

粉末特性对 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金致密度和组织的影响

杨亚飞 姚草根 吕宏军 谢飞 孟烁

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 制备了 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金,研究了粉末纯度、W粉粒度对 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金密度、组织的影响。发现粉末纯度越高, W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金的致密度越高,富 Ti 相占比越低。3N 纯度的 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金内部会留存纯 Ti,富 Ti 相占比为 31.28%,4N 和 4N5 纯度的 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金不存在纯 Ti,富 Ti 相占比分别为 28.41%、21.67%。W 粉粒度的影响体现在两个方面:W 粉粒度越大,与 Ti 粉的混合效果越好,越有利于扩散;但比表面积越小,越不利于扩散。随着 W 粉粒度增大, W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金的富 Ti 相含量先降低后升高。本实验中,当 W 粉粒度为 4~5 μm , Ti 粉粒度为 44 μm 时, W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金的组织性能最优,富 Ti 相占比为 28.79%。

关键词 W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金, W 粉, 粒度, 富 Ti 相

中图分类号: TG14

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2024.05.004

Effect of Powder Characteristics on Density and Microstructure of W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ Alloy

YANG Yafei YAO Caogen LYU Hongjun XIE Fei MENG Shuo

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy was prepared, and the influence of powder purity and W powder size on the density and microstructure of W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy was studied. It is found that the higher the purity of powder, the higher the density of W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy, and the lower the Ti rich phase proportion. The W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy with 3N purity will retain pure Ti, and the proportion of Ti-rich phase is 31.28%. The W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy with 4N and 4N5 purity does not have pure Ti, and the proportion of Ti-rich phase is 28.41% and 21.67%, respectively. The influence of W powder particle size is reflected in two aspects: the larger the W powder particle size, the better the mixing effect with Ti powder, the more conducive to diffusion; but the smaller the specific surface area, the less conducive to diffusion. With the increase of W particle size, the Ti-rich phase content of W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy decreases first and then increases. In this experiment, when the particle size of W powder is 4~5 μm and the particle size of Ti powder is 44 μm , the microstructure properties of W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ alloy are the best, and the proportion of Ti-rich phase is 28.79%.

Key words W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$, W powder, Particle size, Ti-rich phase

0 引言

W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金靶材通过磁控溅射技术制备 W-Ti 合金薄膜,用于制备 CIGS 薄膜太阳能电池^[1]及集成电路^[2]的扩散阻挡层。W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金靶

材的组织与性能(纯度、密度、富 Ti 相占比等)会直接影响 W-Ti 合金薄膜的性能。W-Ti $[w(\text{Ti})=10\%]$ 合金通常为多相合金,可能包含纯 W 相、富 W 相、富 Ti 相和纯 Ti 相,合金的显微结构越复杂,富 Ti 相含量越多,镀膜

收稿日期:2023-06-23

第一作者简介:杨亚飞,1996年出生,硕士,主要从事金属靶材研究工作。E-mail:yangyafei2021@126.com

通信作者:姚草根,1971年出生,博士,研究员,主要从事航天先进金属材料及工艺研究工作。E-mail:yaocaogen@sina.com

性能越差^[3]。W-Ti[w(Ti)=10%]合金通常由W粉和Ti粉或TiH₂粉混合均匀,再经压制、烧结等工艺制备。国内高校如哈尔滨工业大学^[4]、西安理工大学^[5-7]、合肥工业大学^[8]等,还有加拿大特克-科明科(Teck-Cominco)公司^[9]、厦门虹鹭公司^[10]等都对W-Ti[w(Ti)=10%]合金的原料粉末进行了研究,主要研究了球磨工艺、Ti粉或TiH₂粉搭配等对W-Ti[w(Ti)=10%]合金中富Ti相含量的影响,但关于粉末纯度、粉末粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织与性能的影响方面研究较少。粉末纯度会影响元素扩散,粉末粒度会影响烧结活性^[11]、装料密度等,因此探索粉末特性对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织与性能的影响非常重要。本文研究粉末纯度、W粉粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织与性能影响。

1 实验

1.1 原料粉末的选择

实验采用氢气还原的W粉,和氢化脱氢的Ti粉。W粉纯度选择5N、3N5两种纯度,Ti粉纯度选择4N、3N5和2N8三种纯度。W粉粒度选择2~3、4~5、7~10 μm三种粒度(费氏粒度),Ti粉选择常规粒度中较细小的,44 μm(筛分粒度)。它们相互搭配制得W-Ti[w(Ti)=10%]合金列于表1。

表1 不同特性粉末制备的W-Ti[w(Ti)=10%]合金
Tab. 1 W-Ti[w(Ti)=10%] alloys prepared by powders with different characteristics

序号	W粉		Ti粉	
	纯度	粒度/μm	纯度	粒度/μm
1 [#]	3N5	2~3	2N8	44
2 [#]	5N	2~3	4N	44
3 [#]	5N	2~3	3N5	44
4 [#]	3N5	4~5	2N8	44
5 [#]	3N5	7~10	2N8	44
6 [#]	3N5	三种粒度搭配 ¹⁾	2N8	44

注:1)6[#]合金中所用W粉由2~3、4~5、7~10 μm这三种粒度的W粉按质量比为3:5:2搭配。

由3N5纯度的W粉和2N8纯度的Ti粉,可制得3N纯度的W-Ti[w(Ti)=10%]合金。由5N纯度的W粉和3N5纯度的Ti粉,可制得4N纯度的W-Ti[w(Ti)=10%]合金。由5N纯度的W粉和4N纯度的Ti粉,可制得4N5纯度的W-Ti[w(Ti)=10%]合金。

1.2 合金制备

按照表1分别称取W粉和Ti粉(W粉和Ti粉质量比9:1),放入三维混料机混合6 h,得到W与Ti的元素混合粉末。将元素混合粉末装入胶套,进行冷等静压(CIP)压制(100 MPa,5 min),得到CIP压坯;将CIP压坯放入碳钢包套,补粉,焊接,进行热除气,

得到超低气体含量的热等静压(HIP)用包套;将碳钢包套放入热等静压炉中,进行热等静压压制(1 200 °C,130 MPa,3 h);最后机加工去除碳钢包套得到W-Ti[w(Ti)=10%]合金。

1.3 粉末及合金的测试

粉末及W-Ti[w(Ti)=10%]合金的显微形貌用Quanta FEG 650型扫描电子显微镜观察。粉末的粒度分布采用激光粒度分析仪测试。合金致密度采用阿基米德排水法测试,通过合金的质量与合金排开水的体积计算得出。用EDS元素分析技术(能谱仪)测定了不同点、面的W、Ti元素占比。用Image Pro图像分析软件对富Ti相的面积占比进行了计算,计算方法为:先将富Ti相区域用特定颜色单独标定,再计算此标定区域面积在整体图像中的占比。用EBSD检测技术(背向散射电子衍射技术)分析了相分布及晶粒组织。

2 结果与讨论

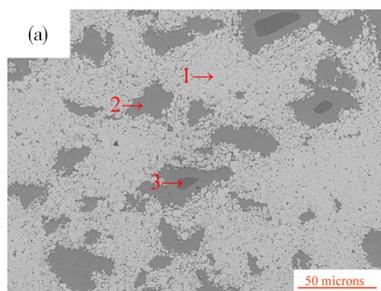
2.1 粉末纯度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织性能的影响

选取1[#]、2[#]和3[#]合金作为研究对象,以获得粉末纯度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织性能的影响。1[#]合金的理论纯度为99.9%,2[#]合金的理论纯度为99.99%,3[#]合金的理论纯度为99.995%。

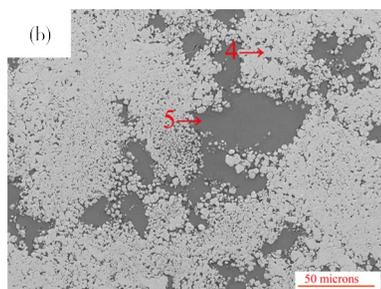
图1为1[#]、2[#]和3[#]合金的SEM显微组织照片。在图中可以看出,1[#]合金中存在三种颜色不同的相:浅灰色相和深灰色相是主要部分,深灰色相芯部还存在一些黑色相。2[#]和3[#]合金中只有浅灰色相和深灰色相,不存在黑色相。通过对合金中的各种相进行EDS元素分析,如表2。表明:黑色相为纯Ti相、深灰色相为富Ti相(W原子百分比分别为12.4%、14.2%、15.0%)、浅灰色相为富W相(Ti原子百分比分别为0.4%、1.1%、3.8%)。

W与Ti的扩散机制为空位扩散^[12],在1 200 °C,Ti已经达到了很高的活性,形成了较多的空位,但W的熔点高、相对原子质量大,较难形成空位。所以结合本实验的SEM结果可以得出:W与Ti的元素混合粉末在热等静压烧结时,W向Ti中扩散较容易,Ti向W中扩散较难;同时纯度较低的W-Ti[w(Ti)=10%]合金(如1[#]合金)中因为杂质元素更多,阻碍元素扩散,更容易残留纯Ti相。

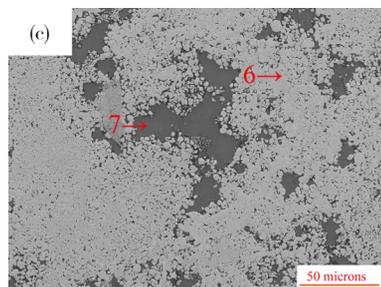
纯度更高的2[#]和3[#]合金,在富W相与富Ti相交界面处,存在一些极细小W颗粒聚集区,这些W颗粒尺寸极小(<2 μm),如图2所示。在图2中对比正常W颗粒和这些极细小W颗粒,认为这些极细小W颗粒可能是由正常W颗粒发生“破碎”变化而成。发生这种“破碎”的原因可能是:高温高压下,W的活性增强,Ti通过W的晶界等缺陷^[6]向W中扩散,同时承受



(a) 1# alloy (99.9%)



(b) 2# alloy (99.99%)



(c) 3# alloy (99.995%)

图1 不同纯度的W-Ti[w(Ti)=10%]合金显微组织
Fig. 1 Microstructure of W-Ti[w(Ti)=10%] alloy with different purity

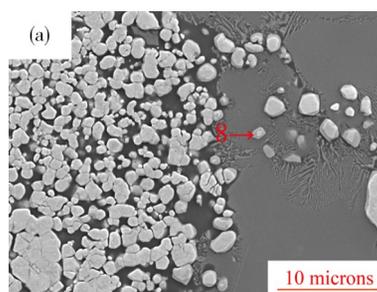
表2 图1和图2中各点的EDS元素分析

Tab. 2 EDS element analysis at each point in Fig. 1 and Fig. 2

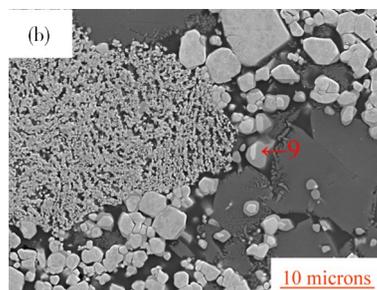
Point	原子百分比/%		质量分数/%	
	W	Ti	W	Ti
1	99.6	0.4	99.9	0.1
2	12.4	87.6	35.25	64.75
3	0	100	0	100
4	98.9	1.1	99.71	0.29
5	14.2	85.8	38.19	61.21
6	96.2	3.8	98.99	1.01
7	15.0	85.0	40.42	59.58
8	47.4	52.6	77.54	22.46
9	71.4	28.6	90.53	9.47

高压作用,W颗粒沿内部晶界发生了“破碎”,Ti迅速填充间隙,加快致密化和扩散过程。纯度越高,W颗粒“破碎”的程度越大,新形成的W颗粒尺寸越小。

同时在图2中可以看到,浅灰色W颗粒的外围,存在一种颜色介于图1中富W相和富Ti相之间的相(图2,Point8和Point9),经过EDS元素分析(见表2,Point8和Point9),可以得出此相为含Ti量较多的富W相(Ti的原子百分比分别为52.6%、28.6%)。在W与Ti扩散过程中,W向Ti中的扩散速率大于Ti向W中的扩散速率,导致原始界面向W方向移动,原始W颗粒尺寸一直变小,是典型的柯肯达尔效应。



(a) 2# alloy



(b) 3# alloy

图2 2#、3#合金的高倍SEM显微照片

Fig. 2 High power SEM micrographs of 2# and 3# alloys

图3为三种合金的HIP坏密度和HIP坏的富Ti相占比图。HIP坏中的富Ti相占比由Image Pro软件统计所得。在本实验HIP压制时,三种纯度的合金均达到了全致密(>99%),随着纯度提高,杂质含量降低,W与Ti的扩散程度高,形成更多的钨钛固溶体,相应的合金密度也会增大。同时可以看出随着合金纯度由99.9%提高到99.995%,富Ti相含量由31.28%降低为21.67%。

图4为1# W-Ti[w(Ti)=10%]合金中富W区的EBSD分析。在显微结构图中[图4(a)]可以看出,在W颗粒的间隙存在很多黑色相,在相分布图中[图4(b)]可以看出,W颗粒间隙为密排六方的富Ti相或纯Ti相。这可以说明,在制备W-Ti[w(Ti)=10%]合金时,Ti填充了W颗粒的间隙,使材料在1200℃条件下达到了几乎全致密。在晶粒取向图[图4(c)]中可以看出,晶粒取向均匀,没有择优取向。晶粒尺寸细小均匀,平均晶粒尺寸为1.72 μm。

结合图1~4,发现在相同的制备工艺下,合金纯度由99.9%提高至99.99%、99.995%时,合金密度由

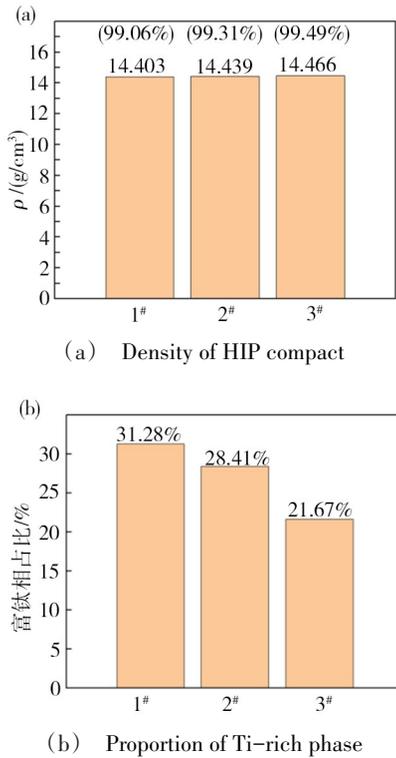


图3 1#、2#和3#合金的致密度、富Ti相占比对比

Fig. 3 Comparison of density and Ti-rich phase proportion of 1#, 2# and 3# alloys

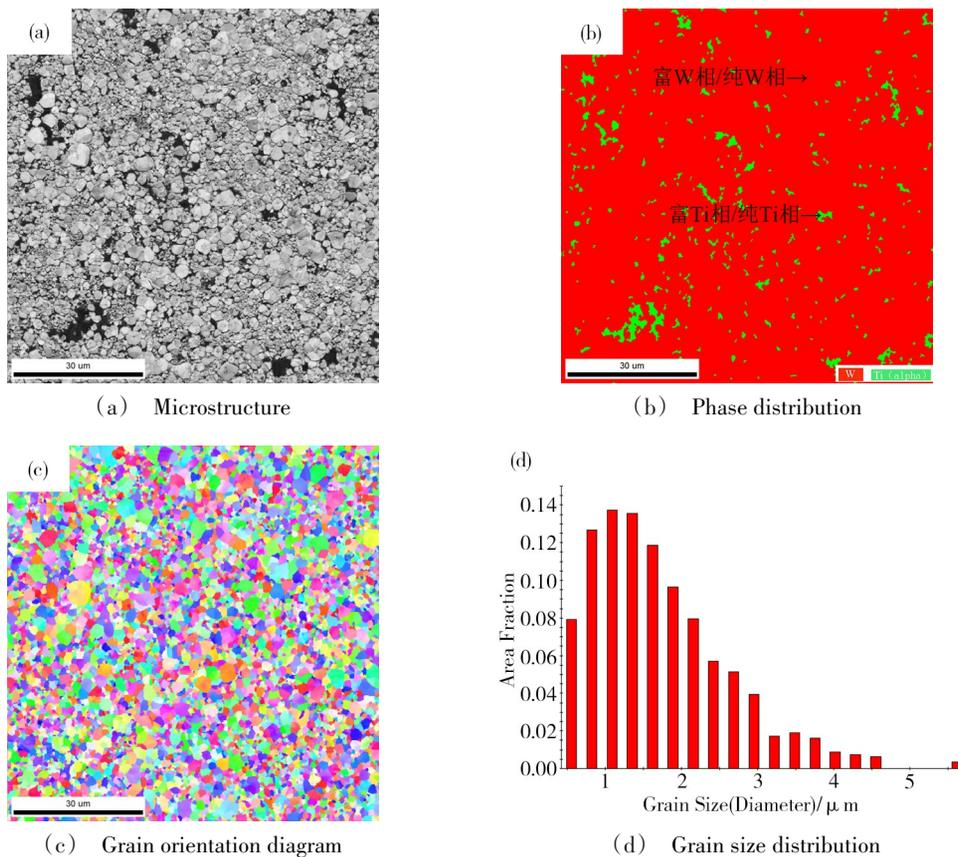


图4 W-Ti[w(Ti)=10%]合金中富W区的EBSD分析

Fig. 4 EBSD analysis of W-rich region in W-Ti[w(Ti)=10%] alloy

99.06%提高至99.31%、99.49%，合金中富Ti相占比由31.28%降低至28.41%、21.67%。粉末纯度越高，元素扩散程度越大，合金密度越高，富Ti相占比越低。

2.2 W粉粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织性能的影响

选取1#、4#、5#和6#合金为研究对象，以获得W粉粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织性能的影响。

图5为原料W粉和Ti粉的SEM显微照片。在图中可以看出，W粉的形状为近球形，三种W粉均属于细钨粉，具有较强的团聚性。随着费氏粒度增大，W粉颗粒的实际尺寸也明显变大。Ti粉颗粒的尺寸明显要比W粉颗粒的尺寸大，Ti粉由TiH₂脱氢制备而成，为不规则形状。

图6为W粉与Ti粉元素混合粉末的激光粒度曲线。当W粉粒度为2~3 μm时，曲线出现了“双峰”，说明W粉和Ti粉尺寸差别较大；W粉粒度为4~5 μm时，曲线趋近于正态分布，W粉与Ti粉尺寸差别变小；W粉粒度为7~10 μm时，曲线为正态分布，说明W粉与Ti粉的颗粒尺寸接近；当W粉为多种粒度混合搭配时，粒度曲线中又出现了双峰，说明W粉整体粒度与Ti粉差别较大，两个峰对应的粒度差别及其含量差别，有所下降(与W粉为2~3 μm时比较)。

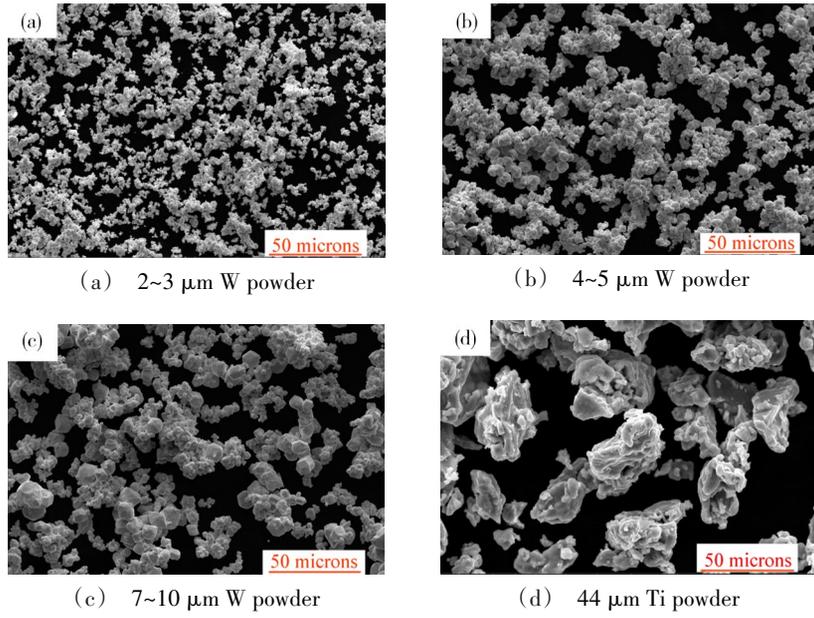
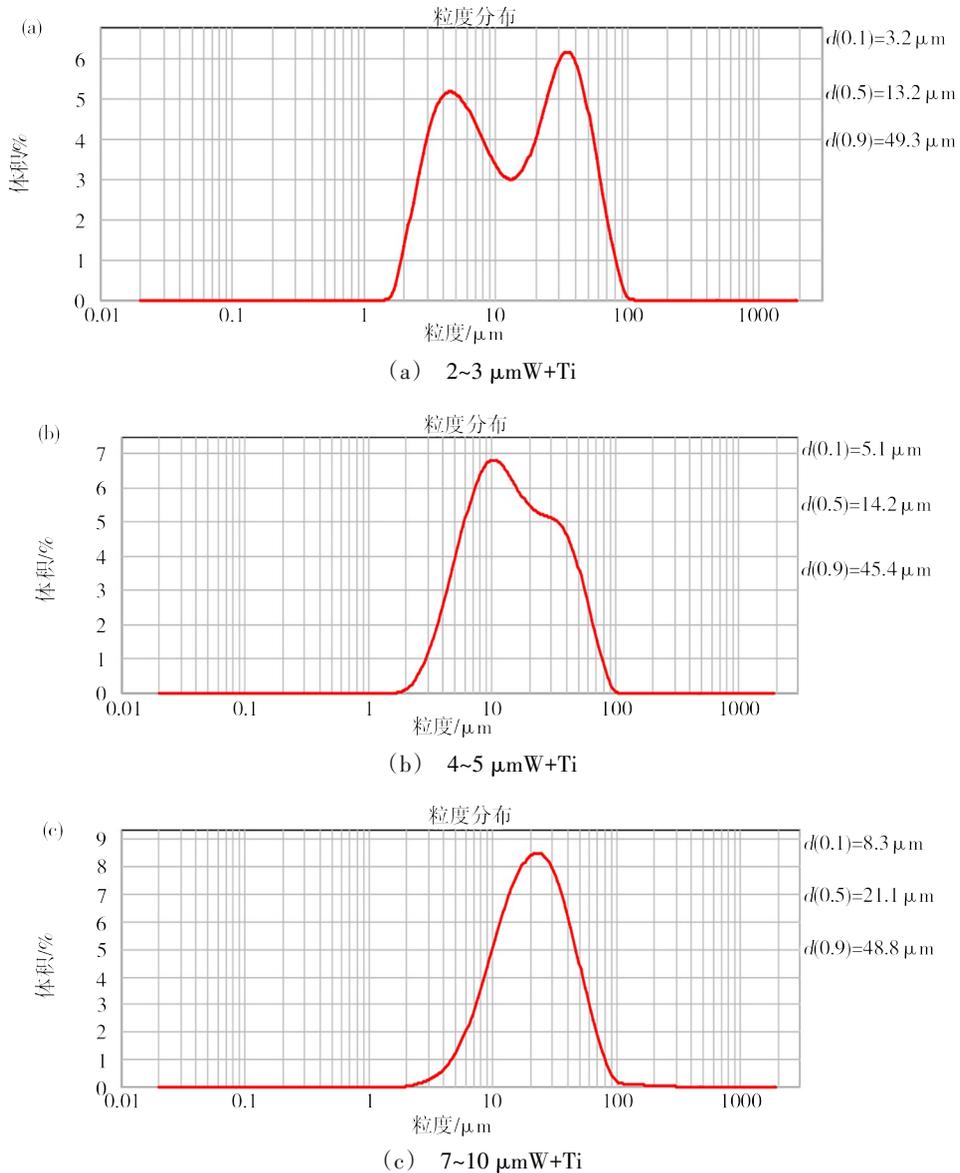


图5 原料粉末的SEM显微照片
Fig. 5 SEM micrograph of raw powder



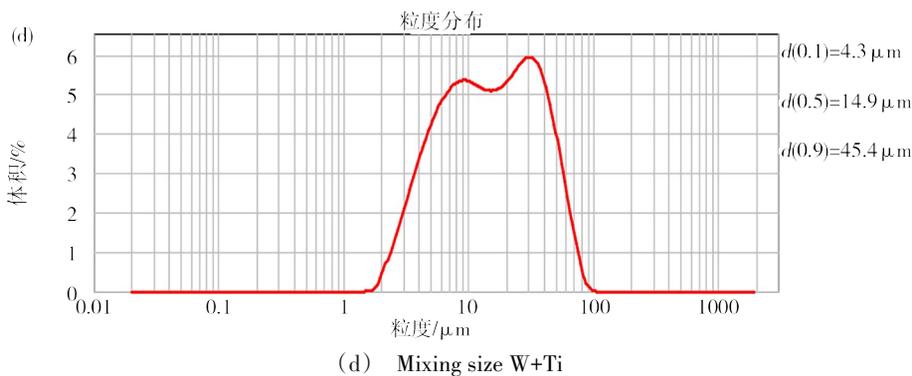


图6 不同粒度W粉与Ti粉元素混合粉末的激光粒度曲线

Fig. 6 Laser particle size curves of mixed W powder and Ti powder with different particle sizes

图7为元素混合粉末的SEM显微组织形貌。当W粉粒度为2~3 μm时,元素混合粉末中有部分W粉与Ti粉的聚集体,但是大量细小W粉分散,可以轻易分辨出W粉与Ti粉颗粒;当W粉粒度为4~5 μm时,元素混合粉末的均匀程度较好,有少量细小的W粉

分散;当W粉粒度为7~10 μm时,元素混合粉末的均匀程度最好,几乎没有细小的W粉单独分散,而且几乎不能分辨出W粉与Ti粉的种类;当多种W粉混合搭配时,有一些W粉与Ti粉的聚集体,还有大小不一的W粉颗粒。

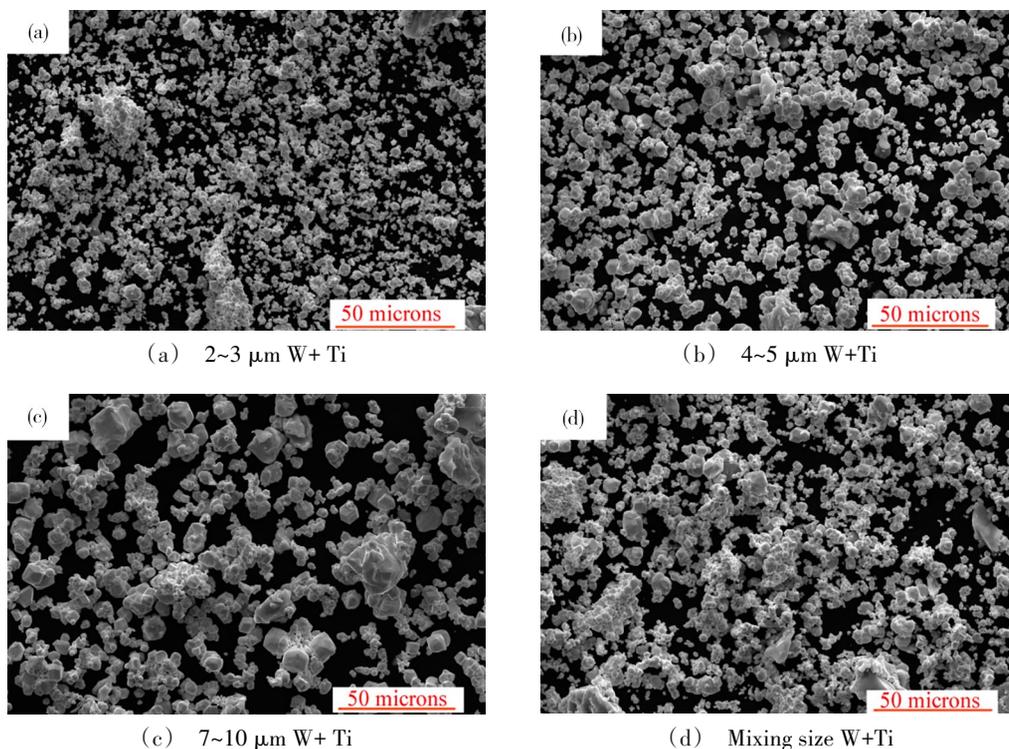


图7 不同粒度W粉与Ti粉的元素混合粉末SEM照片

Fig. 7 SEM photos of elemental mixed powder of W powder and Ti powder with different particle sizes

结合图6和图7可以看出,2~3 μm的W粉与Ti粉颗粒尺寸差别较大,混合效果较差;4~5 μm的W粉与Ti粉混合效果有所改善,但仍然有少量细小的W粉分散;7~10 μm的W粉与Ti粉混合程度最好,它们粒度接近,可认为分布均匀;三种粒度搭配的W粉与Ti粉混合效果较2~3 μm的W粉好,但较4~5 μm和7~10 μm的W粉差。

中的富Ti相占比对比图。在本实验中,1#、4#、5#和6#合金的HIP压坯密度差异较小,且没有呈现明显的规律,可能是实验用粉量太少,而且不同W粉粒度的绝对差距较小,同时此实验中的冷等静压和热等静压压制能力较强,导致不能表明W粉粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金密度的影响。

当W粉粒度为2~3 μm时,富Ti相占比为31.28%;W粉粒度为4~5 μm时,富Ti相占比降为

图8为1#、4#、5#和6#合金的HIP坯密度和HIP坯

28.79%;但是当W粉粒度增大到7~10 μm时,富Ti相占比急剧上升,为46.88%;当W粉由三种不同粒

度W粉搭配混合时,富Ti相含量又下降,且降到最低,为23.58%。计算富Ti相占比时包括了纯Ti相。

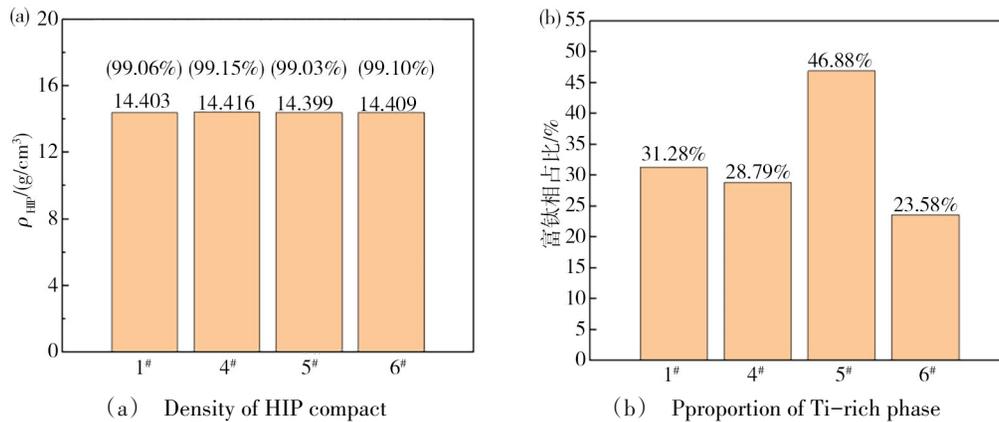


图8 1#、4#、5#和6#合金的致密度、富Ti相占比对比

Fig. 8 Comparison of density and Ti-rich phase proportion of 1#, 4#, 5# and 6# alloys

图9是由不同粒度W粉制备的W-Ti[w(Ti)=10%]合金的SEM显微组织。可以看出1#和6#合金中存在两种深色相,4#和5#合金中仅存在一种深色相。对合金中的深色相进EDS元素分析,如表3。发现1#和6#合金中的深色相为富Ti相和纯Ti相;4#和5#合金中的深色相为富Ti相。

1#合金[图9(a)]中纯Ti相存在于Ti颗粒的芯部,且含量较少,说明在此制备工艺下,W元素扩散进入Ti颗粒,但没有进入Ti颗粒的芯部。W粉与Ti粉分布不均,W元素扩散完全进入Ti颗粒芯部所需的移动行程较长,难度较大。但是在W颗粒相互聚集的区域,可以看出形成了较多结合效果较好的烧结颈,这是因为小颗粒W粉的比表面积更大,烧结活性更强。

4#合金[图9(b)]中已经没有了纯Ti相,说明W元素扩散完全进入了Ti颗粒的芯部。W元素扩散进入Ti颗粒的行程变短,扩散程度加大,同时富Ti相含量也有所降低。但是4#合金的W颗粒之间形成的烧结颈数量较1#合金少,这是因为粉末粒度变大,比表面积变小,烧结活性降低(与2~3 μm W粉相比)。

5#合金[图9(c)]中也不存在纯Ti相,说明W元素扩散完全进入了Ti颗粒的芯部。W元素扩散进入Ti颗粒所需的行程最短,所以没有残留纯Ti相。但是5#中的富Ti相占比高达46.88%。因为在1200 °C HIP时,W的活性较低,较难发生晶格扩散,在颗粒表面处空位缺陷更多,所以W与Ti的扩散途径更多为表面扩散。所以W粉粒度越小,比表面积越大,越易与Ti相互扩散。7~10 μm的W粉,比表面积最小,其烧结活性最低,所得5#合金的富Ti相占比最高。

6#合金[图9(d)]中的深色相中纯Ti相占比极高,富Ti相仅仅存在于Ti颗粒的边界,这说明W元素

通过扩散,仅仅进入了这些Ti颗粒的边缘位置。而通过Image Pro软件进行图像处理,发现6#合金中的深色相(包含纯Ti相和富Ti相)含量最低,仅为23.58%。

图10为5#与6#的高倍照片及EDS面扫描图,可以看出5#合金中,W元素扩散完全进入了Ti颗粒[如图10(e)],而6#合金中,W元素扩散,仅仅进入了Ti颗粒的边缘位置[如图10(f)]。通过前面研究可知:W元素进入Ti颗粒主要靠距离Ti颗粒最近的小粒度W粉(烧结活性高)发生扩散来完成。结合图10(a)和图10(b)对比可知,当W粉粒度由多种粒度W粉组成时,三种W粉相互填充,小粒度W粉被“夹”到大颗粒W粉的间隙,所以小粒度W粉发生扩散进入Ti颗粒的行程加大。同时,在6#合金富Ti相边缘,多种粒度W粉相互搭配,使W颗粒之间的空隙大大减少,形成了“W墙”,阻碍了W与Ti的扩散。小粒度W粉被“夹”在大粒度W粉的间隙,和多种粒度W粉搭配形成的“W墙”,阻碍了W与Ti的扩散,这是6#合金中W与Ti扩散程度较低但富Ti相和纯Ti相含量最低的原因。

结合上述结果与分析,可以得出W粉粒度对W-Ti[w(Ti)=10%]合金组织性能的影响主要为两方面:一是与Ti粉的混合效果,W粉粒度越大,与Ti粉的混合效果越好,W扩散完全进入Ti芯部的行程越短,越有利于扩散;二是W粉本身的烧结活性,W粉粒度越大,比表面积越小,表面的空位缺陷越少,越不利于扩散。综合两方面,当W粉粒度适中,为4~5 μm时,W-Ti[w(Ti)=10%]合金的组织性能最优。多种粒度混合的W粉,因为小粒度W粉被“夹”在大粒度W粉之间,以及多种粒度W粉形成“W墙”,阻碍了W与Ti扩散,效果最差。

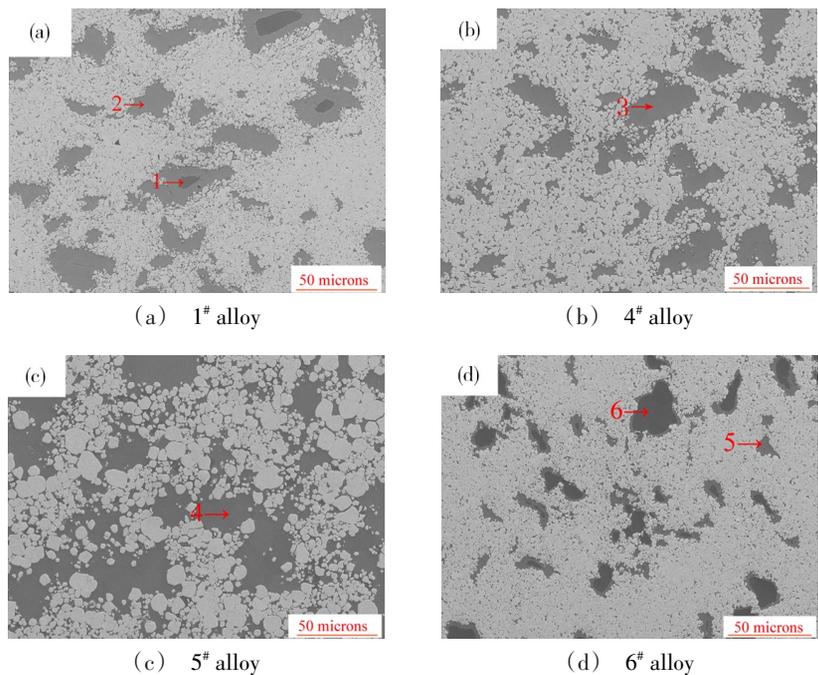


图9 不同粒度W粉制备的W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金的SEM显微组织照片
 Fig. 9 SEM microstructure of W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$] alloy prepared by W powder with different particle sizes

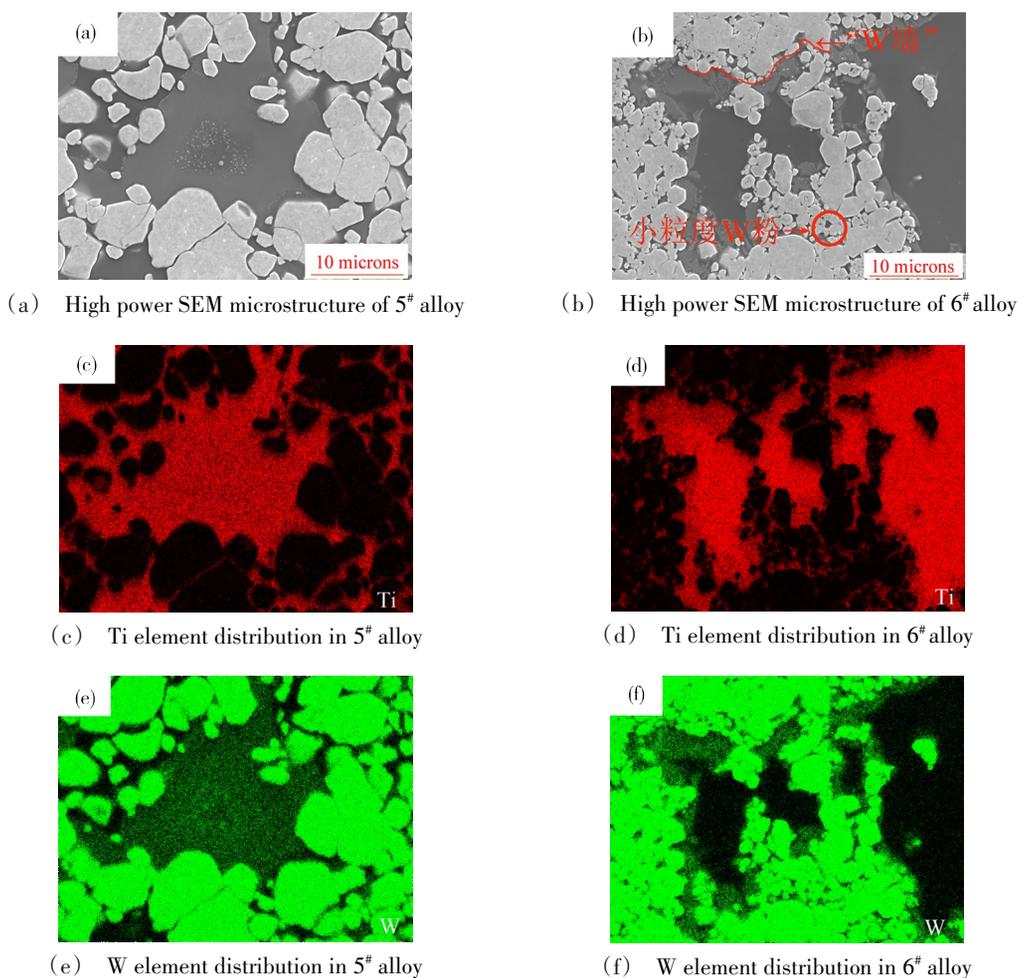


图10 5#和6#合金中的EDS面扫描
 Fig. 10 EDS surface scanning in 5# and 6# alloys

表3 图9中深色相的EDS元素分析

Tab. 3 EDS elemental analysis of dark phase in Figure 9

Point	原子百分比/%		质量分数/%	
	W	Ti	W	Ti
1	0	100	0	100
2	12.4	87.6	35.25	64.75
3	10.2	89.8	30.47	69.53
4	10.9	89.1	32	68
5	8.6	91.4	26.54	73.46
6	0.3	99.7	1.27	98.73

3 结论

(1) 粉末纯度越高,杂质含量越低,W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金的致密度越高,W与Ti的扩散程度越高,富Ti相占比越低。在1200℃HIP处理时,本实验条件下的W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金均能达到>99%的致密度,随着纯度提高,密度稍有提高。3N纯度的W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金内部会留存纯Ti,富Ti相占比为31.28%,4N和4N5纯度的W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金不存在纯Ti,富Ti相占比分别为28.41%、21.67%。

(2) W粉粒度越大,与Ti粉的混合效果越好,W扩散完全进入Ti芯部的行程越短,越有利于扩散;但是W粉粒度越大,比表面积越小,表面的空位缺陷越少,烧结活性较低,越不利于扩散。

(3)本实验由4~5 μm W粉与44 μm Ti粉制备的W-Ti[$w(\text{Ti})=10\%$]合金,组织性能最优,富Ti相占比为28.79%。

参考文献

[1] 唐越越. W-Ti靶材与Cu背板超声辅助大面积钎焊工艺和机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.

TANG Y Y. The Process and Mechanism of Large Area Solder Bonding Assisted by Ultrasonic for W-Ti Target and Cu Backing Plate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.

[2] SUGURO K, NAKASAKI Y, INOUE T, et al. Reaction kinetics in tungsten/barrier metal/silicon systems [J]. Thin Solid Films, 1988, 166(5): 1-14.

[3] LO C F, GILMAN P. Particle generation in W - Ti deposition [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999, 17(2): 608-610.

[4] 宋佳. W-10%Ti合金的制备工艺研究[D]. 哈尔滨:

哈尔滨工业大学,2010.

SONG J. Preparation of W-10%Ti Alloys [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

[5] 代卫丽. 扩散阻挡层用W-10wt%Ti靶材中富钛相的调控研究[D]. 西安:西安理工大学,2016.

DAL W L. Investigation on the Regulation of Ti-rich Phase in W-10wt% Ti Target for Diffusion Barrier Film Application [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2016.

[6] DAI W L, LIANG S H, LUO Y T, et al. Effect of W powders characteristics on the Ti-rich phase and properties of W-10wt% Ti alloy [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 50: 240-246.

[7] 王庆相,范志康,杨怡. 机械合金化对W-Ti合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(03): 529-537.

WANG Q X, FAN Z K, YANG Y. Influence of mechanical alloying on structure and properties of W-Ti alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(03): 529-537.

[8] WANG S, LUO L M, SHI J, et al. Effect of mechanical alloying on the microstructure and properties of W - Ti alloys fabricated by spark plasma sintering [J]. Powder Technology, 2016, 302: 1-7.

[9] DUNLOP J A, RENSING H. Method for making tungsten-titanium sputtering targets and product [P]. US4838935, 1989.

[10] 杨益航,李剑波,刘文迪,等. 氢化钛高温分解制高纯W-Ti合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(06): 2258-2262.

YANG Y H, LI J B, LIU W D, et al. Preparation of high purity W-Ti alloy by decomposition of TiH₂ at high temperature [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(06): 2258-2262.

[11] 张小立,李应泉,殷为宏. 粉末搭配对钨烧结坯密度及微观组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1996(01): 33-36.

ZHANG X L, LI Y Q, YIN W H. The effect of powder blending on sintering density and microstructure of tungsten [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996(01): 33-36.

[12] 王庆相,王君龙. W - Ti合金互扩散及β结构稳定性研究[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(01): 3-8.

WANG Q X, WANG J L. Study on the interdiffusion of W-Ti alloy and β phase stability [J]. Powder Metallurgy Technology, 2018, 36(01): 3-8.