



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111876621 A

(43) 申请公布日 2020.11.03

(21) 申请号 202010750774.1

(22) 申请日 2020.07.30

(71) 申请人 金堆城钼业股份有限公司

地址 710065 陕西省西安市高新区锦业一路88号

(72) 发明人 刘仁智 朱琦 安耿 席莎 王娜
吴吉娜 党晓明 周莎 李晶

(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务所 61216

代理人 孙雅静

(51) Int. Cl.

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 27/04 (2006.01)

B22F 3/24 (2006.01)

B22F 5/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种低氧钼铌合金、管材及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低氧钼铌合金、管材及制备方法,低氧钼铌合金的制备方法包括:原料依次经过脱氧、冷等静压、一次热处理和二次热处理;所述的原料为钼粉和铌粉;所述一次热处理的温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,一次热处理时间3~6h;所述二次热处理的温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,二次热处理时间8~10h。脱氧后要求钼粉中的氧含量为 $\leq 0.06\%$,脱氧后要求铌粉中的氧含量为 $\leq 0.1\%$;本发明的制备方法,通过更加经济的制备方法得到低氧高致密性钼铌合金,再通过锻造制备多规格钼铌合金管,密度高、氧含量低。

1. 一种低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,包括:原料依次经过脱氧、冷等静压、一次热处理和二次热处理;

所述的原料为钼粉和铌粉;

所述一次热处理的温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,一次热处理时间3~6h;

所述二次热处理的温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,二次热处理时间8~10h。

脱氧后要求钼粉中的氧含量 $\leq 0.06\%$,脱氧后要求铌粉中的氧含量 $\leq 0.1\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述一次热处理的温度为 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$,一次热处理时间3~6h;

所述二次热处理的温度为 $1950\sim 2000^{\circ}\text{C}$,二次热处理时间8~10h。

3. 根据权利要求1或2所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述的钼粉和铌粉分别脱氧后混合进行冷等静压处理得到钼铌合金生坯,钼铌合金生坯经不锈钢包套包裹密封后在高温炉中进行一次热处理得到钼铌合金半生坯,钼铌合金半生坯去除不锈钢包套后于氢气炉中进行二次热处理得到低氧钼铌合金。

4. 根据权利要求1或2所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述钼粉的费氏粒度 $\leq 2.5\mu\text{m}$,钼粉脱氧处理包括:氢气炉中 1000°C 保持120min;

按质量百分比计,铌粉的含量 $\leq 5\%$,或者 $90\% \geq$ 铌粉的含量 $\geq 10\%$,铌粉的激光粒度 $\leq 5\mu\text{m}$, $d_{50} \leq 25\mu\text{m}$;

铌粉脱氧处理包括:铌粉中加入碳粉混料,碳粉占铌粉和碳粉总重量百分比为 $0.02\% \sim 0.1\%$, $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛脱氧处理;或者,铌粉在一氧化碳气氛中脱氧处理,处理温度为 1700°C 。

5. 根据权利要求1或2所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述的一次热处理包括:冷等静压处理后得到的钼铌合金生坯放入高温炉中热处理,加热温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,加热时间3~6h,得到钼铌合金半生坯。

6. 根据权利要求1或2所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述的二次热处理包括:将一次热处理得到的钼铌合金半生坯放入氢气炉中热处理,加热温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,得到低氧钼铌合金。

7. 根据权利要求1或2所述的低氧钼铌合金的制备方法,其特征在于,所述的冷等静压包括:将脱氧后的铌粉和脱氧后的钼粉混合进行冷等静压,压制工艺 $160\sim 180\text{MPa}$,形成钼铌合金生坯;

钼铌合金生坯用不锈钢包套包裹,在加热温度 $\geq 500^{\circ}\text{C}$,抽真空 10^{-3}Pa 后密封。

8. 一种低氧钼铌合金,其特征在于,所述的低氧钼铌合金采用权利要求1-7任一权利要求所述的低氧钼铌合金的制备方法制备得到;低氧钼铌合金的密度 $\geq 9.4\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$ 。

9. 一种低氧钼铌合金管材的制备方法,其特征在于,将权利要求8所述的低氧钼铌合金进行锻造加工,加热温度大于 1400°C ,加热时间 $\geq 1\text{h}$,道次变形量 $\geq 20\%$,加热一次锻造一到两道次,得到低氧钼铌合金管材。

10. 一种低氧钼铌合金管材,其特征在于,所述的低氧钼铌合金管材采用权利要求9所述的低氧钼铌合金管材的制备方法制备得到;钼铌合金管材的密度 $\geq 9.9\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$ 。

一种低氧钼铌合金、管材及制备方法

技术领域

[0001]

[0002] 本技术属于粉末冶金领域,具体涉及一种低氧钼铌合金、管材及制备方法。

背景技术

[0003] 目前钼铌合金的制备方法多采用电子束熔炼制备或热等静压或真空烧结技术。而电子束熔炼的钼铌合金晶粒粗大且成本高;热等静压的方法也存在成本高、制备产品规格受限的缺陷,真空烧结存在密度偏低、氧含量偏高的缺点。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种低氧钼铌合金、管材及制备方法,通过原料处理、真空封装、低温预烧、高温烧结的方法制备钼铌合金,成本低、规格不受限、氧含量低、晶粒细小,易于推广。

[0005] 为达到上述目的本发明采取的技术方案包括:

[0006] 一种低氧钼铌合金的制备方法,包括:原料依次经过脱氧、冷等静压、一次热处理和二次热处理;

[0007] 所述的原料为钼粉和铌粉;

[0008] 所述一次热处理的温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,一次热处理时间3~6h;

[0009] 所述二次热处理的温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,二次热处理时间8~10h。

[0010] 脱氧后要求钼粉中的氧含量 $\leq 0.06\%$,脱氧后要求铌粉中的氧含量为 $\leq 0.1\%$ 。

[0011] 可选的,所述一次热处理的温度为 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$,一次热处理时间3~6h;

[0012] 所述二次热处理的温度为 $1950\sim 2000^{\circ}\text{C}$,二次热处理时间8~10h。

[0013] 可选的,所述的钼粉和铌粉分别脱氧后混合进行冷等静压处理得到钼铌合金生坯,钼铌合金生坯经不锈钢包套包裹密封后在高温炉中进行一次热处理得到钼铌合金半生坯,钼铌合金半生坯去除不锈钢包套后于氢气炉中进行二次热处理得到低氧钼铌合金。

[0014] 可选的,所述钼粉的费氏粒度 $\leq 2.5\mu\text{m}$,钼粉脱氧处理包括:氢气炉中 1000°C 保持120min;

[0015] 按质量百分比计,铌粉的含量 $\leq 5\%$,或者 $90\% \geq$ 铌粉的含量 $\geq 10\%$,铌粉的激光粒度 $\leq 5\mu\text{m}$, $d_{50} \leq 25\mu\text{m}$;

[0016] 铌粉脱氧处理包括:铌粉中加入碳粉混料,碳粉占铌粉和碳粉总重量百分比为 $0.02\% \sim 0.1\%$, $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛脱氧处理;或者,铌粉在一氧化碳气氛中脱氧处理,处理温度为 1700°C 。

[0017] 可选的,所述的一次热处理包括:冷等静压处理后得到的钼铌合金生坯放入高温炉中热处理,加热温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,加热时间3~6h,得到钼铌合金半生坯。

[0018] 可选的,所述的二次热处理包括:将一次热处理得到的钼铌合金半生坯放入氢气炉中热处理,加热温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,得到低氧钼铌合金。

[0019] 可选的,所述的冷等静压包括:将脱氧后的钼粉和脱氧后的铌粉混合进行冷等静压,压制工艺160~180MPa,形成钼铌合金生坯;

[0020] 钼铌合金生坯用不锈钢包套包裹,在加热温度 $\geq 500^{\circ}\text{C}$,抽真空 10^{-3}Pa 后密封。

[0021] 一种低氧钼铌合金,所述的低氧钼铌合金采用本发明所述的低氧钼铌合金的制备方法制备得到;低氧钼铌合金的密度 $\geq 9.4\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$ 。

[0022] 一种低氧钼铌合金管材的制备方法,将本发明所述的低氧钼铌合金进行锻造加工,加热温度大于 1400°C ,加热时间 $\geq 1\text{h}$,道次变形量 $\geq 20\%$,加热一次锻造一到两道次,得到低氧钼铌合金管材。

[0023] 一种低氧钼铌合金管材,所述的低氧钼铌合金管材采用本发明所述的低氧钼铌合金管材的制备方法制备得到;钼铌合金管材的密度 $\geq 9.9\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$ 。

[0024] 本发明的优点:

[0025] 本发明的制备方法,通过更加经济的制备方法得到低氧高致密性钼铌合金,再通过锻造制备多规格钼铌合金管,密度高、氧含量低。

附图说明

[0026] 附图是用来提供对本公开的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本公开,但并不构成对本公开的限制。在附图中:

[0027] 图1为本发明的钼铌烧结组织照片;

[0028] 图2为实施例1制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片;

[0029] 图3为实施例2制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片;

[0030] 图4为实施例3制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片。

具体实施方式

[0031] 以下结合附图对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开,并不用于限制本公开。

[0032] 本发明提供了一种低氧钼铌合金、管材及制备方法,通过原料处理、真空封装、低温预烧、高温烧结的方法制备钼铌合金,成本低、规格不受限、氧含量低、晶粒细小,易于推广。具体包括:

[0033] 1) 钼粉的费氏粒度 $\leq 2.5\mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.97\%$,钼粉脱氧处理:氢气炉中 1000°C 保持120min;

[0034] 2) 按质量百分比计(钼粉与铌粉的总量为100%),铌粉含量 $\leq 5\%$,或者 $90\% \geq$ 铌粉的含量 $\geq 10\%$,纯度 99.95% ;铌粉的激光粒度 $\leq 5\mu\text{m}$, $d_{50} \leq 25\mu\text{m}$,铌粉中加入碳粉混料1h,碳粉纯度 99.99% ,碳粉占铌粉和碳粉重量百分比 $0.02 \sim 0.1\%$, $1400 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛脱氧处理,脱氧后球磨处理2.0h;或者铌粉在一氧化碳气氛中脱氧处理,处理温度为 1700°C 。

[0035] 脱氧后要求钼粉中的氧含量为 $\leq 0.06\%$,脱氧后要求铌粉中的氧含量为 $\leq 0.1\%$;

[0036] 3) 将脱氧球磨后的铌粉加入1)处理后的钼粉中,在真空混料罐中混合4h,混合后放入管状胶膜进行冷等静压,压制工艺160~180MPa,形成单支100kg以上大规格生坯;

[0037] 4) 将成形生坯外圆及端面修整,用不锈钢包套包裹,在加热温度 $\geq 500^{\circ}\text{C}$,抽真空

10^{-3} Pa后密封;

[0038] 5) 将封好包套的钼铌合金生坯放入高温炉,普通高温炉,不需要真空也不需要还原气氛,加热温度 $\leq 1300^{\circ}\text{C}$,加热时间3~6h,得到半生坯;

[0039] 6) 将不锈钢包套去掉,钼铌合金半生坯放入氢气炉,加热温度 $\geq 1950^{\circ}\text{C}$,得到致密化钼铌合金,密度 $\geq 9.4\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$;

[0040] 得到的低氧钼铌合金的钼铌烧结组织照片见图1,图1中的结果说明,通过本发明的方法制备得到的钼铌合金晶粒大小均匀,烧结孔少,致密性高。

[0041] 7) 将致密化钼铌合金管坯进行锻造加工,加热温度大于 1400°C ,加热时间 $\geq 1\text{h}$,道次变形量 $\geq 20\%$,加热一次锻造一到两道次,加工钼铌合金管材密度 $\geq 9.9\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% \leq 0.02\%$,可加工成不同规格、不同形状的钼铌合金管靶。

[0042] 实施例1:

[0043] 制备的钼铌合金中铌含量为5%,纯度99.95%;

[0044] 1) 钼粉的费氏粒度 $2.5\mu\text{m}$,将钼粉脱氧处理:氢气炉中 1000°C 保持120min;

[0045] 2) 铌粉的激光粒度 $5\mu\text{m}$, $d_{50}=25\mu\text{m}$,首先检测铌粉氧含量,铌粉中氧含量为0.5%时进行 1700°C 一氧化碳气氛脱氧处理2h,一氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$,脱氧后检测氧含量为0.08%:进行下一步真空球磨处理2.0h,真空度 10^{-3}Pa ;

[0046] 3) 将脱氧球磨后铌粉加入1)处理后的钼粉中,在真空混料罐中混合4h,真空度 10^{-3}Pa ,混合后放入管状胶膜进行冷等静压,压制工艺180MPa,形成单支100kg大规格生坯;

[0047] 4) 将成形生坯外圆及端面修整,用不锈钢包套包裹,在加热温度 500°C ,抽真空 10^{-3}Pa 后密封;

[0048] 5) 将封好包套的钼铌合金生坯放入普通高温炉,不需要真空也不需要还原气氛,加热温度 1300°C ,加热时间6h,得到半生坯;

[0049] 6) 将不锈钢包套去掉,钼铌合金半生坯放入氢气炉,加热温度 1950°C ,保温时间10h,得到致密化钼铌合金,密度为 $9.6\text{g}/\text{cm}^3$, $0\% = 0.02\%$;

[0050] 7) 将致密化钼铌合金管坯进行锻造加工,加热温度 1400°C ,加热时间1h,道次变形量30%,加热一次锻造两道次,加工钼铌合金管材相对密度98%, $0\% = 0.02\%$,可加工成不同规格、不同形状的钼铌合金管靶。

[0051] 图2为实施例1制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片;该照片中显示的结构说明铌金属含量较低,铌金属分布均匀,钼铌合金晶粒大小均匀,烧结孔少,致密性高。

[0052] 实施例2:

[0053] 制备的钼铌合金中铌含量为10%,纯度99.95%;

[0054] 1) 钼粉的费氏粒度 $1.5\mu\text{m}$,将钼粉脱氧处理:氢气炉中 1000°C 保持120min;

[0055] 2) 铌粉的激光粒度 $3.5\mu\text{m}$, $d_{50}=22\mu\text{m}$,首先检测铌粉氧含量,铌粉中氧含量为0.8%,在铌粉中加入碳粉0.05%,碳粉纯度99.99%,真空混料机中混合1.5h,进行 1600°C 一氧化碳气氛脱氧处理2h,一氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$,脱氧后检测氧含量:b) 当铌粉脱后氧含量为0.06%,进行下一步真空球磨处理2.0h,真空度 10^{-3}Pa ;

[0056] 3) 将脱氧球磨后铌粉加入1)处理后的钼粉中,在真空混料罐中混合4h,真空度 10^{-3}Pa ,混合后放入管状胶膜进行冷等静压,压制工艺160MPa,形成单支150kg大规格生坯;

[0057] 4) 将成形生坯外圆及端面修整,用不锈钢包套包裹,在加热温度 600°C ,抽真空

10^{-3} Pa后密封;

[0058] 5) 将封好包套的钼铌合金生坯放入普通高温炉,不需要真空也不需要还原气氛,加热温度 1200°C ,加热时间5h,得到半生坯;

[0059] 6) 将不锈钢包套去掉,钼铌合金半生坯放入氢气炉,加热温度 2000°C ,保温时间8h,得到致密化钼铌合金,密度 $9.4\text{g}/\text{cm}^3$, $0\%=0.015\%$;

[0060] 7) 将致密化钼铌合金管坯进行锻造加工,加热温度 1450°C ,加热时间1h,道次变形量40%,加热一次锻造两道次,加工钼铌合金管材相对密度97%, $0\%=0.015\%$,可加工成不同规格、不同形状的钼铌合金管靶。

[0061] 图3为实施例2制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片;该照片中显示的结构说明铌金属含量较高,铌金属分布均匀,钼铌合金晶粒大小均匀,烧结孔少,致密性高。

[0062] 实施例3:

[0063] 制备的钼铌合金中铌含量12%,纯度99.95%;

[0064] 1) 钼粉的费氏粒度 $2.0\mu\text{m}$,将钼粉脱氧处理:氢气炉中 1000°C 保持120min;

[0065] 2) 铌粉的激光粒度 $2\mu\text{m}$, $d_{50}=20\mu\text{m}$,a) 首先检测铌粉氧含量,铌粉中氧含量1.0%,在铌粉中加入碳粉0.01%,碳粉纯度99.99%,真空混料机中混合1h后,进行 1400°C 一氧化碳气氛脱氧处理1.5h,一氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$,脱氧后检测氧含量:铌粉中氧含量0.5%,在铌粉中加入碳粉0.03%,碳粉纯度99.99%,真空混料机中混合1h后,进行 1600°C 一氧化碳气氛脱氧处理1.5h,一氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$,脱氧后再次检测氧含量:铌粉脱氧后氧含量0.2%,再次进行 1400°C 一氧化碳气氛脱氧处理1.0h,一氧化碳纯度 $\geq 99.99\%$,脱氧后检测氧含量为0.07%:进行下一步真空球磨处理2.0h,真空度 10^{-3} Pa;

[0066] 3) 将脱氧球磨后铌粉加入1)处理后的钼粉中,在真空混料罐中混合4h,真空度 10^{-3} Pa,混合后放入管状胶膜进行冷等静压,压制工艺170MPa,形成单支100kg大规格生坯;

[0067] 4) 将成形生坯外圆及端面修整,用不锈钢包套包裹,在加热温度 500°C ,抽真空 10^{-3} Pa后密封;

[0068] 5) 将封好包套的钼铌合金生坯放入普通高温炉,不需要真空也不需要还原气氛,加热温度 1300°C ,加热时间6h,得到半生坯;

[0069] 6) 将不锈钢包套去掉,钼铌合金半生坯放入氢气炉,加热温度 2000°C ,保温时间10h,得到致密化钼铌合金,密度 $9.8\text{g}/\text{cm}^3$, $0\%=0.01\%$;

[0070] 7) 将致密化钼铌合金管坯进行锻造加工,加热温度 1400°C ,加热时间1h,道次变形量30%,加热一次锻造两道次,加工钼铌合金管材相对密度100%, $0\%=0.01\%$,可加工成不同规格、不同形状的钼铌合金管靶。

[0071] 图4为实施例3制备得到的钼铌管靶材热处理后微观组织照片;该照片中显示的结构说明铌金属含量较高,铌金属分布均匀,钼铌合金晶粒大小均匀,烧结孔少,致密性高。

[0072] 以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式,但是,本公开并不限于上述实施方式中的具体细节,在本公开的技术构思范围内,可以对本公开的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本公开的保护范围。

[0073] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0074] 此外,本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本公开的思想,其同样应当视为本公开所公开的内容。

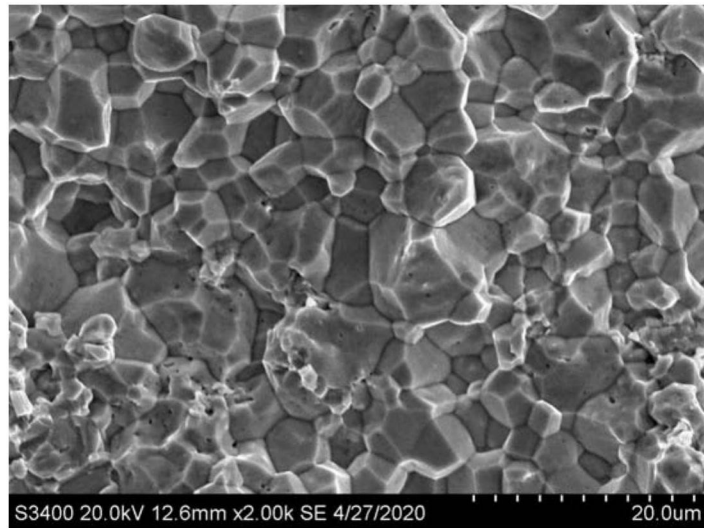


图1

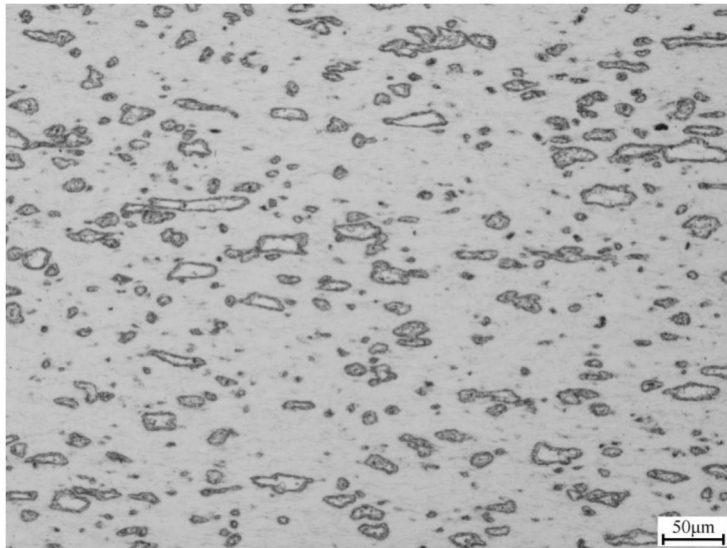


图2

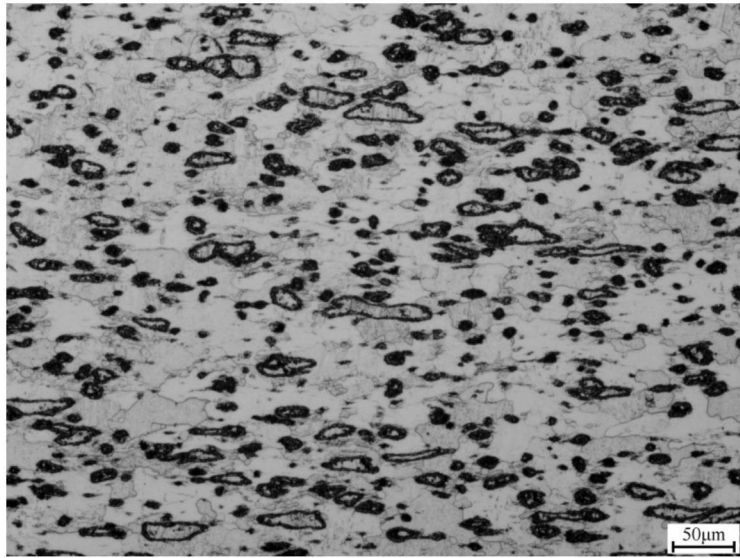


图3

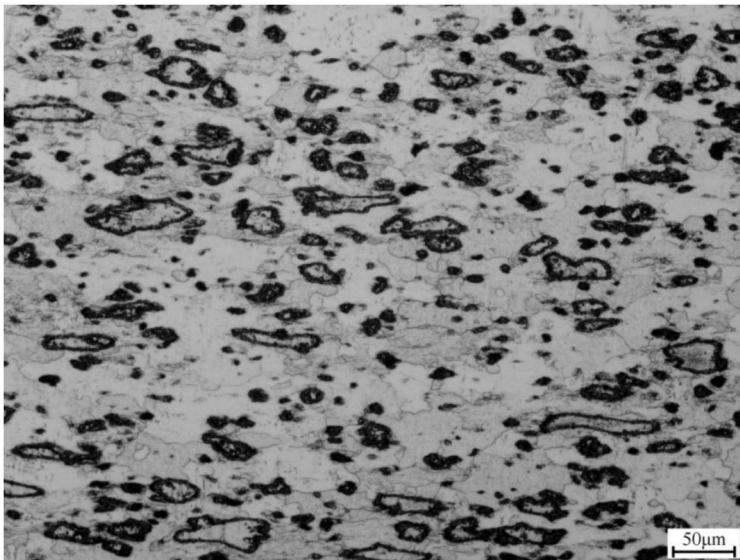


图4