 650: 171
- [11] Liu L H, Yang C, Kang L M *et al. Science Reports*[J], 2016, 6: 23467(1-7)
- [12] Luo Yatao(罗亚涛). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2015: 25
- [13] Allibert C H. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2001, 19: 53
- [14] Zhao Shixian(赵世贤), Song Xiaoyan(宋晓燕), Wang Mingsheng(王明胜) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(4): 497
- [15] Yang Yong, Wang You, Tian Wei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 481: 858
- [16] Duan Renguan, Zhan Guodong, Joshua D Kuntz *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 373: 180
- [17] Cha S I, Hong S H, Kim B K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 351: 31
- [18] Zhao Shixian, Song Xiaoyan, Zhang Jiuxing *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 473: 323
- [19] Guyou J, Hazotte A, Monchoux J P *et al. Intermetallics*[J], 2013, 34: 94
- [20] Wang Qingxiang(王庆相), Fan Zhikang(范志康), Yang Yi(杨怡). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(3): 295
- [21] Wang Qingxiang, Liang Shuhua, Fan Zhikang *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 576
- [22] Yang Xiaohong(杨晓红), Sun Te(孙特), Xiao Peng(肖鹏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1492
- [23] Dai Weili, Liang Shuhua, Luo Yatao *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 240
- [24] Lin C M, Chang C M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 5038
- [25] Wang Zanhai(王赞海), Wang Xingming(王星明), Chu Maoyou(储冒友) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(5): 688
- [26] Gu Jian, Gu Sasa, Xue Lihong *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 558: 684
- [27] Gu Jian(顾健), Gu Shasha(古飒飒), Xue Lihong(薛丽红) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(4): 435
- [28] Liu Xuemei(刘雪梅), Song Xiaoyan(宋晓燕), Zhang Jiuxing(张久兴). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2005, 11(36): 1728
- [29] Huang Peiyun(黄培云). *Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 163
- [30] Han X L. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(1): 77
- [31] Papazoiglou T P, Hepworth M T. *Tans Met Soc Alme*[J], 1968,

- 242: 682 *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32: 2909
- [32] Azevedo C R, Rodrigues F D, Beneduce Neto F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 353: 217 [35] Snead L L, Nozawa T, Katoh Y *et al.* *J Nucl Mater*[J], 2007, 371: 329
- [33] Andrej Furlan, Dario Grochla, Quentin D'Acremont *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(5): 1 600 854 [36] Mansur Ahmed, Savvakini Dmytro G, Ivasishin Orest M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 576: 167
- [34] Lucile Lallemand, Gilbert Fantozzi, Vincent Garnier *et al.*

Effect of Raw Material Powders on Microstructure and Property of W-10Ti Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Dai Weili^{1,2}, Liang Shuhua¹, Luo Yatao¹, Yang Qing¹

(1. Shaanxi Province Key Laboratory for Electrical Materials and Infiltration Technology,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: Two kinds of WTi mixtures were used as the raw materials, one was the mixed powders of W (unmilled or milled) and Ti (or TiH₂), and the other was the mechanically alloyed W-Ti powders. The W-10Ti alloys were then prepared by spark plasma sintering (SPS) at 1400 °C for 10 min. XRD, SEM and nano indentation were used to investigate the effect of raw material powders on the microstructures and properties of W-10Ti alloys. The results show that WTi alloy prepared using milled W powders has no pure Ti phase, the content of Ti-rich phase is decreased by 44% and the nanohardness is improved by 55.7%, when WTi mixed powders are used as the raw materials. Meanwhile, TiH₂ powders with fine particles are beneficial to the WTi alloy with less Ti-rich phase which is fine and uniformly distributed in the microstructure. The obtained alloy has a relative density of 100% and its electrical conductivity, nanohardness and elastic modulus are improved by 7%, 46% and 34%, respectively, compared with those of the alloy prepared using Ti powders. For the WTi alloy prepared using the mechanically alloyed WTi powders, the content of tiny stripped Ti-rich phase is higher and the alloy has a better ductility but a lower density of 96.8% and nanohardness of 2.8 GPa than the alloy prepared with WTi mixed powders. Proper raw powders are a key factor to obtain excellent WTi alloy by SPS.

Key words: SPS; WTi alloy; Ti-rich phase; physical properties

Corresponding author: Liang Shuhua, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312181, E-mail: liangsh@xaut.edu.cn