

湿化学法制备 W-TiC 复合粉体及其 SPS 烧结行为

丁孝禹¹, 罗来马^{1,3}, 黄丽枚¹, 罗广南², 李 萍^{1,3}, 朱晓勇^{1,3}, 吴玉程^{1,3}

- (1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;
2. 中国科学院 等离子体物理研究所, 合肥 230031;
3. 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 合肥 230009)

摘 要: 采用湿化学法制备 W-TiC 复合粉体, 然后采用放电等离子体烧结(SPS)技术制备超细晶 W-TiC 复合材料, 并对其复合粉体形貌和烧结复合材料组织结构进行研究。结果表明, 对原始 TiC 粉进行活化预处理, 使 TiC 粉表面获得均匀分布的缺陷, 提高 TiC 粉表面的亲水性, 通过化学还原获得第二相 TiC 颗粒, 且均匀弥散分布于 W 基体晶界和晶粒内。采用 SPS 烧结技术获得的超细晶 W-TiC 复合材料晶粒尺寸为 400 nm, 致密度为 95%, 维氏显微硬度值 HV_{0.2} 达到 1280。

关键词: W-TiC 复合粉体; 湿化学法; 放电等离子体烧结; 活化预处理; 缺陷

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

Synthesis of W-TiC composite powders by wet-chemical process and its sintering behavior by SPS

DING Xiao-yu¹, LUO Lai-ma^{1,3}, HUANG Li-mei¹, LUO Guang-nan², LI Ping^{1,3}, ZHU Xiao-yong^{1,3}, WU Yu-cheng^{1,3}

- (1. School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
3. Laboratories of Nonferrous Metal Material and Processing Engineering of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: W-TiC composite powders were prepared by wet-chemical process, and ultra-fine grained W-TiC composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The surface morphologies of W-TiC composite powders and the microstructure of W-TiC composites were studied. The results show that TiC powders are subjected to chemical activation pretreatment to obtain uniform distribution of defects on the surface of TiC powder, thus increasing the hydrophilicity of the TiC surface. The second phase TiC particles are homogeneously and dispersively distribute in the grains and grain boundaries by chemical reduction. The grain size, relative density and the Vicker hardness HV_{0.2} of the ultra-fine grained W-TiC composites by SPS are 400 nm, 95% and 1280, respectively.

Key words: W-TiC composite powder; wet-chemical process; spark plasma sintering; activation pretreatment; defect

钨因具有高熔点、高导热率、高密度、低热膨胀系数、低蒸气压、低氩滞留、低溅射产额和高自溅射阈值等优异性能, 被认为是核聚变装置最有前途的面对等离子体第一壁材料^[1-10]。但是, W 具有低温脆性、界面结合力小、韧脆转变温度(约 400 °C)高、再结晶

温度(约 1400 °C)低和辐照脆化等应用缺陷, 从而限制了在其核聚变装置中的应用^[11-12]。为了克服纯 W 的上述脆性, 改善 W 的高温力学性能, 研究人员通过掺入少量的碳化物颗粒(如 TiC、HfC 和 ZrC 等)来弥散增强 W, 已取得很好的效果^[13-16]。TiC 具有高熔点、低密

基金项目: 国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项资助项目(2014GB121001, 2010GB109004); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2013HGCH0011)

收稿日期: 2014-03-20; **修订日期:** 2014-07-14

通信作者: 吴玉程, 教授, 博士; 电话: 0551-62901012; E-mail: luolaima@126.com

度、良好的高温强度, 以及与钨具有相似的热膨胀系数等性质, 而且可以和 W 形成(Ti,W)C 固溶体, 是 W 合金的一种较好的增强相。

机械合金化法是目前制备超细 W-TiC 复合粉体应用最广泛的一种方法, 然而, 因磨球和球磨罐的磨损, 易引入大量杂质, 进而引起成分的微量变化。同时, 球磨过程中引入大量的机械能, 使粉末处于高能活化状态, 加速了烧结过程中晶粒长大, 并且由于高的内应力, 烧坯易萌生裂纹。因此, 亟需寻找新的复合粉体制备方法。其中, 湿化学法作为一种制备超细粉的制备方法, 具有成分精确可控、制得的粉末纯度高且均匀性好等优点^[17-20]。由于 W 具有熔点高、自扩散系数低等特点, 采用传统的烧结方法来制备全致密 W 需要在 2000~2500 °C 保温很长时间, 晶粒存在着强烈的长大倾向。放电等离子体烧结(SPS)融等离子活化、热压、电阻加热为一体, 具有升温速度快、烧结时间短、晶粒均匀、有利于控制烧结体的细微结构、获得的材料致密度高、性能好等特点, 在纳米材料、复合材料等的制备中显示出极大的优越性, 现已应用于金属、陶瓷、复合材料以及纳米块体材料、非晶块体材料、梯度材料等功能材料的制备^[20-24]。谈军等^[24]采用 SPS 技术于 1700 °C 制备了晶粒细小的氧化物弥散强化 W 基复合材料, 有效提高了 W 的力学性能。本文作者通过湿化学法制备 W-TiC 复合粉体, 然后采用 SPS 烧结技术制备 W-TiC 复合材料, 对其复合粉体形貌和烧结复合材料组织结构进行了研究。

1 实验

实验所用的 TiC 粉(上海超尔纳米科技有限公司生产)平均粒径为 50 nm, 纯度为 99.9%。试验所用化学试剂有氢氟酸(分析纯, 含量 $\geq 40\%$, 国药集团化学试剂有限公司生产)和氟化铵(分析纯, 含量 $\geq 96.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司生产)。所用的超声波清洗器型号为 JK-450B, 功率为 450 W, 频率为 40 kHz。将 1~2 g 氟化铵溶于 500 mL 去离子水中, 在完全溶解的氟化铵中加入浓度约 40%的氢氟酸 20~40 mL, 搅拌均匀, 将 5 g TiC 粉加入上述溶液中, 室温下超声处理 30 min, 静置至粉体沉降后, 分离粗化液, 再用去离子水清洗粉体 3 次, 最后放在烘箱里 60 °C 烘干。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察化学活化前后粉末的表面形貌。将化学处理后的 5.0%TiC 粉加入由无水乙醇、氯化钨(WCl₆)、乳酸(C₃H₆O₃)、水合肼(H₄N₂·H₂O)和 2, 2-联吡啶混合搅拌的溶液中, 80 °C 超声加搅拌

3 h, 通过加入氨水调节 pH 保持 9~10, 静置至粉体沉降后, 再用无水乙醇清洗粉体 3 次, 最后放在烘箱里 60 °C 烘干。由于还原得到的 W 粉在溶液中易氧化, 故将复合粉体放置管式炉中于 800 °C 通氢气还原 2 h。采用 SU8020 型 FE-SEM 和 JEF-2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察复合粉体形貌, 利用 EDX 和 D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪(XRD)分析粉末的成分和物相。

将粉体装填在直径 20 mm 的石墨模具内, 采用放电等离子烧结技术, 烧结设备为德国的 SE-607。SPS 烧结工艺曲线如图 1 所示。烧结过程开始以 50 °C/min 的加热速度升温到 600 °C, 同时压制压力缓慢增加到 18 kN(约 57 MPa), 保温 1 min 后, 充氩气保护。然后以 100 °C/min 的加热速度升温到 900 °C, 保温 5 min, 紧接着升温到 1800 °C 烧结 1 min, 最后以 100 °C/min 的冷却速度冷却到室温, 得到直径 20 mm、厚度 2~3 mm 的试样。极快地加热速度和极短的高温停留时间避免了晶粒长大。为了在 SEM 观察中能清晰地分析表面形貌, 采用氨水、双氧水侵蚀剂(氨水 50 mL, 双氧水 50 mL)对抛光后的样品表面进行了浸蚀。采用阿基米德排水法测定样品的密度。在维氏显微硬度计(MH-3L)上测试材料的显微硬度, 载荷为 2 N, 保压时间为 20 s。在 SU8020 型场发射扫描电子显微镜上对材料的表面和断面形貌进行观察。用透射电子显微镜对复合材料微观组织结构进行分析表征。

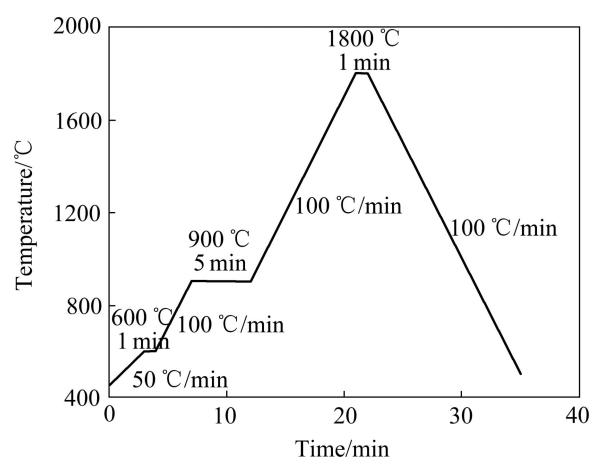


图 1 SPS 烧结工艺曲线

Fig. 1 Temperature profile of SPS process

2 结果与讨论

2.1 TiC 粉末预处理前后表面形貌

图 2(a)和 2(b)所示为一步活化预处理前 TiC 粉的

表面形貌。由高倍图 2(b)可以看出,原始 TiC 粉表面光滑、平整,无明显台阶缺陷。图 2(c)和 2(d)所示为经过氢氟酸和氟化铵按一定比例混合超声活化处理后的 TiC 粉表面形貌。可见,经过活化预处理后粉末的尺寸没有明显变化。从高放大倍数形貌可以看出,经过化学处理后 TiC 粉表面形成均匀分布的表面缺陷,对于固体材料,表面活性就意味着单位面积缺陷的数量,一般为表面缺陷,比如边缘、台阶以及吸附质岛的边缘等某些配位不饱和的表面原子或原子基团,这些部位易于吸附外来物质成键。常规化学镀包覆表面没有催化活性的陶瓷粉体,采用敏化、活化等预处理,目的就是在不具备催化活性表面附着 Pd 元素微颗粒,使表面易于吸附外来物质成键,实现化学镀沉积过程。本实验中的简化预处理工艺思路即为使碳化物粉体表面产生缺陷,即大量纳米级条状凸起物,直接成为 W 元素微颗粒吸附中心, W 颗粒依附这些条状凸起,发生吸附、形核和长大。与原始 TiC 粉相比,经过活化预处理后的 TiC 粉表面形成均匀分布的缺陷,使粉末表面呈微观粗糙不平的状态,增大了材料的比表面积,提高了 TiC 粉表面的亲水性,便于后续还原 W 粉沉积到活化 TiC 表面,形成包覆粉结构。

2.2 W-TiC 复合粉体的表征

图 3(a)所示为 W-TiC 复合粉体的形貌。由 SEM

像可以看出,复合粉体呈准球形,尺寸均匀,平均粒径约为 300 nm,从形貌上已无法区分 W 和 TiC 颗粒,颗粒表面没有发现明显的第二相,证明形成了 W-TiC 包覆粉结构。图 3(b)所示为复合粉体的 TEM 像,从图中可以看出明显的核壳包覆结构。图 3(c)所示为图 3(b)选定区域的能谱图。由 EDS 谱分析表明,选定区域主要由 W、Ti、C 和 O 元素组成,Cu 元素由于用的铜网被去掉。为了鉴定复合粉末在活化预处理前后物相是否发生变化,对复合粉体进行 XRD 分析,分析结果如图 4(a)所示。从图中可以看出,预处理后粉末的 XRD 谱主要是 W 的衍射峰,TiC 的衍射峰很弱,可能是由于 TiC 含量较低和 XRD 仪器扫描速度过快。这说明通过化学合成的 W-TiC 粉体纯度很高,中间过程没有引入杂质相。同时可以看到 W 的衍射峰峰值很强,峰的宽度很窄很尖锐,证明具有很好的晶体结晶度。说明相比机械合金化法因磨球和球磨罐的磨损易引入大量杂质,湿化学法成分精确可控、制得的粉末纯度高且均匀性好。

2.3 复合材料的微观组织结构

经 SPS 烧结 W-TiC 复合材料再经抛光、用氨水和双氧水浸蚀剂(氨水 50 mL,双氧水 50 mL)对抛光后的样品表面进行浸蚀,其表面的二次电子像(SEM)和背散射电子像(BSE)及其能谱如图 5 所示。从低倍

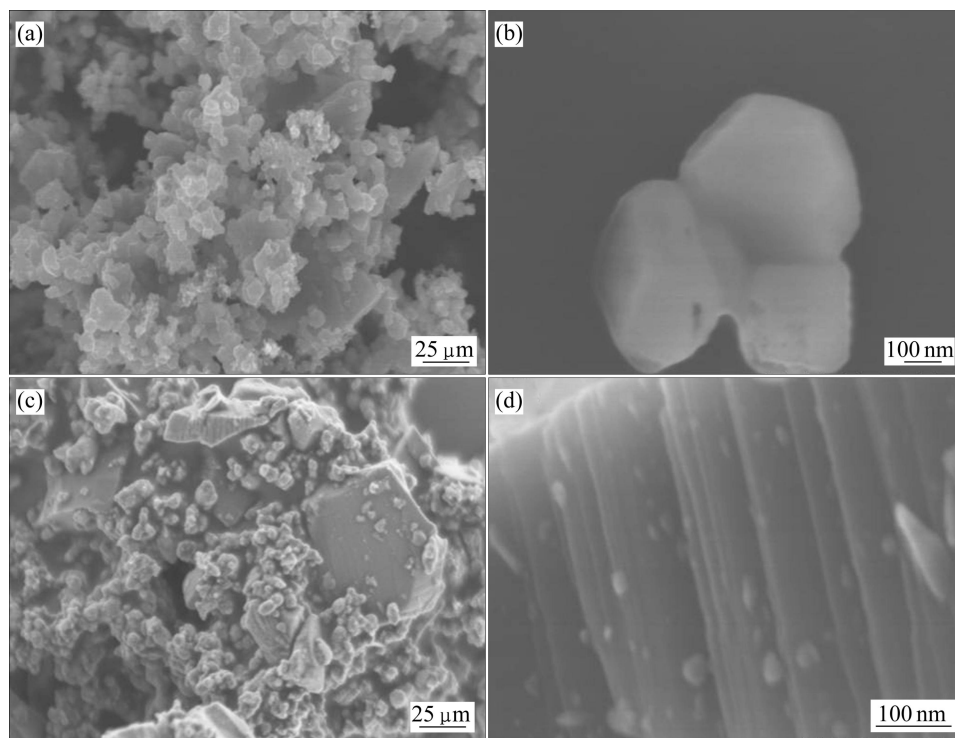


图 2 活化预处理前后 TiC 粉的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of TiC powder before and after pretreatment: (a), (b) Before pretreatment; (c), (d) After pretreatment

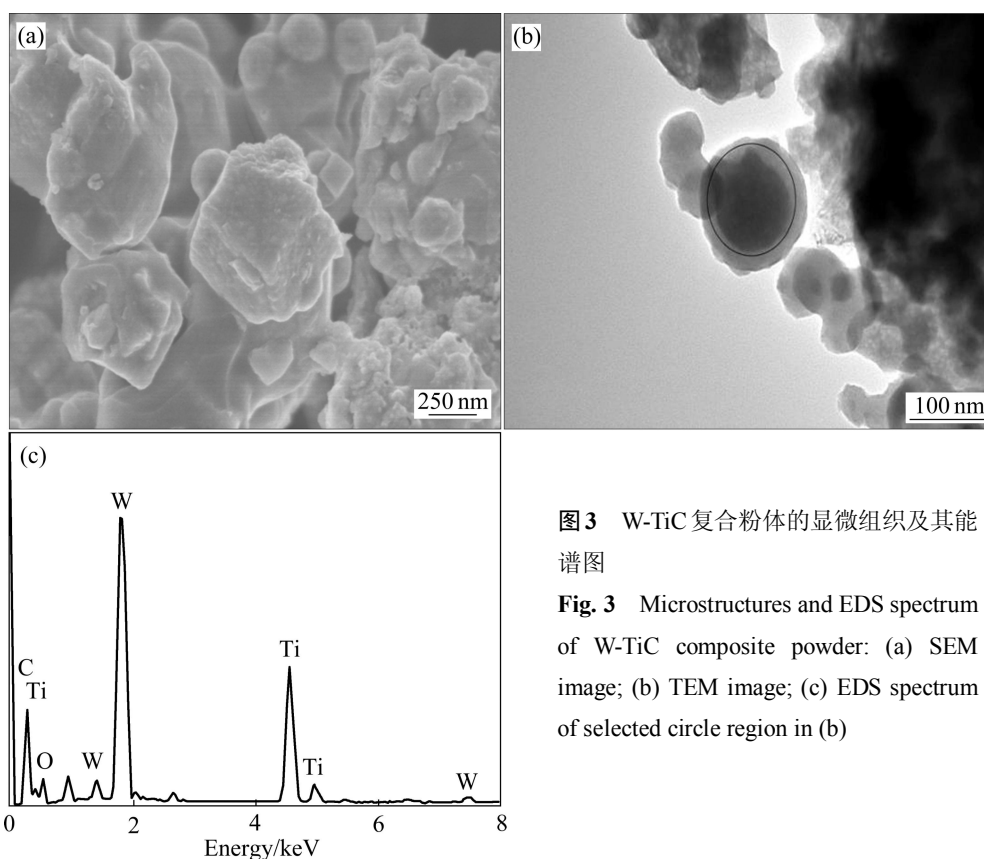


图 3 W-TiC 复合粉体的显微组织及其能谱图

Fig. 3 Microstructures and EDS spectrum of W-TiC composite powder: (a) SEM image; (b) TEM image; (c) EDS spectrum of selected circle region in (b)

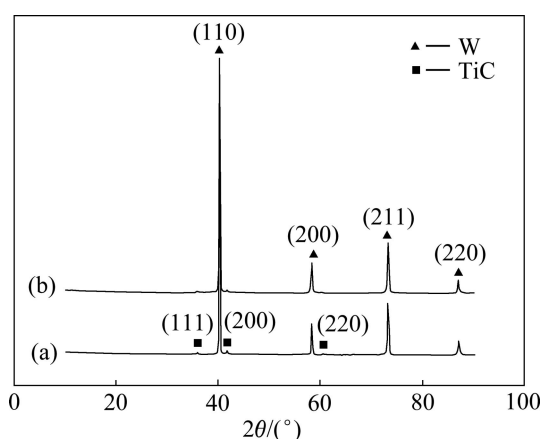


图 4 W-TiC 复合粉体活化预处理前后 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of W-TiC composite powder before (a) and after (b) pretreatment

SEM-BSE 像(见图 5(a)和 5(b))可以看出, 第二相 TiC 颗粒均匀弥散分布在三角晶界和 W 晶粒内, 没有明显的团聚发生。BSE 像(见 5(b)和 5(d))中白色的为 W 基体, 黑色为可能是由于磨样抛光过程中 TiC 脱落留下的凹坑, 灰色部分主要是第二相。EDS 结果表明, 第二相颗粒的化学成分为 W-Ti-C-O 固溶物, 因氧及其钛含量的不同而使得第二相颗粒在显微镜下呈现出

不同的颜色。能谱中氧的少量存在主要是由原始粉末中的 O 和烧结过程所引入的 O 所造成。从高倍 BSE 像(见图 5(d))可以看出, 超细 TiC 颗粒主要分布在单个 W 晶粒内, 晶粒内部细小弥散分布的第二相颗粒在拉伸过程中可有效的积累位错进而提高材料拉伸过程中的加工硬化能力, 避免过早出现局部软化。W-TiC 复合材料的 XRD 结果如图 4(b)所示。从 XRD 谱可以看出, SPS 烧结过程中没有引入杂质相。

图 6 所示为 W-TiC 复合材料的断口形貌。从图 6 中可以看出, 烧结体晶粒平均为 400nm, 说明在烧结过程中 W 颗粒没出现明显的长大现象。主要原因如下: 1) 由于采用了 SPS 烧结技术, 升温速度快, 烧结时间短, 烧结全程保持较大的压制压力; 2) 由于 TiC 颗粒在 W 晶界及晶粒内的聚集和钉扎, 降低了 W 的界面能, 使钨晶粒长大的驱动力减小; 同时起到钉扎原始钨晶界、增大晶界迁移阻力和有效地阻碍原始钨晶粒间聚集长大的作用。从高倍 SEM 像(见图 6(b))可以看出, W 颗粒之间及 TiC 与 W 基体结合强度较好, 孔隙很少。通过阿基米德排水法测得 W-TiC 复合材料的相对密度为 95%。通过维氏显微硬度计(MH-3L)测得 W-TiC 复合材料的显微硬度值 $HV_{0.2}$ 达到 1280, 这主要是由于烧结样品的致密度较高, 且其晶粒尺寸

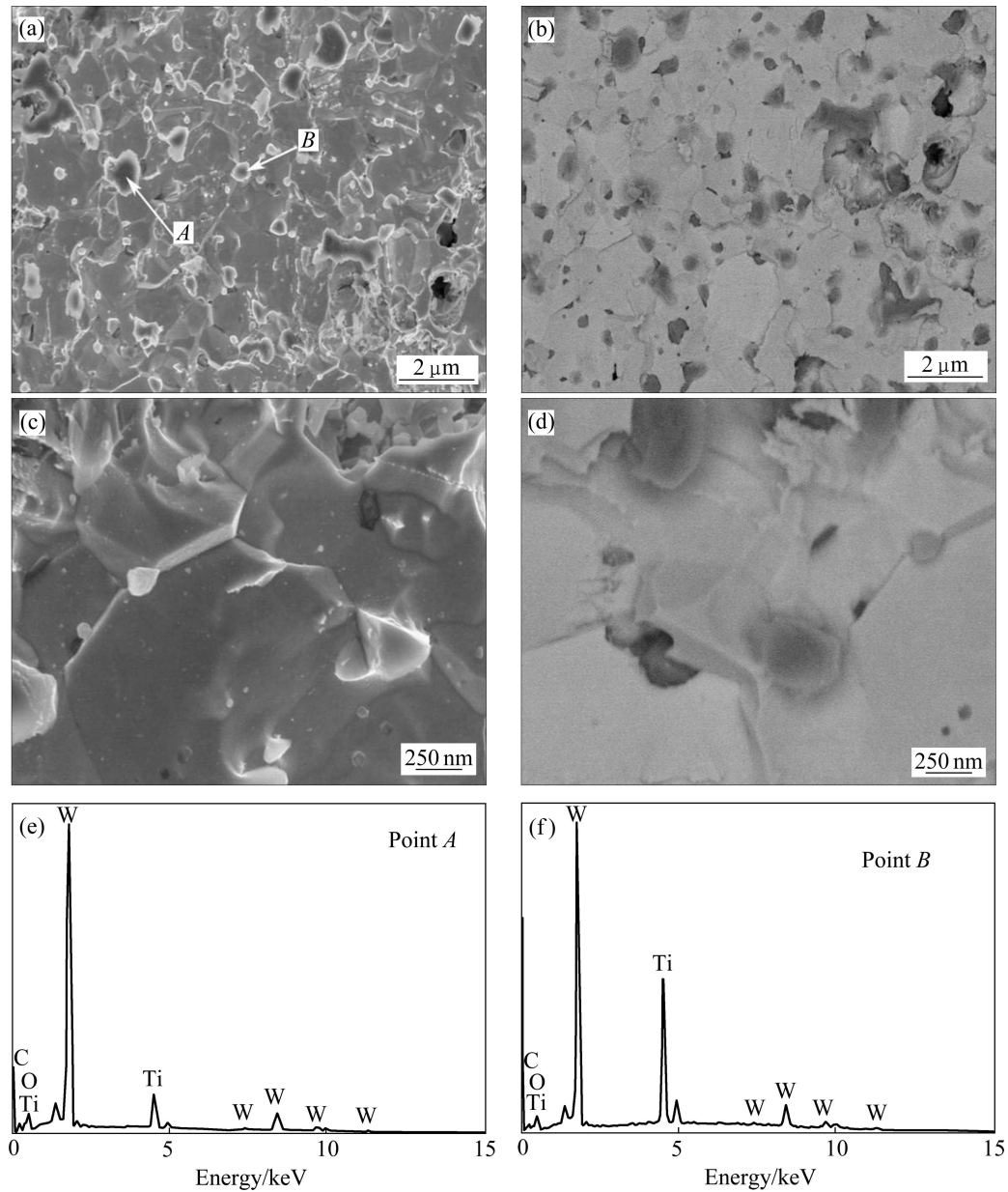


图 5 W-TiC 复合材料的显微照片及 EDS 谱

Fig. 5 SEM images((a), (c)) and BSE images((b), (d)) of W-TiC composites and EDS spectra ((e), (f)) of selected points in Fig. (a)

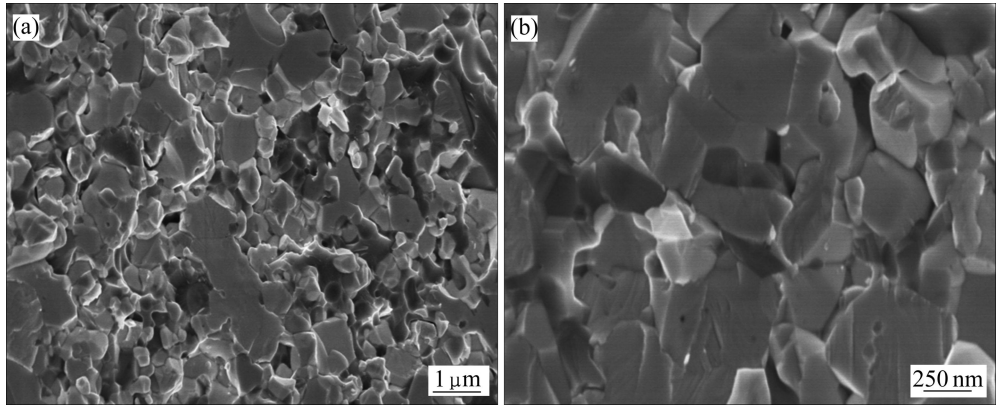


图 6 W-TiC 复合材料的断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of W-TiC composites: (a) Lower magnification; (b) Higher magnification

较细。由 Hall-Petch 关系可知, 晶粒尺寸越小, 强度越大, 硬度也相应增加。

图 7 所示为 W-TiC 复合材料的 TEM 像。由图 7(a) 可以明显看到超细的第二相 TiC 颗粒分布在单个 W 晶粒内。从图 7(b) 可以看出 W 晶粒内部出现了位错(如图中箭头所示)。这些位错和在大变形材料中观察到的位错很相似, 表明在 SPS 烧结过程中, 极高的压制压力使粉末颗粒发生了变形。产生高密度的位错主要是因为粉末在烧结过程中高温停留时间短(仅 1min), 没有足够的时间达到热平衡来消除这些缺陷。这些高密度的位错可能会提高复合材料的强度和硬度。

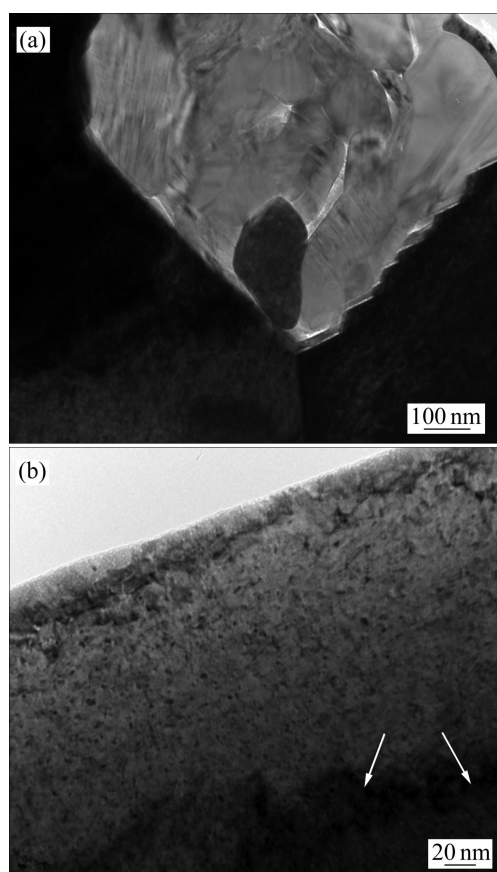


图 7 W-TiC 复合材料的 TEM 像

Fig. 7 TEM images of W-TiC composites: (a) Overview of W; (b) Dislocations in W grain

3 结论

1) 通过氟化铵和氢氟酸混合液为活化液的常温超声波辅助活化处理, 使 TiC 粉表面获得均匀分布的缺陷, 提高了 TiC 粉表面的亲水性, 便于后续还原 W 粉沉积到活化 TiC 表面, 形成核壳结构。

2) 采用化学还原和放电等离子烧结技术制备了

高致密度超细晶 TiC 颗粒增强 W-TiC 复合材料。采用湿化学法可获得第二相 TiC 颗粒均匀弥散分布于 W 基体晶界和晶粒内。

3) TiC 的加入促进了 W 的烧结致密化, 抑制了 W 晶粒的长大, 由于 SPS 工艺的加热速度极快, 保温时间极短, 采用该工艺可获得晶粒尺寸约为 400 nm、相对密度为 95%、维氏显微硬度值 $HV_{0.2}$ 达到 1280 的超细晶 W-TiC 复合材料。

REFERENCES

- [1] HAN Y, FAN J L, LIU T, CHENG H C, TIAN J M. The effects of ball-milling treatment on the densification behavior of ultra-fine tungsten powder[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29: 743–750.
- [2] MONDAL A, UPADHYAYA A, AGRAWAL D. Effect of heating mode on sintering of tungsten[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, 28: 597–600.
- [3] KURISHITA H, MATSUO S, ARAKAWA H, NARUI M, YAMAZAKI M, SAKAMOTO T, KOBAYASHI S, NAKAI K, TAKIDA T, TAKEBE K, KAWAI M, YOSHIDA N. High temperature tensile properties and their application to toughness enhancement in ultra-fine grained W-(0-1.5)wt% TiC[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386/388: 579–582.
- [4] CHANTHAPAN S, KULKARNI A, SINGH J, HAINES C, KAPOOR D. Sintering of tungsten powder with and without tungsten carbide additive by field assisted sintering technology[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 31: 114–120.
- [5] 王超, 贺跃辉, 彭超群, 王世良, 刘新利. 一维 W 纳米材料的场发射性能及其可控制备的研究发展[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(6): 1632–1641.
WANG Chao, HE Yue-hui, PENG Chao-qun, WANG Shi-liang, LIU Xin-li. Research progress in field emission properties and controllable preparation of one-dimensional W nano-materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1632–1641.
- [6] 陈勇, 吴玉程, 于福文, 陈俊凌. La_2O_3 弥散强化钨合金的组织性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(5): 822–824.
CHEN Yong, WU Yu-cheng, YU Fu-wen, CHEN Jun-ling. Study on structure and property of tungsten alloy strengthened with dispersed La_2O_3 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(5): 822–824.
- [7] 种法力, 于福文, 陈俊凌. W-TiC 合金面对等离子体材料及其电子束热负荷实验研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(4): 429–433.
ZHONG Fa-li, YU Fu-wen, CHEN Jun-ling. W-TiC alloy plasma facing materials and heat flux performance test under electron

- beam facility[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(4): 429–433.
- [8] 朱玲旭, 燕青芝, 郎少庭, 徐磊, 葛昌纯. 钨基面向等离子体材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3522–3528.
- ZHU Ling-xu, YAN Qing-zhi, LANG Shao-ting, XU Lei, GE Chang-chun. Research progress of tungsten-base materials as plasma facing materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3522–3528.
- [9] TAN Jun, ZHOU Zhang-jian, ZHU Xiao-peng, GUO Shuang-quan, QU Dan-dan, LEI Ming-kai, GE Chang-chun. Evaluation of ultra-fine grained tungsten under transient high heat flux by high-intensity pulsed ion beam[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 1081–1085.
- [10] 范景莲, 龚星, 祁美贵, 刘涛, 黄伯云. 细晶钨合金的制备与动态失效行为[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(12): 2143–2148.
- FAN Jing-lian, GONG Xing, QI Mei-gui, LIU Tao, HUANG Bai-yun. Fabrication of fine-grain tungsten heavy alloy and its dynamic failure behavior[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(12): 2143–2148.
- [11] KAJIOKA M, SAKAMOTO T, NAKAI K, KOBAYASHI S, KURISHITA H, MATSUO S, ARAKAWA H. Effects of plastic working and MA atmosphere on microstructures of recrystallized W-1.1%TiC[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417: 512–515.
- [12] CUI K, SHEN Y Z, YU J, JI B. Microstructural characteristics of commercial purity W and W-1%La₂O₃ alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 143–151.
- [13] LEE D, UMER M A, RYU H J, HONG S H. The effect of HfC content on mechanical properties HfC-W composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 44: 49–53.
- [14] LEE D, UMER M A, RYU H J, HONG S H. Elevated temperature ablation resistance of HfC particle-reinforced tungsten composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 43: 89–93.
- [15] ZHANG T Q, WANG Y J, ZHOU Y, SONG G M. High temperature electrical resistivities of ZrC particle-reinforced tungsten-matrix composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, 28: 498–502.
- [16] MATSUO S, KURISHITA H, ARAKAWA H, OGAWA T, HASEGAWA A, ABE K, ARAKAWA H, MATSUO S, TAKIDA T, TAKEBE K, KAWAI M, YOSHIDA N. Deformability enhancement in ultra-fine grained, Ar-contained W compacts by TiC additions up to 1.1%[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 492: 475–480.
- [17] XIA M, YAN Q Z, XU L, GUO H Y, ZHU L X, GE C C. Bulk tungsten with uniformly dispersed La₂O₃ nanoparticles sintered from co-precipitated La₂O₃/W nanoparticles[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 434: 85–89.
- [18] XIA M, YAN Q Z, XU L, ZHU L X, GUO H Y, GE C C. Synthesis of TiC/W core-shell nanoparticles by precipitate-coating process[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 430: 216–220.
- [19] WAHLBERG S, YAR M A, ABUELNAGA M O, SALEM H G, JOHNSSON M, MUHAMMED M. Fabrication of nanostructured W-Y₂O₃ materials by chemical methods[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 12622–12628.
- [20] YAR M A, WAHLBERG S, BERGQVIST H, SALEM H G, JOHNSSON M, MUHAMMED M. Chemically produced nanostructured ODS-lanthanum oxide-tungsten composites sintered by spark plasma[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 408: 129–135.
- [21] 崔教林, 杨炜, 赵伟敏, 徐雪波. SPS法制备p-型四元Al-Bi-Sb-Te合金的微结构与热电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(10): 1526–1531.
- CUI Jiao-lin, YANG Wei, ZHAO Wei-min, XU Xue-bo. Microstructures and thermoelectric properties of p-type quaternary Al-Bi-Sb-Te alloys prepared by spark plasma sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(10): 1526–1531.
- [22] XIAO Shu-long, XU Li-juan, YU Hong-bao, TIAN Jing, CHEN Yu-yong. Microstructure and mechanical properties of Ti-45Al-5.5(Cr,Nb,B,Ta) alloy sintered at different SPS temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 2960–2964.
- [23] ZHANG Zhao-hui, SHEN Xiang-bo, WANG Fu-chi, WEI Sai, LI Shu-kui, CAI Hong-nian. Microstructure characteristics and mechanical properties of TiB/Ti-1.5Fe-2.25Mo composites synthesized in situ using SPS process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 2598–2604.
- [24] 谈军, 周张健, 屈丹丹, 马垚, 李明. 放电等离子烧结制备超细晶粒W-TiC复合材料[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(11): 1990–1993.
- TAN Jun, ZHOU Zhang-jian, QU Dan-dan, MA Yao, LI Ming. Fabrication of Ultra Fine Grained W-TiC Composites by Spark Plasma Sintering[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(11): 1990–1993.

(编辑 龙怀中)