



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105026077 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201480011728.2

约翰·W·福尔茨四世

(22)申请日 2014.02.26

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105026077 A

代理人 林斯凯

(43)申请公布日 2015.11.04

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

13/844,457 2013.03.15 US

B22F 3/23(2006.01)

G22C 1/04(2006.01)

G22B 34/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.01

(56)对比文件

CN 1629343 A, 2005.06.22,

CN 101146918 A, 2008.03.19,

CN 101879603 A, 2010.11.10,

CN 1995420 A, 2007.07.11,

US 3597192 A, 1971.08.03,

GB 985253 A, 1965.03.03,

US 2005279187 A1, 2005.12.22,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/018632 2014.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/143553 EN 2014.09.18

审查员 李星星

(73)专利权人 冶联科技地产有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 阿内尔·M·法哈多

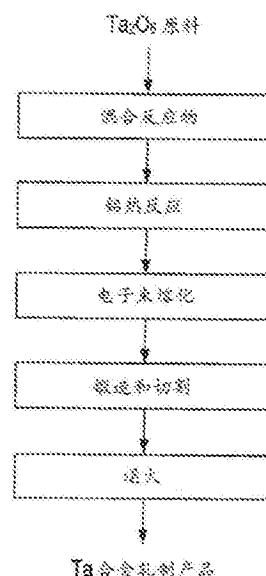
权利要求书4页 说明书15页 附图7页

(54)发明名称

制造钽合金的方法

(57)摘要

公开了制造钽合金的方法。所述方法利用铝热反应将五氧化钽还原成钽金属。



1. 一种制造钽合金的方法,其包括:
形成反应物混合物,其包含:
五氧化钽粉末;
氧化铁(III)粉末和氧化铜(II)粉末中的至少一者;
过氧化钡粉末;
铝金属粉末;和
五氧化钨粉末、钨金属粉末和三氧化钨粉末中的至少一者。
2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括:
将氧化镁粉末层放置在石墨反应容器的至少底表面上;
将所述反应物混合物放置在所述石墨反应容器中的所述氧化镁粉末层的顶部上;
将钽或钽合金点火线放置成与所述反应物混合物接触;
将所述反应容器密封在反应室内;
在所述反应室的内部建立真空;
使所述点火线通电以引发所述反应物混合物的组分之间的铝热反应,由此产生反应产物,其包含:
包含钽和钨的完全合并的单块合金渣;和
包含氧化铝和氧化钡的单独熔渣相;
将所述反应产物冷却至环境温度;
从所述反应容器中移出所述反应产物;以及
分离所述熔渣和所述合金渣。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述合金渣包括基于金属重量计为所述五氧化钽粉末所提供的初始钽的至少90%的钽收率。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述合金渣包括基于金属重量计为所述五氧化钽粉末所提供的初始钽的至少93%的钽收率。
5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述合金渣包含基于所述合金渣的总重量计为至少1.0%的钨。
6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述合金渣包含基于所述合金渣的总重量计为至少80%的钽。
7. 根据权利要求2所述的方法,其中基于所述反应物混合物的总重量计,所述反应物混合物包含:
55.1%至57.1%的五氧化钽粉末;
2.0%至3.5%的氧化铁(III)粉末;
1.7%至3.2%的氧化铜(II)粉末;
21.5%至23.5%的过氧化钡粉末;
14.7%至16.7%的铝金属粉末;和
0.5%至15%的钨金属粉末。
8. 根据权利要求2所述的方法,其进一步包括电子束熔化所述合金渣。
9. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括:
将所述反应物混合物放置在反应容器中;和

引发所述反应物混合物的组分之间的铝热反应。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述反应物混合物包含:

五氧化钽粉末;
氧化铁(III)粉末;
氧化铜(II)粉末;
过氧化钡粉末;
铝金属粉末; 和
钨金属粉末。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中基于所述反应物混合物的总重量计, 所述反应物混合物包含:

55.1%至57.1%的五氧化钽粉末;
2.0%至3.5%的氧化铁(III)粉末;
1.7%至3.2%的氧化铜(II)粉末;
21.5%至23.5%的过氧化钡粉末;
14.7%至16.7%的铝金属粉末; 和
0.5%至15%的钨金属粉末。

12. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述反应物混合物包含:

五氧化钽粉末;
五氧化铌粉末
氧化铁(III)粉末;
氧化铜(II)粉末;
过氧化钡粉末; 和
铝金属粉末。

13. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述反应容器包括石墨底表面。

14. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述反应容器包括石墨侧壁。

15. 根据权利要求9所述的方法, 其中氧化镁层位于所述反应容器的至少底表面上。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述氧化镁层包括下列中的至少一个:

氧化镁粉末层;
热喷涂氧化镁涂层;
涂漆氧化镁涂层; 或
氧化镁片或壁板, 其被定位成紧邻所述反应容器的所述底表面。

17. 根据权利要求9所述的方法, 其中引发所述反应物混合物组分之间的铝热反应包括使被定位成与所述反应物混合物接触的点火线通电。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述点火线是下列之一:

浸没在所述反应容器内的反应物混合物中; 或

放置在位于所述反应容器中的反应物混合物的顶部上的启动剂包内, 所述启动剂包进一步含有粉末, 所述粉末包括:

铝金属粉末; 以及

第二粉末, 所述第二粉末选自由五氧化钽粉末、五氧化铌粉末、氧化铁(III)粉末、氧化

铜(II)粉末和/或过氧化钡粉末、及其任意组合所组成的群组。

19.根据权利要求17所述的方法,其中使所述点火线通电包括发送至少60安培的电流通过所述点火线达至少1秒。

20.根据权利要求9所述的方法,在引发所述铝热反应之前,其进一步包括将所述反应容器密封在反应室内并在所述反应室内建立真空。

21.根据权利要求9所述的方法,其中所述铝热反应产生的反应产物包含:

包含钽和钨或铌之一的完全合并的单块合金渣;和

包含氧化铝和氧化钡的单独熔渣相。

22.根据权利要求21所述的方法,其进一步包括:将所述反应产物冷却至环境温度;从所述反应容器中移出所述反应产物;并分离所述熔渣和所述合金渣。

23.根据权利要求21所述的方法,其中所述合金渣包括基于金属重量计为所述五氧化钽粉末所提供的初始钽的至少90%的钽收率。

24.根据权利要求21所述的方法,其中所述合金渣包括基于金属重量计为所述五氧化钽粉末所提供的初始钽的至少93%的钽收率。

25.根据权利要求21所述的方法,其中所述合金渣包含基于所述合金渣的总重量计为至少1.0%的钨。

26.根据权利要求21所述的方法,其中所述合金渣包含基于所述合金渣的总重量计为至少80%的钽。

27.根据权利要求21所述的方法,其进一步包括电子束熔化所述合金渣。

28.根据权利要求1所述的方法,其进一步包括:

使用所述反应物混合物进行铝热反应。

29.根据权利要求28所述的方法,其中所述反应物混合物包含:

五氧化钽粉末;

氧化铁(III)粉末;

氧化铜(II)粉末;

过氧化钡粉末;

铝金属粉末;和

钨金属粉末。

30.根据权利要求28所述的方法,其中基于所述反应物混合物的总重量计,所述反应物混合物包含:

55.1%至57.1%的五氧化钽粉末;

2.0%至3.5%的氧化铁(III)粉末;

1.7%至3.2%的氧化铜(II)粉末;

21.5%至23.5%的过氧化钡粉末;

14.7%至16.7%的铝金属粉末;和

0.5%至15%的钨金属粉末。

31.根据权利要求28所述的方法,其中所述反应物混合物包含:

五氧化钽粉末;

五氧化铌粉末

氧化铁(III)粉末;
氧化铜(II)粉末;
过氧化钡粉末;和
铝金属粉末。

制造钽合金的方法

技术领域

[0001] 本说明书涉及用于制造钽合金的方法。本说明书还涉及使用本说明书中描述的方法所制得的钽合金轧制产品和中间体。

[0002] 发明背景

[0003] 钽是一种坚硬的具有延性和耐酸性的高导电性金属,其密度为 16.65g/cm^3 。钽具有 3020°C 的高熔点温度。钽经常被用作合金添加剂,并经常与铌结合来提高铌的抗腐蚀特性。当与金属(例如铌)混合时,钽对多种腐蚀环境具有极好的耐性,包括无机酸、大多数有机酸、液体金属和大多数盐。钽被用于航空航天、化学加工、医疗、超导和电子市场上的产品等。

发明概要

[0004] 在一个非限制性实施方案中,制造钽合金的方法包括进行铝热反应,将五氧化钽粉末还原成钽金属。

[0005] 在一个非限制性实施方案中,制造钽合金的方法包括使用反应物混合物进行铝热反应,所述反应物混合物包含:五氧化钽粉末;氧化铁(III)粉末和氧化铜(II)粉末中的至少一者;过氧化钡粉末;铝金属粉末;以及五氧化铌粉末、钨金属粉末和三氧化钨粉末中的至少一者。

[0006] 在另一个非限制性实施方案中,制造钽合金的方法包括将反应物混合物放置在反应容器中。所述反应物混合物包含:五氧化钽粉末;氧化铁(III)粉末和氧化铜(II)粉末中的至少一者;过氧化钡粉末;铝金属粉末;以及五氧化铌粉末、钨金属粉末和三氧化钨粉末中的至少一者。引发反应物混合物组分之间的铝热反应。

[0007] 在另一个非限制性实施方案中,制造钽合金的方法包括形成反应物混合物,其包含:五氧化钽粉末、氧化铁(III)粉末、氧化铜(II)粉末、过氧化钡粉末、铝金属粉末和钨金属粉末。将氧化镁粉末层放置在石墨反应容器的至少底表面上。将所述反应物混合物放置在石墨反应容器中的氧化镁粉末层的顶部上。将钽或钽合金点火线放置成与反应物混合物接触。将反应容器密封在反应室内。在反应室的内部建立真空。使点火线通电以引发反应物混合物组分之间的铝热反应。铝热反应产生反应产物,其包括完全合并的单块合金渣和分离的熔渣相。合金渣包含钽和钨。熔渣相包含氧化铝和氧化钡。将反应产物冷却至环境温度。从反应容器中移出反应产物。分离熔渣和金属渣。

[0008] 应该了解,本说明书中所公开和描述的发明并不局限于此发明概要中所概述的实施方案。

[0009] 附图简述

[0010] 本说明书中所公开和描述的非限制性和非详尽性实施方案的各种特征和特性可以通过参照附图来更好地理解,其中:

[0011] 图1A是示出了用于从五氧化钽原料生产钽合金轧制产品的方法的流程的流程图;图1B是示出了用于从钽金属原料生产钽合金轧制产品的方法的流程的流程图;

[0012] 图2A是包含明确和分离的金属渣和熔渣相的铝热反应产物的照片;图2B是除去熔渣相后的图2A中所示金属渣的照片;

[0013] 图3是铝热反应容器的横截面示意图(未按比例绘制);

[0014] 图4是铝热反应容器的横截面示意图(未按比例绘制);

[0015] 图5是铝热反应容器的示意透视图(未按比例绘制);

[0016] 图6是密封在反应室内的铝热反应容器的示意透视图(未按比例绘制);以及

[0017] 图7是通过包括五氧化钽反应物的铝热反应所生产的钽合金渣的微结构的扫描电子显微技术(SEM)图像。

[0018] 考虑到根据本公开的各种非限制性和非详尽性实施方案的以下详细描述,读者将理解上述详细信息以及其它内容。

具体实施方式

[0019] 各个实施方案被描述和示出在本说明书中,以提供对所公开的钽合金制造方法的功能、操作和实施的全面理解。应当理解,本说明书中所描述和示出的各个实施方案均为非限制性和非详尽性。因此,本发明不一定受本说明书中所公开的各种非限制性和非详尽性实施方案的描述的限制。所示出和/或描述的各个实施方案的特征和特性可以与其它实施方案的特征和特性进行组合。这些修改和变化意图被包括在本说明书的范围之内。因此,可以修正权利要求以陈述本说明书中明确或内在描述或另外由本说明书明确或内在支持的任何特征或特性。另外,申请人保留修正权利要求以肯定地放弃对可以存在于现有技术中的任何特征或特性的主张的权利。因此,任何此类修正符合35 U.S.C. §§112(a)和132(a)的要求。本说明书中所公开和描述的各个实施方案可以包含如本文所不同地描述的特征和特性,由如本文所不同地描述的特征和特性组成,或基本上由如本文所不同地描述的特征和特性组成。

[0020] 此外,本说明书中所陈述的任何数值范围意在包括包含在所述范围内的具有相同数值精度的所有子范围。例如,“1.0至10.0”的范围意在包括在所述最小值1.0与所述最大值10.0之间(含1.0和10.0)之间的所有子范围,即具有等于或大于1.0的最小值以及等于或小于10.0的最大值,例如2.4至7.6。本说明书中所陈述的任何最大数值限制意在包括其中所包含的所有更低的数值限制,且所陈述的任何最小数值限制意在包括其中所包含的所有更高的数值限制。因此,申请人保留修正本说明书(包括权利要求)以明确陈述本文所明确陈述的范围内所包含的任何子范围的权利。所有这些范围都意图内在地描述于本说明书中,以使得为明确陈述任何这些子范围所作的修正符合35 U.S.C. §§112(a)和132(a)的要求。

[0021] 除非另外指明,否则本文所指出的任何专利、公布或其它公开材料以引用的方式整体并入本说明书,但是并入的材料不得与本说明书中明确阐述的现有描述、定义、声明或其它公开材料相冲突。因此,并且在必要的情况下,如本说明书中所阐述的明确公开内容比以引用的方式并入本文的任何冲突材料优先。被叙述为以引用的方式并入本文但与本文中阐述的现有定义、声明或其它公开材料相冲突的任何材料或其部分只是在所并入的材料和现有公开材料之间不发生冲突的情况下并入。申请人保留修正本说明书以明确陈述以引用的方式并入本文的任何标的物或其部分的权利。

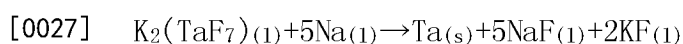
[0022] 除非另外指明,否则本说明书中所使用的语法冠词“一个/种”和“所述”意在包括“至少一个/种”或“一个或多个/一种或多种”。因此,冠词被用在本说明书中是指一个或多个(即,“至少一个”)该冠词的语法对象。举例来说,“一个组件”意指一个或多个组件,且因此,可能的话,考虑一个以上组件并且可以在所述实施方案的实施中予以利用或使用。另外,除非使用语境另有要求,否则使用单数名词包括复数,且使用复数名词包括单数。

[0023] 金属钽和铌最初可从含钽和含铌的矿石获得,如(例如)钽铁矿和铌铁矿(钶铁矿):(Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆。一般来说,当这些矿石包含的钽比铌多时,矿石被称为钽铁矿,且当这些矿石包含的铌比钽多时,矿石被称为铌铁矿或钶铁矿。这些矿石可以被开采并通过压碎、重力分离以及用氢氟酸(HF)处理来进行加工,以产生复合金属氟化物如H₂(TaF₇)和H₂(NbOF₅)。钽氟化物和铌氟化物可以通过使用水和有机溶剂如环己酮进行液-液萃取而彼此分离。分离的金属氟化物可以经进一步处理以产生工业原料。

[0024] 例如,钽氟化物可以用氟化钾盐进行处理,以沉淀六氟钽酸钾:



[0026] 可以收集六氟钽酸钾沉淀物并用熔融钠还原产生精制和纯化的钽金属:



[0028] 或者,钽氟化物可以用氨进行处理以沉淀五氧化钽:



[0030] 使用氨生产五氧化钽比钠还原方法更便宜,因此,五氧化钽是比原生钠还原钽金属更便宜的商业化学品。

[0031] 通过钠还原方法生产的精制和纯化钽金属主要用于在商业上生产电子组件,如电容器和高功率电阻器。因此,原生钠还原钽金属作为工业原料的成本比较高,并受到来自电子工业的需求以及与钠还原方法相关的成本影响。这种高成本可能会给钽合金和轧制产品生产带来问题。钽合金和轧制产品的生产商并不一定需要具有由钠还原方法所实现的精制和纯度水平的输入材料。此外,钽和其它金属的合金化需要昂贵的粉末处理,以产生适用于电子束熔化的压块,从而使合金化学均质化和精制化。

[0032] 与大多数金属相比,钽具有高熔点温度。因此,钽和其它元素例如铌或钨(它们也具有较高的熔点温度)的合金化通常需要使用电子束熔炉以熔化包含钽粉和合金元素粉末的热压制烧结混合物的压块。钽还较有延性。因此,例如,非合金钽废料或通过钠还原方法产生的原生金属通常必须通过氢化处理进行脆化,然后钽才能被压碎成粉末状。氢化钽粉通常还必须在与其它合金元素粉末热压和烧结以产生用于电子束熔化炉的输入压块之前进行脱氢。这种氢化-脱氢(HDH)过程需要重大资本和操作基础设施(包括氢化炉、压碎机、压实机、真空炉和压缩/烧结设备),在已经很高的原生钠还原钽金属输入材料成本上增加了显著的额外成本。

[0033] 包含钽和其它合金元素的压制烧结粉末压块的下游电子束熔化可能涉及到其它问题。在宏观规模上,钽粉末和其它合金元素粉末在压制和烧结之前被均匀地混合。然而,所得到的压块不包含均相固态溶液,均相固态溶液含有完全溶于钽基质中的合金元素。相反地,所述压块包含分布于钽金属的相对连续区域或相中的合金元素(如钨)的离散和分离区域或内含物。这种多相微结构的离散合金元素区域和钽区域对应于被冶金结合在一起以形成压块的相应粉末颗粒。

[0034] 压块电子束熔化的目的是使合金组合物均质化和精制化,并产生具有均匀微结构、低含量的相对挥发性夹入元素和以固态溶液形式完全溶解并均匀分布在钽基质中的指定合金元素的锭块。然而在实践中,高熔点材料(例如,钽、铌和钨)的液相混合可能难以利用电子束熔化来达到。例如,较小的熔池以及熔池中缺乏过热可能会妨碍彻底的液相混合。此外,熔融材料从压块滴落到电子束熔化炉的熔池中可能会减少合金成分的分散。目前,工业规模的电子束熔化炉还缺乏诱导熔池的补充性物理搅动的能力,这种物理搅动可以改善合金成分的合金分散和均质化。

[0035] 本说明书中所描述的方法是针对从五氧化钽原料生产钽基合金和轧制产品,而不是从原生钠还原或废料钽金属原料生产钽基合金和轧制产品。在各个实施方案中,制造钽合金的方法可以包括进行铝热反应,将五氧化钽粉末还原成钽金属。图1A和图1B是示出了相比于使用钽金属原料来生产钽合金轧制产品的方法(图1B)通过本说明书中描述的铝热反应方法(图1A)所提供的操作基础设施节约的流程图。

[0036] 本说明书中所描述的铝热反应方法消除了:(1)对比较昂贵的原生钠还原钽金属的需求;(2)成本高昂的HDH过程;和(3)制造用于电子束熔化的粉末压块所需要的压缩和烧结操作。本说明书中所描述的方法直接产生合并的钽合金渣,其可以直接被输入用于精制钽合金组合物的电子束熔化炉中。根据本说明书中所述的铝热反应方法生产的钽合金渣还包括完全溶解在钽基质中的合金元素,这有利于具有均匀微结构和完全且均匀分布在钽基质中的合金元素的钽合金锭的直接电子束熔化和铸造。

[0037] 如本说明书中所使用,术语“铝热反应”是指铝金属(用作还原剂)与金属过氧化物和/或金属氧化物(用作氧化剂)之间的高温放热氧化还原化学反应。铝热反应产生氧化铝(Al_2O_3)基熔渣和还原金属价。如本说明书中所使用,术语“金属渣”是指铝热反应的反应产物的合并和固化的金属或合金部分。

[0038] 图2A是显示包括界限明确的金属渣和界限明确的熔渣相的铝热反应产物的照片。在铝热反应期间和/或之后,氧化反应产物可以聚结成不太密集的熔渣相,且金属反应产物聚结成更密集的合金相。例如,如图2A所示,这些相可以分离并固化成界限明确的合金渣和分离的熔渣相。图2B是除去熔渣相后图2A中所示的金属渣的照片。例如,如图2B所示,铝热反应的金属反应产物可以聚结并固化,产生完全合并的非脆性单块合金渣。

[0039] 利用铝热反应来生产钽合金包括选择反应物以产生:(1)指定的合金成分;(2)挥发性(牺牲性)合金成分,其降低所得钽基合金中间体的熔点温度;和(3)足够的热量以达到反应温度,这将导致金属反应产物熔化并聚结成钽基合金,并且还将导致熔渣反应产物与熔融金属反应产物相分离,使得熔融反应产物固化产生完全合并的非脆性单块钽合金渣和分离的熔渣相。

[0040] 商业钽合金包括,例如,二元钽-铌合金(例如,Ta-40Nb(UNS R05240))和二元钽-钨合金(例如,Ta-2.5W(UNS R05252)和Ta-10W(UNS R05255))。Ta-40Nb名义上包含40重量%的铌、余量钽和附带的杂质;Ta-2.5W名义上包含2.5重量%的钨、余量钽和附带的杂质;且Ta-10W名义上包含10重量%的钨、余量钽和附带的杂质。

[0041] 例如,为产生指定的钽-铌合金化学,在各个实施方案中,反应物可以包括铝金属粉末(作为还原剂)、五氧化钽粉末(作为钽源和氧化剂)以及五氧化铌粉末(作为铌源和氧化剂)。在其它实施方案中,例如,为产生指定的钽-钨合金化学,反应物可以包括铝金属粉

末(作为还原剂)、五氧化钽粉末(作为钽源和氧化剂)以及三氧化钨粉末(作为钨源和氧化剂)。在其它实施方案中,例如,为产生指定的钽-钨合金化学,反应物可以包括铝金属粉末(作为还原剂)、五氧化钽粉末(作为钽源和氧化剂)以及钨金属粉末(作为惰性钨源)。通过铝热反应产生的钨基合金的其它合金成分的反应性或惰性来源可以由本领域的技术人员基于将要生产的目标合金组合物并考虑到本说明书中所公开的信息来确定。

[0042] 钽和钽基合金如Ta-40Nb、Ta-2.5W和Ta-10W具有比较高的熔点温度。例如,纯钽在3020℃下熔化,Ta-40Nb在2705℃下熔化,Ta-2.5W在3005℃下熔化,而Ta-10W在3030℃下熔化。因为这些较高的熔点温度,铝热反应物可以被选择以产生形成挥发性(牺牲性)合金成分的金属产物。挥发性(牺牲性)合金成分有利于通过降低合金的熔点温度使通过铝热反应所产生的金属产物液化和聚结成钽基合金。如本文所使用,术语“挥发性(牺牲性)合金成分”是指相对比钽合金的指定成分(例如,Ta、Nb、W)更易挥发且因此在使用电子束熔化精制的钽基合金中可以容易地减少到附带的杂质水平的元素,诸如铜和铁。用于产生挥发性(牺牲性)合金成分的前体反应物可以被称为“牺牲性金属氧化物”。

[0043] 在钽中加入铁作为合金元素降低熔点温度。例如,与纯钽在3020℃下熔化相比,含有5重量%铁的铁在2500℃下熔化。同样地,铜降低纯钽和钽合金的熔点温度。铁和铜也分别由氧化铁(III)和氧化铜(II)的铝热还原容易地形成,且两种铝热反应都产生大量的热,从而导致高反应温度。铁和铜也相对比钽、铌和钨更易挥发,且因此容易使用电子束熔化从钽合金基质中移除。

[0044] 在各个实施方案中,牺牲性金属氧化物反应物可以包括氧化铁(III)粉末、氧化铜(II)粉末或两者兼有。可以适合于产生反应热和产生降低所得钽基合金的熔点温度的挥发性(牺牲)元素的其它牺牲性金属氧化物反应物粉末包括,例如,二氧化锰、氧化镍(II)、氧化钴(II)、铬氧化物和钼氧化物。虽然这些其它牺牲氧化物可以在铝热反应中发生反应,但这些氧化物可能没有氧化铁(III)和氧化铜(II)适合用于铝热生产钽基合金。

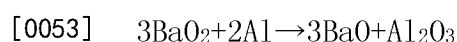
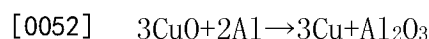
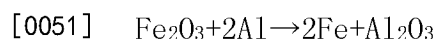
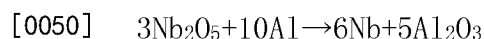
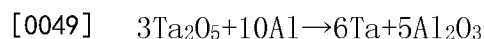
[0045] 与氧化铁(III)和氧化铜(II)一样,二氧化锰粉末是被铝粉还原,并释放相当多的反应热。所得钽基合金中的牺牲锰也可以用电子束熔化轻易地移除。然而,锰的沸点温度(2060℃)显著小于铜和铁的沸点温度(分别为2562℃和2862℃);因此,锰可以限制涉及五氧化钽的铝热反应的温度,这可能导致不充分的合金-熔渣相分离。氧化镍(II)和氧化钴(II)不像氧化铁(III)和氧化铜(II)那样与铝发生强烈反应。镍和钴金属还倾向于与钽形成金属间化合物。铬氧化物有毒,因此不如氧化铁(III)和氧化铜(II)反应物合适。钼金属的蒸气压显著低于铁和铜的蒸气压,因此,在电子束熔化期间,钼可能不像铁和铜那样容易从钽合金基质中移除。

[0046] 为产生足够的热以达到引起合金形成和熔渣相分离的反应温度,在各个实施方案中,反应物还可以包括铝热加速剂。铝热加速剂是使铝氧化并产生大量反应热,但不产生聚结成钽合金基质的还原金属价的反应物化合物。热加速剂反应物的实例包括,例如,氯酸钾和过氧化钡。

[0047] 在各个实施方案中,反应物可以包括过氧化钡粉末。过氧化钡在铝热反应条件下与铝发生反应,产生氧化钡和氧化铝。氧化钡与氧化铝具有良好的相位关系,并且包含氧化钡和氧化铝的混合物的熔渣比主要包含氧化铝的熔渣具有显著较低的熔点温度。例如,氧化铝中含有32摩尔%氧化钡的组合物具有1870℃的熔点温度,而纯氧化铝的熔点温度为

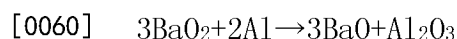
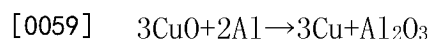
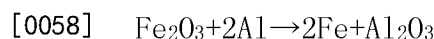
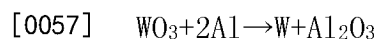
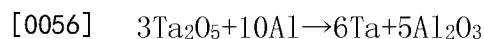
2072℃。因此,包含氧化钽和氧化铝反应产物的混合物的熔渣在铝热反应条件下将更容易地与液化和聚结钽合金相分离,这有利于产生完全合并的非脆性单块钽合金渣和单独熔渣相。在各个实施方案中,反应物可以实质上不含氯酸钾,这意味着反应物混合物中存在的氯酸钾不高于附带的杂质水平。

[0048] 用于制造钽合金的方法可以包括在反应物之间进行铝热反应,所述反应物包含:铝金属粉末(Al);五氧化钽粉末(Ta_2O_5);五氧化铌粉末(Nb_2O_5);氧化铁(III)粉末(Fe_2O_3)和氧化铜(II)粉末(CuO)中的至少一者;以及过氧化钡粉末(BaO_2)。例如,铝热反应可以根据以下化学反应式来进行:



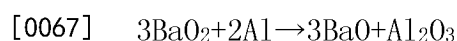
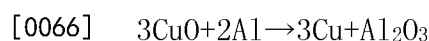
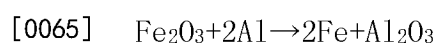
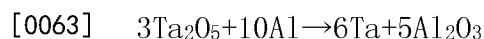
[0054] 铝热反应的产物可以包括包含氧化铝(Al_2O_3)和氧化钡(BaO)的混合物的熔渣相,以及分离的完全合并的非脆性单块钽合金渣。钽基合金可以包括铌、铁、铜、铝和余量钽以及附带的杂质。铁、铜和铝可以通过电子束熔化钽合金渣减少到附带的杂质水平,从而产生精制钽合金锭。

[0055] 用于制造钽合金的方法可以包括在反应物之间进行铝热反应,所述反应物包含:铝金属粉末(Al);五氧化钽粉末(Ta_2O_5);三氧化钨粉末(WO_3);氧化铁(III)粉末(Fe_2O_3)和氧化铜(II)粉末(CuO)中的至少一者;以及过氧化钡粉末(BaO_2)。例如,铝热反应可以根据以下化学反应式来进行:



[0061] 铝热反应的产物可以包括包含氧化铝(Al_2O_3)和氧化钡(BaO)的混合物的熔渣相,以及分离的完全合并的非脆性单块钽合金渣。钽基合金可以包括钨、铁、铜、铝和余量钽以及附带的杂质。铁、铜和铝可以通过电子束熔化钽合金渣减少到附带的杂质水平,从而产生精制钽合金锭。

[0062] 用于制造钽合金的方法可以包括在反应物之间进行铝热反应,所述反应物包含:铝金属粉末(Al);钨金属粉末(W);五氧化钽粉末(Ta_2O_5);氧化铁(III)粉末(Fe_2O_3)和氧化铜(II)粉末(CuO)中的至少一者;以及过氧化钡粉末(BaO_2)。例如,铝热反应可以根据以下化学反应式来进行:



[0068] 铝热反应的产物可以包括包含氧化铝(Al_2O_3)和氧化钡(BaO)的混合物的熔渣相,以及分离的完全合并的非脆性单块钽合金渣。钽基合金可以包括钨、铁、铜、铝和余量钽以及附带的杂质。铁、铜和铝可以通过电子束熔化钽合金渣减少到附带的杂质水平,从而产生精制钽合金锭。

[0069] 反应物粉末的组成和相对量可以根据指定钽合金靶的冶金组成和铝热反应的化学计量而定。例如,为生产Ta-40Nb合金靶,可以在包含五氧化钽和五氧化铌的反应物进料中指定按金属重量计为60:40的Ta:Nb重量比。例如,为生产Ta-2.5W合金靶,可以在包含五氧化钽和钨金属的反应物进料中指定按金属重量计为97.5:2.5的Ta:W重量比。可以调整钽金属前体(Ta_2O_5)和指定合金元素前体(例如,铌金属前体(Nb_2O_5)或钨金属前体(W或 WO_3))的相对金属重量比以把产量损失计到熔渣相中,这可以减少组成金属渣产物的金属(例如,Ta、Nb或W)的相对量。

[0070] 在其中所述靶向合金组合物包括含钨钽基合金例如Ta-2.5W的实施方案中,钨金属粉末可以用作惰性钨前体,以提供用于使从铝热还原的五氧化钽前体制得的钽金属合金化的钨金属。钨金属粉末可以被称为用于提供钨以使钽合金化的“反应物”或“前体”,尽管事实上钨金属粉末在铝热反应条件下可以是化学惰性的,并在反应期间保持零(元素)氧化态(W^0)。这些实施方案中的钨金属前体在铝热反应期间对热产生没有任何贡献。相反地,钨金属前体在反应混合物中是作为散热剂,这降低了原本可用的放热反应热能和反应温度。因此,最初反应物混合物中的过量钨可能会阻碍反应物转化率和合金-熔渣相分离。在反应物混合物中包含钨金属前体的各个实施方案中,钨含量以总金属重量计可以被限制在最高占反应物混合物的7%。

[0071] 初始反应物混合物中的牺牲性金属氧化物粉末(例如,氧化铁(III)粉末和氧化铜(II)粉末或两者)的相对量不是由指定钽合金靶的冶金组成来确定,因为铝热反应的所得金属反应产物(例如,Fe和/或Cu)在钽合金基质中可以通过下游电子束熔化来移除或减少到附带的杂质水平。相反地,牺牲性金属氧化物粉末反应物的相对量是通过平衡由于钽合金基质中存在牺牲合金成分所引起的合金熔点温度降低和非所需合金相形成来确定的。

[0072] 如前所述,在钽中加入较少量的铁作为合金成分显著降低合金的熔点温度。与其它金属氧化物铝热还原成元素金属相比,氧化铁(III)铝热还原成铁还产生较大量的反应热。然而,在21重量%或更高的浓度下,铁不完全溶解于钽并形成脆性金属间TaFe化合物,TaFe化合物从钽基质中沉淀出来并形成使块状合金材料严重变脆的相。另外,作为牺牲元素,由铝热反应方法所制得的钽合金渣中存在的任何铁可能最终都需要通过下游电子束熔化被移除或减少到附带的杂质水平。因此,可以限制氧化铁(III)粉末反应物的相对量,以确保所得到的钽合金渣包含小于21重量%的合金渣。

[0073] 与铁一样,在钽中加入较少量的铜作为合金成分降低合金的熔点温度。氧化铜(II)铝热还原成铜金属的反应热不如氧化铁(III)铝热还原成铁的反应热高。然而,与铁不同的是,铜在整个组成范围内不与钽形成任何有害的金属间化合物。相反地,在环境温度下,铜和钽基本上不混溶,并形成分离的相对延性金属相。在各个实施方案中,氧化铜(II)粉末可以用作替代氧化铁(III)或除氧化铁(III)以外的牺牲金属氧化物反应物。考虑到将通过铝热反应方法来制造的指定钽基合金组合物,可以容易地确定氧化铁(III)和氧化铜(II)粉末反应物的合适组合,所述组合:(1)有利于钽基合金在铝热反应条件下的金属液化

和聚结；(2)不导致在固体钽合金渣产物中形成脆性金属间相；(3)有利于合金-熔渣相分离；和(4)产生的铁和/或铜合金浓度容易通过下游的金属渣电子束熔化被移除或减少到附带的杂质水平。

[0074] 铝热加速剂反应物(例如过氧化钡)的相对量可以通过确保铝热还原金属(例如,钽、铌、铁、铜、钨或它们的任何组合)以及钨金属粉末(如果存在)液化和聚结到钽合金基质中所必需的热能量来确定。包含过氧化钡的铝热加速剂反应物的相对量也可以部分基于包含氧化铝和氧化钡反应产物的所得熔渣相的熔点下降,所述熔渣相将更容易地在铝热反应条件下与液化和聚结的钽合金相分离。

[0075] 如上所述,铝粉末反应物用作还原剂,它被至少五氧化钽反应物、牺牲金属氧化物反应物和铝热加速剂反应物氧化。与铁类似,铝在约4重量%到6重量%或更高的浓度下不完全溶解于钽并形成脆性金属间 Ta_2Al 化合物,所述化合物从钽基质中沉淀出来(甚至呈熔融态),并形成使固化的块状合金材料严重变脆的相。因此,可能重要的是控制初始反应物混合物中铝粉末的量,以确保化学计量上存在足够用于铝热反应的量,同时也防止过量的铝在所得到的合金渣产物中形成金属间 Ta_2Al 化合物。在各个实施方案中,铝粉末在初始反应物混合物中的量可以包括最多为化学计量要求的5.0摩尔%的过量。铝粉末在初始反应物混合物中的量可以包括最多为化学计量要求的4.0摩尔%的过量。铝粉末在初始反应物混合物中的量可以包括化学计量要求的0.0摩尔%至5.0%摩尔%的过量或其中所包含的任何子范围,例如,1.0%至5.0%、2.0%至5.0%、3.0%至5.0%、1.0%至4.0%、2.0%至4.0%或3.0%至4.0%。

[0076] 在各个实施方案中,用于制造钽合金的方法可以包括混合反应物混合物,所述反应物混合物包含铝金属粉末、五氧化钽粉末、合金元素前体粉末(例如,五氧化铌、钨金属或三氧化钨)、至少一种牺牲金属氧化物粉末(例如,氧化铁(III)和/或氧化铜(II)),以及至少一种铝热加速剂粉末(例如,过氧化钡)。反应物粉末应彻底干燥,以防止在铝热反应期间可能形成蒸汽。例如,在各个实施方案中,每种反应物粉末的水分含量(测定为烧失量(LOI))可以小于0.5%、0.4%、0.3%或0.2%。反应物粉末还应该是细碎的。例如,在各个实施方案中,反应物粉末可以具有大于85重量%通过200美国筛网(-200目,<74微米,<0.0029英寸)的粒度分布。

[0077] 反应物粉末可以分别称重并使用标准粉末混合设备(例如,双锥混合器、双壳(vee)混合器或垂直螺杆混合器)混合在一起。在各个实施方案中,反应物粉末可以混合至少10分钟,在一些实施方案中混合至少20分钟,以确保宏观上均匀混合。混合后,可以将反应物混合物装入反应容器中。

[0078] 参照图3,反应容器10包括容器侧壁12和容器底部14。容器侧壁12和容器底部14可以包括当经受在铝热反应期间达到的高热量水平和高温时保持结构完整性的材料。例如,容器侧壁12和容器底部14可以由挤压、压缩成型或等压成型石墨制成。容器侧壁12和容器底部14可以包括粗粒、中粒或细粒石墨。

[0079] 例如,在各个实施方案中,反应容器侧壁可以包括粗粒或中粒挤压石墨,反应容器底部可以包括细粒等压成型(即,等静压压缩)石墨。尽管不希望受理论的束缚,但据信更细粒度的细粒等压成型石墨提供给反应容器底部物理稳定性和结构完整性,以抵抗熔融铝热反应产物的侵蚀。还据信,细粒等压成型石墨提供特征在于低孔隙率的接触表面,从而比粗

粒材料有效地排斥更多的熔融材料。细粒等压成型石墨比粗粒或中粒石墨更昂贵,因此出于成本考虑,可以决定反应容器底部包括细粒等压成型石墨(因为反应物和产物负荷下压在反应容器底部上),而反应容器侧壁包括不太昂贵的较粗粒度石墨材料。尽管如此,在各个实施方案中,反应容器侧壁可以包括细粒等压成型石墨。同样地,反应容器底部可以包括较粗粒度的石墨材料。

[0080] 容器侧壁和容器底部的厚度应该足以在经受铝热还原反应期间所产生的高热和高温时维持结构完整性。在各个实施方案中,容器侧壁和容器底部可以是至少1英寸厚。反应容器的具体几何结构(形状和尺寸)不一定有限制。然而,在各个实施方案中,反应容器的具体几何结构可以由下游电子束熔化炉的输入配置来确定。在这些实施方案中,可以选择反应容器的具体几何结构,以产生具有几何结构(形状和尺寸)的钽合金渣,所述几何结构允许金属渣直接在电子束熔炉中被电子束熔化,以生产精制钽合金锭。

[0081] 再次参照图3,容器侧壁12与容器底部14可以机械地固定在一起,以形成反应容器10。或者,包括容器侧壁12和容器底部14的反应容器10可以成形为使用例如压缩成型或等压成型技术从诸如石墨的材料制成的单片邻接容器。

[0082] 反应容器10被放置在耐火材料层18的顶部。耐火材料层18可以包括耐火材料,例如用于高温工业应用的耐火粘土砖或其它陶瓷基材料。耐火材料层18可以被放置在架高混凝土板22的顶部上。或者,耐火材料层18可以直接放置在工厂或车间(未显示)的合适地板表面(例如混凝土)上。

[0083] 反应容器10可以包括放置在至少容器底部14上的氧化镁层16。如图3所示,氧化镁层16在容器底部14和放置在氧化镁层16的顶部上的反应物混合物20之间提供屏障。

[0084] 虽然不希望受理论的束缚,但在本说明书中所描述的方法的开发期间,通过铝热反应产生的钽合金渣在从石墨反应容器中移出金属渣时被观察到有破裂。尽管事实上合金材料本身随后被测定为相对延性,但是观察到钽合金渣发生了破裂。此行为至少部分是由于一种可能的热裂机制,其中通过铝热反应所产生的合金材料在液化、聚结、固化和冷却期间将会粘附在石墨反应容器的内表面上。同样地,虽然不希望受理论的束缚,但据信这种可能的热裂可能是由在新形成的合金材料与石墨反应容器之间的界面处形成和生长碳化物所引起。发现将氧化镁层施加到反应容器的内部底表面上可以消除所观察到的破裂。

[0085] 在各个实施方案中,用于铝热生产钽合金的反应容器可以包括位于反应容器的至少内部底表面上的氧化镁层。氧化镁层在反应物粉末混合物和反应容器底部之间用作屏障。氧化镁层可以包括放置在反应容器底部上的氧化镁粉末层。在各个实施方案中,可以使用呈重烧/僵烧状态(即,在高于1500℃的温度下煅烧以消除反应性)的耐火级氧化镁粉末。氧化镁粉末层可以在将反应物混合物装入反应容器之前立即被放置在反应容器中。

[0086] 氧化镁层可以位于反应容器的至少内部底表面上,但是可以任选地施加到反应容器的侧壁上。参照图4,反应容器10'被示出为包括位于容器底部14和容器侧壁12上的氧化镁层16。

[0087] 在各个实施方案中,氧化镁层可以被放置在反应容器中作为施加到反应容器侧壁和/或反应容器底部上的热喷涂涂层。热喷涂氧化镁涂层可以具有优点,例如,更高的结构完整性、较低的孔隙率以及均匀的厚度。在各个实施方案中,氧化镁层可以通过将包含氧化镁颗粒的涂料组合物施加到反应容器侧壁和/或反应容器底部上被放置在反应容器中。在

各个实施方案中,氧化镁层可以通过将氧化镁片或壁板定位成紧邻反应容器侧壁和/或反应容器底部被放置在反应容器中。

[0088] 尽管可以使用其它陶瓷材料代替氧化镁来提供反应容器中的屏障层,但这些其它材料可能不如氧化镁有效且在铝热条件下可能具有反应性。例如,耐火材料如二氧化硅和二氧化锆可以被反应混合物中的铝金属粉末分别铝热还原成硅和锆。像氧化镁一样,氧化钙对铝热反应呈惰性,因此可以是合适的,但氧化钙对空气暴露敏感。

[0089] 在各个实施方案中,反应物粉末混合物可以在将氧化镁层定位在反应容器侧壁和/或反应容器底部上之后被装入反应容器中。装载反应物粉末混合物可以包括将所述混合物放置在反应容器中位于反应容器的内部底表面上的任何氧化镁层的顶部上(参见例如图2和图3)。在将反应物粉末混合物装入反应容器中后,点火线被定位成与反应容器中的反应物粉末混合物接触。

[0090] 参照图5,点火线28被示出为浸入到反应容器10中的反应物粉末混合物20中。点火线28通过引线和回线26连接到电流源(电源)24。

[0091] 在各个实施方案中,如图5所示,点火线可以直接浸入到反应容器中的反应物粉末混合物中。例如,几英寸长的点火线可以如图5所示打圈并浸入到反应容器内的反应物粉末混合物中达至少2英寸。或者,点火线可以位于塑料启动剂包(未示出)的内部,所述塑料启动剂包含有铝金属粉末以及可还原金属氧化物或过氧化物如五氧化钽、五氧化铌、氧化铁(III)、氧化铜(II)和/或过氧化钡中的任何一个或任何组合。启动剂包可以直接位于反应容器中的反应物粉末混合物的顶部上,且不一定需要,但可以部分或完全浸入到反应物粉末混合物中。尽管不希望受理论束缚,但据信启动剂包内的较小量反应物可以比浸入反应容器内的整体反应物粉末混合物中的点火线的直接接触提供用于反应点火的更可再现环境。然而,点火线可以通过将导线直接浸没在主要反应物混合物中或间接通过启动剂包来定位成与反应物粉末混合物接触。

[0092] 点火线可以包含例如钽或钽合金。或者,点火线可以包含意图存在于目标合金组合物中的任何高熔点金属或合金,例如,钨、钨合金、铌和铌合金。在一些实施方案中,点火线可以为至少12英寸长且包括例如20的相对窄规格,形成电阻加热元件,从而点燃反应物混合物并引发铝热反应。点火线可以使用例如具有足够长度和厚度的铝线或铜线连接到电源,以提供通电电流给点火线。点火线与连接到电源的导线之间的连接可以包括例如扭线连接或金属对接连接器。

[0093] 在点火线被定位成与反应混合物接触后,可以将反应容器密封在反应室内。反应室的具体几何形状和结构不一定是关键的,但反应室应当在经受铝热反应期间的热和温度时物理包含反应容器并保持结构完整性。反应室还应该能够容纳在反应期间从反应容器中喷出的任何反应材料。反应室还应当能够气密式密封反应容器,使其与周围环境隔离。

[0094] 参照图6,示出了包括盖结构的反应室30密封含有反应物粉末混合物20的反应容器10。反应室30包括真空端口32以连接到真空源(未示出)如真空泵,用于在反应室内部建立真空。引线和回线26(连接点火线28与电源24)通过反应室30中的电端口(未示出)加以定位。在将反应物粉末混合物20和点火线28定位在反应容器10中后,通过按照箭头34所示降下反应容器上方的反应室,将反应容器10密封在反应室30内。反应容器30使适当表面例如平底板与例如机器加工的平坦边缘或混凝土板接合,以提供气密式密封并允许通过真空口

32在反应容器内建立真空。在铝热反应完全且所得反应产物充分冷却后,可以中止真空,并按箭头34所示升起反应室。反应容器30的降下和升起可以利用合适的工厂设备来进行,例如,起重机或升降机(未示出)。反应容器30可以包括任何合适的结构材料,例如钢。

[0095] 所述铝热反应不一定需要建立真空。然而,在真空下进行反应具有优点,例如中和反应混合物中的压力峰值,其可能使材料从反应容器中喷出。在真空下进行反应还可以通过降低氮和氧污染来提高由铝热反应所产生的钽合金渣的质量。在反应室内建立真空还提供热绝缘并延长反应产物的冷却时间,这可以进一步减轻钽合金渣在固化和冷却期间的破裂。合理的真空压力适合在反应室的内部。例如,可以使用小于100毫托的真空压力。

[0096] 引发铝热反应可以包括使点火线通电。可以在将反应容器密封在反应室内并在反应室内建立真空之后,引发铝热反应。使点火线通电可以包括启动电源和发送至少60安培的电流通过点火线。在各个实施方案中,可以用至少70安培、至少80安培、至少90安培或者至少100安培使点火线通电。在各个实施方案中,点火线可以通电至少1秒,或者在一些实施方案中,至少2秒,至少3秒,至少4秒,或至少5秒。

[0097] 引发后,铝热反应进行得非常快,并且可以在引发10分钟内完成,或在一些实施方案中,在引发5分钟内完成。然而,所得到的包含熔渣相和钽合金渣的反应产物可能需要冷却24至48小时来达到环境温度。一旦反应产物达到可接受的温度,例如环境温度,则可以用空气回填反应室以除去真空,可以打开反应室,并从反应容器中移出反应产物。在各个实施方案中,热反应产物可以通过用气体如空气或氩气回填反应室经气体骤冷,以加速冷却至环境温度。气体回填可以重复多次,以进一步加速冷却。然而,如果要进行气体骤冷,则只应当在反应产物已经固化后进行。因此,为了确保固化,直到引发铝热反应后的至少12小时以后才可以进行气体骤冷。

[0098] 如上所述,铝热反应的反应产物包括固化的熔渣相和钽合金渣。熔渣相可以包括氧化物,例如氧化钽和/或氧化铝。钽合金渣可以包括溶解在钽基质中的合金元素,其中所述合金元素产生自前体反应物(例如, Nb_2O_5 、W或 WO_3)、牺牲性金属氧化物反应物(例如, Fe_2O_3 和/或 CuO)和过量铝。

[0099] 例如,下表1示出了可以产生22.7千克(50.0磅)钽合金渣(其包括2.2重量%钨、牺牲性铁和铜以及过量铝)的反应物混合物。

[0100] 表1

[0101]

反应物	分子式	量(lbs)	重量百分比
五氧化钽	Ta_2O_5	65.6	56.10%
氧化铁(III)	Fe_2O_3	2.9	2.50%
氧化铜(II)	CuO	2.6	2.20%
铝	Al	18.4	15.70%
过氧化钽	BaO_2	26.3	22.50%
钨	W	1.1	1.00%

[0102] 在各个实施方案中,表1中所示的重量百分比可以变化 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.1\%$ 、 $\pm 0.05\%$ 或 $\pm 0.01\%$ 。

[0103] 其它的目标产物重量可以通过调整反应物的相对量和保持相对重量百分比来获

得。包含2.2重量%钨的所得钽合金渣可以经电子束熔化,以减少金属渣材料中的铜、铝和铁含量,并产生包含2.5重量%的钨、余量钽和附带的杂质的精制Ta-2.5W合金锭。

[0104] 用于铝热制造含钽钽基合金渣和具有不同钨含量的含钨钽基合金渣的替代性反应物混合物含量可以根据本说明书中所公开的信息来确定。

[0105] 在各个实施方案中,反应物混合物可以包含,基于反应物混合物的总重量计:55.1%至57.1%的五氧化钽粉末;0%至3.5%的氧化铁(III)粉末;0%至3.2%的氧化铜(II)粉末;21.5%至23.5%的过氧化钽粉末;14.7%至16.7%的铝金属粉末;和0%至15%的钨金属粉末。在其它实施方案中,反应物混合物可以包含,基于反应物混合物的总重量计:55.6%至56.6%的五氧化钽粉末;2.0%至3.0%的氧化铁(III)粉末;1.7%至2.7%的氧化铜(II)粉末;22.0%至23.0%的过氧化钽粉末;15.2%至16.2%的铝金属粉末;和0.5%至1.5%的钨金属粉末。在一些实施方案中,反应物混合物可以包含,基于反应物混合物的总重量计:56.0%至56.2%的五氧化钽粉末;2.4%至2.6%的氧化铁(III)粉末;2.1%至2.3%的氧化铜(II)粉末;22.4%至22.6%的过氧化钽粉末;15.6%至15.8%的铝金属粉末;和0.9%至1.1%的钨金属粉末。

[0106] 在各个实施方案中,本说明书中所述的方法可以产生钽合金渣,其具有基于金属重量计为五氧化钽反应物所提供的初始钽的至少80%,并且在一些实施方案中基于金属重量计为五氧化钽反应物所提供的初始钽的至少85%、至少90%、至少93%或至少95%的钽收率。在各个实施方案中,本说明书中所述的方法可以产生钽合金渣,其包含至少80重量%钽,且在一些实施方案中,基于金属渣总重量计包含至少81%、至少83%、至少85%、至少87%或至少89%的钽。在各个实施方案中,本说明书中所述的方法可以产生钽合金渣,其包含至少1.0重量%的钨,且在一些实施方案中,基于金属渣总重量计包含至少1.3%、至少1.5%、至少1.7%、至少2.0%、至少2.1%或至少2.2%的钨。

[0107] 本说明书中所描述的铝热方法产生可以与金属合金渣完全分离的氧化物熔渣相,这有利于将钽合金渣从熔渣中分离和移除。可以洗涤钽合金渣以移除残余熔渣,然后将其直接输入到电子束熔化炉中,以精制合金组合物并产生钽合金锭。以此方式,根据本说明书中所述的方法制得的钽合金渣可以在生产钽合金锭和轧制产品中用作预合金中间体。钽合金渣为单块、完全合并和非脆性。钽合金渣还包括完全溶解在钽基质中的合金元素,这有利于具有均匀微结构、指定合金组成和完全且均匀分布在钽基质中的合金元素的钽合金锭的直接电子束熔化和铸造。

[0108] 返回参照图1A,在电子束熔化根据本说明书中所述的方法制得的钽合金渣后,所得的钽合金锭可以经锻造、轧制、切割、退火和清洗以生产轧制产品,诸如钽合金钢坯、棒、杆、片、线等等。

[0109] 下列非限制性和非详尽性实施例意在进一步描述各种非限制性和非详尽性实施方案,而不是限制本说明书中所描述的实施方案的范围。

[0110] 实施例

[0111] 实施例1:

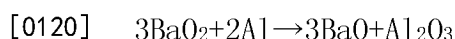
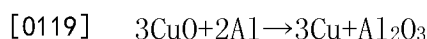
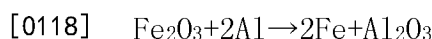
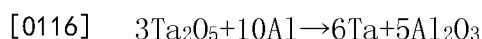
[0112] 通过使用表2中所列的反应物粉末和用量进行铝热反应来制造钽合金渣。

[0113] 表2

[0114]

反应物	分子式	量(克)	重量百分比
五氧化钽	Ta ₂ O ₅	1800	56.16
氧化铁(III)	Fe ₂ O ₃	80	2.50
氧化铜(II)	CuO	70	2.18
铝	Al	505	15.76
过氧化钡	BaO ₂	720	22.46
钨	W	30	0.94
总计	---	3205	100

[0115] 铝金属粉末的用量比根据以下化学反应式还原五氧化钽、氧化铁(III)、氧化铜(II)和过氧化钡所需的化学计量多4%:



[0121] 反应物粉末是彻底干燥(<0.2%LOI)和细碎的(85重量%-200目)。反应物粉末被分别称重并装入双锥粉末混合器中。反应物粉末在混合器中混合至少20分钟,以提供宏观上均匀的反应物混合物。将反应物混合物装入反应容器中。

[0122] 反应容器是圆柱形,具有12英寸的内度和4.25英寸的内径。反应容器是由构成反应容器底部的等压成型细粒石墨片和构成圆柱形侧壁的挤出型中粒至粗粒石墨薄板制成。底部和侧壁均为约1英寸厚。将反应容器放置于耐火砖层的顶部上,并且将耐火砖层放置在混凝土板的顶部上。在反应容器的底部内表面上撒一层重烧/僵烧氧化镁粉末,并将反应物混合物置于氧化镁粉末层的顶部上。氧化镁粉末层在反应物混合物与反应容器的石墨底表面之间形成一道屏障。

[0123] 将钽点火线浸入到反应容器中的反应物粉末混合物中。点火线通过铝线连接到电源。通过从电源发送100安培电流通过点火线达五(5)秒来引发铝热反应。反应进行得非常快,使反应产物历时48小时冷却至环境温度。反应产物包括明确和分离的金属渣和熔渣相。从反应容器中移出反应产物,称重,以确定总材料回收量。总材料回收量被确定为3145.6克(3205克初始反应物粉末的98%)。

[0124] 分离金属渣和熔渣相,并分析化学组成。基于化学反应的化学计量,并假定一个完全收率,金属渣的理论合金组成按重量百分比计将为1.2%的铝、3.4%的铁、3.4%的铜、1.8%的钨、剩余的钽(90.2%)。考虑到铜在环境温度下基本上不混溶于钨,理论合金组成一般与根据ASTM E1508-98(2008):Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy(其通过引用并入本说明书)使用扫描电子显微技术/能量色散光谱法(SEM/EDS)所测量的实际合金组成一致。SEM/EDS分析显示实际合金组成按重量百分比计为3.4%的铝、8.4%的铁、2.0%的钨、剩余钽和附带的杂质。金属渣中的钽收率是由五氧化钽反应物所提供的初始钽的90%(基于金属重量计)。熔渣相包含约32%的氧化钡和68%的氧化铝(以摩尔计),以及少量的含钽、含铁和含铜副产物。

[0125] 图7是钽合金渣的微结构的SEM图像。在图7中,微结构包括两(2)个可观察相:标记为“A”的较暗相,和标记为“B”的较亮相。基于SEM/EDS分析,A相是富铝铁相,B相是贫铝铁相。两个相(A和B)都包含钽作为主要成分,还包括溶解的钨。SEM/EDS分析显示没有包含钨作为主要成分的相。事实上,SEM/EDS分析显示在每个不同相中钨浓度仅从0.4%变化到3.7%(按重量计),并且平均钨浓度在整个SEM/EDS场上为2.0%。这表明铝热惰性钨金属粉末完全溶解在由铝热还原五氧化钽所制得的钽金属中。

[0126] 钽合金渣是单块,完全合并,非脆性,且没有任何开裂。钽合金渣可以被直接输入到电子束熔化炉中用于精制钽合金组合物,包括:将铝、铜和铁减少到附带的杂质的水平,使钨均匀溶解在钽基质中,以及建立在Ta-2.5W的规格内的钨浓度。

[0127] 实施例2:

[0128] 通过使用表3中所列的反应物粉末和用量进行铝热反应来制造钽合金渣。

[0129] 表3

[0130]

反应物	分子式	量(克)	重量百分比
五氧化钽	Ta ₂ O ₅	1800	55.42
氧化铁(III)	Fe ₂ O ₃	160	4.93
铝	Al	518	15.95
过氧化钡	BaO ₂	740	22.78
钨	W	30	0.92
总计	---	3248	100

[0131] 铝金属粉末的用量比根据以下化学反应式还原五氧化钽、氧化铁(III)和过氧化钡所需的化学计量多4%:

[0132] $3\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \rightarrow 6\text{Ta} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$

[0133] $\text{W} \rightarrow \text{W}$

[0134] $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$

[0135] $3\text{BaO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$

[0136] 反应物粉末是彻底干燥(<0.2%LOI)和细碎的(85重量%-200目)。反应物粉末被分别称重并装入双锥粉末混合器中。反应物粉末在混合器中混合至少20分钟,以提供宏观上均匀的反应物混合物。将反应物混合物装入反应容器中。

[0137] 反应容器是圆柱形,具有12英寸的内度和4.25英寸的内径。反应容器是由构成反应容器底部的等压成型细粒石墨薄板和构成圆柱形侧壁的挤出型中粒至粗粒石墨片制成。底部和侧壁均为约1英寸厚。将反应容器放置于耐火砖层的顶部上,并且将耐火砖层放置在混凝土板的顶部上。在反应容器的底部内表面上撒一层重烧/僵烧氧化镁粉末,并将反应物混合物置于氧化镁粉末层的顶部上。氧化镁粉末层在反应物混合物与反应容器的石墨底表面之间形成一道屏障。

[0138] 将钽点火线浸入到反应容器中的反应物粉末混合物中。点火线通过铝线连接到电源。通过从电源发送100安培电流通过点火线达五(5)秒来引发铝热反应。反应进行得非常快,使反应产物历时48小时冷却至环境温度。反应产物包括明确和分离的金属渣和熔渣相。从反应容器中移出反应产物,称重,以确定总材料回收量。总材料回收量被确定为3216.6克

(3248克初始反应物粉末的99%)。

[0139] 分离金属渣和熔渣相,并分析化学组成。基于化学反应的化学计量,并假定一个完全收率,金属渣的理论合金组成按重量百分比计将为1.2%的铝、6.8%的铁、1.8%的钨、剩余的钽(90.2%)。熔渣相包含约32%的氧化钽和68%的氧化铝(以摩尔计),以及少量的含钽和含铁副产物。金属渣中的钽收率是由五氧化钽反应物所提供的初始钽的88%(基于金属重量计)。

[0140] 钽合金渣是单块、完全合并和非脆性。钽合金渣可以被直接输入到电子束熔化炉中用于精制钽合金组合物,包括将铝和铁减少到附带的杂质的水平,使钨均匀溶解在钽基质中,以及建立在Ta-2.5W的规格内的钨浓度。

[0141] 本说明书中所描述的用于制造钽合金的方法和设备相比于使用钽金属原料的方法提供了操作和经济优势。本说明书中所描述的方法消除了:(1)对比较昂贵的原生钽还原钽金属的需求;(2)成本高昂的HDH过程;和(3)制造用于电子束熔化的粉末压块所需要的压缩和烧结操作。参照图1A和图1B,使用较便宜的五氧化钽原料和消除若干单元操作使得用于制造钽合金锭和轧制产品的方法流程较短且较便宜。本说明书中所述的方法直接生产出完全合并和非脆性的单块钽合金渣,它可以轻易地与分开的熔渣相分离并直接被输入到用于精制钽合金组合物的电子束熔化炉中。根据本说明书中所述方法生产的钽合金渣还包括完全溶解在钽基质中的合金元素,这有利于具有均匀微结构、指定合金组成和完全且均匀分布在钽基质中的合金元素的钽合金锭的直接电子束熔化和铸造。

[0142] 本说明书已参照各种非限制性和非详尽性实施方案来撰写。然而,本领域的普通技术人员应该认识到,可以在本说明书的范围内进行任何公开实施方案(或其部分)的各种替换、修改或组合。因此,应该考虑和理解的是,本说明书支持其中未明确阐述的其它实施方案。这些实施方案可以通过(例如)组合、修改或重组本说明书中所述的各种非限制性和非详尽性实施方案的任何公开的步骤、组件、元件、特征、方面、特性、限制等来得到。以此方式,申请人保留在审查期间修正权利要求以添加如本说明书中不同地描述的特征的权利,并且这些修正符合35 U.S.C. §§112(a)和132(a)的要求。

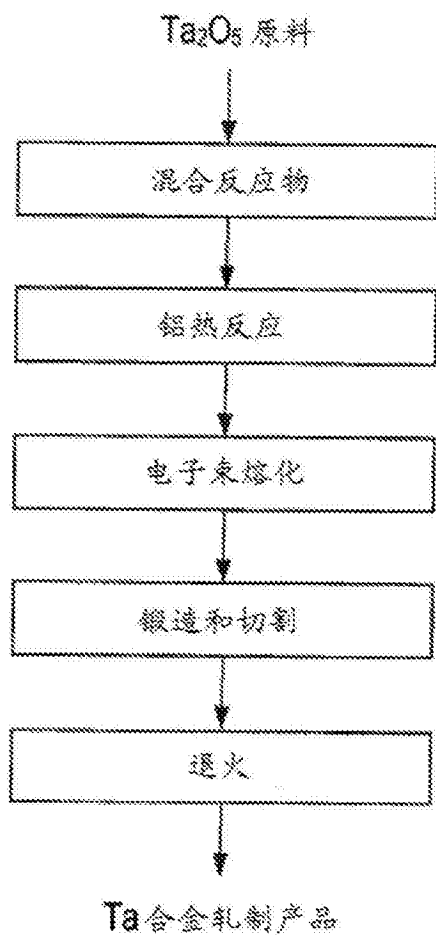


图1A

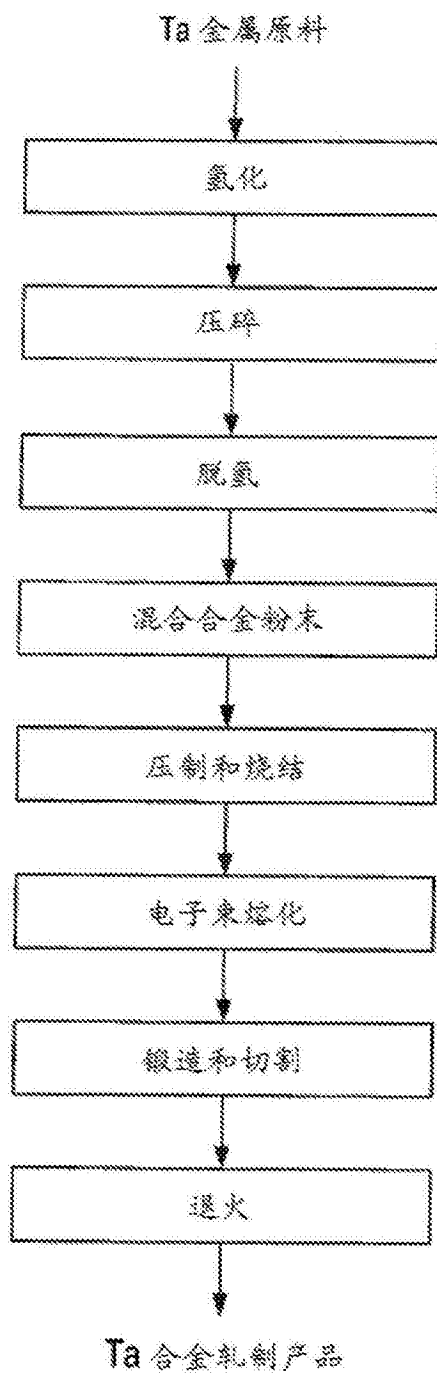


图1B

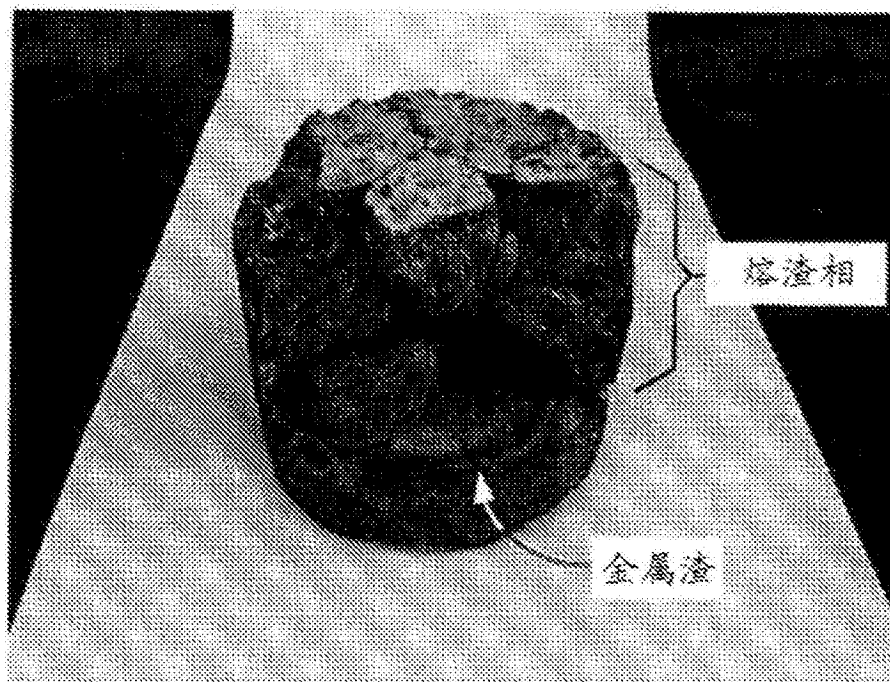


图2A

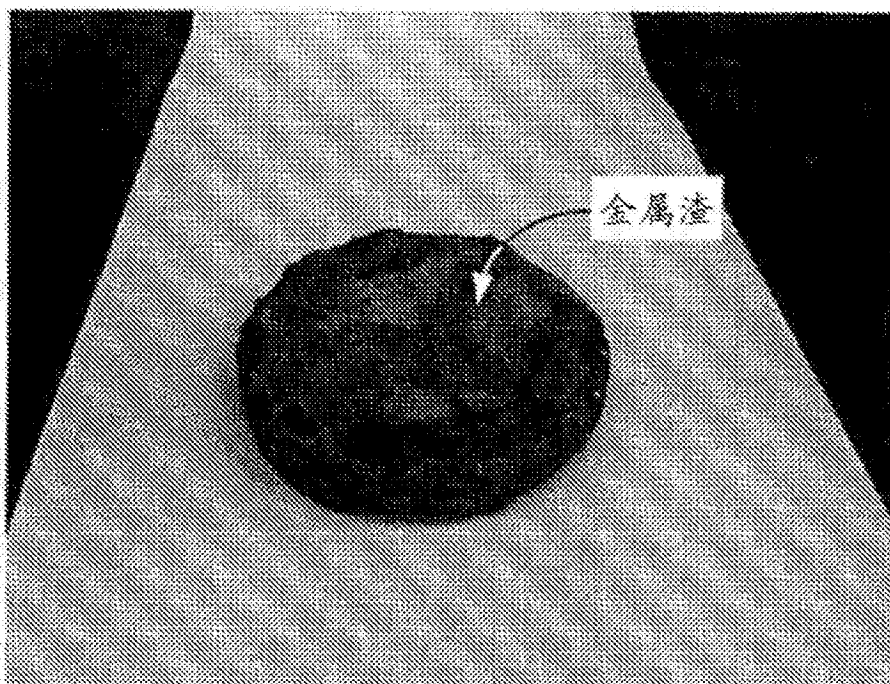


图2B

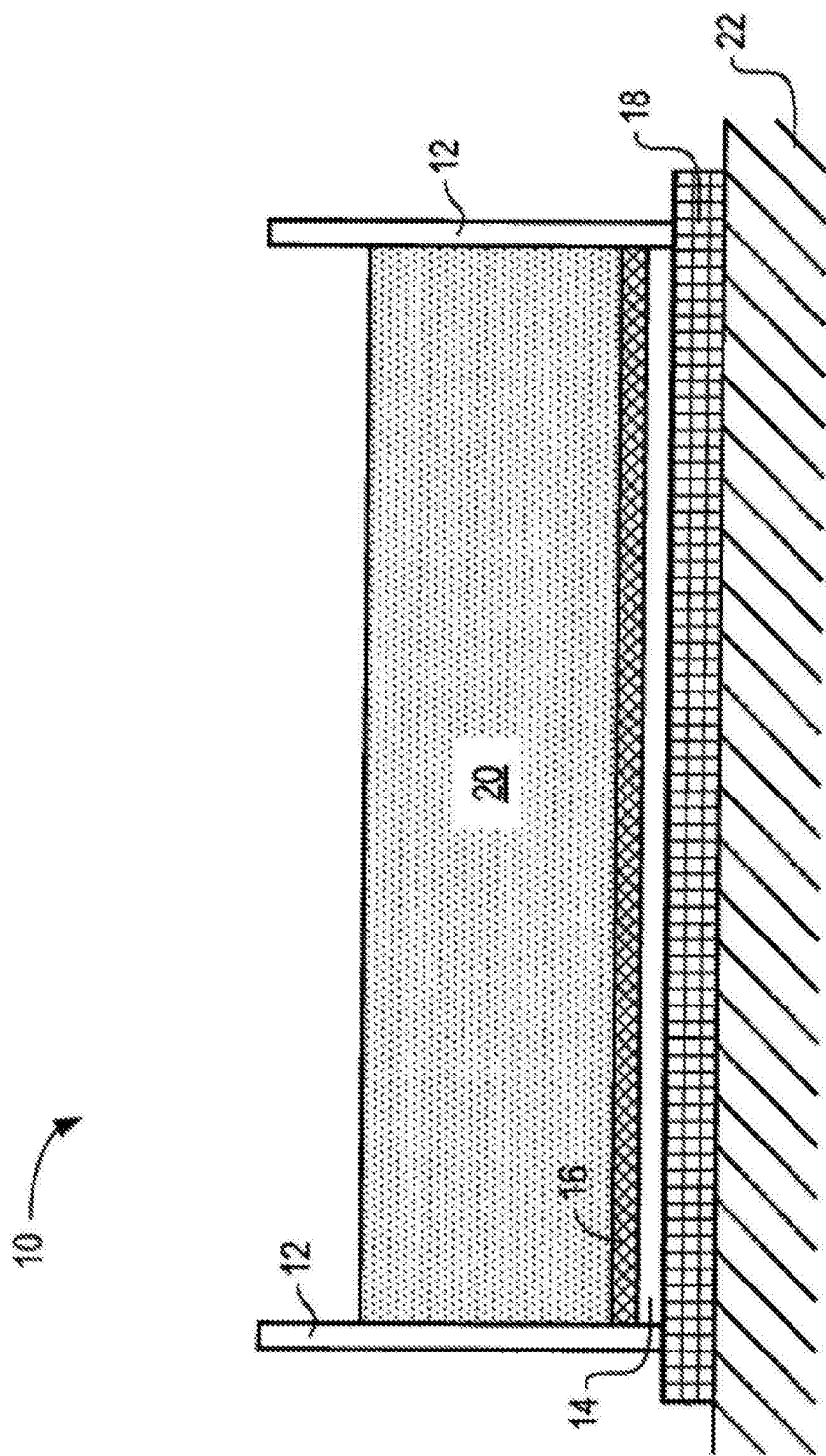


图3

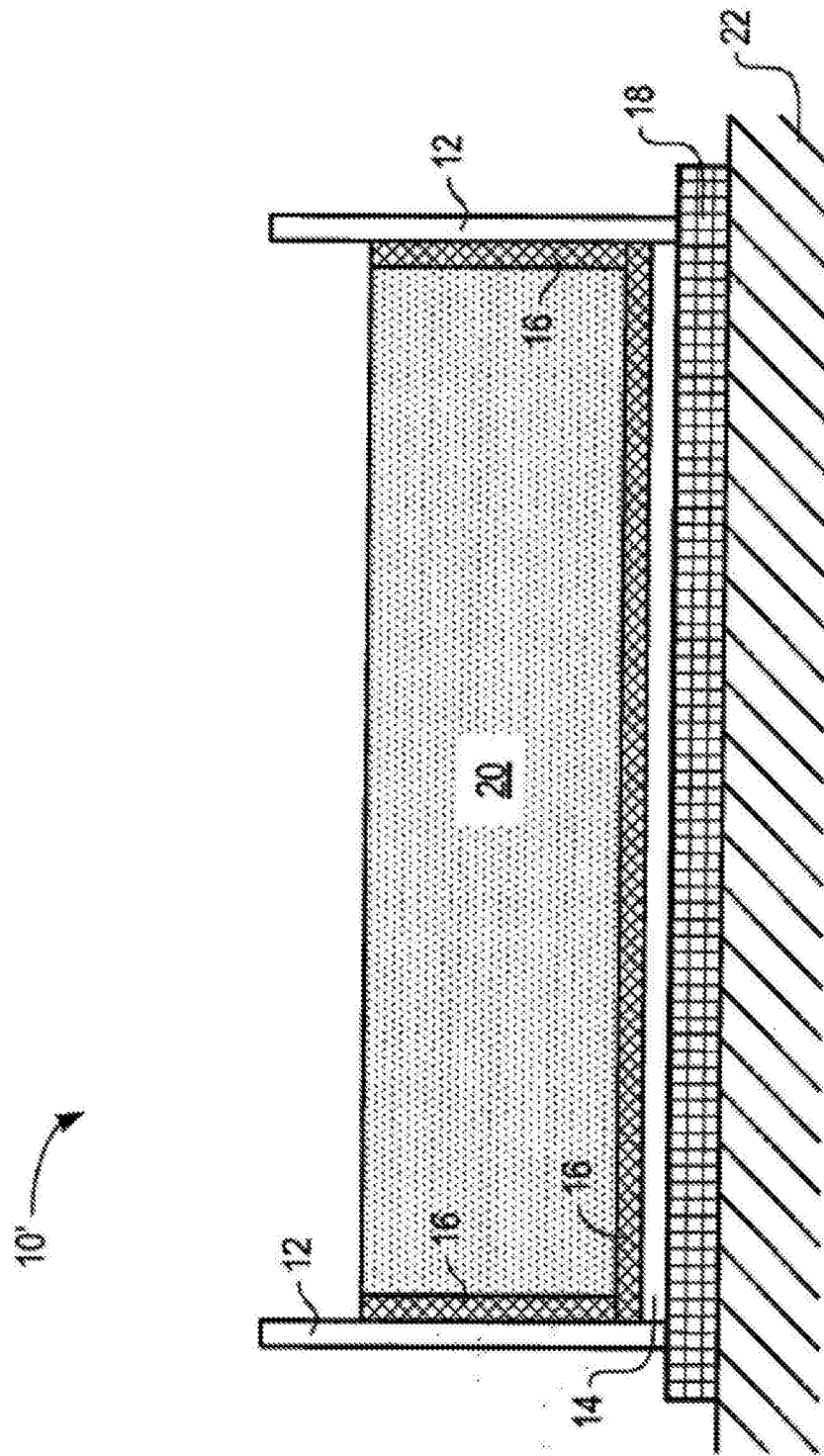


图4

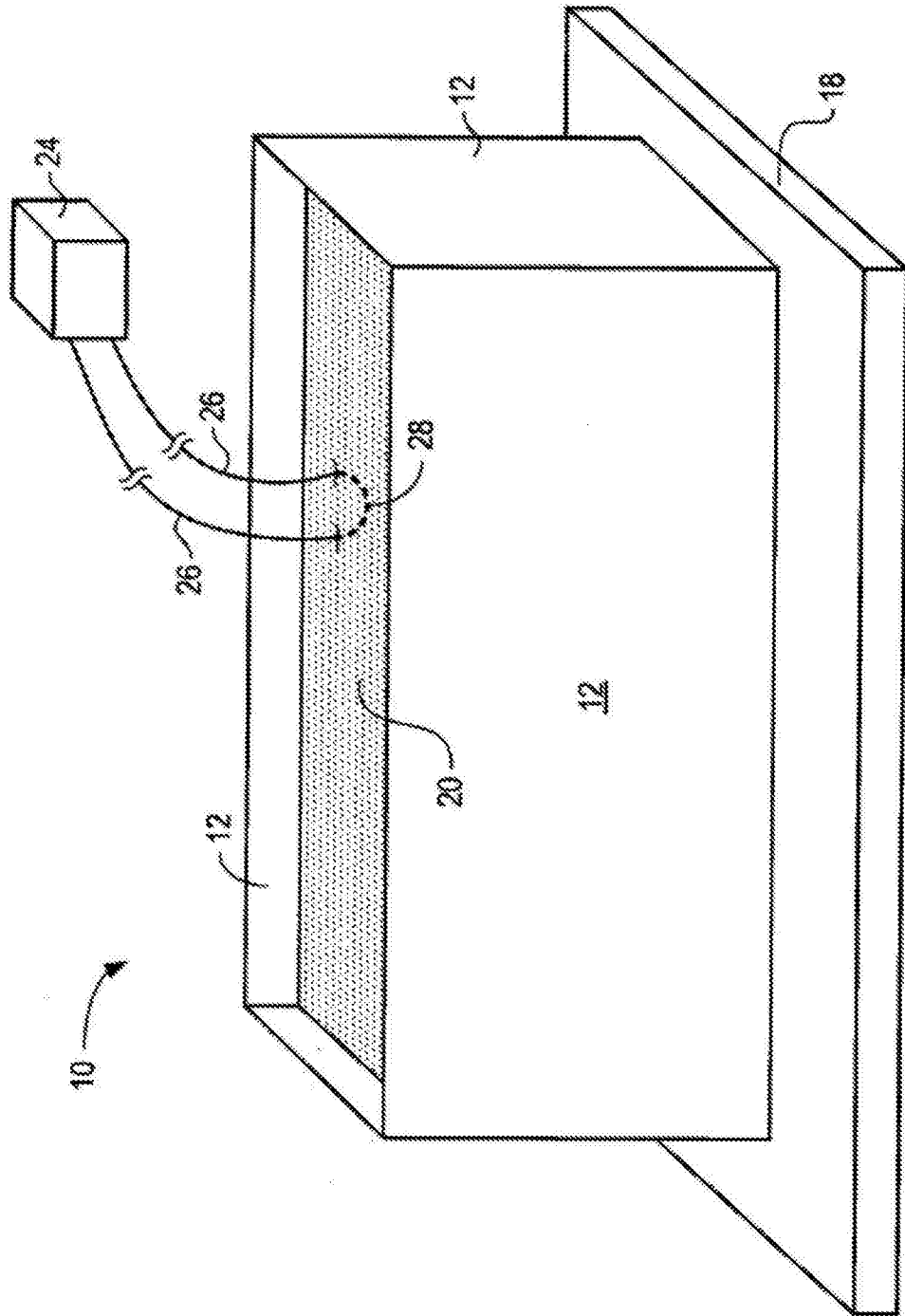


图5

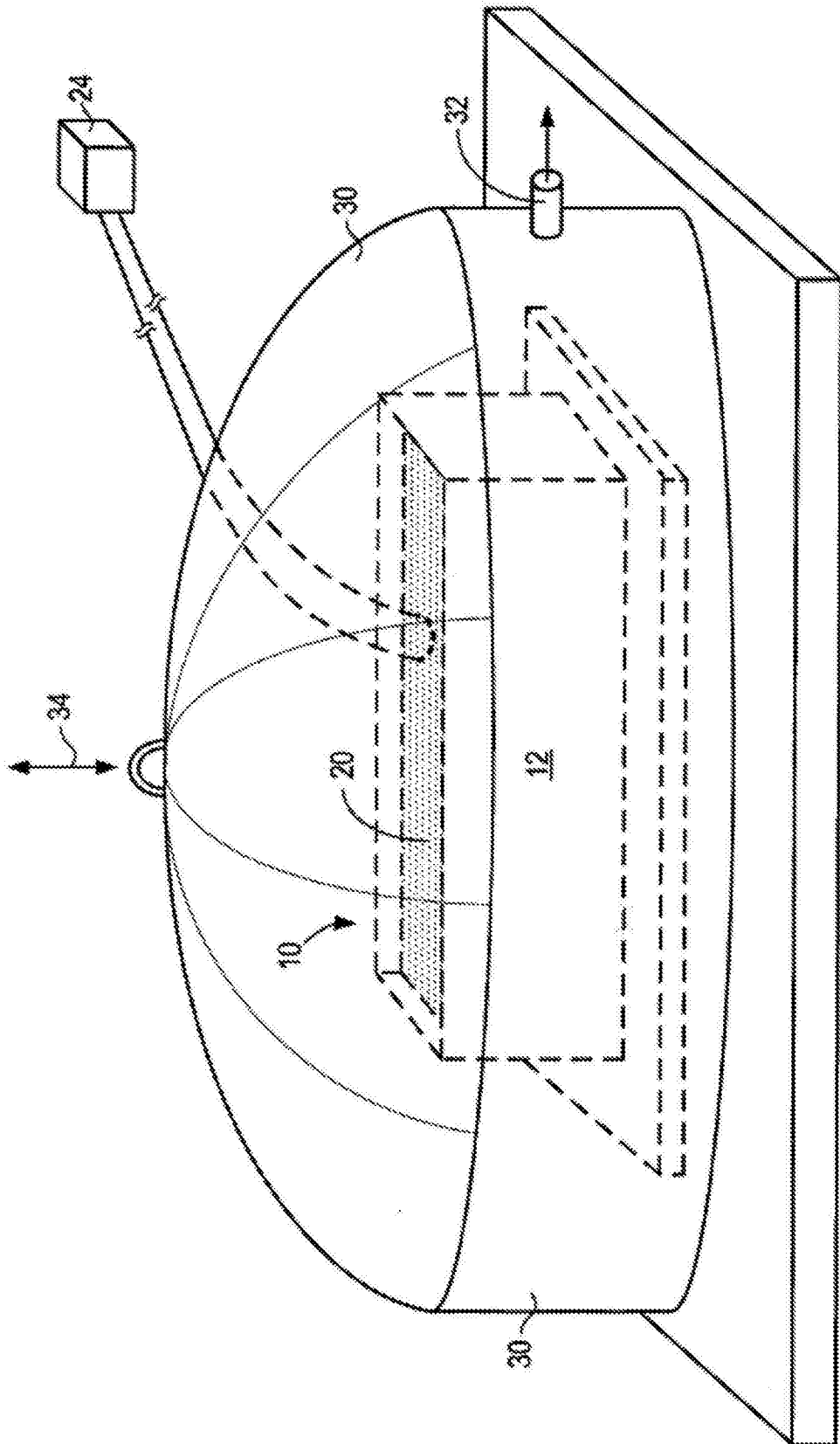


图6

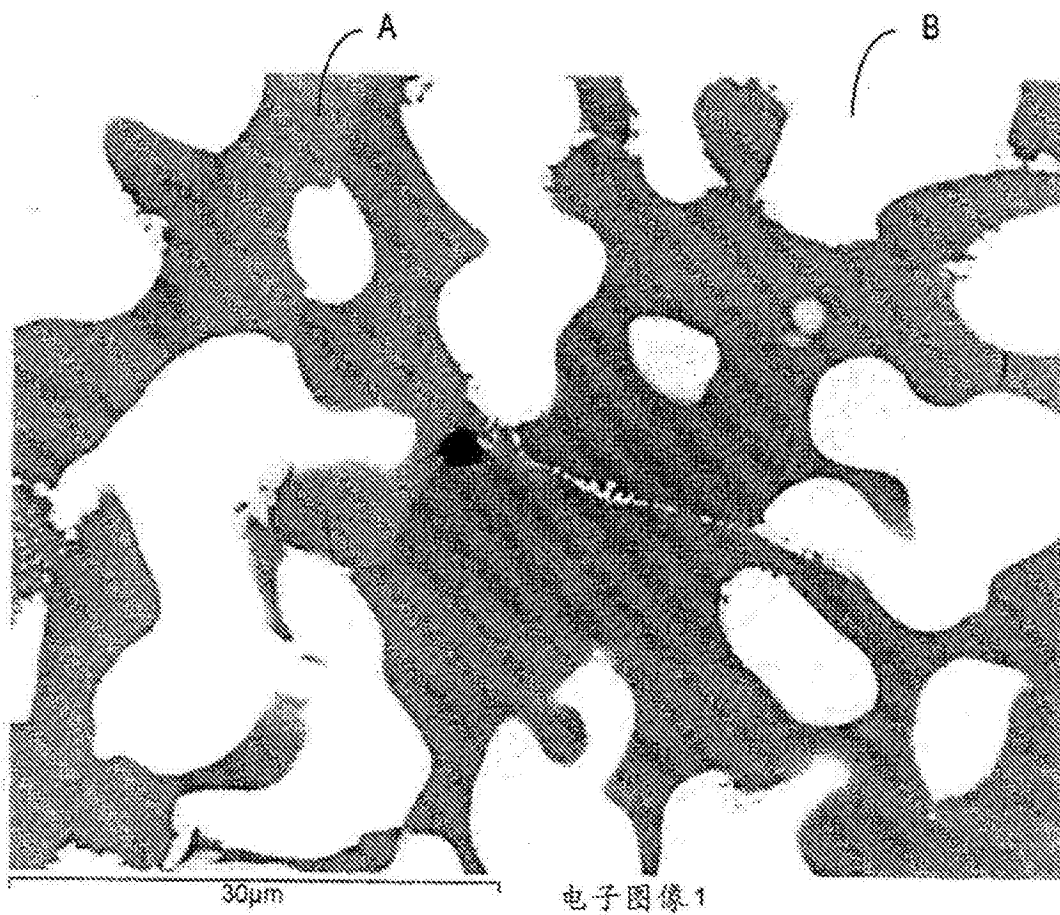


图7