



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102333606 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 200980157548. 4

(22) 申请日 2009. 05. 14

(30) 优先权数据

12/392, 792 2009. 02. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/043992 2009. 05. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/098780 EN 2010. 09. 02

(73) 专利权人 克莱麦克斯工程材料有限公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 戴夫·浩奈克尔

克里斯托弗·麦克鲁克

卡尔·考克斯 詹姆斯·科利

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 王安武

(51) Int. Cl.

B22F 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0208774 A1, 2004. 10. 21,

US 2008/057203 A1, 2008. 03. 06,

US 3071463 A, 1963. 01. 01,

US 4938798 A, 1990. 07. 03,

CN 101360576 A, 2009. 02. 04,

US 5626688 A, 1997. 05. 06,

US 6512208 B1, 2003. 01. 28,

审查员 张艺

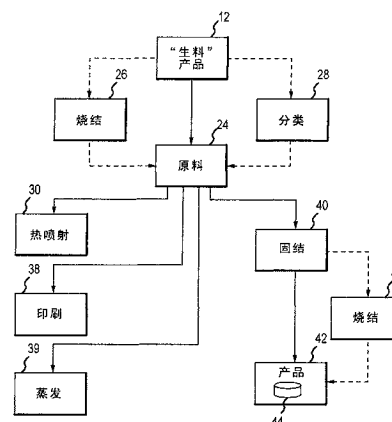
权利要求书2页 说明书18页 附图7页

(54) 发明名称

钠 / 钼粉末压块及其生产方法

(57) 摘要

根据一个实施方式,用于生产金属制品的方法可以包括:提供一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末;在足以形成预制制品的压力下压缩所述钠 / 钼复合金属粉末;将所述预制制品置于密封容器中;将所述密封容器的温度升高到低于钼的最佳烧结温度的温度;以及使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少约 90%。



1. 一种用于生产金属制品的方法,包括:

提供一定供应量的钠/钼复合金属粉末,所述钠/钼复合金属粉末包含大致均匀分散的钠及钼亚粒子,其被熔融在一起以形成单个粒子,所述钠/钼复合金属粉末包含至少 85 重量%的钼;

在足以形成预制制品的压力下压缩所述钠/钼复合金属粉末;

将所述预制制品置于密封容器中;

将所述密封容器的温度升高到处于 660℃至 1250℃范围内的温度;以及

使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少 90%。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,使所述密封容器经受等压压力包括使所述密封容器经受在 102MPa 到 205MPa 的范围内的等压压力。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,使所述密封容器经受热等压压制工艺进行在 4 小时到 8 小时的范围内的时间长度。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述压缩包括使所述钠/钼复合金属粉末经受在 67MPa 至 1103MPa 范围内的单轴压力,以形成所述预制制品。

5. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在所述使所述密封容器经受等压压力的操作之前,通过抽空所述密封容器同时加热所述密封容器,对所述预制制品进行脱气。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述脱气包括将所述密封容器加热到低于钼的氧化温度的温度。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,所述脱气包括将所述密封容器加热到在 100℃到 400℃范围内的温度。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述使所述密封容器经受等压压力包括使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少 97%。

9. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在将所述预制制品放置在密封容器之前,通过将所述预制制品加热到处于 100℃至 200℃的范围内的温度,干燥所述预制制品。

10. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在所述压缩操作之前,通过将所述一定供应量的钠/钼复合金属粉末加热到处于 100℃至 200℃的范围内的温度,干燥所述一定供应量的钠/钼复合金属粉末。

11. 一种金属制品,其包含在足以形成预制制品的压力下受压的钠/钼复合金属粉末,以使所述制品的密度达到理论密度的至少 90%,所述复合金属粉末包括大致均匀分散的钼和钠亚粒子,其被熔融在一起以形成所述复合金属粉末的单个粒子,所述钠在所述金属制品中的含量为至少 2.5 重量%。

12. 如权利要求 11 所述的金属制品,其中,所述金属制品就钠、氧和钼而言是基本化学均匀的。

13. 如权利要求 11 所述的金属制品,其中,所述金属制品就硬度而言是基本物理均匀的。

14. 如权利要求 11 所述的金属制品,其具有通过 GDMS 测定的大于 99.9%的纯度,气体和钠除外。

15. 如权利要求 11 所述的金属制品,其中,所述金属制品的氧含量小于或等于 6 重量%。

16. 如权利要求 11 所述的金属制品,其中,所述金属制品基本不含具有提高水平的氧和碳的局域化不均匀处。

17. 如权利要求 11 所述的金属制品,其中,所述金属制品包含小于按重量计 50ppm 的铁。

18. 一种生产金属制品的方法,包括:

提供一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末,所述钠 / 钼复合金属粉末包含大致均匀分散的钠及钼亚粒子,其被熔融在一起以形成单个粒子,所述钠 / 钼复合金属粉末包含至少 85 重量%的钼;

在足以形成预制制品的压力下压缩所述钠 / 钼复合金属粉末;

将所述预制制品置于密封容器中;

将所述密封容器的温度升高到低于现场温度,所述现场温度是下述温度,如果在该温度之上,则所述金属制品将包含具有提高水平的氧和碳的局域化不均匀处;以及

使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少 90%。

19. 根据权利要求 18 的方法生产的金属制品。

钠 / 钼粉末压块及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明一般性地涉及金属粉末组合物,并且更具体地,涉及钠 / 钼粉末压块及其用于制造钠 / 钼粉末压块的方法。

背景技术

[0002] 钼涂层是本领域已知的,其可应用在各种应用领域的各个工艺中。钼涂层的一种应用是生产光伏电池。更具体地,一类高效多晶薄膜光伏电池包含含有 CuInGaSe_2 的吸收层。上述光伏电池以吸收层包含的元素命名通常被称为 CIGS 光伏电池。在常见的结构中, CuInGaSe_2 吸收层形成或“生长”在其上沉积有钼膜的钠钙玻璃衬底上。令人感兴趣的是,业已发现少量来自钠钙玻璃衬底的钠扩散通过钼膜起到提高电池效率的作用。例如参见 K. Ramanathan 等人的 Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 225 ; John H. Scofield 等人的 Proc. of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, 1995, 164-167。尽管上述效率的增加是以 CIGS 电池沉积在钠钙玻璃衬底上的结构自动实现的,但是已经证明了采用其它类型的衬底实现效率的增加相当困难。

[0003] 例如,非常关注在柔性基材上形成 CIGS 电池,这样电池可以更轻并且容易适应各种形状。尽管已经制造并使用这种电池,但是所涉及的柔性衬底不含钠。结果,在这种衬底上制造的 CIGS 电池的性能可以通过用钠掺杂钼层来改善。例如,参见 Jae Ho Yun 等人的 Thin Solid Films, 515, 2007, 5876-5879。

发明内容

[0004] 根据一个实施方式,用于生产金属制品的方法可以包括:提供一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末;在足以形成预制制品的压力下压缩所述钠 / 钼复合金属粉末;将所述预制制品置于密封容器中;将所述密封容器的温度升高到低于钼的最佳烧结温度的温度;以及使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少约 90%。

[0005] 另一种用于生产金属制品的方法可以包括:提供一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末;在足以形成预制制品的压力下压缩所述钠 / 钼复合金属粉末;将所述预制制品置于密封容器中;将所述密封容器的温度升高到低于钼酸钠的熔点的温度;以及使所述密封容器经受等压压力一定的时间长度,足以将所述制品的密度增大到理论密度的至少约 97%。

附图说明

[0006] 本发明的说明性和优选的实施方式示于如下附图中,其中:

[0007] 图 1 示意性地表示基本工艺步骤的一种实施方式,该实施方式可被用于生产钠 / 钼复合金属粉末;

[0008] 图 2 是描绘了用于处理复合金属粉末混合物的方法的工艺流程图;

[0009] 图 3 是具有钠 / 钼金属层的光伏电池的正视放大截面图;

- [0010] 图 4 是钠 / 钼复合金属粉末混合物的扫描电镜照片；
- [0011] 图 5a 是能量弥散 X 射线谱的光谱图，其示明了图 4 照片中钠的分散；
- [0012] 图 5b 是能量弥散 X 射线谱的光谱图，其示明了图 4 照片中钼的分散；
- [0013] 图 6 示意性地表示脉动燃烧喷射干燥装置的一种实施方式；
- [0014] 图 7 是示出了根据本文教导生产的示例性复合金属粉末的筛分级分布 (screen fraction distribution) 的图线；
- [0015] 图 8a 是容器和预制的金属制品的分解透视图；
- [0016] 图 8b 是包含预制的金属制品的密封容器的透视图；
- [0017] 图 9 是根据流程 1 的工艺生产的金属制品的图示表示，示出了其中包含的多个不均匀处；以及
- [0018] 图 10 是根据流程 2 的工艺生产的金属制品的图示表示。

具体实施方式

[0019] 用于生产钠 / 钼复合金属粉末 12 的工艺或方法 10 被示于图 1 中，并且简要地说，其可以包括提供一定量钼金属粉末 14 和一定量钠化合物 16，例如钼酸钠 (Na_2MoO_4) 粉末。钼金属粉末 14 和钼酸钠粉末 16 与液体（诸如水）组合，从而形成浆液 20。然后，为了生产钠 / 钼复合金属粉末 12，可以例如通过脉动燃烧喷射干燥器 22 喷射干燥浆液 20。

[0020] 现在主要参考图 2，钠 / 钼复合金属粉末 12 可以以其回收形式或“生料”形式用作各种工艺和应用的原料 24，这些工艺和应用中的一些在本文中示出并描述，另一些对于本领域普通技术人员来说将在熟悉本文提供的教导之后变得清楚。或者，可以例如通过烧结 26、通过分类 28、或通过二者组合对“生料”复合金属粉末 12 进行进一步加工，然后再用作原料 24。为了如图 3 所示在衬底 34 上沉积钠 / 钼膜 32，可以将钠 / 钼复合金属粉末原料 24（例如“生料”形式或经加工形式）用在热喷射沉积工艺 30 中。上述钠 / 钼膜 32 可以有利地用在各种应用中。例如，如将在下面进一步详细描述，钠 / 钼膜 32 可以构成光伏电池 36 的一部分，其可用于改善光伏电池 36 的效率。在可供选择的沉积工艺中，复合金属粉末 12 也可以作为印刷工艺 38 中的原料，其也可用于以在衬底 34 上形成钠 / 钼膜或涂层 32'。

[0021] 在另一实施方式中，为了生产金属制品 42（例如溅射靶材 44），可以在步骤 40 中对复合金属粉末原料 24（“生料”形式或经加工形式）进行固结。可以“原样”使用直接得自固结 40 的金属制品 42。或者，可以例如通过烧结 46 对经固结的制品进行进一步加工，在该情况下，金属制品 42 将包含经烧结的金属制品。在金属制品 42 包含溅射靶材 44（即，经烧结形式或未经烧结形式）的情况下，为了在衬底 34 上沉积钠 / 钼膜 32''，可以在溅射沉积装置（未示出）中使用溅射靶材 44。见图 3。

[0022] 现在主要参照图 4，图 5a 和图 5b，钠 / 钼复合金属粉末 12 包含多个一般为球形的粒子，这些粒子自身是更小粒子的聚集体 (agglomeration)。因此，复合金属粉末 12 在本文中也可以表征为由“BB's”形成的“足球”。此外，正如图 5a 和 5b 所证明的，钠高度分散在钼中。也就是说，本发明的钠 / 钼复合粉末不仅仅是钠金属粉末和钼金属粉末的组合物，而是包含熔融或团聚在一起的钠亚粒子和钼亚粒子的基本上均匀的分散体或者复合混合物。钠 / 钼金属粉末复合物还具有高密度并且具有有利的流动特性。正如本文更详细地讨

论的那样,根据本文的教导生产的示例性钠 / 钼复合金属粉末 12 具有在约 2g/cc 至约 3g/cc 范围内的 Scott 密度。对于本文所示以及描述的各种实例组成而言,霍尔流动性 (Hall flowability) 在小于约 35s/50g 至低至 30s/50g 的范围内。

[0023] 本发明的显著优点在于,它提供了一种通过传统方法难以或不可能实现的钼和钠的金属组合。因此,本发明提供了用于在钠 / 钼粉末和由该粉末生产的金属制品内获得显著更高的钠浓度的手段,这样的显著更高的钠浓度难以或不可能利用铸锭冶金工艺来获得。而且,即使钠 / 钼复合金属粉末包含粉末状材料,它也不是钠和钼粒子的简单混合物。更确切地说,钠亚粒子和钼亚粒子实际上熔合在一起,结果粉末状金属制品的单个粒子中包含钠和钼二者。因此,包含本发明的钠 / 钼复合粉末的粉末状原料 24 将不会分离成钠粒子和钼粒子(例如由于比重差异)。此外,由钠 / 钼复合金属粉末制成的涂层或膜具有与钠 / 钼金属粉末的组成类似的组成,这是因为,上述沉积工艺并不依赖于各自具有不同沉积速率的单独钼粒子和单独钠粒子的共沉积 (codeposition) 或单独含钼和含钠的溅射靶材的共沉积。

[0024] 除了与能够提供其中钠高度均匀地分布在整个钼中的复合金属粉末相关的优点以外,本文公开的复合金属粉末还具有高密度和流动性特征,从而允许该复合金属粉末有利地用在各种本领域现在已知的或未来可能开发的粉末冶金工艺中。例如,钠钼复合金属粉末易于用在各种热喷射沉积装置中以及相关工艺中,从而在各种衬底上沉积钠 / 钼膜或涂层。这种粉末还易于用在各种固结工艺中,例如冷等压压制工艺和热等压压制工艺以及挤压和烧结工艺、热轴向挤压工艺以及挤出。高流动性允许本文公开的粉末容易填充模腔,而高密度使在随后烧结期间发生的收缩最小。烧结可以通过如下完成:在惰性环境中进行加热或者在氢气中进行加热以进一步减少压块中的氧含量。

[0025] 在另一实施方式中,钠 / 钼复合金属粉末可用于形成溅射靶材,该靶材然后可在随后的溅射沉积工艺中以形成钠 / 钼膜或涂层。在一个实施方式中,这种钠 / 钼膜可用于提高光伏电池的能量转换效率。

[0026] 已经简要描述了本发明的钠 / 钼复合金属粉末 12,其生产方法以及如何将其用于制造在衬底上的钠 / 钼涂层或膜,现在详细描述复合粉末的各种实施方式以及生产和使用复合粉末的方法。

[0027] 现在主要参照图 1,用于制备钠 / 钼复合粉末 12 的方法 10 可以包括提供一定量钼金属粉末 14 和一定量钠化合物 16。钼金属粉末 14 可以包括粒子尺寸在约 0.1 μm 至约 15 μm 范围内的钼金属粉末,但是也可使用具有其它尺寸的钼金属粉末 14。适于用在本发明中的钼金属粉末可商购自 Climax Molybdenum (Freeport-McMoRan Company) 和 Climax Molybdenum Company (Freeport-McMoRan Company), Ft. Madison Operations, Ft. Madison, Iowa (US)。或者,也可以使用来自其它来源的钼金属粉末。

[0028] 钠化合物 16 可以包括钼酸钠(无水形式(即 Na_2MoO_4) 或二水合形式(即 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)),但是也可以使用其它含钠材料,包括但不限于单质钠、 Na_2O 和 $\text{Na}(\text{OH})$ 。钼酸钠通常以粉末形式得到,可以包括宽范围尺寸中的任意一种。钼酸钠粉末 16 的粒子尺寸在其中水被用作液体 18 的实施方式中不是特别关键,因为钼酸钠可溶于水中。适于用在本发明中的钼酸钠粉末可商购自 Climax Molybdenum (Freeport-McMoRan Company), Ft. Madison Operations, Ft. Madison, Iowa (US)。或者,钼酸钠可得自其它来源。

[0029] 钼金属粉末 14 和钼酸钠 16 可以与液体 18 混合形成浆液 20。一般来说,液体 18 可以包括去离子水,但是也可以使用其它液体,诸如醇、挥发性液体、有机液体及其各种混合物,这对于熟悉本文教导后的本领域普通技术人员来说是容易理解的。因此,本发明不应被认为局限于本文所述的具体液体 18。除了液体 18 之外,还可以使用粘合剂 48,但是粘合剂的添加不是必需的。适于用在本发明中的粘合剂包括但不限于聚乙烯醇 (PVA)、聚乙二醇 (Carbowax) 及其混合物。可以在添加钼金属粉末 14 和钼酸钠之前将粘合剂 48 与液体 18 混合。或者,粘合剂可以加入浆液 20 中,即在钼金属 14 和钼酸钠已与液体 18 组合之后添加。

[0030] 浆液 20 可以包含约 15 重量%至约 25 重量%的液体(例如液体 18 本身或者液体 18 与粘合剂 48 组合),剩余部分包含钼金属粉末 14 和钠化合物 16。钠化合物 16(例如钼酸钠)的添加量适于提供具有所希望的“保留”钠(retained sodium)的含量的复合金属粉末 12 和/或最终制品。因为保留钠的含量依据各种因素变化,所以本发明不应被认为局限于提供任意特定量的钠化合物 16。各种因素可以影响被提供到浆液 20 中的钠化合物的量,其包括但不限于待生产的具体制品、待使用的特定“下游”工艺,例如取决于是否钠/钼复合金属粉末 12 被烧结,以及是在粉末原料(例如 24)中还是在沉积膜或涂层(例如 32、32'、32'')中保留希望量的钠。然而,作为实例,钼金属 14 和钼酸钠 16 的混合物可以包含约 1 重量%至约 15 重量%的钼酸钠 18。于是,总的来说,浆液 20 可以包含约 0 重量%(即没有粘合剂)至约 2 重量%的粘合剂 48。浆液 20 的其余部分可以包含钼金属粉末 14(例如,用量在约 58 重量%至约 84 重量%的范围内)和钼酸钠 16(例如,用量在约 1 重量%至约 15 重量%的范围内)。

[0031] 然后,为了生产复合金属粉末产品 12,可以通过本领域现在已知的或者未来开发出的各种工艺中的任意一种对浆液 20 进行喷射干燥,这对于熟悉本文教导后的普通技术人员来说是容易理解的。因此,本发明不应被认为局限于任何特定干燥工艺。然而,作为实例,在一个实施方式中,浆液 20 在脉动燃烧喷射干燥器 22 中进行喷射干燥。更具体地,脉动燃烧喷射干燥器 22 可以是 Larink, Jr. 的、标题为“Metal Powders and Methods for Producing the Same”的美国专利号 No. 7, 470, 307 中所示以及所描述的类型,上述专利文献公开的全部内容通过引用具体插入本文。

[0032] 现在参照图 1 和图 6,浆液 20 可被加料到脉动燃烧喷射干燥器 22 中,于是,浆液 20 撞击以声速或接近声速脉动的热气流 50。声速脉动的热气体 50 与浆液 20 接触并馏出基本上全部水,从而形成复合金属粉末产品 12。热气体 50 的脉动流的温度可以在约 300℃至约 800℃的范围内,诸如约 465℃至约 537℃,更优选为约 500℃。一般而言,热气体 50 的脉动流的温度低于浆液组分的熔点,但不低于单质钠的熔点。然而,浆液 20 通常不与热气体 50 接触足够长,以避免将大量热量转移到浆液中,因为钠金属的熔点很低所以这很重要。例如,在典型的实施方式中,估计浆液 20 在与热气体 50 的脉动流接触期间通常被加热至在约 93℃至约 121℃的范围内的温度。

[0033] 如上所述,热气体 50 的脉动流可以通过本领域已知且容易商购类型的脉动燃烧系统 22 生成。作为实例,在一个实施方式中,脉动燃烧系统 22 可以包括在美国专利号 7, 470, 307 中所示和描述的类型脉动燃烧系统。现在,参照图 6,燃烧空气 51 可以通过入口 52 被加料(例如泵送)到低压下的脉动燃烧系统 22 的外壳 54 中,在此,其流过单向空

气阀 56。然后,空气进入已被调节的燃烧室 58 中,其中通过燃料阀或端口 60 添加燃料。然后,通过引火嘴 62 点燃燃料-空气混合物,从而形成热燃烧气体 64 的脉动流,该脉动流可被加压至各种压力,例如在比燃烧扇压力高约 15000Pa(约 2.2psi)至约 20000Pa(约 3psi)的范围内。热燃烧气体 64 的脉动流朝向雾化器 68 向下冲出排气管 66。就在雾化器 68 上方,淬火空气 70 可以通过入口 72 加料并且可以与热燃烧气体 64 共混,从而得到具有所需温度的热气脉动流 50。通过雾化器 68 将浆液 20 进入热气体 50 的脉动流中。然后,将经雾化的浆液分散在圆锥出口 74 中,然后进入传统的落地型(tall-form)干燥室(未示出)。在更下游,复合金属粉末制品 12 可以使用标准收集装置来回收,所述收集装置诸如为旋风集尘器和/或集尘袋(也未示出)。

[0034] 在脉动操作中,空气阀 56 循环打开、关闭,使空气进入燃烧室 58 及其燃烧停止交替进行。在上述循环中,空气阀 56 可以就在先前燃烧事件之后被重新打开用于随后的脉动。于是,重新打开允许随后的气料(例如燃烧空气 51)进入。然后,燃料阀 60 重新允许燃料进入,如上所述,混合物在燃烧室 58 中自动点燃。在室 58 中以脉动方式打开和关闭空气阀 56 和燃烧燃料的循环可以以各种频率控制,例如约 80Hz 至约 110Hz,但是也可以使用其它频率。

[0035] 通过本文所述的脉动燃烧喷射干燥工艺生产的“生料”钠/钼复合金属粉末产品 12 表示在图 4、图 5a 和图 5b 中,其包含多个通常为球形的粒子,这些粒子自身是更小粒子的聚集体。正如已经描述的,钠高度分散在钼内,包括被熔合到一起的钠亚粒子和钼亚粒子的复合混合物或者基本上均匀的分散体。更具体,图 5a 是通过能量弥散 X 射线谱(“EDS”)得到的光谱图,其表示图 4 所示复合金属材料 12 的样品中钠的存在情况。图 5b 是通过能量弥散 X 射线谱得到的光谱图,其表示样品中钼的存在情况。通过比较图 4、图 5a 和图 5b 可以看出,钠通常均匀地、广泛地分散在整个复合金属粉末产品 12 内。

[0036] 一般说来,根据本文的教导生产的复合金属粉末产品 12 具有宽范围的尺寸,尺寸在约 1 μm 至约 100 μm 范围内的粒子,诸如尺寸在约 5 μm 至约 45 μm 、约 45 μm 至约 90 μm 范围内的粒子,易于通过如下本文提供的教导生产出来。如果需要,复合金属粉末产品 12 可以例如在步骤 28(图 2)中进行分类,以得到具有更窄尺寸范围的产品 12。图 7 中提供了各种示例性的复合金属粉末制品 12 的筛分分析,其为通过浆液组合物生产的“生料”复合金属粉末产品 12 的粒子尺寸分布(通过 U. S. Tyler 目)图,所述浆液组合物包含 3、7、9 和 15 重量%的钼酸钠 18。

[0037] 如上所述,钠/钼复合金属粉末 12 还具有高密度,通常相当易流动。示例性的复合金属粉末产品 12 具有在约 2g/cc 至约 3g/cc 范围内的 Scott 密度(即表观密度),在本文阐述的各种实施例中确认了。霍尔流动性在约 35s/50g 至低至 30s/50g 的范围内,也在本文阐述的各种实施例中确认了。然而,一个实例组合物(即实施例 12)不具有流动性。

[0038] 如已所述的,脉动燃烧系统 22 提供热气体 50 的脉动流,其中浆液 20 被加入该脉动流中。接触区域和接触时间非常短,接触时间通常为几分之一毫秒的数量级。因此,热气体 50、声波和浆液 20 的物理相互作用产生复合金属粉末产品 12。更具体地,浆液 20 的液体组分 18 基本上被热气体 50 的声速(或接近声速)脉动波除去或驱赶走。短接触时间还确保了浆液组分以最低程度被加热,例如在接触时间结束时被加热至约 93°C 至约 121°C 的水平,该温度足以蒸发液体组分 18。

[0039] 在某些情况下,残余量的液体(例如液体 18 和 / 或,如果使用的话,粘合剂 48)可以残留在所得“生料”复合金属粉末产品 12 中。可以通过随后的烧结或加热步骤 26 驱除(例如部分驱除或完全驱除)任何残留的液体 18。见图 2。一般说来,为了驱除液体组分和氧气但不驱除大量钠,加热或烧结工艺 26 在中等温度下进行。加热 26 期间可能损失一些钠,这将减少烧结原料 24 中的保留钠量。通常还优选在氢气氛下进行加热 26,以使复合金属粉末 12 的氧化最小,但这不是必需的。保留的氧很低,小于约 6%,通常小于约 2%,这在如下提供的实施例中示明了。加热 26 可以在约 500℃至约 825℃范围内的温度下进行。或者,可以短时间使用高达 1050℃的温度。然而,这种较高温度通常会降低最终产品中的保留钠量。

[0040] 还可以注意到:金属粉末产品的聚集体优选保持其形状(在一些情况下基本上为球形,但不是必需的),甚至在加热步骤 26 后也保持其形状。经加热形式和 / 或生料形式的流动数据(霍尔数据)通常也非常好(例如在约 30-35s/50g 的范围内),这相对于本文提供的实施例进行说明。

[0041] 正如以上所表明的,在一些情况下,可以在干燥工艺期间生产各种尺寸的聚集产品,可能希望的是进一步将复合金属粉末产品 12 分离或分类成尺寸范围在所需产品尺寸范围内的金属粉末产品。例如,所生产的大多数复合金属粉末材料具有宽范围的粒子尺寸(例如约 1 μm 至约 150 μm),其中,相当大量的产品在约 5 μm 至约 45 μm(即, -325U. S. Tyler 目)的范围内,还有在约 45 μm 至 90 μm(即, -170+325U. S. Tyler 目)的范围内。参见图 7。上述方法可以生产相当高百分率的在这个产品尺寸范围内的产品;然而,可以存在在所需产品尺寸范围以外的剩余产品,特别是较小产品,它们可被循环通过体系,但是还必须补充液体(例如水)以形成适当的浆液组合物。上式回收是可选的(或附加的)一个步骤或多个步骤。

[0042] 复合金属粉末 12 可以以其回收形式或“生料”形式用作各种工艺和应用的原料 24,这些工艺和应用中的一些在本文中示出并描述,另一些对于本领域普通技术人员来说在熟悉本文提供的教导之后变得清楚。或者,可以例如通过烧结 26、通过分类 28、或通过二者组合对“生料”复合金属粉末产品 12 进行进一步加工,然后其被用作原料 24。

[0043] 如上所述,钠 / 钼复合金属粉末 12 可用在各种装置和工艺中,以在衬底上沉积钠 / 钼膜。在一项应用中,这种钠 / 钼膜可以有利地用于构建光伏电池。例如,已知如果允许钠扩散进入光伏电池的 CIGS 层,那么可以提高 CIGS 光伏电池的能量转换效率。上述效率的增加是在其中钼背面导体沉积在钠玻璃衬底上的 CIGS 结构中自动实现的。然而,在不使用钠玻璃作为衬底的结构上不能实现上述效率的增加。此外,通过将 CIGS 吸收层中的钠含量增大到超出通过从钠钙玻璃的钠扩散通常可获得的水平,可以实现额外的效率增加。钠 / 钼复合粉末以及由该粉末制备的或由通过该粉末制备的金属制品所沉积的膜提供了用于增大 CIGS 层中的钠含量以及实现效率增加的手段。

[0044] 现在,参照图 3,光伏电池 36 可以包含衬底 34,该衬底上可以沉积钠 / 钼膜 32、32'、32"。衬底 34 可以包括各种衬底中的任意一种,例如不锈钢、柔性聚合膜(poly films)、或者其它本领域现在已知的或者未来可能开发的适用于该装置的衬底材料。然后,钠 / 钼膜 32、32'、32" 可以通过本领域现在已知的或者未来可能开发出的各种工艺沉积在衬底 34 上,但是一定形式使用钠 / 钼复合金属粉末材料 12。例如,如以下详细描述,钠

/ 钼膜可以通过热喷射沉积、通过印刷、通过蒸发或者通过溅射进行沉积。

[0045] 一旦钠 / 钼膜 (例如, 32、32'、32") 沉积在衬底 34 上了, 就可以将吸收层 76 沉积在钠 / 钼膜上。作为实例, 吸收层 76 可以包含选自如下组成的组中的一种或多种: 铜、铟、镓和硒。吸收层可以通过本领域已知的或者未来可能开发适用于预期应用的各种方法中的任意一种沉积。因此, 本发明不应认为局限于任何特定沉积过程。此外, 本发明不应认为限于 CIGS 光伏电池的制造, 而是可应用于任何包含其中添加显著量的钠将是有益的钼的应用。

[0046] 然后, 结配对层 78 可以沉积在吸收层 76 上。结配对层 78 可以包含选自如下组成的组中的一种或多种: 硫化镉和硫化锌。最后, 可以将透明的导电氧化物层 80 沉积在结配对层 78 上, 从而形成光伏电池 36。结配对层 78 和透明的导电氧化物层 80 可以通过本领域已知的或者未来可能开发适用于沉积这些材料的各种工艺和方法中的任意一种沉积。因此, 本发明不应被认为局限于任何特定的沉积工艺。此外, 因为制造 CIGS 光伏电池的工艺是本领域已知的 (在衬底上提供钠 / 钼膜除外) 并且容易由熟悉本文的教导后的本领域普通技术人员执行, 所以可以用来制造 CIGS 光伏电池的具体制造技术未在本文中进一步详细地进行描述。

[0047] 如上所述, 钠 / 钼层或膜 32、32'、32" 可以通过各种工艺中的任意一种沉积。一般说来, 约 1 重量% 或更大的钠浓度被认为将足以提供所需要的效率增强。因此, 可以根据需要调节或改变保留在原料 24 中的钠, 从而在所得钠 / 钼膜 32 上提供所需水平的钠。一般说来, 保留在原料 24 中的钠水平在约 0.2 重量% 至约 3.5 重量% 的范围内将足以在钠 / 钼膜 32 上提供所需程度的钠富集。如实例所示, 在由含有约 3wt% 至约 15wt% 钼酸钠的浆液 29 生产的“生料”和烧结的 (即加热的) 原料中可以实现上述保留的钠水平 (例如约 0.2wt% 至约 3.5wt%)。

[0048] 在一个实施方式中, 可以利用原料 24 通过热喷射工艺 30 沉积钠 / 钼膜 32。热喷射工艺 30 可以通过使用各种热喷枪中的任意一种实现, 其根据各种参数中的任意一种进行操作, 从而在衬底 34 上沉积具有所需厚度和性质的钠 / 钼膜 32。然而, 因为热喷射工艺是本领域已知的, 并且因为本领域普通技术人员在熟悉本文提供的教导后能够利用这个工艺, 所以可以使用的特定热喷射工艺 30 未在本文中进一步详细地进行描述。

[0049] 在另一实施方式中, 可以利用原料 24 通过印刷工艺 38 在衬底 34 上沉积钠 / 钼膜 32'。原料 24 可以与适当的载体 (未示出) 混合, 从而形成然后可以通过各种印刷工艺中的任意一种沉积在衬底 34 上的“油墨”或“油漆”。这里也是一样, 因为上述印刷工艺是本领域已知的, 并且因为本领域普通技术人员在熟悉本文提供的教导后能够轻易的完成这个工艺, 所以可以使用的具体印刷工艺 38 未在本文中进一步详细地进行描述。

[0050] 在另一实施方式中, 可以利用原料 24 通过蒸发工艺 39 在衬底 34 上沉积钠 / 钼膜 32"。作为实例, 在一个实施方式中, 蒸发工艺 39 包括: 将原料 24 置于适当蒸发装置 (未示出) 的坩锅 (也未示出) 中。原料 24 可以以松散的粉末形式、压制的小球形式、或其它固结形式、或其任意组合形式放置在坩锅中。原料 24 在坩锅中被加热至蒸发, 由此, 蒸发的材料将沉积在衬底 34 上, 从而形成钠 / 钼膜 32"。蒸发工艺 39 可以利用本领域现在已知的或者将来开发出用于蒸发原料 24 和将膜 32" 沉积在衬底 34 上的各种蒸发装置中的任意一种。因此, 本发明不应被认为局限于使用任何根据任何特定参数操作的特定蒸发装置。

此外,因为这种蒸发装置是本领域已知的,并且因为本领域普通技术人员在熟悉本文提供的教导后能够轻易地实现这种蒸发装置,所以可以使用的具体蒸发装置未在本文中进一步详细地进行描述。

[0051] 在另一实施方式中,可以通过溅射沉积工艺将钠/钼膜 32'' ' 沉积在衬底 34 上。原料 24 可被加工成或形成溅射靶材 44,然后对其进行溅射,从而形成膜 32'' '。本领域现在已知的或者未来可以开发出来出的各种溅射沉积装置中的任意一种可用于在衬底 34 上溅射沉积膜 32'' '。因此,本发明不应被认为局限于使用任何根据任何特定参数操作的特定溅射沉积装置。此外,因为这种溅射沉积装置是本领域已知的,并且因为本领域普通技术人员在熟悉本文提供的教导后能够轻易地实现这种溅射沉积装置,所以可以使用的具体溅射沉积装置未在本文中进一步详细地进行描述。

[0052] 正如所提及的,溅射靶材 44 可以包括可通过在步骤 40 中固结或成型钠/钼复合金属粉末而制成的金属制品 42。或者,溅射靶材 44 可以通过热喷射 30 形成。如果溅射靶材 44 通过固结 40 制成的话,那么原料 24(以“生料”形式或经加工形式)可以在步骤 40 中固结或成型,从而生产金属制品(例如溅射靶材 44)。固结工艺 40 可以包括本领域现在已知的或者未来可能开发出的适用于特定应用的各种压缩工艺、挤压工艺、成形工艺中的任意一种。因此,本发明不应被认为局限于任何特定的固结工艺。

[0053] 作为实例,固结工艺 40 可以包括本领域已知的各种冷等压压制工艺中的任意一种或本领域已知的各种粉末固结压制工艺(包括,但不限于,热压制、热等压压制和挤出)中的任意一种。众所周知,冷等压压制工艺和热等压压制工艺二者通常包括施加相当程度的压力和热量(在热等压压制的情况下),从而使复合金属粉末原料 24 固结或成形成所需形状。热等压压制工艺可以在 900℃或更高的温度下进行,这取决于钠/钼复合金属粉末压块的生料密度和最终产品可以容忍的保留钠的损耗。

[0054] 固结 40 后,所得金属制品 42(例如溅射靶材 44)可以“原样”使用,或者,可以被进一步加工。例如,金属制品 42 可在步骤 46 中进行加热或烧结,从而改变金属制品 42 的化学组成和/或进一步提高金属制品 42 的密度。可能希望在氢气氛围中进行上述加热过程 46,从而将金属制品 42 氧化的可能性降到最低。一般而言,优选地,上述加热在低于约 825℃的温度下进行,因为较高的温度可能导致保留钠的量大量下降,但是也可以使用较高温度(例如 1050℃或更高的温度)。如果需要或希望,所得金属制品 42 在被使用之前还可以进行机加工。不管对最终产品 42 是否进行烧结,都可以进行上述机加工。

[0055] 粉末实施例

[0056] 若干实施例利用本文具体说明的钼金属和钼酸钠粉末 14、16 进行,这些原料得自 Climax Molybdenum 和/或 Climax Molybdenum, Ft. Madison Operations。将各种比例的粉末 14 和 16 与去离子水组合,从而形成浆液。更具体地,各个实施例利用的浆液 20 包含约 20 重量%的水(即液体 18),其余为钼金属和钼酸钠粉末。钼金属粉末与钼酸钠的比值在各个实施例中在约 3 重量%至约 15 重量%钼酸钠的范围内变化。更具体地,实施例包含 3、7、9 和 15 重量%的钼酸钠量。

[0057] 然后,将浆液 20 以本文所述方式加入脉动燃烧喷射干燥系统 22 中。热气体 50 的脉动流的温度被控制在约 465℃至约 537℃的范围内。通过脉动燃烧系统 22 生产的热气体 50 的脉动流将浆液 20 中的水基本上驱除,从而形成复合金属粉末 12。接触区域和接触时

间非常短,接触区域为约 5.1cm,接触的时间为约 0.2 毫秒。

[0058] 由更小颗粒的聚集体构成的所得金属粉末产品 12 基本上是实心的(即非空心的)并且通常具有球形形状。图 4 表示由含有 9 重量%的钼酸钠的浆液 20 生产的“生料”钼/钼复合金属粉末 12 的 SEM 照片。表 I 和 II 表示各个实施例的“生料”形式以及在氢气气氛中在指定的温度下烧结或加热所指定时间后的数据。表 I 和表 II 还列出了经筛分生料(+325 目钼)的数据。

[0059] 表 I

[0060]

实施例	批次	钼金属 (wt%)	钼酸钠(SoMo) (wt%)	表观密度 (g/cc)	霍尔流速 (s/50g)
1	3%SoMo 生料	97%	3%		
2	7%SoMo 生料	93%	7%	2.89	33
3	9%SoMo 生料	91%	9%		
4	15%SoMo 生料	85%	15%		
5	3%SoMo+325 目	97%	3%		
6	9%SoMo+325 目	91%	9%		
7	15%SoMo+325 目	85%	15%		
8	9%SoMo 烧结 1h, 1050°C	91%	9%		
9	7%SoMo 烧结 10h, 640°C	93%	7%	2.79	32
10	9%SoMo 烧结 10h, 640°C	91%	9%		
11	3%SoMo 烧结 6h, 825°C	97%	3%		
12	9%SoMo 烧结 6h, 825°C	91%	9%	2.62	不流动
13	15%SoMo 烧结 6h, 825°C	85%	15%		

[0061] 表 II

[0062]

实施例	浆液粘度 秒.Zahn#1	钠浓度 (wt%)	%O	%N	烧结期间的 重量损耗%	Na 分布 (EDS)
1	33.8	0.74%	1.23%	0.0020%		
2		1.39%	2.14%	0.2500%		
3	35	1.74%	2.64%	0.0075%		Na 在粒子 中从 3%至 12%变化
4		3.11%	5.58%	0.0295%		
5			1.22%	0.0061%		
6		1.84%	2.93%	0.0101%		EDS 未见 Na 峰
7		3.09%	5.16%	0.196%		
8		0.73%				EDS 未见 Na 峰
9		1.36%	1.36%	0.0000%	0.97%	
10		1.85%	1.85%	0.0018%	1.85%	4%
11		0.22%	0.22%	0.0011%	1.79%	
12		1.32%	1.32%	0.0010%	3.90%	1.86%
13		2.39%	2.39%	0.0015%	4.84%	2.89%

[0063] 如上所述,钠 / 钼复合金属粉末 12 可用于形成或生产各种金属制品 42,诸如溅射靶材 44。随后,溅射靶材 44 可用于沉积含钠的钼膜(例如膜 32''),所述含钠的钼膜适于以已经描述的方式用于光伏电池。当然,溅射靶材 44 也可用于在其他应用中沉积含钠的钼膜。

[0064] 一般来说,理想的是,所有这样的溅射靶材 44 具有高的密度(例如理论密度的至少约 90%),以减少或消除靶材中存在的互连孔隙率,最大化靶材寿命,以及减少靶材更换操作频率。此外,这样的溅射靶材 44 应该具有至少约 2.5 重量%的钠含量和小于约 6 重量%的氧含量。还通常优选的是,溅射靶材 44 就钠、氧和钼而言是基本化学均匀的。就是说,钠、氧和钼的量在整个靶材 44 内变化不应超过约 20%。还一般优选的是,所有这样的靶材 44 就硬度而言是基本物理均匀的。就是说,材料硬度在给定的靶材 44 内变化不应超过约 20%。

[0065] 现在主要参考图 2、8a 和 8b,金属制品 42(图 2),诸如溅射靶材 44(图 2、9 和 10)可以通过如下来制造:将一定量的钠 / 钼复合金属粉末 12(即,作为原料 24)在足以形成预制金属制品 82 的压力下压缩。参见图 8a。然后,可以将预制金属制品 82 置于适用于热等

压压制（没有示出）的容器或模子 84 中。然后，可以将模子 84 密封，例如通过将盖子或封盖 86 焊接到模子 84 上，以创建密封容器 88。参见图 8b。封盖 86 可以具有流体导管或管道 90，以允许以将在下面更详细描述的方式抽空密封容器 88，从而对预制金属制品 82 进行脱气。

[0066] 用于形成预制金属制品 82 的钠 / 钼复合金属粉末 12（即，作为原料 24）可以以其以上文以描述的方式的从脉动燃烧喷射干燥器回收的形式或“生料”形式使用。或者如上面已经描述的，在用作用于预制金属制品 82 的原料 24 之前，复合金属粉末 12 可以被进一步加工，例如通过加热 26、通过分类 28 和 / 或通过其组合。

[0067] 此外，无论粉末 12 是否被加热（例如，在步骤 26）或分类（例如，在步骤 28），通常优选的是，首先通过低温加热步骤干燥“生料”钠 / 钼复合金属粉末 12。生料钠 / 钼复合金属粉末 12 的这样的低温干燥将去除在喷射干燥工艺之后可能保留在粉末 12 中的任何残余的水分和 / 或挥发性化合物。粉末 12 的低温干燥还可以提供附加的好处，即提高粉末 12 的流动性，这可能在粉末 12 将随后被筛分或分类的情况下是有利的。当然，如果粉末 12 将根据上述的步骤 26 被加热，则不必进行这样的低温干燥工艺，因为在加热步骤 26 中采用更高的温度。

[0068] 作为实例，在一个实施方式中，低温干燥工艺可以包括在干燥气氛诸如干燥空气中将钠 / 钼复合金属粉末 12 加热到约 100℃ 到约 200℃ 范围内的温度并持续约 2 小时到 24 小时之间的时间。经受这样的低温干燥工艺的钠 / 钼复合金属粉末批次表现出处于约 35 秒 / 50 克至约 40 秒 / 50 克的范围内的霍尔流动性。在此描述的若干的实施例流程中，“生料”钠 / 钼复合金属粉末 12 被使用，并且随后被筛分或分类，以得到在此对于各个实施例所规定的粉末尺寸。但是，用于制造流程 2 的部件 4 的粉末首先通过进行上述的低温干燥工艺（而不是与步骤 26 相关的更高温度的加热）进行干燥。然后，经干燥的粉末 12 被筛分或分类，以得到对于该实施例所规定的粉末尺寸。

[0069] 更具体地，用于在流程 1 的工艺中形成预制金属制品 82 的“生料”粉末 12 被筛分，使得其包含小于约 105 μm （即 -150 Tyler 目）的粒子。对于流程 2 的工艺，各种预制金属制品 82（即，部件号 1-3）也用经过筛分以包含小于约 105 μm （即 -150 Tyler 目）的粒子的“生料”粉末 12 制成。流程 2 的工艺预制金属制品 82（即，部件号 4）用经过筛分以包含尺寸在约 53 μm 至约 300 μm （即 -50 至 +270 Tyler 目）的范围内的粒子的经干燥粉末 12 制成。

[0070] 在提供了具有合适和 / 或经干燥粒子尺寸范围的原料 24（例如以其“生料”形式或干燥形式）之后，随后可以将构成原料 24 的钠 / 钼复合金属粉末 12 压缩，以形成预制制品 82。在其中将被制造的金属制品 42 包括溅射靶材 44 的在此示出和描述的具体示例性实施方式中，预制制品 82 可以包括大致圆柱形的物体，如图 8a 中所示。在以本文所述方式充分固结之后，最终的金属制品产品 42（即现已固结的预制圆柱体）随后可以被切成多个盘状的截面或切片。盘状截面或切片随后可以被机加工，以形成一个或多个盘状溅射靶材 44。参见图 2、9 和 10。或者，当然，如本领域普通技术人员在熟悉本文提供的教导后将清楚的，可以根据本文提供的教导制造具有其他形状和构型以及意在用于其它用途的金属制品。因此本发明不应被认为限于具有特定形状和构型以及意在用于本文所述的用途的金属制品。

[0071] 在一个实施方式中，预制制品 82 可以通过单轴压制工艺来形成，其中，原料 24（图

2) 被置于圆柱状的模具（没有示出）中并经受轴向压力，以压制或压缩粉末原料 24，从而使其表现为几乎固体物质。一般来说，在约 69MPa（约 5 短吨 / 平方英寸 (tsi)）至约 1103MPa（约 80tsi）范围内的压缩压力将提供粉末原料 24 的足够压缩度，使得所得的预制品 82 能够承受随后的处理和加工而不会解散。或者，钠 / 钼复合金属粉末 12 可以被压缩，从而形成具有表 III 所描述的密度的预制金属制品 82。

[0072] 表 III

[0073]

圆柱体号	生料密度 (g/cc)	表观密度 (w/r, 对于Mo)	表观密度 (w/r, 对于混合物标准)
1	5.63	55.1%	69.2%
2	5.59	54.7%	68.7%
3	5.61	54.9%	69.0%
4	5.53	54.2%	68.0%
5	5.55	54.3%	68.2%
6	5.60	54.8%	68.8%
7	5.60	54.8%	68.8%
8	5.56	54.4%	68.3%
9	5.59	54.7%	68.6%
10	5.63	55.1%	69.1%
11	5.58	54.6%	68.5%
12	5.56	54.4%	68.3%
13	5.57	54.5%	68.4%
14	5.59	54.7%	68.6%
15	5.61	54.9%	69.0%
16	5.60	54.8%	68.8%

[0074] 在另一实施方式中，预制品 82 可以通过冷等压压制工艺来形成，其中，原料 24（图 2）被置于合适的模具或模子（没有示出）中并经受“冷”等压压力，以压制或压缩粉末原料 24，从而形成预制品 82。一般来说，在约 138MPa（约 10tsi）至约 414MPa（约 30tsi）范围内的等压压力将提供足够的压缩度。

[0075] 在预制品 82 被制造（例如通过单轴压制或通过冷等压压制）之后，其可以被密封在容器 84 内，加热，并以本文所述的方式经受等压压力。但是，可选地，在将“生料”预制品 82 密封在容器 84 内之前，可以通过加热预制品 82 对其进行进一步干燥。这样的加热工艺用于驱除可能存在于预制品 82 中的任何水分或挥发性化合物。一般来说，这样

的加热可以在干燥、惰性气氛（例如氩气）中进行，或者简单地在干燥空气下进行。作为实例，在一个实施方式中，预制制品 82 可以在干燥空气中在约 100℃ 至约 200℃ 范围内的温度（优选约 110℃）下加热在约 8 小时到约 24 小时范围内（优选约 16 小时）的时间长度。或者，预制制品 82 可以被加热直至其不在表现出进一步的重量损失。

[0076] 用于制造金属制品 42（例如溅射靶材 44）的工艺或方法的下一步骤包括将预制制品 82 置于适用于热等压压制（没有示出）的容器或模子 84 内。参见图 8a。在本文所示和描述的实施方式中，容器 84 包括大致中空圆柱形的构件，其尺寸适于紧密接纳基本固态、圆柱形的预制制品 82。此后，例如通过将顶盖或封盖 86 焊接到其上来密封模子 84，以便创建密封容器 88。参见图 8b。封盖 86 可以具有流体导管或管道 90，用于允许密封容器 88 被抽空。

[0077] 构造密封容器 88 的各个部件（例如 84、86 和 90）可以包括各种适于期望应用的材料中的任何一种。但是，应该注意要选择特定的材料，以避免可能将不希望的污染物或杂质引入最终的金属制品产品 42（例如溅射靶材 44）中的那些材料。在使用本文所述的钠/钼复合金属粉末 12 作为原料 24 的实施方式中，容器材料可以包括软钢（即低碳钢）或不锈钢。在任一情形中，可能有利的是，对模子 84 和封盖 86 的内部用阻隔材料加衬，以防止来自模子 84 和封盖 86 的杂质扩散，特别是如果它们由低碳钢制造的情况下。合适的阻隔材料可以包括钼箔（未示出），但是可以使用其他材料。

[0078] 在将预制金属制品 82 密封在容器 88 内之后，可以任选地通过将管道 90 连接到合适的真空泵（没有示出）来抽空容器 88 以及去除可能包含在容器 88 或金属制品 82 内的任何不希望的水分或挥发性化合物，以对其进行脱气。在抽空过程中可以加热容器 88，以辅助脱气过程。虽然在脱气过程中可以应用的真空量和温度不是特别关键的，但是作为实例，在一个实施方式中，密封容器 88 可以被抽空到约 1 毫托到约 1000 毫托的范围内（优选约 750 毫托）的压力。通常优选的是，温度低于钼的氧化温度（例如，约 395–400℃）。作为实例，在一个实施方式中，温度可以在约 100℃ 至约 400℃ 的范围内（优选约 250℃）。真空和温度可以被应用在 1 小时到约 4 小时的范围内（优选约 2 小时）的时间长度。一旦完成脱气过程，管道 90 可以被卷曲或以其他方式密封，以防止污染物再进入密封容器 88。

[0079] 然后，可以进一步加热设置在密封容器 88 内的预制金属制品 82，同时还使得密封容器 88 经受等压压力。一般来说，容器 88 将被加热到低于钼粉末组分的最佳烧结温度的温度（例如低于约 1250℃ 的温度），同时使得其经受等压压力持续足以将预制金属制品 82 的密度增大到理论密度的至少约 90% 的时间长度。例如，在约 102 兆帕 (MPa)（约 7.5tsi）至约 205MPa（约 15tsi）范围内的等压压力以及在约 4 小时到约 8 小时的范围内的施加时间长度将足以获得理论密度的至少约 90% 的密度水平，并且更优选地，理论密度的至少约 97% 的密度水平。

[0080] 在被加热和经受等压压力之后，最终的压缩制品被从密封容器 88 取出，并机加工成最终的形式。在本文所示和描述的具体实施方式中，可以根据一般可适用于钼金属的机加工的技术和工艺对压缩制品进行机加工。但是，在机加工过程中应该避免使用水基冷却剂和 / 或润滑剂，因为水将被压缩制品中包含的钼酸钠吸收。

[0081] 一般来说并且尤其是在金属制品 42 将被用于沉积用于光伏电池的制造的含钠的钼膜的溅射靶材 44 的情况下，优选的是，使得密封容器 88 经受恰好低于原料 24 的含

钠组分（例如钼酸钠）的熔融温度的温度，同时还利用更高的等压压力。例如，根据流程 1 的工艺（即在约 1250℃ 的温度以及在约 102MPa 的压力下）制造的溅射靶材 44 被发现包含多个暗斑或变色区域 92 形式的不均匀处，如图 9 所示。不均匀处 9 出现在基本整个材料的体积内。随后的分析表明不均匀处 92 包含较高水平的氧和碳。例如，在由流程 1 的工艺制造的样品材料中，暗斑或不均匀处包含约 4.1 重量%的氧（按 O₂ 计），以及按重量计约 507ppm 的碳。这与无斑点区域 94 中的约 2.1 重量%的氧水平和约 147ppm 的碳水平形成对比。

[0082] 令人惊讶的，通过降低温度和提高等压压力，可以显著减少或完全消除暗斑或不均匀处 92。值得注意的是，这可以在不减小所得金属制品 42 的密度的情况下完成。事实上，如由表 IV 和 VI 中给出的测试数据所证明的，由流程 2 的工艺制造的金属制品 42 的密度通常与由流程 1 的工艺制造的制品的密度大致相当并有时稍高。由流程 2 的工艺制造的金属制品 42（例如溅射靶材 44）不显现任何可视检测到的暗斑或不均匀处，如图 10 所示。

[0083] 而且，随后的分析表明由流程 2 的工艺制造的金属制品溅射靶材 44 就钠、氧和钼而言是基本化学均匀的。在本文所描述的具体示例性实施方式中，钠、氧和钼水平在整个材料内变化小于约 13%。金属制品溅射靶材 44 就硬度而言也是基本物理均匀的，硬度变化（根据 Rockwell 硬度“A”级）一般小于约 10%。

[0084] 金属制品溅射靶材 44 的钠浓度一般大于或等于 2.5 重量%，这通过感应耦合等离子体发射光谱（ICP）测定，氧水平通常低于约 6 重量%（由 ICP 测定）。还值得注意的是（即，对于意在用于生产用于光伏电池制造的含钠的钼膜的溅射靶材），铁含量小于约 50ppm，钠水平甚至为至少约 2.5 重量%。溅射靶材 44 的纯度超过约 99.9%（排除气体（C，O，N 和 H）以及钠），这通过辉光放电质谱（GDMS）测定。

[0085] 金属制品实施例

[0086] 利用本文描述的钠 / 钼复合金属粉末 12 生产了多个金属制品 42（例如，作为溅射靶材 44）。更具体地，金属制品 42 利用两种不同的工艺（指定为“流程 1”和“流程 2”）来生产。流程 1 的工艺包括使布置在密封容器 88 内的预制金属制品 82 经受约 102MPa（约 7.5tsi）的等压压力以及约 1250℃ 的温度约 8 小时的时间长度。1250℃ 的温度低于钠 / 钼复合金属粉末 12 的钼粉末组分的最佳烧结温度。

[0087] 流程 2 的工艺包括使布置在密封容器 88 内的预制金属制品 82（即部件 1-4）经受约 205MPa（约 15tsi）的等压压力以及约 660℃ 的温度约 4 小时的时间长度。660℃ 的温度低于钠 / 钼复合金属粉末 12 的含钠组分（例如钼酸钠）的熔点。

[0088] 如上所述，由流程 1 的工艺生产的金属制品 42（例如溅射靶材 44）显现出遍及整个材料的显著不均匀处 92（例如以暗斑的形式），如图 9 所示。相反，由流程 2 的工艺生产的金属制品 42（例如溅射靶材 44）不显现任何可视识别的不均匀处，如图 10 所示。

[0089] 流程 1 的工艺

[0090] 用于流程 1 的工艺的预制金属制品 82 由根据本文提供的教导所生产的“生料”钠 / 钼复合金属粉末 12 形成。生料钠 / 钼复合金属粉末 12 被筛分，使得粒子尺寸小于约 105 μm（-150Tyler 目）。然后，在约 225MPa（约 16.5tsi）至约 275MPa（约 20tsi）的范围内的单轴压力下冷压经筛分的粉末，以生产预制的圆柱体或制品 82。然后，将预制圆柱体 82 置于低碳钢的容器 84 中，并以本文所述的方式密封。

[0091] 在放置在密封容器 88 内之后 (图 8b), 通过以已经描述的方式将预制圆柱体 82 在动态真空 (例如约 750 毫托) 下加热到约 400°C 的温度, 来对其进行脱气。然后, 使经脱气的密封容器 88 在约 1250°C 温度下经受约 102MPa (即 7.375tsi) 的等压压力约 8 小时的时间长度。然后, 将所得经压缩的金属产品 (例如产品 42) 切片为 6 个盘状制品, 随后每一个盘状制品被机加工以形成最终的溅射靶材产品 44。第 1 号盘取自压缩圆柱体的顶部附近, 随后第 2-6 号盘沿着压缩圆柱体向下获得。代表性的经机加工的盘 (即溅射靶材 44) 被描绘在图 9 中。

[0092] 如参考图 9 可见的, 由根据流程 1 的工艺生产的圆柱体制成的溅射靶材 44 包含多个显现为暗区或暗斑的不均匀处 92。不均匀处 92 出现在基本整个材料的体积内。随后的分析表明不均匀处 92 包含较高水平的氧和碳。此外, 暗斑或不均匀处 92 的激光烧蚀 ICP (感应耦合等离子体发射光谱) 表明钨和钾的水平低于较亮区域 94 中包含的钨和钾。盘 1-6 所得的数据在表 IV 和 V 中给出。

[0093] 更具体地, 表 IV 给出了盘的密度, 单位为克 / 立方厘米 (g/cc)。表 IV 给出的密度通过测量经机加工的盘的尺寸以计算盘体积来确定。然后, 将每一个经机加工的盘的测量质量除以其测量体积, 得到密度。还给出了表观密度, 以理论密度的百分比表示。表 IV 还给出了在距离盘的外径约 15 毫米 (mm) 距离处的暗斑 92 和亮区 94 两者的硬度, 以洛氏硬度 (Rockwell Hardness) "A" 级 (HRA) 表示。

[0094] 表 IV

[0095]

盘号	密度 (g/cc)	表观密度 (%)	亮区的HRA	暗斑的HRA
1	-	-	-	-
2	-	-	41	39
3	7.82	96.1%	-	-
4	7.90	97.0%	43.5	31
5	8.01	98.4%	-	-
6	8.03	98.7%	41.5	34

[0096] 表 V 给出了由流程 1 的工艺生产的经机加工的盘 (即溅射靶材 44) 的各种化学性质。更具体地, 在盘的各种外、中和内位置处, 具体地在分别距离盘的外径的约 5 毫米 (mm)、约 15mm 和约 25mm 的位置处, 确定了盘 1, 3 和 5 的化学性质。在各个位置处的钠含量通过原子吸附 (AA) 以及通过 ICP 分子技术来确定。铁、锰、钨和铜含量以按重量计的百万分之一 (ppm) 为单位来表示, 这由辉光放电质谱 (GDMS) 来确定。

[0097] 表 V

[0098]

盘号	位置	Na (AA) (wt.%)	Na (ICP) (wt.%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	W (ppm)	Cu (ppm)
1	内	4.00	3.24	17000	90	140	22
	中	4.19	3.37	22000	89	150	22
	外	4.20	3.43	29000	110	140	25
3	内	3.78	3.00	2600	-	-	-
	中	3.78	2.91	950	13	110	7.5
	外	3.77	2.96	880	12	130	7.9
5	内	3.59	2.97	-	-	-	-
	中	3.77	2.94	-	-	-	-
	外	3.60	2.91	-	-	-	-

[0099] 流程 2 的工艺

[0100] 四个（即第 1-4 号部件）预制金属制品 82 被用于流程 2 的工艺。更具体地，预制金属制品第 1-3 号部件用“生料”钠 / 钼复合金属粉末 12 制成，所述生料钠 / 钼复合金属粉末 12 被筛分，使得粒子尺寸小于约 $105\ \mu\text{m}$ （-150Tyler 目）。预制金属制品第 4 号部件用经干燥的钠 / 钼复合金属粉末 12 制成，所述经干燥的钠 / 钼复合金属粉末 12 被筛分，得到具有约 $53\ \mu\text{m}$ 至约 $300\ \mu\text{m}$ （-50+270Tyler 目）的尺寸范围内的粒子的粒子混合物。

[0101] 容纳预制金属制品部件 1 的密封容器 88 由不锈钢制成。容纳部件 2 的密封容器由低碳钢制成，并且衬有钼箔。容纳部件 3 和 4 的密封容器由低碳钢制成并且没有加衬。

[0102] 用于制造预制金属制品 82（即对应于部件号 1-4）的各种粉末在约 225MPa（约 16.5tsi）至约 275MPa（约 20tsi）的范围内的单轴压力下被冷压，以生产具有上面给出的表 III 中提供的密度的预制圆柱体（即预制金属制品 82）。具体地，在表 III 中标识的圆柱体 2、5、9 和 13 被用于流程 2 的工艺。

[0103] 在放置到各个容器 84（例如如指明的，由不锈钢或低碳钢制成的、用钼箔加衬或不加衬的）中之前，预制圆柱体 82 在干燥空气气氛中被加热到约 110°C 的温度约 16 小时的时间长度，以去除在预制圆柱体 82 中可能包含的残余量的水分和 / 或挥发性组分。然后，经干燥的圆柱体 82 被置于其相应的容器中，并以本文所述的方式密封。然后，通过将密封容器加热到加热到约 400°C 的温度同时对其施加动态真空（约 750 毫托），来以本文所述的方式对密封容器 88 进行脱气。然后，使经脱气的密封容器 88 在约 660°C 温度下经受约 205MPa（即 14.875tsi）的等压压力约 4 小时的时间长度。

[0104] 然后，将所得经压缩的金属圆柱体（即部件 1-4）从密封容器 88 取出。但是，不能将部件 3 与其密封容器分离。然后，成功地与其相应的容器 88 分离的经压缩的金属圆柱体（例如，部件 1、2 和 4）被切片以形成多个盘状制品。第 1 号盘取自压缩圆柱体的顶部附近，随后沿着压缩圆柱体向下获得依次增大的盘号的盘。随后这些盘被机加工以形成最终的溅射靶材 44。来自部件第 2 号（在用钼箔加衬的低碳钢罐中制造）的代表性的盘

[0105] （即溅射靶材 44）被描绘在图 10 中。值得注意的是，没有一个根据流程 2 的工艺

生产的制品 42 (例如溅射靶材盘 44) 显示出与通过流程 1 的工艺生产的并示于图 9 中的制品相关的不均匀性。

[0106] 表 VI 给出了由不同的部件第 1, 2 和 4 号制造的盘的密度 (单位 g/cc)。表 VI 中给出的密度通过测量经机加工的盘的尺寸以计算盘体积来确定。然后, 将每一个经机加工的盘的测量质量除以其测量体积, 得到密度。还给出了表观密度, 以理论密度的百分比表示。表 VI 还给出了在距离盘的外径约 13 毫米 (mm) 距离处的盘硬度, 以洛氏硬度 (Rockwell Hardness) "A" 级 (HRA) 表示。

[0107] 表 VI

[0108]

部件号	盘号	密度 (g/cc)	表观密度 (%)	HRA
1	1	7.96	97.8%	40
	2	-	-	-
	3	8.07	99.2%	-
	4	8.07	99.1%	39.5
2	1	8.10	99.5%	43.5
	2	8.07	99.1%	-
	3	8.06	99.1%	-
	4	8.09	99.4%	41
4	1	7.95	97.6%	42
	2	7.94	97.5%	36

[0109] 表 VII 给出了从由流程 1 的工艺生产的部件 1, 2 和 4 所取的一些盘的各种化学性质。更具体地, 表 VII 列出了从压缩圆柱体的顶部和中部所取的并且在表 VII 中被分别标识为盘 "T" (对于顶部) 和盘 "M" (对于中部) 的盘的化学性质。在各个盘的两个位置处, 即外部位置 "O" 和中心位置 "C" 处, 测量顶部 "T" 盘和中部 "M" 盘的化学性质。外部位置 "O" 位于距离盘的外径约 5mm 至约 10mm 的范围内的位置处, 而中心位置 "C" 位于距离盘的外径约 25mm 至约 35mm 的范围内的位置处。通过 ICP 分析技术确定各个位置处的钠含量和氧含量, 并且以重量百分比给出。铁、钨、硅、铬、钴和镍的含量以按重量计的百万分之一 (ppm) 的单位给出, 这由辉光放电质谱 (GDMS) 来确定。

[0110] 表 VII

[0111]

部件号	盘/位置	Na (wt.%)	O ₂ (wt.%)	Fe (ppm)	W (ppm)	Si (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)
1	T/O	3.4	4.79	25	190	5.3	22	5.8	8.8
	T/C	3.37	4.95	38	200	5.9	38	3.8	8.3
	M/C	3.0	5.01	21	200	6.8	38	1.6	6.0
2	T/O	3.1	5.13	33	210	6.5	27	6.3	7.8
	T/C	3.16	4.83	26	240	8.2	39	8.9	7.7
	M/C	3.13	4.86	29	190	3.7	35	1.7	6.3
4	T/O	3.46	5.76	24	170	12	34	2.3	8.2
	T/C	3.6	5.24	28	240	9.5	21	5.5	6.3
	M/C	3.51	5.5	27	160	9.4	22	1.9	8.8

[0112] 用于利用本文所述的钠 / 钼复合金属粉末生产金属制品的其他变例也是可以的。例如,在另一实施方式中,可以用一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末来填充封闭的模具。然后,可以在足以将所得金属制品的密度增大到理论密度的至少约 90% 的温度和压力下轴向压制粉末。另一变例可以包括提供一定供应量的钠 / 钼复合金属粉末并且压缩该粉末以形成预制金属制品。然后,可以将制品放置在密封容器中,并加热到低于钼酸钠的熔点的温度。然后,可以以足以将制品的密度增大到理论密度的至少约 90% 的缩小比例挤压密封容器。

[0113] 在此阐述了本发明的优选实施方式之后,预料到可以对其进行适当的修正,但这仍包括在本发明的范围内。因此,本发明应当仅根据权利要求书进行解释。

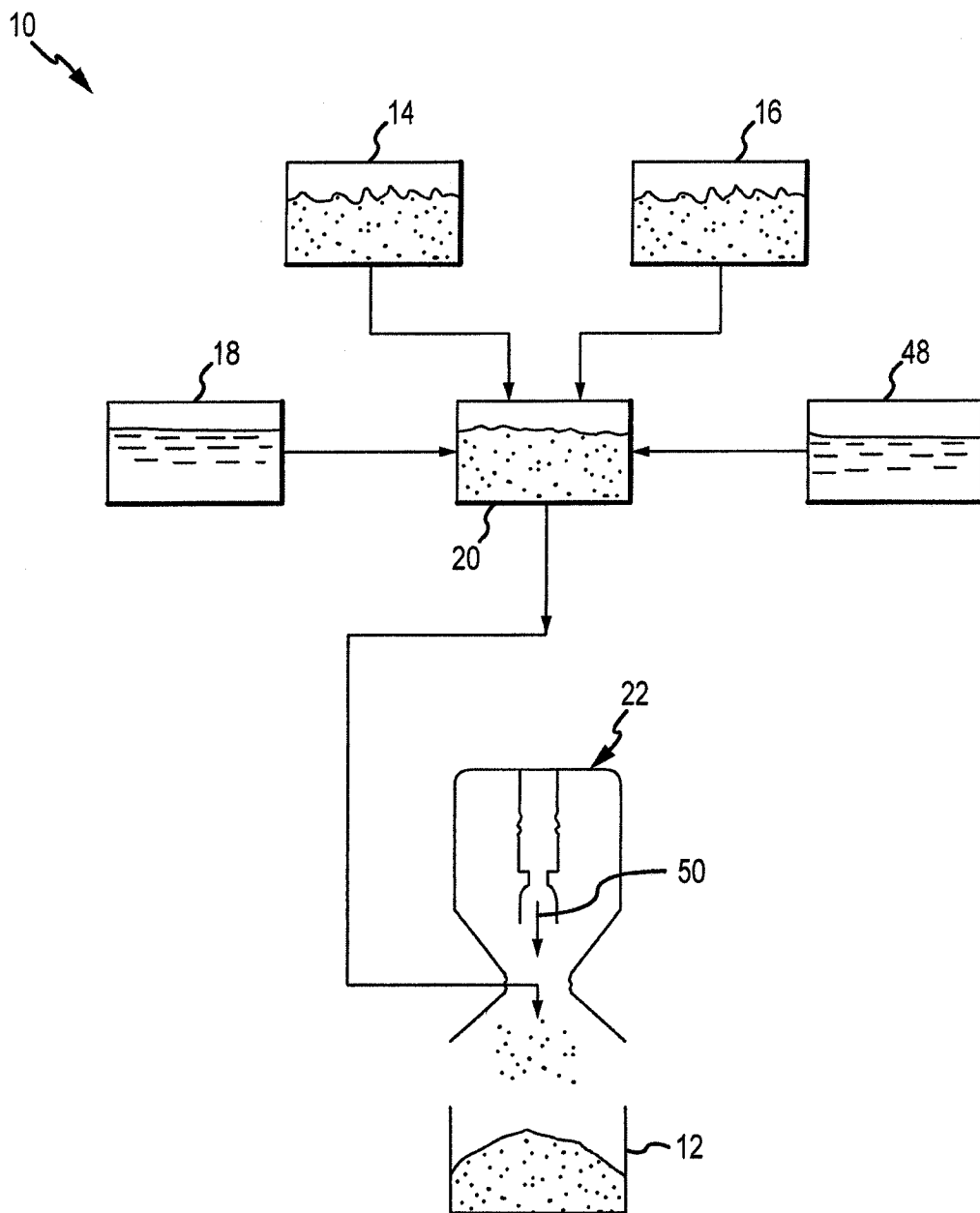


图 1

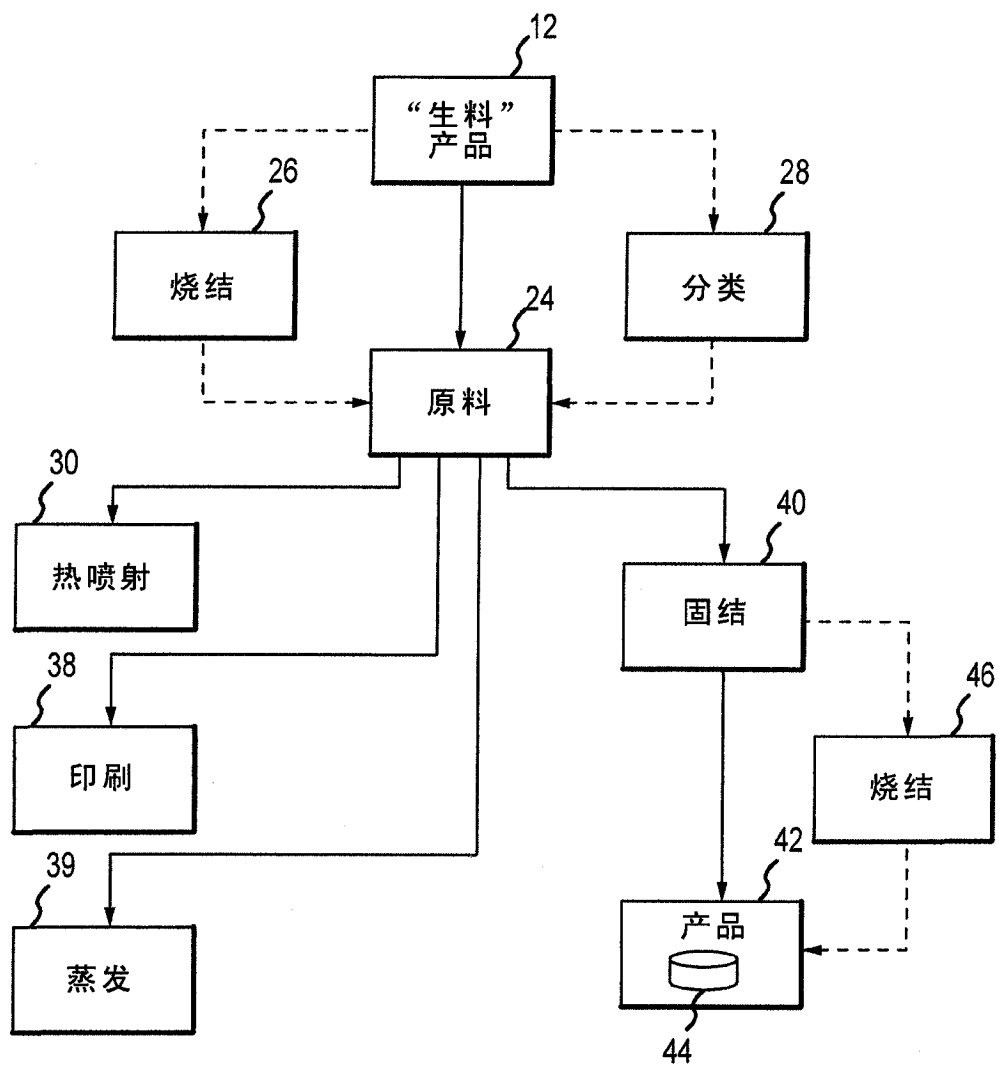


图 2

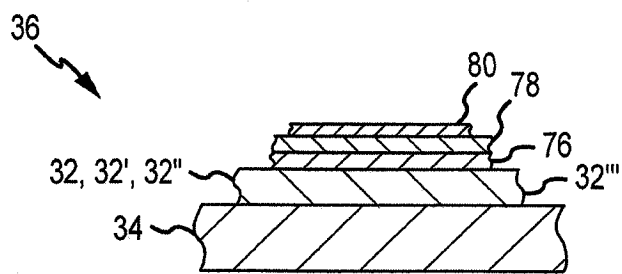


图 3

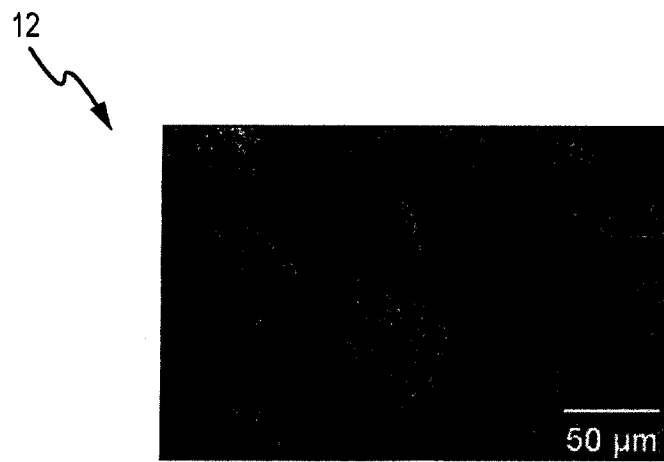


图 4

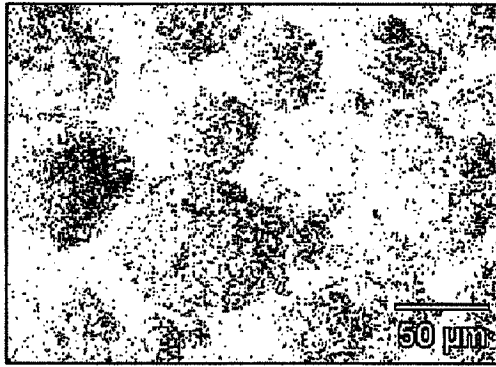


图 5a

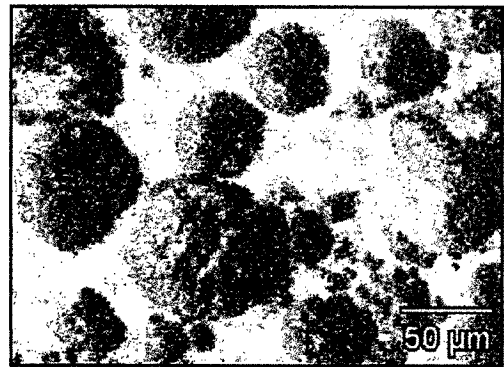


图 5b

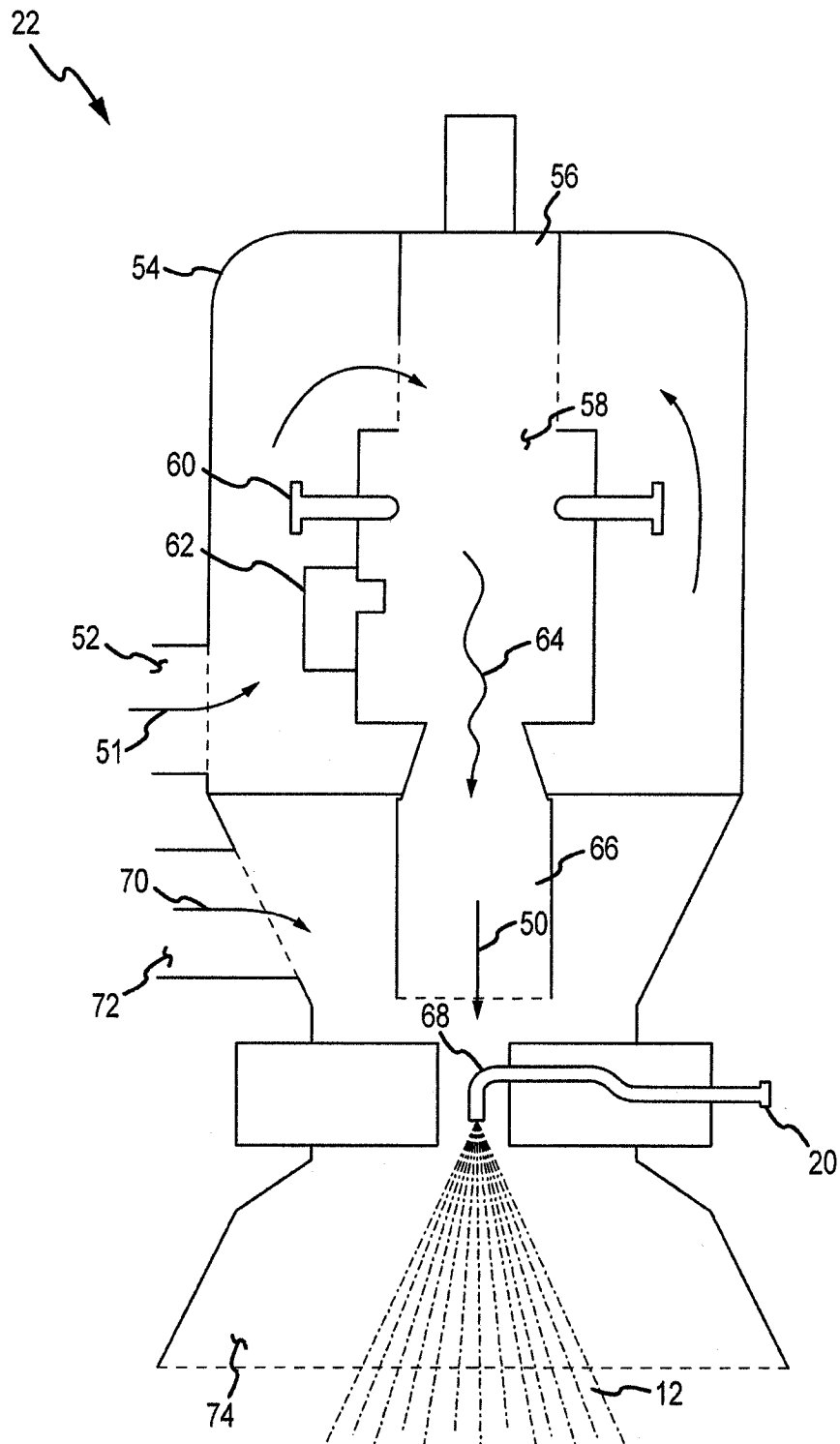


图 6

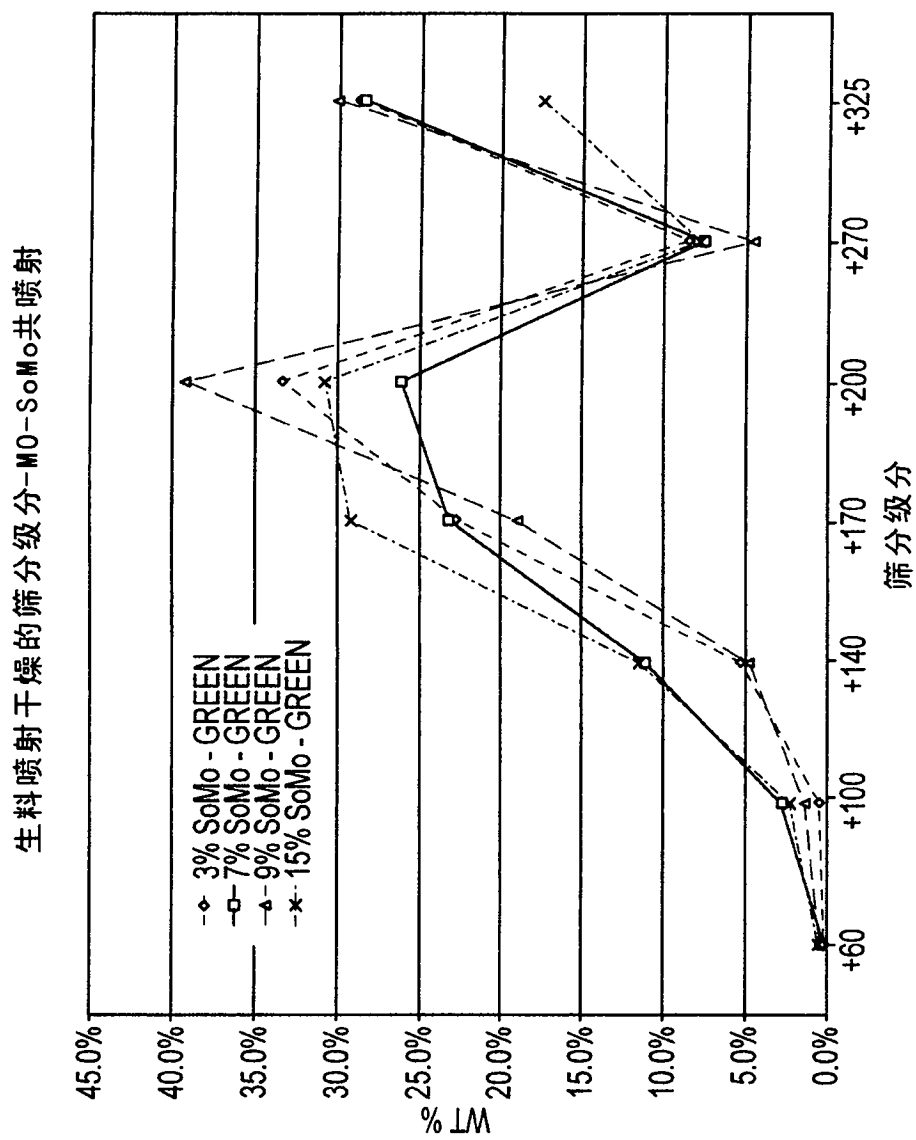


图 7

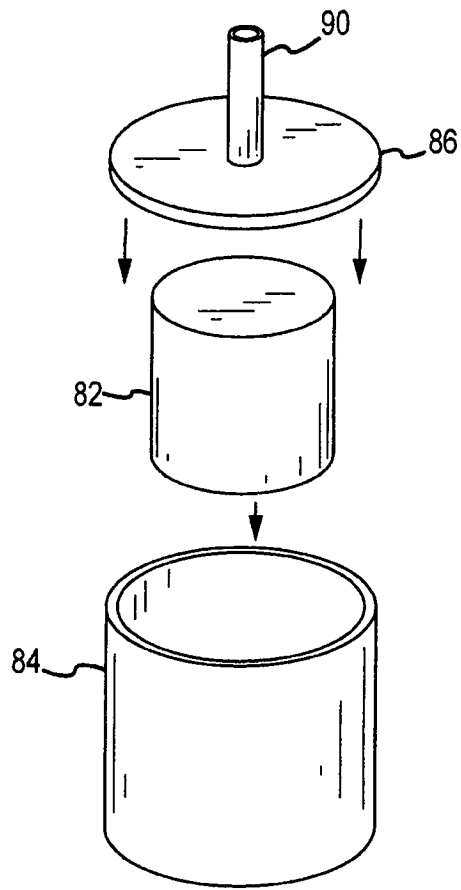


图 8a

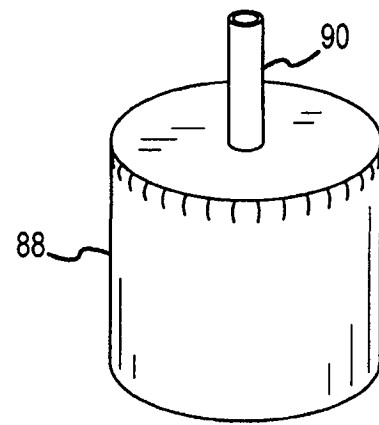


图 8b

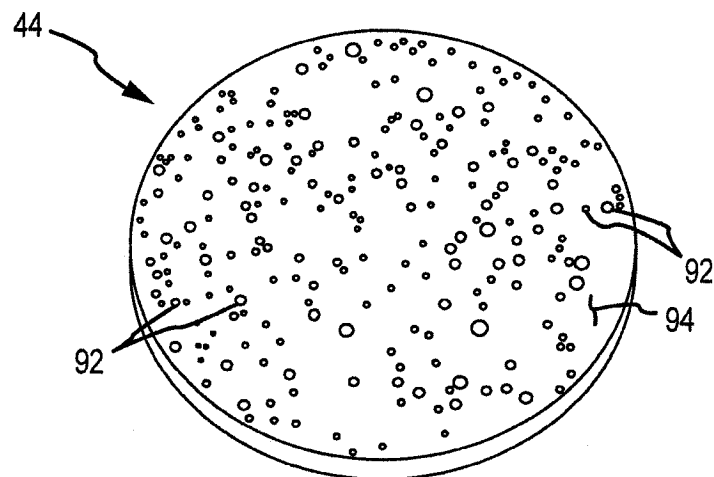


图 9

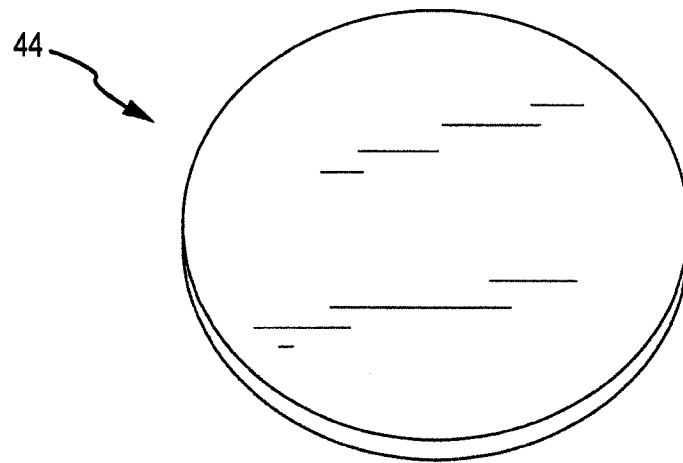


图 10