

制备工艺对 W-10Ti 合金组织的影响

杨亚飞 吕宏军 姚草根 李圣刚 王思伦

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 制备了 W-10Ti 合金,研究了冷等静压(CIP)压力、热等静压(HIP)温度、高温处理对 W-10Ti 合金组织的影响。发现 CIP 能明显提高装料密度,有利于后续的 HIP 成形和元素扩散。提高 CIP 压力和 HIP 温度,能提高 W 与 Ti 扩散程度,HIP 在 1 300 °C 时,纯 Ti 相完全消除。高温处理温度为 1 300、1 400、1 500、1 700 °C 时,富 Ti 相含量先降低再升高,在 1 400 °C 时降至最低,为 5.18%。在超过 1 400 °C 处理时,富 Ti 相会发生共析转变。

关键词 W-10Ti 合金,等静压,富 Ti 相

中图分类号: TG14

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.05.005

Effect of Preparation Technology on Microstructure of W-10Ti Alloy

YANG Yafei LYU Hongjun YAO Caogen LI Shenggang WANG Silun

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

Abstract W-10Ti alloy was prepared, and the effects of cold isostatic pressing (CIP) pressure, hot isostatic pressing (HIP) temperature and high temperature treatment on the microstructure are studied. It is found that CIP can significantly increase the charge density, which is beneficial to HIP forming and element diffusion. The diffusion of W and Ti can be improved by increasing CIP pressure and HIP temperature. At HIP 1 300 °C, pure Ti phase is completely eliminated. When the high temperature treatment temperature is 1 300, 1 400, 1 500 and 1 700 °C, the content of Ti-rich phase decreases first and then increases, and reaches the lowest at 1 400 °C, which is 5.18%. When treated at more than 1 400 °C, the Ti-rich phase underwent eutectoid transformation.

Key words W-10Ti alloy, Isostatic pressing, Ti-rich phase

0 引言

W-10Ti 合金靶材是制备 WTi 合金薄膜的原材料。WTi 合金薄膜主要作为一种扩散阻挡层,广泛应用于集成电路^[1]和 CIGS 薄膜太阳能电池^[2]等领域。在制备难熔金属及其合金方面,热等静压技术比其他粉末冶金技术优势明显:高温高压同时作用、各向均匀加压、采用惰性气体为压力介质^[3],故加工产品致密度高、均匀性好。而且同一材料的热等静压温度比热压法低,所以晶粒更加细小^[4]。利用热等静压技术能制备性能优良的 W-10Ti 合金靶材,可制备用于高端领域的 W-Ti 合金薄膜。

常规 W-10Ti 合金靶材存在致密度较低、纯 Ti 相无法完全消除和富 Ti 相含量过高等问题^[5]。靶材的微孔会引起溅射时异常的弧光放电,导致薄膜上的污染颗粒增加。富 Ti 相也会引起薄膜的污染颗粒增多,尽管

关于富 Ti 相如何导致产生薄膜颗粒的问题还存在争议,但是绝大多数研究人员^[6-7]认同 WTi 靶材中的富 Ti 相是 WTi 薄膜颗粒的一个重要来源。文献[8]指出,提高热等静压和后续热处理的温度,延长保温时间能有效地降低富 Ti 相含量,但实际应用中,热等静压炉使用温度越高,成本越高;并且高温长时的热处理会使晶粒尺寸粗大,从而使靶材溅射速率和薄膜均匀性急剧降低。鉴于此,本文研究制备工艺对 W-10Ti 合金组织的影响,研究冷等静压(CIP)压力、热等静压(HIP)温度和高温处理温度对 W-10Ti 合金显微组织的影响,拟为降低富 Ti 相含量、提高我国 W-10Ti 合金靶材的质量提供理论依据。

1 实验

1.1 材料及制备

选用费氏粒径为 2~3 μm 的商业钨粉,和筛分粒径

收稿日期:2022-04-08

第一作者简介:杨亚飞,1996 年出生,硕士,主要从事粉末冶金研究工作。E-mail: yangyafei2021@126.com。

<45 μm(-325 目)的商业钛粉。按照钨与钛质量比9:1,通过三维混料机混合均匀。经过不同的冷等静压(CIP)工艺预压制,将CIP压坯放进碳钢包套,经过封焊、高温真空除气,采用不同的热等静压(HIP)工艺成形,又对部分W-10Ti合金进行了不同温度的高温处理。不同的W-10Ti合金的编号及工艺列于表1。

表1 不同工艺制备的W-10Ti合金¹⁾
Tab. 1 W-10Ti alloys prepared by different processes¹⁾

alloy	CIP/MPa	HIP/°C	alloy	CIP/MPa	HIP/°C	alloy	CIP/MPa	HIP/°C
1#	0	1 200	6#	130	1 200	11#	130	1 300
2#	50	1 200	7#	130	1 000	12#	130	1 300
3#	80	1 200	8#	130	1 100	13#	130	1 300
4#	90	1 200	9#	130	1 300			
5#	100	1 200	10#	130	1 300			

注:1)10#-13#合金的高温处理温度分别为1 300、1 400、1 500、1 700 °C。

CIP工艺的保压时间均为5 min。HIP工艺的压力均为130 MPa,保温保压时间均为3 h。高温处理(10#-13#合金)的保温时间均为2 h。1#合金没有进行CIP预成型,装粉时进行了人工压实,经过封焊、高温真空除气,HIP成形。

1.2 试样密度计算、组织观察及图像分析

对人工压实的粉末和CIP坯进行密度的测量计算。

对HIP完成后的样品进行阿基米德排水法密度测试。采用Quanta FEG 650型扫描电子显微镜(SEM)观察1#-12#合金试样的显微组织,分析了各相的变化及比例。采用EDS点测技术分析不同组织处的元素组成。用Image Pro图像分析软件对富Ti相的占比进行了计算,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FEI Talos F200X型透射电子显微镜(TEM)技术结合EDS能谱分析了不同相的晶体结构。

2 分析与讨论

2.1 CIP对合金密度、组织的影响

图1为1#-6#合金的SEM显微组织照片,它们的HIP工艺相同。表2为1#-6#合金的CIP压坯密度和HIP坯密度。从表中可以看出,经过人工压实(1#)的粉末密度为45.5%,经过CIP(50 MPa)压制后,CIP压坯密度能提高至58.6%。CIP预压制能显著提高装料密度。且随着CIP压力由50 MPa增加至130 MPa,CIP压坯的密度由58.6%增加至64.2%,HIP坯的密度由99.02%提高至99.56%。CIP压力升高对提高CIP压坯密度有较大作用,但是对HIP压坯密度的作用较小。1#-6#合金的HIP压坯密度均大于99%。

可以看出,1#合金中有大概两种颜色不同的组织,2#-6#合金中有大概三种颜色不同的组织。利用EDS点测技术对5#合金中的不同组织进行元素分析,见图2。在图2中可以看出:白色颗粒为W颗粒,内

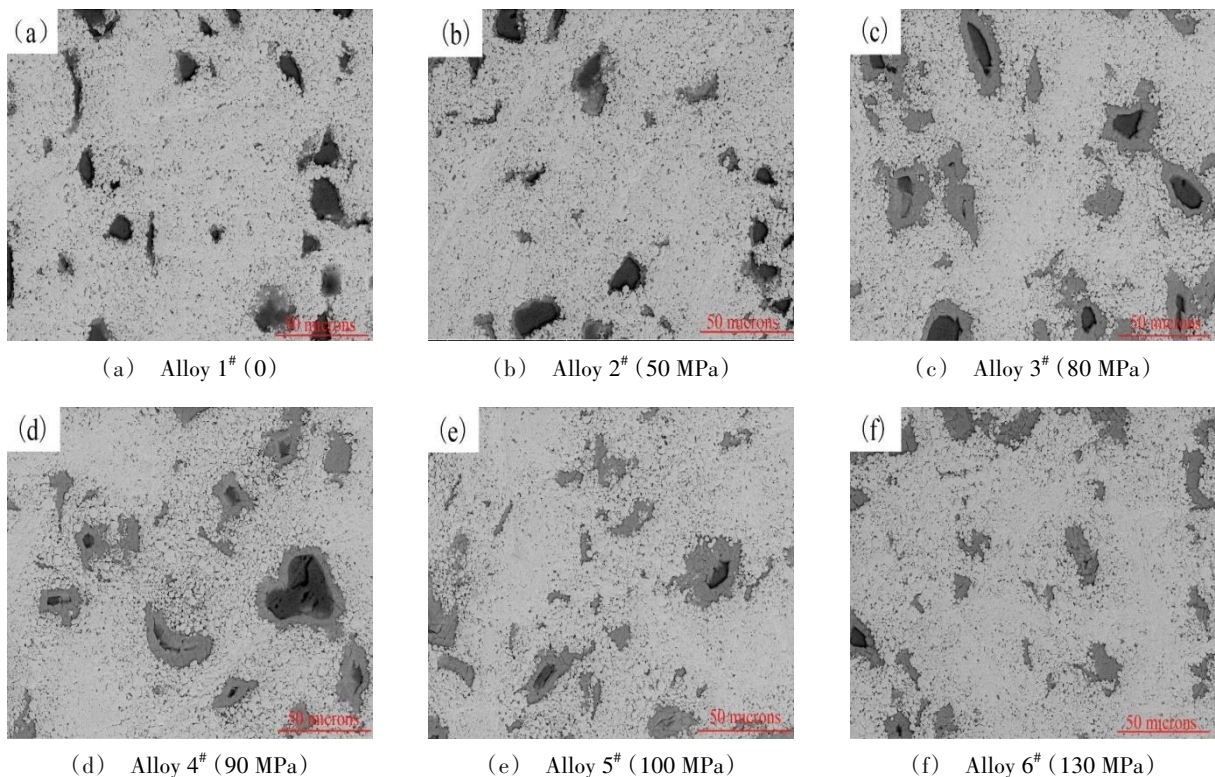


图1 不同CIP压力时W-10Ti合金的组织形貌

Fig. 1 Microstructures of W-10Ti alloy under different CIP pressures

表2 1[#]-6[#]合金密度
Tab. 2 Density of 1[#]-6[#] alloy

合金	CIP压坯相对密度/%	HIP压坯密度/g·cm ⁻³	HIP压坯相对密度/%
1 [#]	45.5	14.397	99.02
2 [#]	58.6	14.398	99.03
3 [#]	59.3	14.398	99.03
4 [#]	59.6	14.400	99.04
5 [#]	60.6	14.403	99.06
6 [#]	64.2	14.476	99.56

部为100%的纯W相[图2(e)];在白色W颗粒的边缘,有少量的富W相固溶体[图2(d)];黑色组织为纯Ti相[图2(b)];黑色组织的外围为大面积的富Ti相固溶体[图2(c)]。故严格来说:1[#]-6[#]合金中存在四种相:纯W相、富W相、纯Ti相和富Ti相。

当没有进行CIP预压制时,1[#]合金主要由纯W相和纯Ti相组成,仅有Ti颗粒的边缘存在少量富Ti相固溶体,合金的显微组织类似于“假合金”。2[#]合金经过50 MPa的CIP预压制,它的SEM显微组织和1[#]合金类似,

富Ti相含量稍有提高。经过80~130 MPa的CIP预压制的3[#]-6[#]合金,主要由纯W相、富Ti相和芯部的纯Ti相组成。这几种合金的富W相含量都很少。有研究表明^[4]:压制压力增大,粉末颗粒间接触面增大,扩散界面增大,加快了合金化过程。CIP压力越大,压坯密度越高,粉末颗粒在后续收缩时所需的迁移路径越短。同时,粉末颗粒间的接触面增大,扩散界面增大,加快了W与Ti的扩散速度,也就形成了更多的WTi固溶体,Ti颗粒芯部的纯Ti相比例下降。

关于Ti元素难以向W颗粒中扩散形成富W相,王庆相等人^[9]的研究表明,在1 200 °C时,Ti原子有很大的活性,但W原子质量大、熔点较高,W原子不容易摆脱晶格束缚形成大量空位,在以空位扩散为主导扩散机制的WTi合金中,Ti原子扩散进入纯W的量很少。

在本实验中,可以看出CIP压力越大,颗粒结合越紧密,粉末颗粒在后续收缩时所需的迁移路径越短;同时颗粒接触面越大,越有利于后续的元素扩散,消除纯Ti相。建议在设备允许的条件下,CIP压力越大越好,最佳CIP压力为130 MPa。

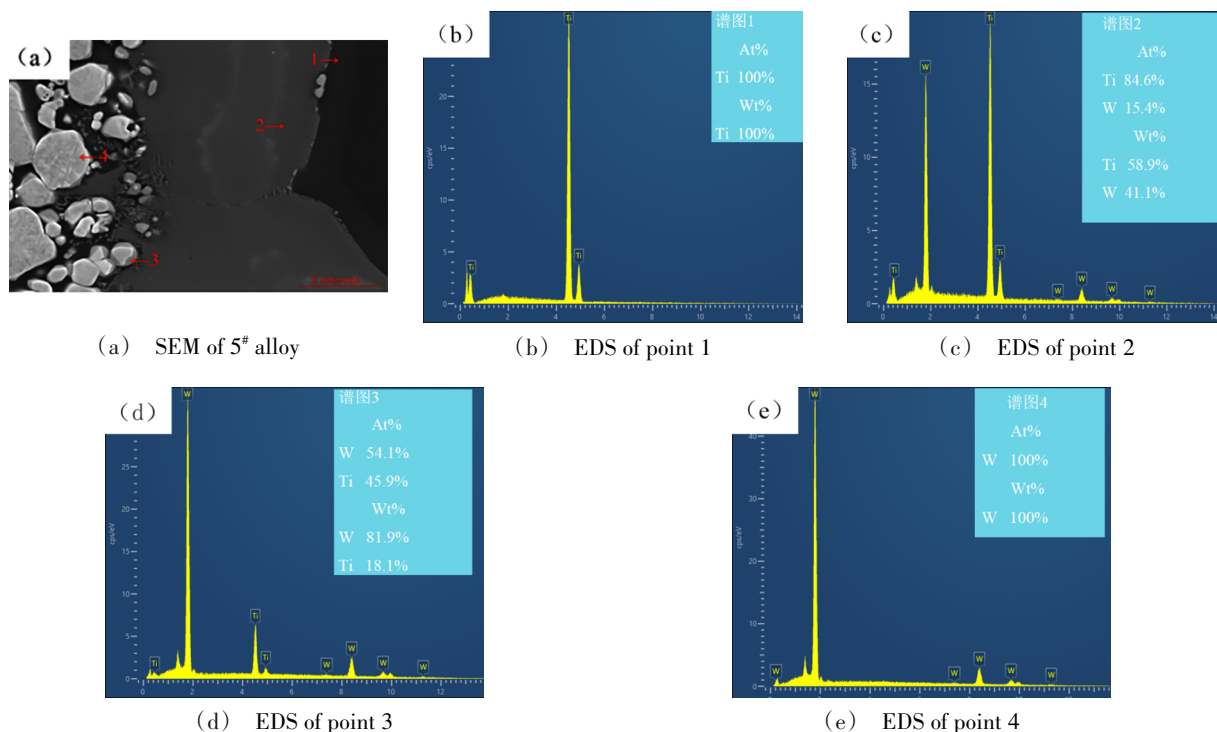


图2 5[#]合金的SEM显微组织及其不同相的EDS元素分析

Fig. 2 SEM microstructure and EDS element analysis of different phases of 5[#] alloy

2.2 HIP对W-10Ti合金组织的影响

图3是6[#]-9[#]合金的SEM显微组织照片,它们的CIP工艺相同(130 MPa),只是HIP温度不同。由图3可知:7[#](1 000 °CHIP)合金内部有纯Ti相,大体积Ti颗粒仅有边缘部分形成了富Ti相;8[#](1 100 °CHIP)和6[#](1 200 °CHIP)合金有富Ti相,Ti颗粒芯部存留纯Ti

相;9[#](1 300 °CHIP)合金不含纯Ti相,有富Ti相;这几组合金中的富W相含量均较少。可以得出:在1 000 °CHIP时,W与Ti扩散程度很小,体积较大的Ti颗粒仍保持原成分状态;1 100 °CHIP时,W与Ti的扩散程度增大,W原子扩散进入了Ti颗粒的外围;1 200 °CHIP时,W与Ti的扩散程度进一步增大,W原

子扩散进入Ti颗粒的距离增大;1 300 °CHIP时,W原子完全扩散进入Ti颗粒,纯Ti相消失;但是在1 000~

1 300 °CHIP时,Ti原子扩散进入W颗粒的程度很小,形成的富W相含量很少。

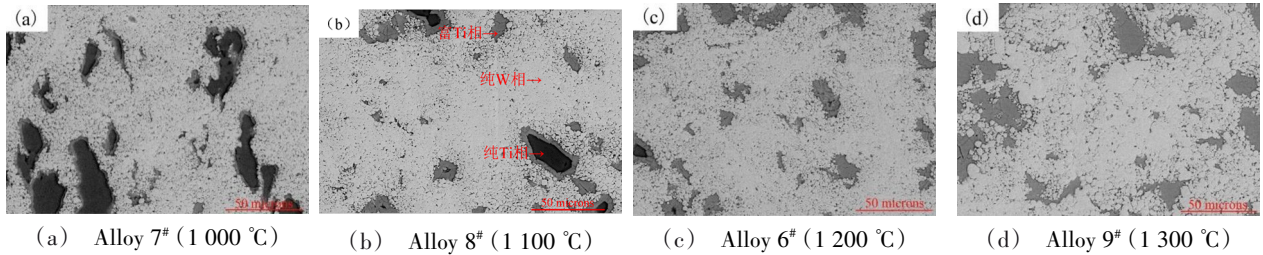


图3 不同HIP温度下的W-10Ti合金的组织形貌

Fig. 3 Microstructures of W-10Ti alloys at different HIP temperatures

由扩散系数的计算公式: $D=D_0\exp(-Q/RT)$ 可知,温度T与扩散系数成指数关系。结合图3可见:HIP温度是影响W-Ti合金化的重要因素。随着HIP温度从1 000 °C升高至1 300 °C时,W向Ti的扩散程度逐渐增大。在W-Ti相图^[10]中,超过1 230 °C,W与Ti便会形成完全固溶体,在本实验1 300 °CHIP时,W元素扩散完全进入了Ti颗粒,使纯Ti相消失,与相图符合。

为了进一步分析各相的晶体结构,对W-10Ti合金进行了TEM分析及EDS能谱分析,如图4所示。可以看出含W量为11%(a)的富Ti相的晶体结构为密排六方;含W量为16%(a)的富Ti相的晶体结构为

体心立方;含Ti量为2%(a)的富W相的晶体结构为体心立方。在W-Ti相图中^[10]可知:Ti由高温降至882 °C时会发生 $\beta\text{-Ti}\rightarrow\alpha\text{-Ti}$ 转变,W为Ti的 β 相稳定元素,W元素的加入会抑制Ti发生此转变,使此转变降至740 °C。同时并非所有富Ti相固溶体均会发生此转变,宋佳^[11]的研究表明,只有富Ti相中的W含量降低到一定地步时,室温富Ti相的晶体结构会由体心立方结构变成密排六方结构,与实验结果相符。密排六方结构的 $\alpha\text{-Ti}$ 脆性较大,因此在制备W-10Ti合金靶材时,要提高W与Ti的固溶程度,尽量避免形成 $\alpha\text{-Ti}$,使富Ti相保持体心立方结构。

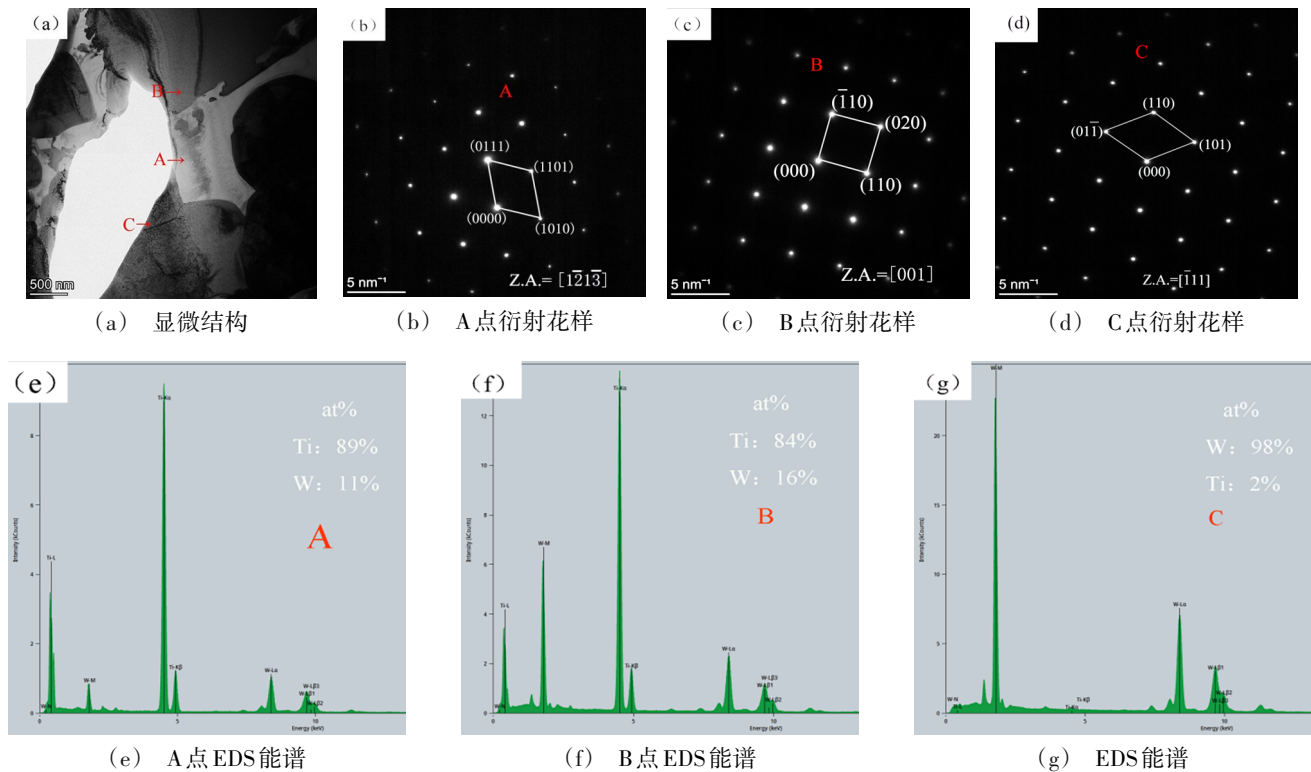


图4 富Ti相及富W相的TEM分析

Fig. 4 TEM analysis of Ti-rich phase and W-rich phase

经过以上研究可知:CIP压力和HIP温度均能影响W-10Ti合金的组织性能。随着CIP压力和HIP温度升高,W-10Ti合金的密度升高,纯Ti相含量降低。在1 000~1 300 °C HIP处理时,主要为W元素向Ti颗粒扩散。

度升高,W-10Ti合金的密度升高,纯Ti相含量降低。在1 000~1 300 °C HIP处理时,主要为W元素向Ti颗粒扩散。

粒中扩散,形成富Ti相,而W原子质量大、熔点高,较难形成空位,Ti难以向W原子中扩散。含W量较少的富Ti相在降温过程中会发生晶格转变,当W含量为11%(a)时,室温富Ti相为密排六方;当W含量为16%(a)时,室温富Ti相为体心立方。富W相的晶体结构为体心立方。

在130 MPa CIP、1 300 °C HIP的条件下得到了不含纯Ti相的W-10Ti合金(9#)。通过Image Pro软件

计算,在9#合金[图3(d)]中,富Ti相占比为28.65%。富Ti相作为W-10Ti合金中的有害相,含量越少越好^[12]。为了减少富Ti相,需要对合金进行高温处理,促进W与Ti扩散。

2.3 高温处理对W-10Ti合金组织的影响

对9#合金进行了1 300、1 400、1 500、1 700 °C的高温处理,期望降低富Ti相含量。所得到的10-13合金的SEM显微组织照片如图5所示。

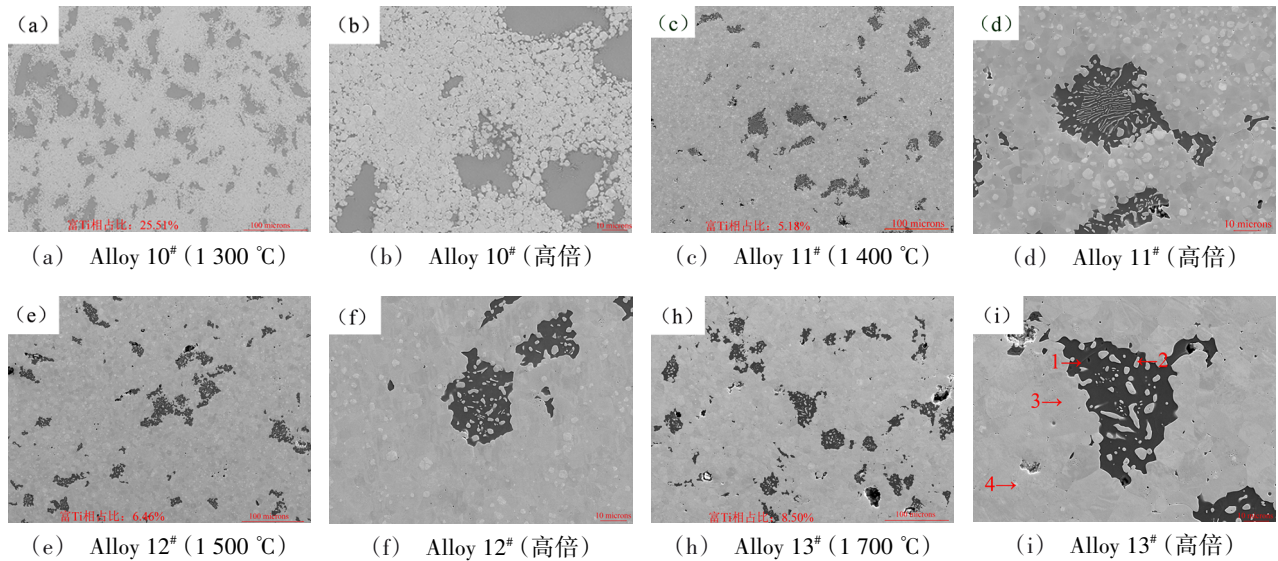


图5 不同温度下的W-10Ti合金的组织形貌

Fig. 5 Microstructures of W-10Ti alloy at different temperatures

结合Image Pro软件进行计算得出:在1 300 °C的处理条件下,富Ti相占比略微降低,降至25.51%;在1 400、1 500和1 700 °C的处理条件下,富Ti相占比明显降低,分别为5.18%、6.46%、8.50%。同时在图5中可以看出,当处理温度为1 400~1 700 °C时,富Ti相的显微形貌发生了明显变化,变为了岛状结构。对13#合金(1 700 °C)中不同点的EDS元素分析如表3所示。Point 1为含W量极少的富Ti相;Point 2为富Ti相;Point 3为理想成分[W:70%(a);Ti:30%(a)]的富W相;Point 4为含Ti量极少的富W相。结合王玉金等^[13]的研究可知:这种岛状结构,为富Ti相在降温过程中发生共析转变形成的共析组织。

根据文献[6]研究:这种共析组织的富Ti相所引起的薄膜污染粒子增加要远远大于无共析组织的富Ti相。所以W-10Ti的较佳高温处理温度范围为1 300~1400 °C,后续需在此温度区间开展更细致研究,获得最佳的高温处理温度,以使合金组织降低富Ti相含量的同时,避免产生共析岛状组织。

图6为12#(1 500 °C处理)和13#(1 700 °C处理)合金的金相照片,可以看出,W-10Ti合金的晶粒为等轴状,尺寸分布均匀;且随着处理温度升高,晶粒尺

寸逐渐变大。

表3 13#(1 700 °C处理)合金不同点处的EDS元素分析

Tab. 3 EDS elemental analysis at different points of alloy 13# (treated at 1 700 °C)

Point	W	Ti
1	1.1	98.9
2	23.2	76.8
3	69.1	30.9
4	94.4	5.6

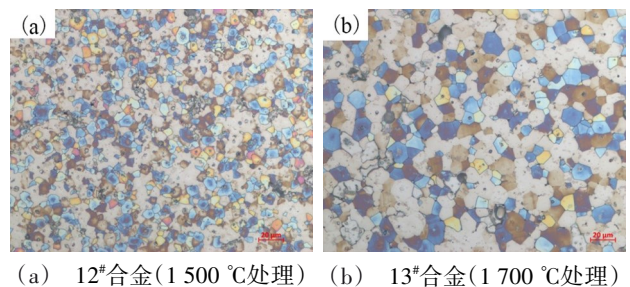


图6 高温处理后的W-10Ti金相组织

Fig. 6 W-10Ti microstructures after high temperature treatment

3 结论

(1)热等静压W-10Ti合金主要由纯W相、富Ti宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第5期

相固溶体组成,存在少量的富W相固溶体,当HIP温度低于1300℃时,还会存在纯Ti相。提高CIP压力和HIP温度能促进W-10Ti合金致密化和元素扩散,在130MPa CIP、1300℃HIP处理条件下,纯Ti相完全消失,得到了主要为富Ti相和纯W相,还有少量富W相的W-10Ti合金。

(2)含W量较少的富Ti相在降温过程中会发生晶格转变(由体心立方 β -Ti \rightarrow 密排六方 α -Ti转变),当W含量为11%(a)时,室温富Ti相为密排六方;当W含量为16%(a)时,室温富Ti相为体心立方。富W相的晶体结构为体心立方。

(3)温度是影响W与Ti扩散的最重要因素,处理温度为1300、1400、1500、1700℃时,富Ti相含量先降低后升高,在1400℃时降至最低,为5.18%。在超过1400℃处理时,富Ti相在降温时会形成有害的共析岛状组织。W-10Ti合金的较佳高温处理温度范围为1300~1400℃。

参考文献

[1] 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.

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

TANG Yueyue. The process and mechanism of large area solder bonding assisted by ultrasonic for WTi target and Cu backing plate[D]. Harbin Institute of Technology, 2019.

[3] 马福康. 等静压技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992.

MA Fukang. Isostatic pressing technique [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.

[4] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1997.

HUANG Peiyun. Principle of powder metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.

[5] DUNLOP J, WATERMAN E, BRAT T, et al. Effects of Ti-W target processing methods on defect generation during very large scale integrated device fabrication [J]. Journal of Vacuum

Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1992, 10(2): 305-312.

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

[7] WICKERSHAM C E, POOLE J E, MUELLER J J. Particle contamination during sputter deposition of W-Ti films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1992, 10(4): 1713-1717.

[8] WICKERSHAM C E, POOLE J E, MUELLER J J. Particle emission from W-10Ti sputtering targets [C]// IEEE Vlsi Multilevel Interconnection Conference. IEEE, 1991.

[9] 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(1): 3-8.

WANG Qingxiang, WANG Junlong. Study on the interdiffusion of W-Ti alloy and β phase stability [J]. Powder Metallurgy Technology, 2018, 36(1): 3-8.

[10] 殷为宏, 汤慧萍. 难熔金属材料与工程应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2012.

YIN Weihong, TANG Huiping. Refractory metal materials and engineering applications [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.

[11] 宋佳. W-10%Ti合金的制备工艺研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2010.

SONG Jia. Preparation of W-10%Ti alloys [D]. Harbin Institute of Technology, 2010.

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

DAL Weili. Investigation on the regulation of Ti-rich phase in W-10wt%Ti target for diffusion barrier film application [D]. Xi'an University of Technology, 2016.

[13] 王玉金, 宋佳, 贾德昌, 等. 烧结温度对W-10Ti合金显微组织和硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(8): 37-40, 46.

WANG Yujin, SONG Jia, JIA Dechang, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and hardness of W-10Ti alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(8): 37-40, 46.