



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101407881 B

(45) 授权公告日 2011.12.07

(21) 申请号 200810171024.8

C23C 14/34(2006.01)

(22) 申请日 1999.11.24

审查员 姜旭峰

(30) 优先权数据

09/199,569 1998.11.25 US

(62) 分案原申请数据

99815703.1 1999.11.24

(73) 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 克里斯托弗·A·米卡卢克

小詹姆斯·D·马圭尔

马克·N·卡切克

小路易斯·E·休伯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C22C 27/02(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 8 页

(54) 发明名称

高纯钽及如溅射靶的含高纯钽的制品

(57) 摘要

本发明描述了高纯钽和含有高纯钽的合金。钽金属及其合金具有这样的织构:任意 5% 厚度增量内的 (100) 强度低于约 15 random 或 (111):(100) 强度比的对数大于约 -4.0;或者具有这些性质的任意组合。本发明还描述了由钽金属制成的物品和元件,包括但不限于溅射靶、电容器外壳、电阻膜层、导线等。该高纯钽优选具有精细和均匀的微观结构。

1. 一种钽金属,其具有 a) 平均晶粒大小 50 微米或更低 ;和 b) (100) 极像图中心峰强度等于或低于 15random 的钽金属厚度织构 ;和 c) 大于 -4.0 的 (111) : (100) 中心峰强度比的对数。

2. 权利要求 1 的钽金属,其具有 25 至 50 微米的平均晶粒大小。
3. 权利要求 1 的钽金属,其中所述的金属具有至少 99.995% 钽的纯度。
4. 权利要求 1 的钽金属,其中所述的金属具有 99.999% 钽的纯度。
5. 权利要求 1 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
6. 权利要求 3 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
7. 权利要求 4 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
8. 权利要求 1 的钽金属,其中所述金属的 80% 或更多是再结晶的。
9. 权利要求 1 的钽金属,其中所述的比的对数为 -4.0 至 15。
10. 一种包含权利要求 1 的钽金属的物品。
11. 一种包含权利要求 4 的钽金属的物品。
12. 一种包含权利要求 1 的钽金属的溅射靶。
13. 一种包含权利要求 4 的钽金属的溅射靶。

14. 一种溅射靶,包括溅射靶形状的钽金属,其具有以下特征 :a) 平均晶粒大小为 100 微米或更低,b) 其织构为在基本上无 (100) 织构带的情况下,(111) : (100) 中心峰强度比的对数大于 -2.0 ;其中钽金属为纯度至少 99.995% 的钽。

15. 权利要求 14 的溅射靶,其中钽金属的平均晶粒大小为 25-50 微米。
16. 权利要求 14 的溅射靶,其中 (111) : (100) 中心峰强度比的对数大于 -1.0。
17. 权利要求 14 的溅射靶,其中所述的金属是完全再结晶的。
18. 权利要求 14 的溅射靶,其中钽金属为纯度至少 99.999% 的钽。
19. 权利要求 18 的溅射靶,其中所述的金属是完全再结晶的。
20. 权利要求 14 的溅射靶,其中所述的金属是完全再结晶的。
21. 权利要求 14 的溅射靶,其中所述金属的 80% 或更多是再结晶的。
22. 一种钽金属,其纯度为至少 99.995%,平均晶粒大小为 150 微米或更低,在钽金属整个厚度具有均匀的主 (111) 织构。

23. 权利要求 22 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
24. 权利要求 22 的钽金属,其中所述的金属是至少部分再结晶的。
25. 权利要求 22 的钽金属,其中所述金属的 98% 或更多是再结晶的。
26. 权利要求 22 的钽金属,其中所述金属的 80% 或更多是再结晶的。
27. 权利要求 22 的钽金属,其具有 99.995% 至 99.999% 的纯度。
28. 一种溅射靶,其平均晶粒大小为 150 微米或更少,该溅射靶的整个厚度内具有均匀的主 (111) 织构,其中所述溅射靶含纯度至少为 99.995% 的钽。
29. 权利要求 28 的溅射靶,其中所述溅射靶具有 50ppm 或更少的金属杂质。
30. 权利要求 29 的溅射靶,还含有 50ppm 或更少的 O₂, 25ppm 或更少的 N₂, 以及 25ppm 或更少的碳。

31. 权利要求 28 的溅射靶,具有 10ppm 或更少的金属杂质。
32. 权利要求 31 的溅射靶,还含有 50ppm 或更少的 O₂, 25ppm 或更少的 N₂, 以及 25ppm

或更少的碳。

33. 一种溅射靶,该溅射靶的整个厚度内具有均匀的主(111)结构,其中所述溅射靶含纯度至少为99.995%的钽。

34. 一种由权利要求33中的溅射靶制得的钽溅射膜。

35. 权利要求33的溅射靶,其中所述溅射靶含纯度至少为99.999%的钽。

36. 权利要求33的溅射靶,其中所述溅射靶是完全再结晶的。

37. 权利要求33的溅射靶,还包括支撑板。

38. 一种溅射靶,其平均晶粒大小为100微米或更少,它的整个厚度内具有均匀的混合(111)结构,该混合(111)结构基本上不存在(100)结构带,其中所述溅射靶含纯度至少为99.995%的钽。

39. 权利要求38的溅射靶,其中所述溅射靶含纯度至少为99.999%的钽。

40. 权利要求38的溅射靶,其中所述溅射靶是完全再结晶的。

41. 权利要求38的溅射靶,其中所述溅射靶是至少部分再结晶的。

42. 权利要求38的溅射靶,其中所述溅射靶98%或更多是再结晶的。

43. 权利要求38的溅射靶,其中所述溅射靶80%或更多是再结晶的。

44. 权利要求38的溅射靶,其中所述晶粒大小是50微米或更少。

45. 权利要求38的溅射靶,其中所述平均晶粒大小是25微米至100微米。

46. 权利要求38的溅射靶,还包括支撑板。

47. 一种溅射靶,它的整个厚度内具有混合(111)结构,该混合(111)结构基本上不存在(100)结构带,其中所述溅射靶含纯度至少为99.995%的钽。

48. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶的平均晶粒大小是150微米或更少。

49. 权利要求47的溅射靶,其中所述平均晶粒大小是100微米或更少。

50. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶含纯度至少为99.999%的钽。

51. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶是完全再结晶的。

52. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶是至少部分再结晶的。

53. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶98%或更多是再结晶的。

54. 权利要求47的溅射靶,其中所述溅射靶80%或更多是再结晶的。

55. 权利要求47的溅射靶,其中所述平均晶粒大小是50微米或更少。

56. 权利要求47的溅射靶,还包括支撑板。

57. 一种溅射靶,其平均晶粒大小为100微米或更少,它的整个厚度内具有均匀的混合(111)结构,其中所述溅射靶含纯度至少为99.995%的钽。

58. 权利要求57的溅射靶,其中所述溅射靶含纯度至少为99.999%的钽。

59. 权利要求57的溅射靶,其中所述溅射靶含纯度99.995%至99.999%的钽。

高纯钽及如溅射靶的含高纯钽的制品

[0001] 本申请是国际申请日为 1999 年 11 月 24 日、申请号为 99815703.1、发明名称为“高纯钽及如溅射靶的含高纯钽的制品”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及金属,特别是钽及其制品,以及制备和加工钽的方法。

[0004] 在工业上,由于多种原因一直期望得到较高纯度的金属。对于钽,因其可以用作溅射靶及用于电子元件,如电容器中,因此特别需要更高纯度的金属。这样,钽金属中的杂质对钽制成的制品的性质具有不良影响。

[0005] 加工钽时,钽来源于矿石,然后将其破碎,用酸溶液从破碎的矿石中分离出钽,再从含铌及其它杂质的酸溶液中密度分离出含钽的酸溶液。然后,令含钽的酸溶液结晶成盐,并使该含钽的盐在带搅拌的容器中与纯钠反应,搅拌器通常是由镍合金材料制成的,其中钨或钼是镍合金材料的组成部分。所述的容器通常是双壁的,内表面为纯镍。然后将所述的盐溶解于水以得到钽粉末。可是,在这种处理中,钽粉末被与之接触的各种表面,如含钨和 / 或钼的表面所污染。很多污染物可以在后续的熔炼过程中挥发掉,但是易溶的难熔金属(如 Nb、Mo 和 W)除外。这些杂质极其难于除去或者不可能除去,因而妨碍了特高纯度的钽制品的获得。

[0006] 因此,期望得到更高纯度的钽制品,这种钽制品基本上避免了来源于上述加工过程的污染物。同时,期望纯度更高、晶粒大小更细和 / 或织构均匀的钽。对于用钽制成溅射靶,这种精细的晶粒大小是一种重要的特性,因为精细的晶粒大小可以提高溅射沉积膜的厚度的均匀性。此外,细晶粒大小的其它含钽制品可以提高变形均匀性,增强深拉延性,这些性质有益于电容器外壳和实验室坩埚的制造,并增加爆炸成形穿透物(EFP's)的杀伤力。含钽制品的均匀织构可以提高所用制品的溅射效率(如更大的溅射速率)和垂直各向异性(如提高深拉性)。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的一个特征是,提供具有精细晶粒结构和 / 或均匀织构的高纯钽制品。

[0009] 本发明的另一特征是,提供含有所述高纯钽的物品、制品和 / 或元件。

[0010] 本发明的还一特征是,提供制备高纯钽制品及含高纯钽的物品、制品和 / 或元件的方法。

[0011] 本发明的其它特征和优点,一部分将在随后的说明书中阐述,一部分在说明书中显而易见,或者通过本发明的实施来认识。本发明的目的和其它优点,将借助于说明书和所附权利要求书中具体指出的要素及其结合来实现和达到。

[0012] 正如本文所具体地和概括性地描述的那样,为得到这些和其它优点,按照其目的,本发明涉及的钽金属具有至少 99.995% 且优选至少 99.999% 的纯度。该钽金属优选具有精细的晶粒结构和 / 或均匀的织构。

[0013] 本发明还涉及含钽的合金或混合物,其中合金或混合物中的钽,具有至少 99.995% 且优选至少 99.999% 的纯度。所述的合金或混合物(如至少有钽存在于合金或混合物中)同样优选具有精细的晶粒结构和 / 或均匀织构。

[0014] 本发明还涉及高纯钽,如适于用作溅射靶的钽,该高纯钽具有平均约 150 μm 或更低的完全再结晶的晶粒大小;和/或具有基本上贯穿整个钽厚度的主(111)型织构,优选完全贯穿整个钽金属厚度的主(111)型织构;和/或在钽金属厚度内没有强(100)织构带。

[0015] 本发明还涉及用上述钽制造的板材和片材,其工艺是将钽平锻、机械加工成轧制板坯、使轧制板坯退火、轧制成板材或片材、然后使板材或片材退火。可以由退火的板材或片材加工成最终的产品,如溅射靶。

[0016] 本发明还涉及含有上述钽和/或合金的溅射靶。溅射靶也可以通过径向锻造来制备,随后进行圆加工以制成坯块或毛坯,然后锻造和轧制得到圆盘,接着可以对其进行机加工和退火处理。

[0017] 本发明还涉及含有上述钽和/或合金的电阻膜层和电容器。

[0018] 本发明还涉及至少部分含有上述钽和/或合金的物品、元件或制品。

[0019] 同时,本发明涉及制备上述钽的方法,包括使含钽盐与纯钠或其它适宜的盐在带有搅拌器的反应容器或罐中反应,所述的反应容器或罐均和搅拌器均由金属或其合金制成,或者具有含有金属或合金的衬里,该金属或合金在钽熔点下其蒸气压与钽相同或者高于钽。

[0020] 本发明还涉及钽粉末的处理,通过在 10^{-2} 托或更高的高真空下熔炼钽粉末。熔融物上方的压力,低于钽中的杂质的蒸气压。钽粉末的熔炼优选通过电子束熔炼法完成的。

[0021] 具体而言,本发明通过以下途径实现:

[0022] 1. 一种纯度至少约 99.995%、平均晶粒大小约 150 微米或更低的钽金属。

[0023] 2. 项 1 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。

[0024] 3. 项 1 的钽金属,其中所述的金属是至少部分再结晶的。

[0025] 4. 项 1 的钽金属,其中所述金属的约 98%或更多是再结晶的。

[0026] 5. 项 1 的钽金属,其中所述金属的约 80%或更多是再结晶的。

[0027] 6. 项 1 的钽金属,其中所述的金属具有 a) (100) 极像图中心峰强度低于约 15random 的织构;或 b) 大于约 -4.0 的 (111) : (100) 中心峰强度比的对数;或 c) 前面二者。

[0028] 7. 项 6 的钽金属,其中所述的中心峰强度为约 0random 至约 15random。

[0029] 8. 项 6 的钽金属,其中所述的中心峰强度为约 0random 至约 10random。

[0030] 9. 项 6 的钽金属,其中所述的比的对数为约 -4.0 至约 15。

[0031] 10. 项 6 的钽金属,其中所述的比的对数为约 -1.5 至约 7.0。

[0032] 11. 项 6 的钽金属,其中所述的中心峰强度为约 0random 至约 15random,而且所述的比的对数为约 -4.0 至约 15。

[0033] 12. 项 1 的钽金属,其具有 99.995%至约 99.999%的纯度。

[0034] 13. 一种包含项 1 的钽金属的金属合金。

[0035] 14. 一种包含项 6 的钽金属的金属合金。

[0036] 15. 一种包含项 3 的钽金属的金属合金。

[0037] 16. 一种包含项 1 的钽金属的溅射靶。

[0038] 17. 一种包含项 6 的钽金属的溅射靶。

[0039] 18. 一种包含项 3 的钽金属的溅射靶。

- [0040] 19. 一种可包含项 1 的钽金属的电容器。
- [0041] 20. 一种可包含项 6 的钽金属的电容器。
- [0042] 21. 一种可包含项 3 的钽金属的电容器。
- [0043] 22. 一种包含项 1 的钽金属的电阻膜层。
- [0044] 23. 一种包含项 6 的钽金属的电阻膜层。
- [0045] 24. 一种包含项 3 的钽金属的电阻膜层。
- [0046] 25. 一种至少包含项 1 的钽金属作为一种组分的物品。
- [0047] 26. 一种至少包含项 6 的钽金属作为一种组分的物品。
- [0048] 27. 一种至少包含项 3 的钽金属作为一种组分的物品。
- [0049] 28. 一种钽金属,其具有 a) 平均晶粒大小约 50 微米或更低 ;或 b) (100) 极像图中心峰强度低于约 15random 的织构 ;或 c) 大于约 -4.0 的 (111) : (100) 中心峰强度比的对数 ;或这些特性的组合。
- [0050] 29. 项 28 的钽金属,其具有约 25 至约 50 微米的平均晶粒大小。
- [0051] 30. 项 28 的钽金属,其具有大于约 -4.0 的 (111) : (100) 中心峰强度比的对数。
- [0052] 31. 项 28 的钽金属,其具有 a) 和 b)。
- [0053] 32. 项 28 的钽金属,其中所述的金属具有至少 99.995% 钽的纯度。
- [0054] 33. 项 28 的钽金属,其中所述的金属具有 99.999% 钽的纯度。
- [0055] 34. 项 28 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
- [0056] 35. 项 32 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
- [0057] 36. 项 33 的钽金属,其中所述的金属是完全再结晶的。
- [0058] 37. 项 28 的钽金属,其中所述金属的约 80% 或更多是再结晶的。
- [0059] 38. 项 28 的钽金属,其中所述的中心峰强度为约 0random 至约 15random。
- [0060] 39. 项 28 的钽金属,其中所述的比的对数为约 -4.0 至约 15。
- [0061] 40. 一种包含项 28 的钽金属的物品。
- [0062] 41. 一种包含项 33 的钽金属的物品。
- [0063] 42. 一种包含项 28 的钽金属的溅射靶。
- [0064] 43. 一种包含项 33 的钽金属的溅射靶。
- [0065] 44. 一种制备项 1 的钽金属的方法,包括使含钽盐在带有搅拌器的反应容器中与至少一种可将该含钽盐还原为钽和第二种盐的试剂反应,其中所述的反应容器或其衬里以及搅拌器或搅拌器上的衬是由这样的金属制成的,该金属在钽的熔点时的蒸气压与钽的相同或者比钽高。
- [0066] 45. 项 44 的方法,其中所述的含钽盐包括氟化钽钾,所述的试剂包括钠。
- [0067] 46. 项 45 的方法,其中所述的第二种盐包括氟化钠和 / 或氯化钠。
- [0068] 47. 项 44 的方法,其中在使所述的含钽盐反应之前,所述的方法包括制备一种包含钽和杂质的酸溶液,并对所述的含钽酸溶液进行密度分离,以使所述的含钽酸溶液与含杂质的酸溶液分离 ;使该含钽酸溶液结晶,以形成含钽盐。
- [0069] 48. 项 47 的方法,其中所述的钽和杂质为破碎的包含钽和杂质的矿石。
- [0070] 49. 项 47 的方法,其中所述的包含钽和杂质的酸溶液是通过将酸溶液与含钽矿石混合而形成的。

条件下进行的真空退火。

[0100] 72. 一种由纯度至少 99.995% 的钽金属制备溅射靶的方法, 包括:

[0101] a) 通过机械或化学方法清洁钽金属的表面, 其中该钽金属具有足够的起始横断面积, 使步骤 b) 至 i) 得以进行;

[0102] b) 将钽金属圆锻成至少一个圆棒, 其中该至少一个圆棒具有足够的变形, 以在步骤 d) 或步骤 f) 的退火之后得到基本均匀的再结晶;

[0103] c) 将所述的圆棒切割成坯段, 并通过机械或化学方法清洁所述坯段的表面;

[0104] d) 可选地使该坯段退火, 以实现至少部分再结晶;

[0105] e) 将坯段沿轴向锻成预制件;

[0106] f) 可选地使该预制件退火, 以实现至少部分再结晶;

[0107] g) 将该预制件冷轧成至少一个平板;

[0108] h) 可选地通过机械或化学方法清洁该至少一个平板的表面; 并

[0109] i) 使该至少一个平板退火, 以使之具有等于或低于 150 微米的平均晶粒大小且基本上没有 (100) 织构带的织构, 其中至少在步骤 d) 或步骤 f) 中进行, 或者在两个步骤中部进行。

[0110] 73. 项 72 的方法, 其中所述的钽金属具有至少 99.999% 的纯度。

[0111] 74. 项 72 的方法, 其中所述的圆锻是在钽金属经约 370°C 或更低的温度处理后进行的。

[0112] 75. 项 72 的方法, 其中所述的坯段在其锻造之前退火。

[0113] 76. 项 72 的方法, 其中所述的预制件在其冷轧之前退火。

[0114] 77. 项 72 的方法, 其中所述的预制件退火是在实现再结晶的足够温度和时间下进行的真空退火。

[0115] 应当明确, 前面的概述和后续的详述均仅是示例性和解释性的, 是为了进一步地解释本发明权利要求。

[0116] 附图简述

[0117] 图 1(A-B) 至图 11(A-B) 是有关本发明的高纯钽平板的织构梯度 (厚度增量对 Random) 和 (111) : (100) 比的对数梯度 (厚度增量对 $\ln(111/100)$) 图及相关数据。

[0118] 发明详述

[0119] 本发明涉及纯度至少 99.995% 的钽金属。该钽金属优选具有 99.999% 的纯度, 而且其纯度范围可以是约 99.995% 至约 99.999% 或更高。其它范围包括约 99.998% 至约 99.999%、约 99.999% 至约 99.9992% 和约 99.999% 至约 99.9995%。本发明还涉及包含高纯钽金属的金属合金, 如钽基合金或其它含高纯钽作为其中的一种组分的合金。

[0120] 可能存在于高纯钽金属中杂质低于或等于 0.005%, 一般包含在钽中有很大溶解度的其它体心立方 (bcc) 的难熔金属, 如铌、钼和钨。

[0121] 钽金属及含钽合金优选具有适于特定终端用途如溅射的织构。换句话说, 当将钽金属或其合金制成具有一表面的溅射靶并进行溅射时, 本发明的钽金属的织构使溅射靶容易被溅射, 而且溅射靶上几乎没有抗溅射的区域。此外, 由于本发明的钽金属织构, 溅射靶的溅射导致非常均匀的溅射腐蚀, 从而产生非常均匀的溅射膜。优选任何纯度的钽, 但是优选至少约 99.995% 的纯度, 具有约 150 微米或更低的晶粒大小。优选钽金属至少部分再结

晶,更优选至少 80%的钽金属再结晶,甚至更优选至少 98%的钽金属再结晶,最优选钽金属完全再结晶。

[0122] 同时,优选具有精细的织构。更优选该织构在任意 5%钽厚度增量内的(100)峰强度低于约 15Random;和/或在相同增量内,(111):(100)中心峰强度比的自然对数(Ln)大于约 -4.0(即 -4.0、-3.0、-2.0、-1.5、-1.0等);或者既具有(100)矩形强度又具有所述的比率。中心峰强度优选为约 0random 至 10random,更优选为约 0random 至 5random。其它(100)强度范围包括但不限于约 1random 至约 10random 和约 1random 至约 5random。此外,(111):(100)中心峰强度比的对数为约 -4.0 至约 15,更优选约 -1.5 至约 7.0。其它适宜比的对数范围包括但不限于约 -4.0 至约 10 和约 -3.0 至约 5.0。最优选钽金属所需纯度至少约 99.995%,而且具有与(100)强度增量和(111):(100)强度增量比率有关的优选晶粒大小和优选织构。能用于表征织构化的方法和设备见 Adams 等,《材料科学论坛》(Materials Science Forum)1994 年第 157-162 卷,第 31-42 页;Adams 等,《冶金学报 A》(Metallurgical transactions A)1993 年 4 月第 24A 卷,第 4 期,第 819-831 页;北京朝内大街 137 号国际科学出版社 1996 年出版的《第十一届材料织构国际会议论文集》中 Wright 等人的“材料织构”;Wright 的《计算机辅助显微学杂志》1993 年第 5 卷第 3 期。所有这些文献均整体地引作本文的参考文献。

[0123] 本发明的高纯钽金属可以用于很多领域。例如,高纯钽金属可以制成溅射靶或制成化学能(CE)军用弹头的含高纯金属的衬里。高纯金属也可以用于并制成电容器阳极或电阻膜层。本发明的钽金属可以用于使用常规钽的任何物品或元件,而制备各种含常规钽物品或元件的方法,也同样适用于各种含高纯钽金属的物品或元件的制备。例如,在这里可使用美国专利 US5753090、5687600 和 5522535 描述的制备溅射靶时如支撑板的后处理方法,这些专利均整体地引作本文的参考文献。

[0124] 一般地,可用来制备本发明高纯钽金属的方法包括精炼工艺、真空熔炼工艺和热机械加工工艺。在该方法或操作中,精炼工艺包括从含钽矿石提取钽金属,优选为粉末状的步骤,所选择的含钽矿石优选具有低杂质含量,特别是低铌、钼和钨含量。更优选铌、钼和钨含量低于约 10ppm,最优选低于约 8ppm。这样选择可以获得更纯的钽金属。精炼之后,用真空熔炼法去除钽中的低熔点杂质,如碱金属和过渡金属,同时将钽材料压成密实可锻造的坯料。此过程之后,可以使用热机械加工,如果需要,该方法可以包括结合使用钽的冷加工和退火,以进一步确保可以得到优选的晶粒大小和/或优选的织构与均匀性。

[0125] 高纯的钽金属可以优选通过含钽盐与至少一种可以还原该含钽盐为钽金属并生成第二种盐的试剂(如化合物或单质)在反应容器中反应而制备。所述的反应容器可以是通常用于金属反应的任何容器,而且应可以承受大约 800 至约 1200°C 的高温。为了本发明的目的,所述与含钽盐和可以将该盐还原为钽的试剂接触的反应容器或其内衬,是由这样的材料制成的,该材料在钽的熔点时的蒸气压与钽相同或者比钽更高。反应容器内的搅拌器可由同种材料制成,也可以用该材料作衬。衬里可以仅存在于反应容器和搅拌器上与盐和钽接触的部分。这些可以构成衬里或反应容器的金属材料的实例包括,但不限于由下列金属制成的金属基材料:镍、铬、铁、锰、钛、锆、钪、钒、钽、钼、铌、钨、或者它们的组合、或者它们的合金,只要合金材料在钽金属熔点时的蒸气压与钽的相同或更高。优选该金属材料为镍或镍基合金、铬或铬基合金、或者铁或铁基合金。如果反应容器和/或搅拌器上存在

衬里,其厚度通常为约 0.5cm 至约 3cm。也可以使用其它厚度的衬里。由相同或不同的上述金属材料制成的多层衬里也包括在本发明的范围内。

[0126] 所述的含钽盐可以是能够使钽包含于其中的任何盐,如氟化钽钾(氟钽酸钾, potassium-chloride tantalum)。至于在反应容器中能够将该含钽盐还原为钽和第二种盐的试剂,可以是能够进行这种还原的任何试剂,其可以恰好使含钽盐还原为钽金属和能与钽金属分离的其它成分(如盐),如用水或其它水源将该盐溶解。优选这种试剂为钠。其它的实例包括,但不限于,锂、镁、钙、钾、碳、一氧化碳、离子氢等。通常,在还原含钽盐时同时形成的第二种盐是氟化钠。本申请中,可应用于本发明还原方法的详细内容见 Kirk-Othmer 的《化工技术百科全书》,第三版,第 22 卷,541-564 页;美国专利 2950185; 3829310; 4149876 和 3767456。有关钽加工方法的更详细内容,可见于美国专利 5234491; 5242481 和 4684399。所有这些专利和出版物均全文引作本文的参考文献。

[0127] 上述方法可以包含于多步工艺中,该多步工艺可以从低纯度的钽如含钽矿开始。钽矿中基本都存在的杂质之一是铌。同时其它杂质有钨、硅、钙、铁、锰等。更具体地,低纯度的钽可以通过将含钽和杂质的低纯钽与酸溶液混合来纯化。低纯度的钽如果以矿石的方式存在,在与酸溶液混合之前应当破碎。所述的酸溶液应当基本上能够溶解全部的钽和杂质,特别是在高温下混合时。

[0128] 一旦酸溶液用足够的时间基本溶解含钽和杂质的固体,即使没有全部溶解,也应进行固液分离,这通常可以除去所有未溶解的杂质。通过液-液萃取进一步纯化溶液。可以用甲基异丁基酮(MIBK)与富钽溶液相接触,并可加入去离子水以形成钽部分。此时,存在于含钽液体中的铌含量通常低于约 25ppm。

[0129] 然后,用 vars 使至少含钽的液体结晶成盐。通常,该盐是氟化钽钾盐。更优选这种盐是 K_2TaF_7 。之后,该盐与可将其盐还原为 1) 钽和 2) 上述的第二种盐的试剂反应。这种试剂通常为纯钠,而且反应是在上述的反应容器中进行的。如上所述,第二种盐作为副产品,可以通过将其溶解于水溶液中并洗掉溶解的盐苯与钽分离。此时,钽的纯度通常为 99.50% 至 99.99% Ta。

[0130] 一旦钽粉末从该反应中提取出来,其中所包含的任何杂质,包括来自反应容器的任何污染物,均可以通过熔炼该钽粉末而除去。

[0131] 可以通过多种方式熔炼钽粉末,如真空电弧重熔或电子束熔炼。一般地,熔炼过程的真空要足以从回收钽中基本除去所存在的任何杂质,以便获得高纯钽。优选熔炼在 10^{-4} 托或更高的高真空中进行。优选熔融钽上方的压力低于金属杂质的蒸气压,以便这些金属杂质,如镍和铁蒸发。铸锭的直径应尽可能大,优选大于 $9\frac{1}{2}$ 英寸。大直径保证了较大的熔炼面与真空的界面,这可以提高纯化速度。另外,大的锭径可以赋予金属工艺中更多的冷加工,这可以提高最终制品的性能。待钽熔融体压实后,所形成的钽锭将具有 99.995% 或更高、优选 99.999% 或更高的纯度。电子束法优选在约 300 至约 800 磅/小时熔炼速度下进行,使用 20000 至 28000 伏的电压和 15 至 40 安培的电流,在约 1×10^{-3} 托至约 1×10^{-6} 托的真空下进行的。更优选,熔炼速度为约 400 至约 600 磅/小时,使用 24000 至 26000 伏的电压和 17 至 36 安培的电流,在约 1×10^{-4} 托至 1×10^{-5} 托下进行。对于 VAR 法,优选熔炼速度为 500 至 2000 磅/小时,使用 25 至 45 伏的电压和 12000 至 22000 安培的电流,在 2×10^{-2} 托至 1×10^{-4} 托的真空下进行;更优选 800 至 1200 磅/小时,使用 30 至 60 伏的电

压和 16000 至 18000 安培的电流,在 2×10^{-2} 托至 1×10^{-4} 托的真空下进行。

[0132] 然后,对高纯钽锭进行热机械加工,以制备含高纯钽的制品。通过冷和 / 或热结合处理及工序中的退火处理赋予制品精细的优选完全再结晶的晶粒结构和 / 或均匀的织构。所述的高纯钽制品用取向成像显微镜 (OIM) 或其它可行方法测试时,优选在其整个厚度上显示出均匀的混合 (111) 织构或主 (111) 织构。对于热机械加工工艺,钽锭可以经轧制和 / 或锻造处理而获得高纯的精细且均匀的微观结构。该高纯钽具有优异的精细晶粒大小和 / 或均匀的分布。该高纯钽优选具有约 150 微米或更低的平均再结晶晶粒大小,更优选为 100 微米或更低,甚至更优选为 50 微米或更低。适宜的平均晶粒大小范围包括约 25 至约 150 微米、约 30 至约 125 微米和约 30 至约 100 微米。

[0133] 本发明所得到的高纯钽金属,优选具有 10ppm 或更低的金属性杂质,优选具有 50ppm 或更低的 O_2 、25ppm 或更低的 N_2 、以及 25ppm 或更低的碳。如果需要约 99.995% 的纯度,那么所得到的高纯度金属优选具有约 50ppm 或更低的金属性杂质,优选 50ppm 或更低的 O_2 、25ppm 或更低的 N_2 、以及 25ppm 或更低的碳。

[0134] 由这种钽锭制备溅射靶可以采用下列方法。在一个实施方式中,可以通过机械的或化学的清洁钽金属表面来用高纯钽制备溅射靶,其中所述的钽金属具有足够的起始横断面积,以使下述的后续处理步骤得以实施。优选该钽金属具有至少 $9^{1/2}$ 英寸或更大的横断面积。下一步包括平锻将钽金属平锻成为一个或多个轧制板坯。该轧制板坯具有足够的变形,以便在紧随此步骤的下述退火步骤之后能够基本均匀地再结晶。然后将该轧制板坯在足够的温度下于真空中退火,以使轧制板坯至少部分再结晶。优选的退火温度和次数如下文和实施例所述。随后,在与起始钽金属 (如钽锭) 轴向垂直和平行的两个方向上对轧制板坯进行冷轧或热轧,以形成至少一个平板。然后将板矫平 (即水平轧制)。接着将该平板在足够温度下退火处理足够长时间,以获得约 150 微米或更低的平均晶粒大小且基本没有 (100) 织构带。优选不存在 (100) 织构带。然后可以对该平板再次进行机械或化学清洁,就制成了具有所需尺寸的溅射靶。通常,钽金属在环境温度至约 370°C 的空气中放置至少 4 小时之后,即可进行平锻。另外,优选冷轧前使轧制板坯在一定的温度下 (如约 950 至约 1500°C) 退火一定的时间 (如约 $1/2$ 小时至约 8 小时),以使钽金属至少部分再结晶。优选所述的冷轧为环境温度下的横轧,而热轧则是在低于约 370°C 的温度下进行。

[0135] 对于钽平板的退火,优选该退火为一定温度下的于真空中退火,而且要进行足够的时间,以获得完全再结晶的钽金属。本申请的实施例进一步阐述了有关该工艺的优选的详细内容。

[0136] 将钽金属加工成溅射靶的另一种方法是对钽金属 (如钽锭) 的表面进行机械或化学清洁,其中所述的钽金属具有足够的初始横断面积,以使上述的后续处理得以实施。下一步包括将钽金属圆形锻造成至少一种棒材,此棒材具有足够的变形,以便在紧随此步骤的退火步骤之后或者冷轧前的退火后,能够基本均匀地再结晶。然后将所述的钽棒切割成坯段,并对其表面进行机械或化学清洁。之后,可任选地进行退火处理,以能够至少部分再结晶。然后将所述的坯段沿轴向锻制成预制件。同样,可再任选地进行退火处理,以能够至少部分再结晶。但是,在所述的任选退火步骤中,至少进行一个或者两个都进行。然后与预制件冷轧成至少一个平板。此后,平板表面可选择性地进行机械或化学清洁。然后进行最后的退火步骤,以使平均晶粒大小约 150 微米或更低且即使不是完全没有 (100) 织构带也基

本上没有(100)织构带。所述的圆形锻造一般是在钽金属经约370°C或更低的温度处理之后进行的。使用更高的温度会增加表面氧化。优选坯段在锻造之前进行退火。同样,预制件可以在冷轧前退火。通常,这些退火温度为约900至约1200°C。同样,任何退火均优选为进行足够时间的真空退火,以使钽金属再结晶。

[0137] 优选高纯钽金属制成的溅射靶具有下列尺寸:厚度约0.080至约1.50",面积约7.0至约1225平方英寸。

[0138] 高纯钽在贯穿整个溅射靶厚度上优选具有主(111)织构或混合的(111)织构和最小的(100)织构,并且(100)织构带足够少。

[0139] 本发明的钽金属可以用于使用常规钽金属作元件或元件的一部分的任何应用或制品。例如,钽金属可以是集成电路如半导体等的元件或元件的一部分。可以使用下述专利中所描述的设计和其它常规设计:美国专利5987635;5987560;5986961;5986960;5986940;5986496;5986469;5986410;5986320;5986299;5986294;5985697和5982218,每个专利均整体地引作本文的参考文献。钽金属可以存在于一般使用溅射技术沉积金属以形成元件或元件一部分的任何装置中。

[0140] 本发明将通过下面的实施例得到进一步的解释,所述的实施例纯粹是本发明的示例。

实施例

[0141] 实施例 1

[0142] 取数个小批量的钠还原的工业级钽粉末,每批重约200-800磅,通过化学分析其作为电子束熔炼法制备99.999% Ta原料的适宜性。从每批粉末中取代表性试样,用辉光放电质谱仪(Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)进行分析,选择铌(Nb)、钼(Mo)和钨(W)杂质含量低于8ppm的小批粉末进行熔炼。

[0143] 然后将选定的钽粉小批在V形圆锥混合器中混合制备4000磅均质的粉末主批料,并用GDMS分析再次确认其纯度。接着将该粉末冷等静压压制(CIP' ed)成直径约5.5-6.5"的柱坯,每根标称重量为300磅。然后在 10^{-3} 至约 10^{-5} 托的真空中于1450°C下加热2小时,使压制的柱材脱气。对于此操作,所述的柱形材要用钽片包裹,以防止来自炉中元素污染。

[0144] 然后将脱气的柱材侧加料于1200KW的EB炉中,在低于 10^{-3} 托的真空下以400磅/小时的速度滴熔到10"的水冷铜坩锅中。待冷却后,将所得到的首次熔炼的钽锭倒转过来,悬挂于同一炉中,并用相同的EB熔炼参数再次熔炼。将第二次熔炼的钽锭倒转过来进行第三次再熔炼,只是以800磅/小时的速度滴熔到12"坩锅中。

[0145] 从所得到的钽锭的侧壁取样,用辉光放电质谱(GDMS)进行化学分析。结果证实该钽锭的纯度为99.9992%。

[0146] 实施例 2

[0147] 取氟化钽钾(K_2TaF_7)进行火花源质谱分析,表明 K_2TaF_7 含5ppm或更低的铌。同样,通过质谱分析Mo和W的含量,结果为Mo含量低于5ppm,钨含量低于100ppm。具体地, K_2TaF_7 含有2ppm或更低的铌、低于1ppm的钼和低于或等于2ppm的钨。在每个样品中,所记录的铌、钼和钨的总量均低于5ppm。对4批2200磅的样品每个都进行分析。

[0148] 将其中一批转移至 KDEL 反应器,该反应器使用了纯镍容器和哈斯特莱合金的 X 形搅拌器。该哈斯特莱合金 (Hastelloy) 的 X 形搅拌器含 9% 的钼和 0.6% 的钨。然后,通过焊接将 1/16" 的镍片包覆所有暴露于反应物的表面,遮蔽搅拌器的轴和桨叶。

[0149] 除了下面注明的以外,都使用标准的钠还原法。在纯钠的存在下,批料在搅拌作用下形成钽粉末。用水洗涤所述的钽粉末,并对其进行酸处理,然后用蒸气干燥之,再筛分至 100 目。

[0150] 然后对每批料的样品进行辉光放电质谱分析。下面的两个表(表 1 和表 2)给出了 K_2TaF_7 的起始分析结果和还原钽的最终分析结果。

[0151] 表 1

[0152] K_2TaF_7 火花源质谱 (SSMS) 分析

[0153] (金属对盐而言)

[0154]

样品序号	Nb (ppm)	Mo (ppm)	W (ppm)	总计 (ppm)
1	2	< 1	≤ 2	< 5
2	1	< 1	≤ 2	< 4
3	2	< 1	≤ 2	< 5
4	1	< 1	≤ 2	< 4

[0155] 表 2

[0156] Ta 粉末的辉光放电质谱 (GDMS) 分析

[0157]

样品序号	Nb (ppm)	Mo (ppm)	W (ppm)	总计 (ppm)
5	1.4	0.38	0.27	2.05
6	1.2	0.30	0.50	2.00
7	1.0	0.25	0.29	1.54
8	1.1	0.15	0.28	1.53

[0158] 由上表可知,适于电子束熔炼成锭的高纯钽粉末是可以得到的,而且通过实施例 1 的方法,可以得到约 99.999% 的纯度。

[0159] 实施例 3

[0160] 有两种截然不同的处理方法供使用。第一种方法,将经三次电子束熔炼、纯度 99.998% 的钽锭制成标称直径 12 英寸的钽锭。将该钽锭机械清洗至直径约 $11\frac{1}{2}$ 英寸,然后在空气中加热至 260°C 保持 4-8 小时。然后对该钽锭进行平锻、切割和机加工成板坯(约 4 英寸 × 10 英寸,长度 28-32 英寸),之后用 HF/HNO₃/水溶液进行酸洗。所述的板坯于 1050、1150 和 1300°C,在 5×10^{-4} 托的真空中退火 2 小时,然后冷轧成 0.500 和 0.250" 规格的板材。所述的冷轧是这样完成的:取 4 英寸厚 × 10 英寸宽 × 30 英寸长的板坯,沿锭轴的垂直方向进行轧制,按每道次 0.200 英寸的下压量,轧制成 31 英寸宽;然后按平行于该锭轴的方向轧制所得到的板材,以每道次 0.100 英寸的下压量,轧制成 0.650 英寸厚或 0.500 英

寸厚。两次轧制均在双高辊开坯轧机上进行。使用四高辊精轧机对每种板材均进行多道次的轧制,先是每道次 0.050 英寸下压量,然后是每道次 0.025 英寸下压量,最终调整以符合 0.500 英寸板和 0.250 英寸板的规格。该板材于 950–1150℃ 下进行最后的退火。

[0161] 另一种方法从 99.95% 的钽开始,使该钽经过三次电子束熔炼,以在锻造之前制成如上所述的钽锭。然后用 GFM 进行圆形锻造,经每道次约 20% 面积递减量的多次过辊,将所述的钽锭回转锻造成直径 4" 的钽锭。来自该中间坯料的 4 个坯段 ($\Phi 3.75" \times 7"$) 进行机加工、2 个坯段 (标为 A 和 B) 于 1050℃ 退火,而坯段 C 和 D 保持不退火。接着将这些坯段锻成高度 2.5" 预制件,之后,将预制件 A 和 C 在 1050℃ 退火。然后,将预制件圆轧至约 0.400" 的厚度,以得到直径约 14" 的圆盘。它是这样实现的:以每道次 0.2000 英寸的多道次轧制成约 0.5250 英寸厚。然后通过每道次约 0.100 英寸厚的多道次轧制,将圆盘轧制至约 0.5 英寸的厚度。之后,将该圆盘在 4 高辊精轧机上进行钟式轧制,按每道次 0.050 英寸、0.025 英寸和 0.015 英寸的下压量进行 3 道次的轧制,得到厚度约 0.400 英寸、直径约 14 英寸的圆盘。将该圆盘的四分之一切下,切成四个楔形物,并于 950–1100℃ 下进行最后的退火。表 4 概括了这一过程。

[0162] 对板材 (测量面平行于最终的轧制方向) 的纵断面和锻造与轧制的圆盘的径向截面 (测量面平行于圆盘的径向),进行金相和织构分析。

[0163] 金相分析

[0164] 分别取自轧制的平板和锻造与轧制的圆盘,沿样品的纵向或径向测量晶粒大小和织构。用 ASTM 方法 E-112 测量晶粒大小。表 3 和 4 分别给出了通过平面和圆形处理制备的产品的退火研究结果。中间退火处理对最终产品的晶粒大小没有显著的影响。同时,0.500" 和 0.250" 厚的钽板材的最终晶粒大小相差无几。唯一发现显著影响材料晶粒大小的变量是最终的退火温度:最终退火温度越高,所得到的晶粒大小越大。

[0165] 在板材中,测得 1000 和 950℃ 下退火的产品的样品的 ASTM 晶粒大小为 6.5–7.0。但是,其中的每个样品都出现表面或表面附近存在拉长区和 / 或未再结晶区的现象,给出的再结晶值为 98–99%。对 1050、1100 和 1150℃ 下退火的板材,ASTM 晶粒大小为 5.3–3.7,所有的样品均 100% 地再结晶。

[0166] 对于圆处理的圆盘,报告结果为除了在 950℃ 下退火的圆盘 C 的再结晶值为 99%,所有的样品均 100% 地再结晶。测得在 950、1000 和 1050℃ 下退火处理的圆盘样品的 ASTM 晶粒大小分别为 7.1–7.2、6.1–6.8 和 5.9–5.9。1100℃ 的退火产生 4.0–4.5 的 ASTM 晶粒大小。

[0167] 对于这两种方法来说,这些发现证明,无论是平板轧制还是坯段锻造法,在约 950 至约 1050℃ 的优选最终退火温度下,均可以获得完全再结晶的 50 μm 或更细的晶粒大小。未再结晶区应当仅限于板材的表面,可以通过机加工的方法将其除去。

[0168] 织构测量技术

[0169] 用一定数量的样品 (根据金相结果选择) 进行织构分析。安装好的和抛光的样品 (预先准备好的用于金相分析的样品) 经强酸腐蚀之后作为织构样品,然后再进行织构测量。之所以选择取向成像显微镜 (OIM) 作为织构分析方法,是因为其测定多晶样品中单个晶粒取向的独特能力。已有的技术如 X-射线或中子衍射均不能解决钽材料厚度内的任何局部织构变化的测量。

[0170] 为了分析,用电子束(在 SEM 内部)对每个样品进行增量式的扫描,扫描贯穿整个厚度;然后用计算机对每一测量点所产生的反向散射 Kikuchi 图像进行角度转换,以确定晶体取向。按每种样品,创建包含测量网格排列内每一数据点取向的原始数据文件。这些文件用作后续制作的晶粒取向图和计算极像图及取向分布函数(ODFs)的输入。

[0171] 按照惯例,织构取向是根据样品-正规坐标系来描述的。也就是说,极像图是“标准化的”,即原点垂直于平板表面,且参考方向即为轧制(或径向)方向;同样,ODFs 也是根据样品-正规坐标系来定义的。术语如“(111) 织构”的意思是(111) 原子平面择优取向与平板表面平行(且(111)的极点定位于平板的法线上)的方向。在分析中,以样品的纵向来测量晶体的取向。因此,需要将来自纵向的取向数据转换成样品正规坐标系,作为后续织构分析的一部分。这些任务通过使用计算机算法来进行。

[0172] 晶粒取向图

[0173] 取向图来源于代表织构反极像图形式的信息原理是样品内部的微观结构图。样品每一个晶粒都根据其晶体取向“编成颜色代码”,所述的晶体取向是相对于所选取的圆盘平面的法线方向。为了绘制这些图,将每个晶粒的晶轴(用 OIM 沿织构样品的纵向确定)在横向附近都标上 90° ,以使晶轴相对于样品法线方向排成一行。取向图用来揭示在贯穿产品厚度上织带或织构梯度的存在;钼的取向图表明,光学显微镜确认的大的拉长晶粒可以由若干具有低角度晶粒的小晶粒组成。

[0174] 织构分析结果

[0175] 沿每个给定样品的厚度方向进行 OIM 扫描。对于 0.500" 的板样,分别对样品的顶部和底部进行测量,并分别记录测量结果。

[0176] 通过直观检查取向图,以定性地表征织构在样品厚度上均匀性。为了获得示例材料中织构梯度和织构带的定量描述,将所测得的 EBSD 数据分成 20 个子集,每个子集代表在样品厚度上 5% 的深度增量。对于每个增量数据组,先计算 ODF,然后用别处报导的技术测定(100)和(111) 矩心强度的数值。应用了 S. Matthies 等人《材料科学论坛》1994 年 157-162 卷 1641-1646 页和 157-162 页中所描述的设备和方法,这些出版物均整体地引作本文的参考文献。以(100)与(111)的强度和(100):(111)比的对数作为样品深度的函数制图,以图形的方式来描述织构梯度。这些结果见图 1(A 和 B)至图 11(A 和 B)。

[0177] 大规格的钼板在整个厚度上显示出最均匀织构;含织构带的样品只是那些经 1300°C 板坯退火和 1000°C 最终退火处理的样品。另外,根据极像图和 ODF 分析,0.500" 的板料还具有相对较弱(最大 Random)的织构。与大规格钼板相比,0.250" 薄板包含轻微到中等程度的织构梯度和存在织构带的某些证据。同时,薄规格的钼板在 ODFs 中显示出更明显的(111) 织构且增加了的(100) 突起。

[0178] 锻造和轧制的钼圆盘在均匀性和带状结构方面可见其最大的差异。与冶金特性不同,锻造和轧制圆盘的织构受所用中间退火的影响。对于圆盘 A、B 和 C,每种均经一个或两个中间退火步骤处理,但其织构梯度的范围由可忽略至强取决于工艺参数、甚至具有轻度的带状结构。但是,对于未经中间退火由钼锭制成的圆盘 D 来说,其产品包含不合需要的强织构梯度和明显的织构带。同样,对于虽由未经退火的坯段锻造但在轧制之前进行退火的圆盘 C 来说,其最终退火温度为 950°C 的样品也显示出强织构梯度和带状结构。对于圆盘 C,升高最终退火温度到 1100°C 虽然可以降低织构梯度、消除织构带,但是却加强了(100) 织

构部分的强度。这些增加最终退火温度的作用在其它圆盘材料和大规格的板材中都显而易见,只是程度较低罢了。

[0179] 从对微观结构和织构的观察,可以得出制备钽溅射靶的优化工艺如下:

[0180] •对于平面制品,板坯的退火温度优选为不超过 1150℃(更优选为 1150℃),最终退火温度优选为 950-1000℃,更优选为 1000℃。所得制品的特征是再结晶的平均晶粒大小低于 50 微米且 (100) 强度增量低于 15Random,以及 (111) : (100) 比的对数低于 -4.0。

[0181] •对于圆形工艺,坯段优选在锻造和轧制成圆盘之前退火,无须在预制件时进行中间退火。最终退火温度优选 950-1100℃,更优选为 1050℃。所得制品的特征是再结晶的平均晶粒大小低于 50 微米且 (100) 强度增量低于 15Random,以及 (111) : (100) 比的对数低于 -4.0。

[0182] 表 3

[0183] 冶金特性方法

[0184]

板坯退火温度(°C)	1050				1150			
	.250"		.500"		.250"		.500"	
由板坯制成的板材规格								
板材退火温度(°C)	ASTM 晶粒大 小	%再结 晶度	ASTM 晶粒大 小	%再结 晶度	ASTM 晶粒大 小	%再结 晶度	ASTM 晶粒大 小	%再结 晶度
950	7.0	98	6.7	98	7.0	98	6.7	98
1000	6.5	99	6.5	99	6.5	99	6.5	98
1050	4.5	100	5.0	100	4.5	100	5.0	99
1050	5.0	100	4.5	100	5.0	100	4.5	100
1100	4.5	100	5.0	100	4.5	100	4.0	100
1150	4.0	100	4.0	100	4.0	100	3.7	100
注：材料纯度为 99.998% Ta								

[0185] 表 3(续)

[0186]

板坯退火温度 (°C)	1300			
由板坯制成的 板材规格	.250"		.500"	
板材退火温度 (°C)	ASTM 晶粒 大小	%再结晶度	ASTM 晶粒大 小	%再结晶度
950	7.0	98	6.7	98
1000	6.5	99	6.5	98
1050	4.5	100	5.3	100
1050	5.0	100	4.5	100
1100	4.5	100	4.0	100
1150	4.0	100	3.7	100

[0187] 表 4

[0188]	坯段 A	坯段 B	坯段 C	坯段 D	每片重量
[0189]	<u>退火</u>	<u>退火</u>	<u>退火</u>	<u>退火</u>	46.4 磅 7" 长
[0190]	<u>1050°C</u>	<u>1050°C</u>			
[0191]	镦锻	镦锻	镦锻	镦锻	
[0192]	2.5" 厚	2.5" 厚	2.5" 厚	2.5" 厚	6.25"
[0193]					直径
[0194]	退火		退火		
[0195]	105°C		1050°C		
[0196]	机械	机械	机械	机械	
[0197]	清洗	清洗	清洗	清洗	42 磅 6"
[0198]					直径
[0199]	X- 轧制	X- 轧制	X- 轧制	X- 轧制	
[0200]	规格	规格	规格	规格	

[0201]	0.400"	0.400"	0.400"	0.400	15"
[0202]					直径
[0203]	锯切	锯切	锯切	锯切	10.5 磅 / 四分之一圆盘
[0204]	四等份	四等份	四等份	四等份	
[0205]	退火	退火	退火研究	退火	
[0206]	研究	研究		研究	
[0207]	退火	ASTM			
[0208]	温度 (°C)	晶粒大小			
[0209]		(REX)			
[0210]	950	7.1(100%)	7.2(100%)	7.1(99%)	7.2(100%)
[0211]	1000	6.1(100%)	6.5(100%)	5.9(100%)	6.8(100%)
[0212]	1050	5.8(100%)	5.9(100%)	5.9(100%)	5.9(100%)
[0213]	1100	4.5(100%)	4.5(100%)	4.5(100%)	4.0(100%)
[0214]	REX = %再结晶度				
[0215]	0.500" 板 139				
[0216]	板坯退火 :1050 板材退火 :950				
[0217]	晶粒大小 :6.7				
[0218]	增量 :0.025"				
[0219]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)	
[0220]	1	1.257	1.908	-0.42	
[0221]	2	0.703	1.456	-0.73	
[0222]	3	1.127	1.11	0.02	
[0223]	4	1.554	1.543	0.01	
[0224]	5	0.279	1.146	-1.41	
[0225]	6	1.159	1.774	-0.43	
[0226]	7	1.481	1.335	0.10	
[0227]	8	3.27	1.086	1.10	
[0228]	9	0.996	1.072	-0.07	
[0229]	10	2.337	1.634	0.36	
[0230]	11	4.81	1.011	1.56	
[0231]	12	3.321	2.885	0.14	
[0232]	13	2.294	2.73	-0.17	
[0233]	14	1.477	1.329	0.11	
[0234]	15	0.607	1.229	-0.71	
[0235]	16	1.02	0.281	1.29	
[0236]	17	1.536	0.634	0.88	
[0237]	18	1.771	4.277	-0.88	
[0238]	19	1.057	1.921	-0.60	
[0239]	20	0.097	1.051	-2.38	

[0240]	0.500" 板 142			
[0241]	板坯退火 :1050		板材退火 :1000	
[0242]	晶粒大小 :6.5			
[0243]	增量 :0.025"			
[0244]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0245]	1	3.502	3.495	0.00
[0246]	2	0.848	2.988	-1.25
[0247]	3	0.412	3.998	-2.27
[0248]	4	0.304	0.676	-0.80
[0249]	5	0.52	0.717	-0.32
[0250]	6	1.167	1.401	-0.18
[0251]	7	1.493	1.691	-0.12
[0252]	8	2.071	1.445	0.36
[0253]	9	2.039	1.77	0.14
[0254]	10	2.19	1.643	0.29
[0255]	11	1.541	0.327	1.55
[0256]	12	6.722	0.091	4.30
[0257]	13	4.228	0.131	3.47
[0258]	14	1.904	1.455	0.27
[0259]	15	1.514	2.136	-0.34
[0260]	16	1.366	1.26	0.08
[0261]	17	1.388	0.904	0.43
[0262]	18	0.709	1.504	-0.75
[0263]	19	0.615	0.395	0.44
[0264]	20	1.027	0.499	0.72
[0265]	0.500" 板 140			
[0266]	板坯退火 :1150		板材退火 :1000	
[0267]	晶粒大小 :6.5			
[0268]	增量 :0.025"			
[0269]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0270]	1	1.786	1.286	0.33
[0271]	2	1.745	0.433	1.39
[0272]	3	1.948	0.782	0.91
[0273]	4	3.232	2.3	0.34
[0274]	5	2.892	3.517	-0.20
[0275]	6	1.061	3.701	-1.25
[0276]	7	3.501	0.522	1.90
[0277]	8	1.026	1.944	-0.64
[0278]	9	4.783	0.608	2.06

[0279]	10	2.402	0.535	1.50
[0280]	11	3.097	2.547	0.20
[0281]	12	0.859	2.571	-1.10
[0282]	13	2.585	0.897	1.06
[0283]	14	0.872	2.955	-1.22
[0284]	15	1.439	1.28	0.12
[0285]	16	1.657	2.131	-0.25
[0286]	17	1.395	1.765	-0.24
[0287]	18	2.506	1.105	0.82
[0288]	19	1.541	1.381	0.11
[0289]	20	0.593	1.696	-1.05
[0290]	0.500" 板 141			
[0291]	板坯退火 :1300		板材退火 :1000	
[0292]	晶粒大小 :6.5			
[0293]	增量 :0.025"			
[0294]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0295]	1	1.577	3.039	-0.66
[0296]	2	1.125	1.032	0.09
[0297]	3	1.007	1.824	-0.59
[0298]	4	2.001	0.998	1.05
[0299]	5	2.091	2.748	-0.27
[0300]	6	4.892	1.906	0.94
[0301]	7	0.886	4.336	-1.59
[0302]	8	6.052	0.882	1.93
[0303]	9	3.392	0.317	2.37
[0304]	10	2.177	1.376	0.46
[0305]	11	3.431	2.973	0.14
[0306]	12	3.628	1.589	0.83
[0307]	13	3.458	0.637	1.69
[0308]	14	2.095	1.368	0.43
[0309]	15	1.869	1.023	0.60
[0310]	16	1.371	2.226	-0.48
[0311]	17	2.032	1.143	0.58
[0312]	18	1.949	1.754	0.11
[0313]	19	2.175	3.521	-0.48
[0314]	20	5.092	2.802	0.60
[0315]	0.250" 板 125D			
[0316]	板坯退火 :1050		板材退火 :1000	
[0317]	晶粒大小 :6.5			

[0318]	增量 :0.0125"			
[0319]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0320]	1	2.241	4.137	-0.51
[0321]	2	1.411	4.259	-1.10
[0322]	3	0.823	3.941	-1.57
[0323]	4	0.82	7.79	-2.25
[0324]	5	1.734	4.658	-0.99
[0325]	6	2.812	7.527	-0.98
[0326]	7	5.245	4.266	0.21
[0327]	8	6.196	2.283	1.00
[0328]	9	8.892	1.248	1.96
[0329]	10	8.531	1.082	2.06
[0330]	11	5.261	1.857	1.04
[0331]	12	1.439	1.097	0.27
[0332]	13	2.445	2.493	-0.02
[0333]	14	2.057	5.962	-1.06
[0334]	15	1.173	2.213	-0.63
[0335]	16	1.767	2.609	-0.39
[0336]	17	0.55	4.066	-2.00
[0337]	18	2.921	4.855	-0.51
[0338]	19	4.431	3.684	0.18
[0339]	20	6.313	1.898	1.20
[0340]	0.250" 板 125B			
[0341]	板坯退火 :1150		板材退火 :1000	
[0342]	晶粒大小 :6.5			
[0343]	增量 :0.0125"			
[0344]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0345]	1	4.159	2.577	0.48
[0346]	2	6.06	0.27	3.11
[0347]	3	4.407	0.964	1.52
[0348]	4	2.336	1.175	0.69
[0349]	5	2.023	2.155	-0.06
[0350]	6	3.733	2.091	0.58
[0351]	7	4.117	2.131	0.66
[0352]	8	4.718	2.721	0.55
[0353]	9	5.367	2.604	0.72
[0354]	10	2.876	5.519	-0.65
[0355]	11	4.952	2.886	0.54
[0356]	12	4.12	3.362	0.20

[0357]	13	2.752	1.715	0.47
[0358]	14	0.949	4.93	-1.65
[0359]	15	1.108	4.827	-1.47
[0360]	16	1	3.157	-1.15
[0361]	17	2.357	6.294	-0.98
[0362]	18	0.546	10.654	-2.53
[0363]	19	1.628	5.369	-1.19
[0364]	20	0.866	4.458	-1.64
[0365]	0.250" 板 125C			
[0366]	板坯退火 :1300 板材退火 :1000			
[0367]	晶粒大小 :6.5			
[0368]	增量 :0.0125"			
[0369]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0370]	1	2.154	1.516	0.35
[0371]	2	1.174	1.282	-0.09
[0372]	3	0.79	5.846	-2.00
[0373]	4	0.981	2.736	-1.03
[0374]	5	1.938	3.55	-0.61
[0375]	6	2.302	3.179	-0.32
[0376]	7	5.221	1.661	1.15
[0377]	8	3.636	2.6	0.34
[0378]	9	2.982	1.083	1.01
[0379]	10	6.161	0.322	2.95
[0380]	11	7.636	0.623	2.51
[0381]	12	7.336	0.46	2.77
[0382]	13	4.415	6.945	-0.45
[0383]	14	2.37	1.953	0.19
[0384]	15	2.516	3.636	-0.37
[0385]	16	1.99	1.976	0.01
[0386]	17	2.696	0.769	1.25
[0387]	18	3.155	5.257	-0.51
[0388]	19	4.558	0.879	1.65
[0389]	20	1.788	0.595	1.10
[0390]	0.400" 锻制品 950A			
[0391]	坯段退火 :1050		预制品退火 :1050	
[0392]	最终退火 :950		晶粒大小 :7.1	
[0393]	增量 :0.020"			
[0394]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0395]	1	2.127	6.911	-1.18

[0396]	2	4.289	4.447	-0.04
[0397]	3	3.421	4.819	-0.34
[0398]	4	3.065	4.67	-0.42
[0399]	5	3.879	4.672	-0.19
[0400]	6	2.33	5.309	-0.82
[0401]	7	8.206	1.239	1.89
[0402]	8	9.086	0.57	2.77
[0403]	9	9.615	0.425	3.12
[0404]	10	10.558	1.57	1.91
[0405]	11	12.83	0.883	2.68
[0406]	12	9.168	2.094	1.48
[0407]	13	8.395	2.002	1.43
[0408]	14	11.219	3.961	1.04
[0409]	15	2.512	3.816	-0.42
[0410]	16	5.044	4.613	0.09
[0411]	17	3.898	6.144	-0.46
[0412]	18	2.297	6.159	-0.99
[0413]	19	5.795	6.809	-0.16
[0414]	20	2.799	6.72	-0.88
[0415]	0.400" 锻制品 950B			
[0416]	坯段退火 :1050 预制品退火 :未进行			
[0417]	最终退火 :950 晶粒大小 :			
[0418]	增量 :0.020"			
[0419]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0420]	1	8.364	6.765	0.21
[0421]	2	8.193	6.839	0.18
[0422]	3	6.576	6.901	-0.05
[0423]	4	4.947	6.953	-0.34
[0424]	5	3.246	8.833	-1.00
[0425]	6	5.807	7.248	-0.22
[0426]	7	7.812	5.491	0.35
[0427]	8	9.74	5.358	0.60
[0428]	9	11.63	3.748	1.13
[0429]	10	11.544	2.258	1.63
[0430]	11	11.965	3.086	1.36
[0431]	12	9.512	6.106	0.44
[0432]	13	8.558	9.762	-0.13
[0433]	14	10.727	5.84	0.61
[0434]	15	6.759	8.025	-0.17

[0435]	16	6.212	9.528	-0.43
[0436]	17	3.868	8.796	-0.82
[0437]	18	8.368	8.333	-0.27
[0438]	19	6.336	7.45	-0.16
[0439]	20	4.463	6.201	-0.33
[0440]	0.400" 锻制品 950C			
[0441]	坯段退火 :未进行		预制件退火 :1050	
[0442]	最终退火 :950		晶粒大小 :	
[0443]	增量 :0.020"			
[0444]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0445]	1	3.589	9.599	-0.98
[0446]	2	3.214	6.069	-0.64
[0447]	3	2.869	6.976	-0.89
[0448]	4	3.991	8.405	-0.74
[0449]	5	4.737	3.069	0.43
[0450]	6	7.163	4.567	0.45
[0451]	7	7.97	2.348	1.22
[0452]	8	15.184	0.506	3.40
[0453]	9	18.894	0.058	5.79
[0454]	10	16.416	0.084	5.28
[0455]	11	12.528	0.215	4.07
[0456]	12	13.644	1.074	2.54
[0457]	13	9.229	1.141	2.09
[0458]	14	4.285	6.858	-0.47
[0459]	15	2.067	4.102	-0.69
[0460]	16	3.938	4.881	-0.21
[0461]	17	3.391	10.311	-1.11
[0462]	18	5.302	6.265	-0.17
[0463]	19	5.755	6.608	-0.14
[0464]	20	4.701	8.166	-0.55
[0465]	0.400" 锻制品 950D			
[0466]	坯段退火 :未进行		预制件退火 :未进行	
[0467]	最终退火 :950		晶粒大小 :	
[0468]	增量 :0.020"			
[0469]	增量序号	(111)	(100)	ln(比率)
[0470]	1	1.836	9.65	-1.66
[0471]	2	4.837	7.584	-0.45
[0472]	3	5.785	5.354	0.08
[0473]	4	1.468	10.297	-1.95

[0474]	5	0.781	17.101	-3.09
[0475]	6	8.097	9.559	-0.17
[0476]	7	18.984	1.486	2.55
[0477]	8	25.471	0.166	5.03
[0478]	9	31.554	0.053	6.39
[0479]	10	29.911	0.075	5.99
[0480]	11	25.476	0.055	6.14
[0481]	12	21.407	1.494	2.66
[0482]	13	6.505	2.777	0.85
[0483]	14	0.065	1.665	-3.24
[0484]	15	0.052	4.2	-4.39
[0485]	16	0.528	9.288	-2.87
[0486]	17	1.122	8.954	-2.08
[0487]	18	2.67	8.715	-1.18
[0488]	19	5.137	8.222	-0.47
[0489]	20	1.453	10.944	-2.02

[0490] 考虑到本文所公开的本发明的说明书和实施,本发明的其它实施方式对本领域的技术人员来说将是显而易见的。需强调的是本发明的说明书和实施例只是对本发明的解释,而本发明的真正范围和本质则由下面的权利要求书来限定。

139 织构梯度

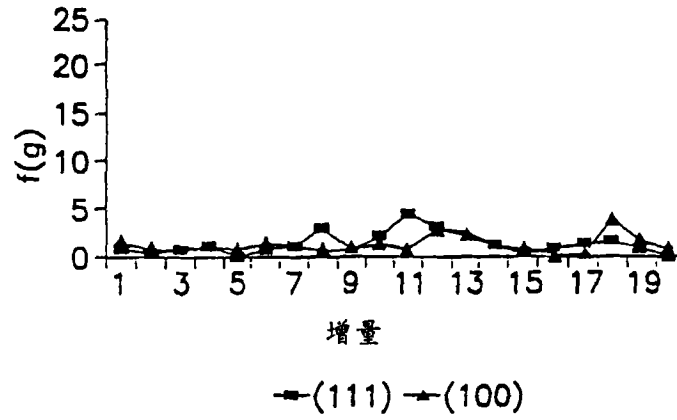


图 1A

139 (111):(100) 比梯度

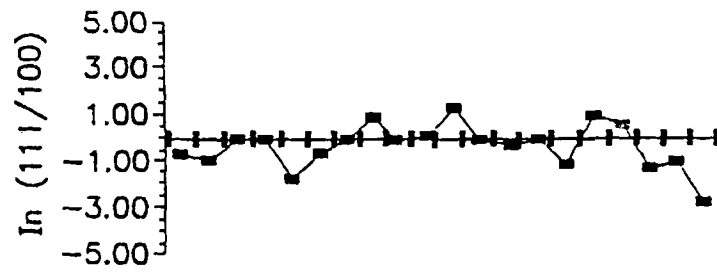


图 1B

142 织构梯度

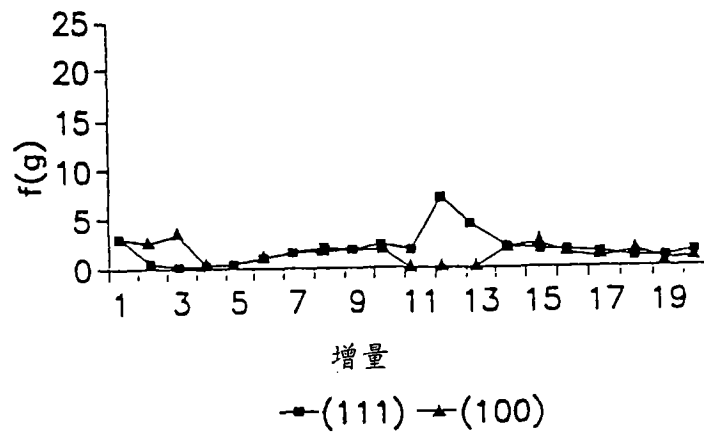


图 2A

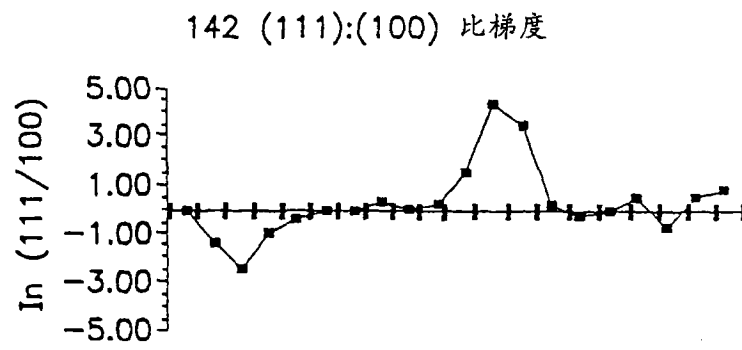


图 2B

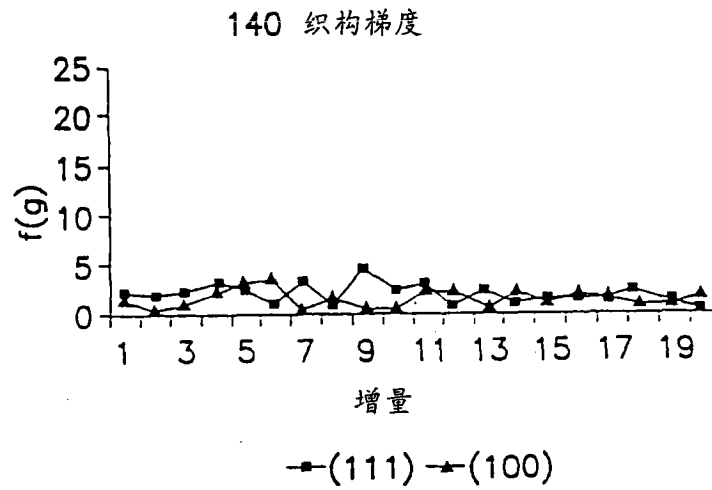


图 3A

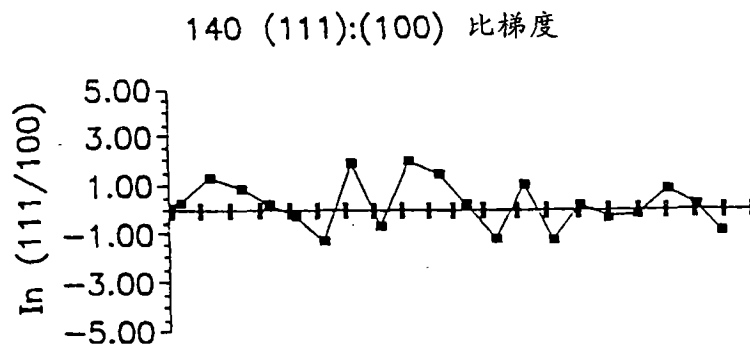


图 3B

141 织构梯度

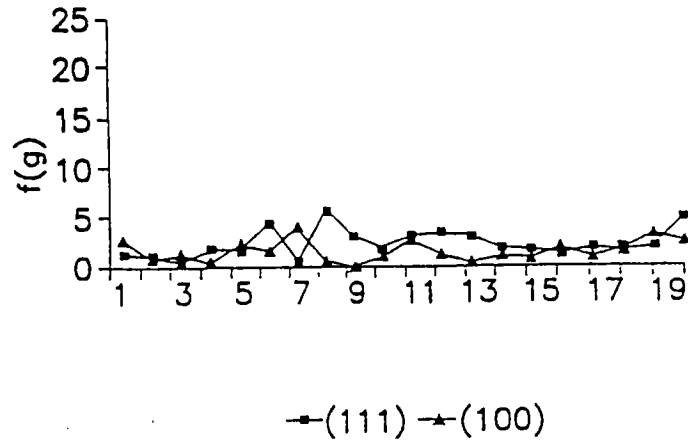


图 4A

141 (111):(100) 比梯度

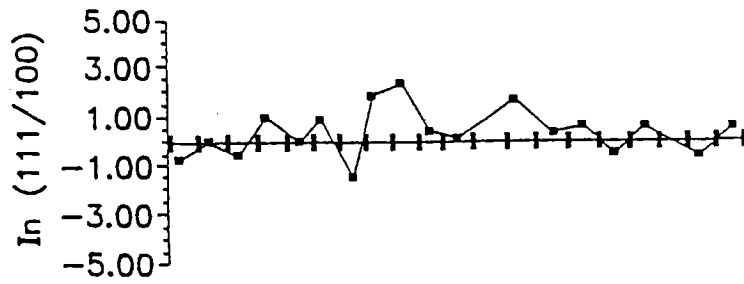


图 4B

125D 织构梯度

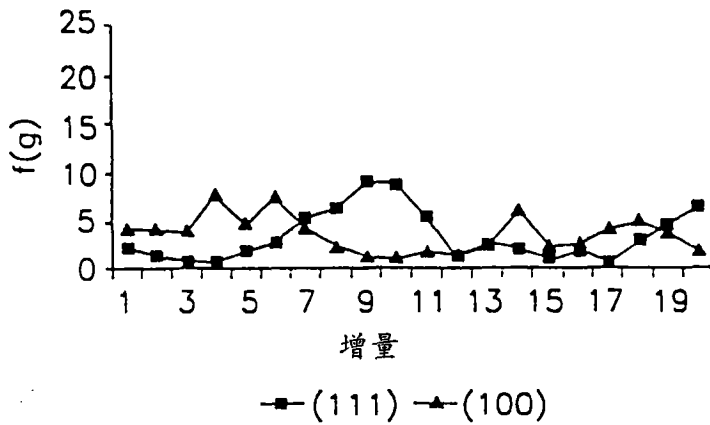


图 5A

125D (111):(100) 比梯度

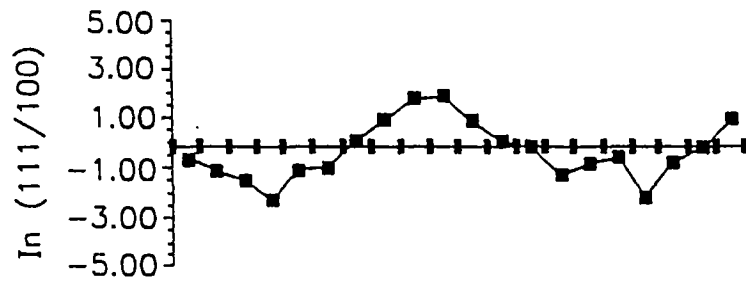


图 5B

125B 织构梯度

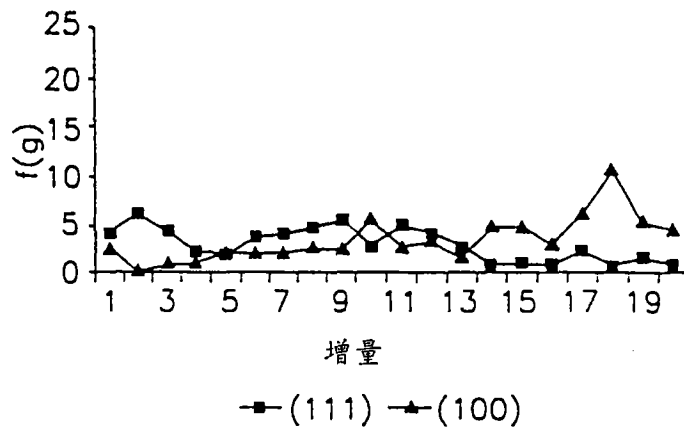


图 6A

125B (111):(100) 比梯度

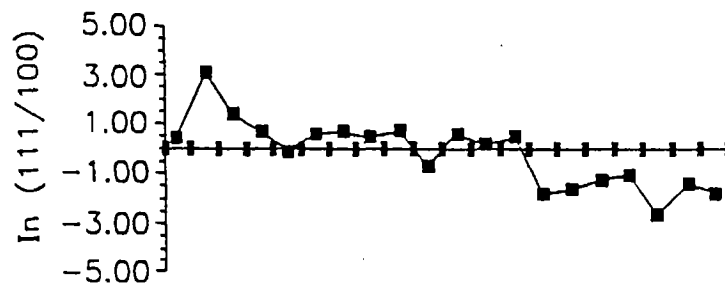


图 6B

125C 织构梯度

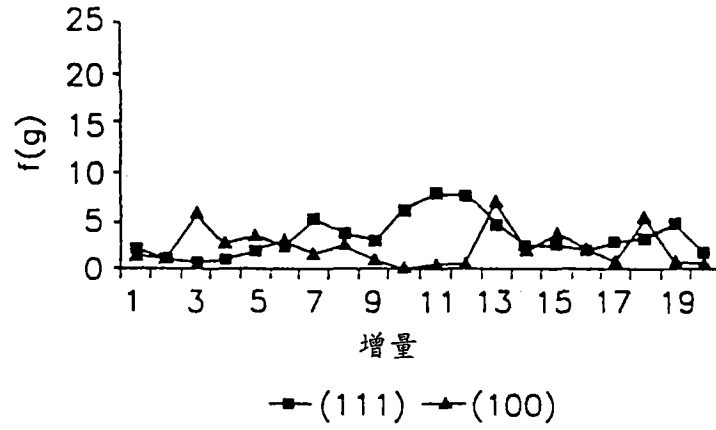


图 7A

125C (111):(100) 比梯度

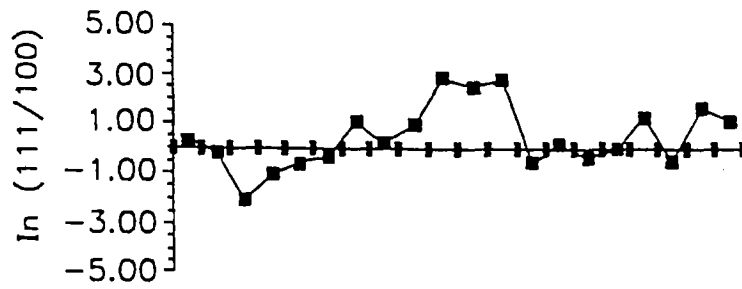


图 7B

950A 织构梯度

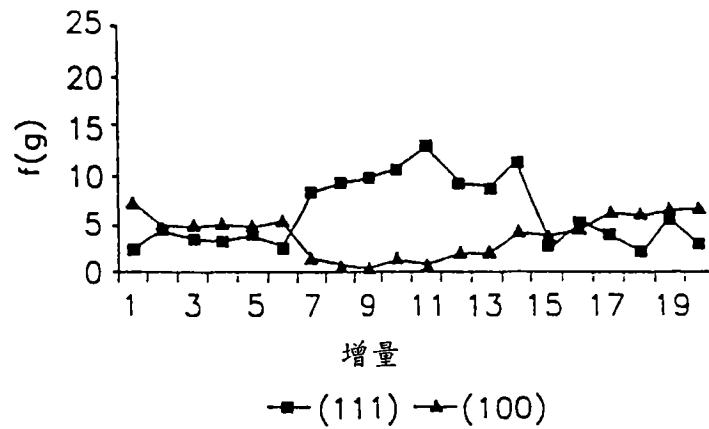


图 8A

950A (111):(100) 比梯度

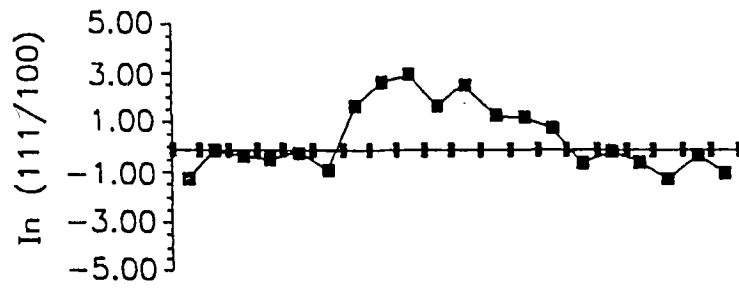


图 8B

950B 织构梯度

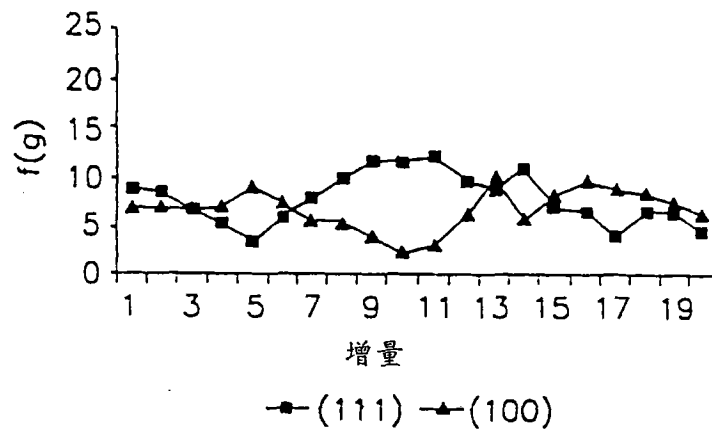


图 9A

950B (111):(100) 比梯度

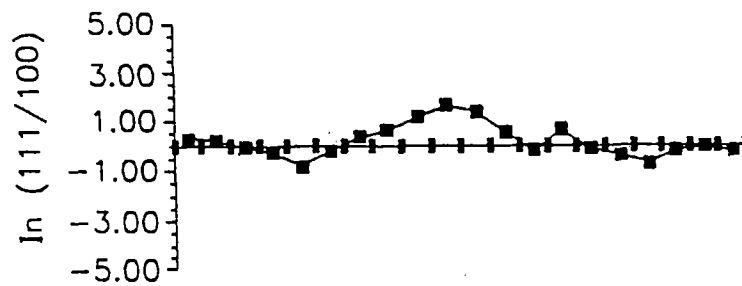
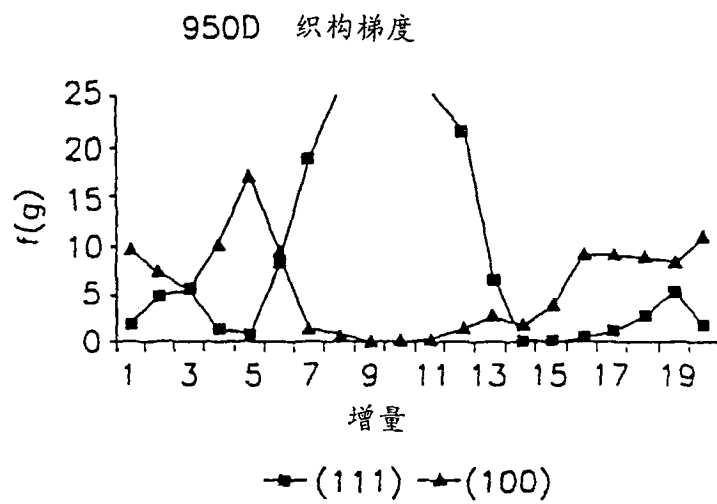
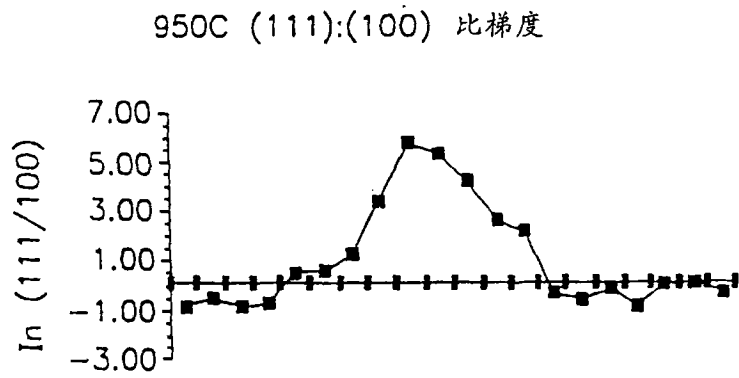
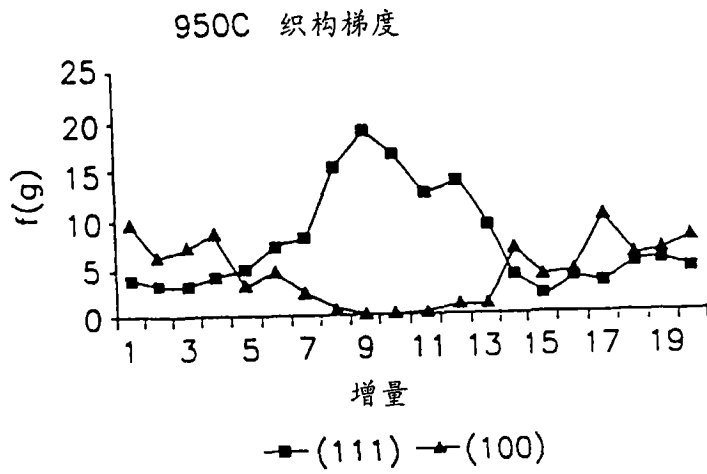


图 9B



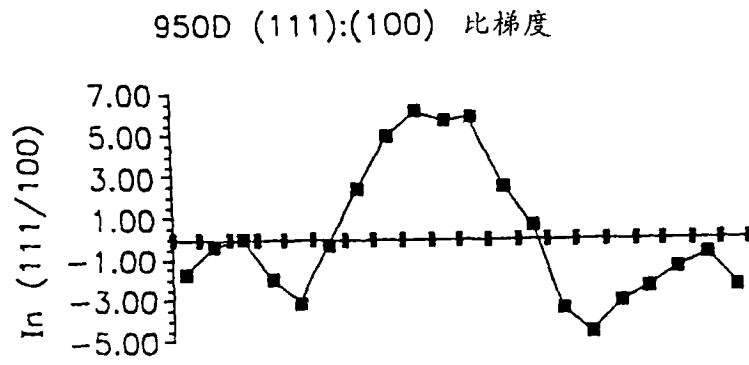


图 11B