



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 11000391 A

(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201910152097.0

(22)申请日 2019.02.28

(71)申请人 株洲硬质合金集团有限公司

地址 412000 湖南省株洲市荷塘区钻石路  
288号

(72)发明人 魏修宇 吴建国 刘伟 宋立强  
傅崇伟 张外平

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 吴大建 康志梅

(51)Int.Cl.

B22F 5/12(2006.01)

B22F 3/15(2006.01)

B22F 3/20(2006.01)

G23C 14/34(2006.01)

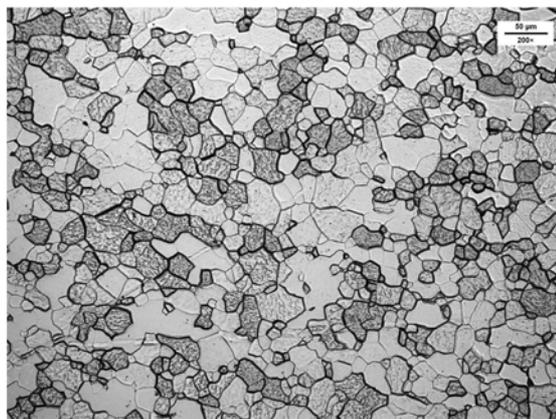
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种钼管的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种旋转靶材用钼管的制备方法,包括以下步骤:S1.对钼粉进行装粉和热等静压处理,得到钼管坯;S2.对所述钼管坯进行挤压和退火处理,制得所述钼管。本发明具有工序步骤少、生产周期短等优点,由该方法制备的钼管密度高、晶粒组织细小均匀,密度 $\geq 99\%$ 理论密度,平均晶粒尺寸 $\leq 40\mu$ ,最大长度可超过4米,能够很好的满足平面显示和太阳能光伏等行业的溅射镀膜要求。



1. 一种钼管的制备方法,包括以下步骤:
  - S1. 对钼粉进行装粉和热等静压处理,得到钼管坯;
  - S2. 对所述钼管坯进行挤压和退火处理,制得所述钼管。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述装粉处理包括如下步骤:
  - 1A. 将钼粉装入包套中;
  - 1B. 对步骤1A得到的包套进行真空脱气和封焊处理。
3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述包套为金属材质的管形包套,优选为不锈钢材质的管形包套。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1B中真空脱气处理的温度为700-900℃,优选为800-850℃;真空度大于 $1 \times 10^{-2}$ Pa,处理时间为60-180分钟。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述钼粉的费氏粒度为2.0-3.5 $\mu\text{m}$ ,优选为3.0-3.2 $\mu\text{m}$ ,纯度 $\geq 99.95\%$ 。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述热等静压处理的温度为1300-1400℃,压力为150-250MPa,优选为160-200MPa,时间为1-5h,优选为2-3h。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述挤压处理的温度为1250-1350℃,挤压比大于2;所述退火处理的温度为1150-1250℃。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述热等静压处理步骤中,在包套内部放置一支撑芯棒,支撑芯棒的材质为钨合金或钼合金。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述方法还包括如下步骤:
  - S3. 对所述退火后的钼管进行机械加工处理,制得成品钼管。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法制备的钼管,所述钼管的密度 $\geq 99\%$ 理论密度,平均晶粒尺寸 $\leq 40\mu\text{m}$ 。

## 一种钼管的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钼管的制备方法,尤其涉及一种旋转靶材用钼管的制备方法,及由该方法制备的钼管,属于难熔金属管材制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 难熔金属钼具有熔点高、强度高、热膨胀系数低、电阻率低、良好的热稳定性等优点,广泛应用于平面显示、太阳能光伏等磁控溅射镀膜行业。钼溅射靶材从形状上可分为平面靶材和管状靶材。相比平面靶材,采用管状靶材结构的设计显示出实质性优势。靶的寿命定义为溅射功率乘以溅射时间( $\text{kW} \cdot \text{h}$ ),或者是能在基板上淀积材料的总厚度。从平面靶到旋转靶在几何结构和设计上的变化增加了靶材的利用率,利用率从平面靶的30%~50%可增加到旋转靶的80%以上。此外,如果以 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 来衡量靶材料的寿命,则旋转靶的寿命要比平面靶长5倍。由于旋转靶在溅射过程中不停地旋转,所以在它的表面不会产生重沉积现象。正是由于管状旋转靶材具有上述这些优点,管状钼靶材正逐步取代平面靶材在平面显示和薄膜太阳能电池等行业获得广泛的应用。

[0003] 要制备出管状钼靶材,可采用的方法包括挤压法、锻造法和热等静压法等。US20060042728A1公开了一种具有均匀晶粒尺寸和织构的管状Mo靶材的生产方法,Mo粉在200~250MPa的压力下压制成型,在1780~2175℃温度下烧结成坯料,将坯料机加工成管坯,最后经挤压和退火处理,得到组织均匀的管状Mo靶材。CN200680000272.5公开了一种管形靶的生产方法,采用费氏粒度0.5~10 $\mu\text{m}$ 的Mo粉,在使用砂芯的挠性铸模中,对金属粉末进行冷等静压成型;在温度T( $1600^\circ\text{C} < T < 2500^\circ\text{C}$ )下的还原气氛或真空中,通过烧结制备出Mo管毛坯;将管毛坯加热到成型温度 $T_{\text{DBTT}} < T < (T_{\text{熔点}} - 800^\circ\text{C})$ ,并对心轴挤压进行靶管的生产;最后将靶管与支承管进行连接,并进行机械加工,最终制备出Mo管形靶。该管形靶包含一个Mo管或一个Mo合金管,同时还包含一个由非磁性材料制成的支承管,其含氧量低于50 $\mu\text{g/g}$ ,密度大于理论密度的99%,在轴向方向的横向平均粒径小于100 $\mu\text{m}$ 。CN201710356089.9公开了一种溅射镀膜用Mo旋转靶材的制造方法。将高纯Mo粉末均匀地填充在管状模具内,加压成型制备成管状粉质Mo坯;将管状粉质Mo坯放入冷等静压机压制,等静压致密后得到Mo坯;将成型的Mo坯放入真空烧结炉内进行烧结,将烧结后的Mo坯放入烧结炉中,通入氢气保护,加热、保温后取出进行反复锤锻;将锻打后的Mo坯放入真空退火炉内进行退火,然后Mo坯随炉冷却至室温;对退火后的Mo坯加工后得到Mo旋转靶材。CN201410469381.8公开了一种低成本Mo管靶材的制造方法。该方法以Mo粉为原料,依次包括装粉步骤、冷等静压步骤、烧结步骤以及热等静压步骤。其具有工艺简单,工艺路程短,质量易于控制,生产成本低,靶材纯度高,气体含量低,组织均匀、晶粒细小的优点。但该专利方法采用冷等静压再热等静压的工艺制备钼管,同样需要制备冷等静压软模和外钢套、装粉、冷等静压、中频烧结、包套、热等静压等工序,生产工艺更为复杂且生产周期更长。

[0004] 随着平面显示和太阳能光伏等行业溅射镀膜技术的不断发展,对旋转钼靶材的技术要求越来越高。一方面,要求靶材具有更加细小均匀的晶粒组织,要求平均晶粒尺寸 $\leq 40$

微米,采用现有技术制备的钼管靶平均晶粒尺寸 $\leq 100$ 微米,难以完全满足使用需求;另一方面,要求钼管尺寸越来越长,如G11代TFT-LCD显示器用钼管靶的长度已超过4米,采用现在的冷等静压+挤压、冷等静压+锻造、冷等静压+热等静压技术已难以生产出来。如采用冷等静压+挤压的工艺,冷等静压制备的钼管坯致密度较低,要实现高致密化需要超过70%的挤压变形量,对挤压设备的吨位要求很高;冷等静压+锻造工艺生产的钼管靶晶粒组织和致密度不均匀,难以满足平面显示行业的溅射镀膜要求;如采用冷等静压+热等静压的工艺直接生产超过4米长的钼管靶,所需的冷等静压和热等静压设备超过5米,目前的设备条件难以满足要求。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的是根据现有技术中存在的缺陷,提供一种旋转靶材用钼管的制备方法,本发明具有工序步骤少、生产周期短等优点,由该方法制备的钼管晶粒组织细小均匀、密度高,最大长度可超过4米,能够很好的满足平面显示和太阳能光伏等行业的溅射镀膜要求。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供了一种钼管的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1. 对钼粉进行装粉和热等静压处理,得到钼管坯;

[0008] S2. 对所述钼管坯进行挤压和退火处理,制得所述钼管。

[0009] 根据本发明的一些实施方式,所述装粉处理包括如下步骤:

[0010] 1A. 将钼粉装入包套中;

[0011] 1B. 对步骤1A得到的包套进行真空脱气和封焊处理。

[0012] 根据本发明的优选实施方式,所述包套为金属材质的管形包套,优选为不锈钢材质的管形包套。

[0013] 本发明选用不锈钢包套材质的优点在于在所采用的热等静压温度区间内,不锈钢具有良好的变形能力,且不锈钢包套容易加工,容易焊接。

[0014] 在一些具体的实施例中,所述步骤1A可按如下方法进行:将钼粉装入金属材质的管形包套中,充分振实。

[0015] 根据本发明的优选实施方式,所述步骤1B中真空脱气处理的温度为700-900 $^{\circ}\text{C}$ ,优选为800-850 $^{\circ}\text{C}$ ;真空度大于 $1 \times 10^{-2}$ Pa,处理时间为60-180分钟。

[0016] 根据本发明的优选实施方式,所述步骤1B可按如下方法进行:将装粉振实后的套管加热到700-900 $^{\circ}\text{C}$ ,优选为800-850 $^{\circ}\text{C}$ ,然后在大于 $1 \times 10^{-2}$ Pa的真空度下进行脱气60-180分钟。

[0017] 真空脱气的作用是脱除钼粉中吸附的氧等气体元素,有利于坯体的致密化。在所选取的工艺参数范围内具有较好的脱气效果。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,所述钼粉的费氏粒度为2.0-3.5 $\mu\text{m}$ ,优选为3.0-3.2 $\mu\text{m}$ ,纯度 $\geq 99.95\%$ 。选用该范围的钼粉具有较好的粉末压制性能,制备的坯体密度较高。

[0019] 根据本发明的优选实施方式,所述热等静压处理的温度为1300-1400 $^{\circ}\text{C}$ ,优选为1350 $^{\circ}\text{C}$ ;压力为150-250MPa,优选为160-200MPa,更优选为180MPa;时间为1-5h,优选为2-3h。

[0020] 相比于传统的冷等静压+中频烧结的工艺来制备钼管坯,本发明采用直接热等静

压工艺制备的钼管坯致密度更高且晶粒尺寸更加细小均匀,通过后续热挤压加工可以制备出性能更加优异的长尺寸钼管材。

[0021] 根据本发明的优选实施方式,在所述热等静压处理步骤中,在包套内部放置一支支撑芯棒,支撑芯棒的材质为钨合金或钼合金。支撑芯棒的作用在于保证热等静压制备出的钼管坯具有较好的直线度和尺寸精度。

[0022] 根据本发明的一些实施方式,所述步骤S2包括:

[0023] 2A. 对所述钼管坯进行挤压处理;

[0024] 2B. 对挤压处理后的钼管坯进行退火处理。

[0025] 根据本发明的优选实施方式,所述挤压处理的温度为1250-1350℃,挤压比大于2。

[0026] 在一些具体的实施例中,所述步骤2A可按如下方法进行:将钼管坯加热到1250-1350℃,保温30-60分钟,并进行挤压加工处理。

[0027] 根据本发明的优选实施方式,所述退火处理的温度为1150-1250℃,时间为60-120分钟。

[0028] 根据本发明的一些实施方式,所述方法还包括如下步骤:

[0029] S3. 对所述退火后的钼管进行机械加工处理,制得成品钼管。

[0030] 对挤压成型后的钼管进行机械加工处理,可以去除表层金属,因此钼与包套材料之间发生的表面扩散反应对生产出的钼管性能不会产生影响。

[0031] 根据本发明的另一个方面,还提供了根据上述方法制备的钼管,所述钼管的密度 $\geq 99\%$ 理论密度,平均晶粒尺寸 $\leq 40\mu\text{m}$ 。本发明的钼管最大长度可超过4米,能够很好的满足平面显示和太阳能光伏等行业的溅射镀膜要求。

[0032] 与现有技术相比,本发明的技术方案具有以下优点:

[0033] (1) 采用热等静压制备的钼管坯料具有更加细小、均匀的晶粒组织,经同样工艺的热挤压变性后,可制备出具有更加均匀细小晶粒组织、尺寸更长的旋转靶材用钼管。

[0034] (2) 同时,采用传统的冷等静压+中频烧结的工艺制备的钼管坯致密度较低,相对密度一般在96%左右,这就需要后续的挤压变形具有较大的挤压比,通常要达到3.5以上,这对挤压设备的挤压吨位有着很高的要求;而采用热等静压制备的钼管坯料可获得接近于理论密度的致密度,因此需要的后续挤压变形量较小,从而大大降低对挤压设备的吨位要求,降低生产难度。

## 附图说明

[0035] 图1为根据本发明实施例1制备的旋转靶材用钼管的晶粒组织照片,截点法(GB/T 6394-2002)测得的平均晶粒尺寸为37 $\mu\text{m}$ 。

[0036] 图2为根据本发明实施例2制备的旋转靶材用钼管的晶粒组织照片,截点法(GB/T 6394-2002)测得的平均晶粒尺寸为28 $\mu\text{m}$ 。

[0037] 图3为根据本发明实施例3制备的旋转靶材用钼管的晶粒组织照片,截点法(GB/T 6394-2002)测得的平均晶粒尺寸为22 $\mu\text{m}$ 。

[0038] 图4为根据本发明实施例4制备的旋转靶材用钼管的晶粒组织照片,截点法(GB/T 6394-2002)测得的平均晶粒尺寸为23 $\mu\text{m}$ 。

## 具体实施方式

[0039] 以下结合具体实施例说明本发明,但这些实施例并不用来限制本发明的范围,该领域的技术人员可以根据上述本发明的内容做出一些非本质的改进和调整。

### [0040] 实施例1

[0041] 选取费氏粒度为 $2.8\mu\text{m}$ 的钼粉124Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $750^{\circ}\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ ,保温2小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钼合金棒材,在温度为 $1300^{\circ}\text{C}$ 、压力为160MPa的条件下热等静压成型2小时,并随炉冷却,制备出内径130mm、外径185mm、长度为900mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.12\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1250^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热30分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为2,制得的挤压钼管尺寸为内径128mm、外径158mm、长度为1800mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1150^{\circ}\text{C}$ ,退火时间1h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径132mm、外径151mm、长度1500mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.18\text{g}/\text{cm}^3$  (99.5%理论密度),平均晶粒尺寸 $37\mu\text{m}$ ,其晶粒组织照片如图1所示。

### [0042] 实施例2

[0043] 选取费氏粒度为 $3.2\mu\text{m}$ 的钼粉331Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $850^{\circ}\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温1.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1350^{\circ}\text{C}$ 、压力为180MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径227mm、长度为1250mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1300^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热50分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为2.4,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为3000mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1200^{\circ}\text{C}$ ,退火时间1.5h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度2692mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.20\text{g}/\text{cm}^3$  (99.7%理论密度),平均晶粒尺寸 $28\mu\text{m}$ ,其晶粒组织照片如图2所示。

### [0044] 实施例3

[0045] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^{\circ}\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^{\circ}\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1200^{\circ}\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $22\mu\text{m}$ ,其晶粒组织照片如图3所示。

### [0046] 实施例4

[0047] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^{\circ}\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后

随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为1350℃、压力为180MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径245mm、长度为1491mm的钼管坯,经检测其致密度为10.08g/cm<sup>3</sup>;将钼管坯放置于中频感应炉中,在1350℃的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径131mm、外径176mm、长度为4470mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为1200℃,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到10.19g/cm<sup>3</sup>(99.6%理论密度),平均晶粒尺寸23μm,其晶粒组织照片如图4所示。

[0048] 对比例1

[0049] 选取费氏粒度为3.2μm的钼粉331Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到850℃,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa,保温1.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为1200℃、压力为180MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径228mm、长度为1250mm的钼管坯,经检测其致密度为10.00g/cm<sup>3</sup>;将钼管坯放置于中频感应炉中,在1300℃的温度下加热50分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为2.4,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175.5mm、长度为3000mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为1200℃,退火时间1.5h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度2692mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到10.12g/cm<sup>3</sup>(98.9%理论密度),平均晶粒尺寸30μm。

[0050] 对比例2

[0051] 选取费氏粒度为3.2μm的钼粉331Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到850℃,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa,保温1.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为1600℃、压力为180MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径226.5mm、长度为1257mm的钼管坯,经检测其致密度为10.14g/cm<sup>3</sup>;将钼管坯放置于中频感应炉中,在1300℃的温度下加热50分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为2.4,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为3000mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为1200℃,退火时间1.5h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度2692mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到10.21g/cm<sup>3</sup>(99.8%理论密度),平均晶粒尺寸42μm。

[0052] 实施例5

[0053] 选取费氏粒度为3.0μm的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到800℃,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}$ Pa,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为1400℃、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为10.13g/cm<sup>3</sup>;将钼管坯放置于中频感应炉中,在1300℃的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为1200℃,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径

135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $20\mu\text{m}$ 。

[0054] 实施例6

[0055] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1250^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1200^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $19\mu\text{m}$ 。

[0056] 对比例3

[0057] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1150^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,结果钼管有1/4未完全挤出。

[0058] 对比例4

[0059] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1450^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,结果钼管在挤压过程中沿径向开裂,挤压失败。

[0060] 实施例7

[0061] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为2,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径193.5mm、长度为3000mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1200^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径189mm、长度2700mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.19\text{g}/$

$\text{cm}^3$  (99.8%理论密度), 平均晶粒尺寸 $35\mu\text{m}$ 。

[0062] 对比例5

[0063] 选取费氏粒度为 $2.8\mu\text{m}$ 的钼粉124Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $750^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ,保温2小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钼合金棒材,在温度为 $1300^\circ\text{C}$ 、压力为160MPa的条件下热等静压成型2小时,并随炉冷却,制备出内径130mm、外径185mm、长度为905mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.08\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1250^\circ\text{C}$ 的温度下加热30分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为1.5,制得的挤压钼管尺寸为内径128mm、外径167mm、长度为1358mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1150^\circ\text{C}$ ,退火时间1h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径132mm、外径160mm、长度1100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.11\text{g}/\text{cm}^3$  (98.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $45\mu\text{m}$ 。

[0064] 实施例8

[0065] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1150^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $21\mu\text{m}$ 。

[0066] 实施例9

[0067] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1250^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $23\mu\text{m}$ 。

[0068] 对比例6

[0069] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出

内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1050^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),其晶粒组织未发生完全再结晶。

[0070] 对比例7

[0071] 选取费氏粒度为 $3.0\mu\text{m}$ 的钼粉493Kg;将钼粉装入不锈钢包套中,在振动平台上充分振实;将振实的不锈钢包套加热到 $800^\circ\text{C}$ ,抽真空至真空度高于 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ ,保温2.5小时后随炉冷却,采用氩弧焊进行封焊;将封焊的不锈钢包套放置于热等静压炉中,支撑芯棒为钨合金棒材,在温度为 $1400^\circ\text{C}$ 、压力为200MPa的条件下热等静压成型3h,并随炉冷却,制备出内径135mm、外径244mm、长度为1500mm的钼管坯,经检测其致密度为 $10.13\text{g}/\text{cm}^3$ ;将钼管坯放置于中频感应炉中,在 $1350^\circ\text{C}$ 的温度下加热60分钟,随后出炉进行热挤压,挤压比为3,制得的挤压钼管尺寸为内径130mm、外径175mm、长度为4500mm;将挤压钼管放置于真空加热炉中进行退火处理,退火温度为 $1450^\circ\text{C}$ ,退火时间2h;进行机械加工制备出最终尺寸为内径135mm、外径167mm、长度4100mm的旋转靶材用钼管。经检测,制备的钼管密度达到 $10.21\text{g}/\text{cm}^3$  (99.8%理论密度),平均晶粒尺寸 $42\mu\text{m}$ 。

[0072] 在本发明中的提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0073] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

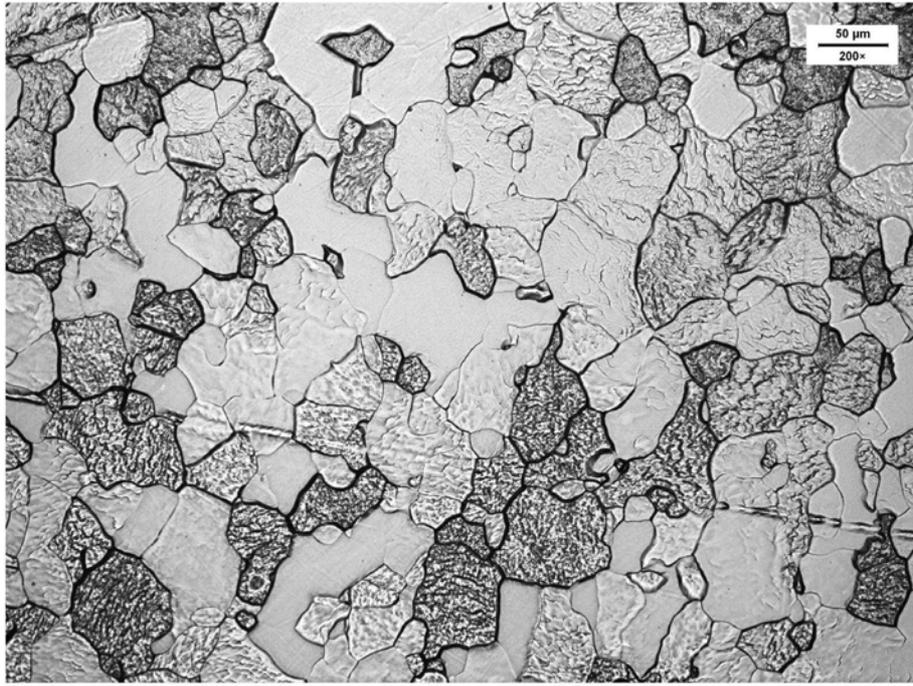


图1

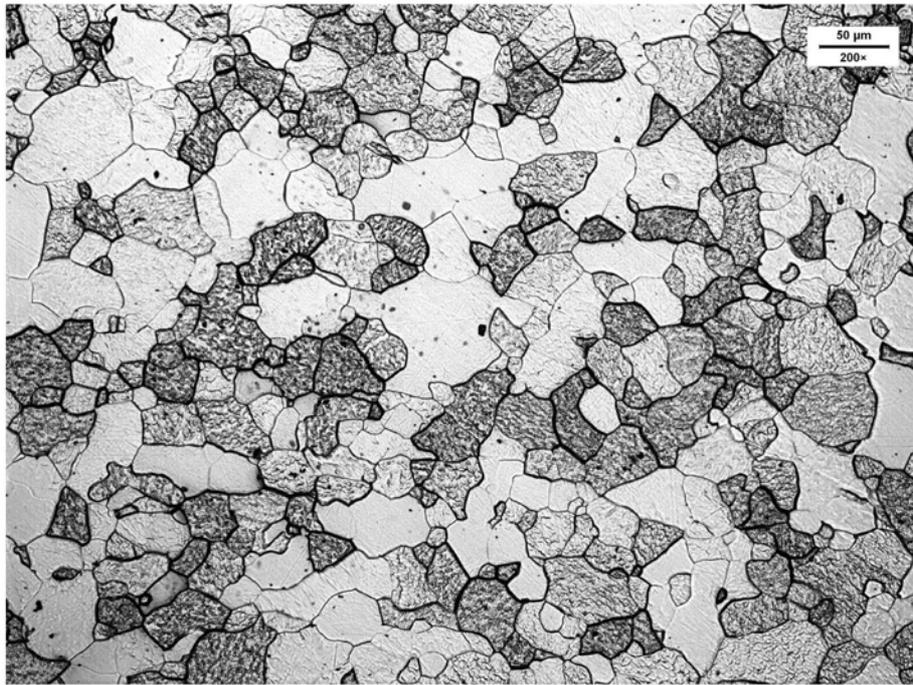


图2

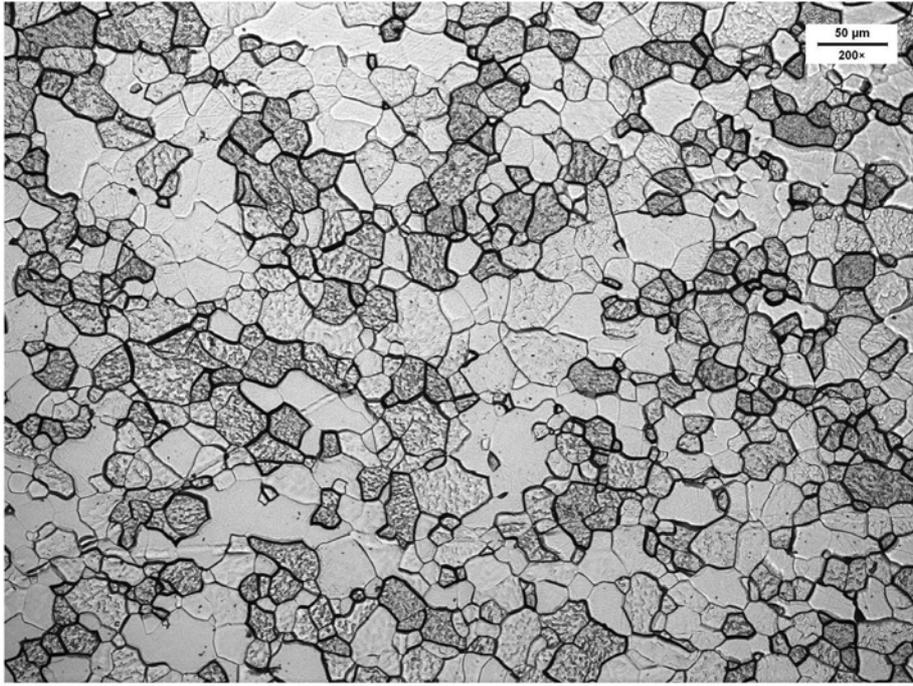


图3

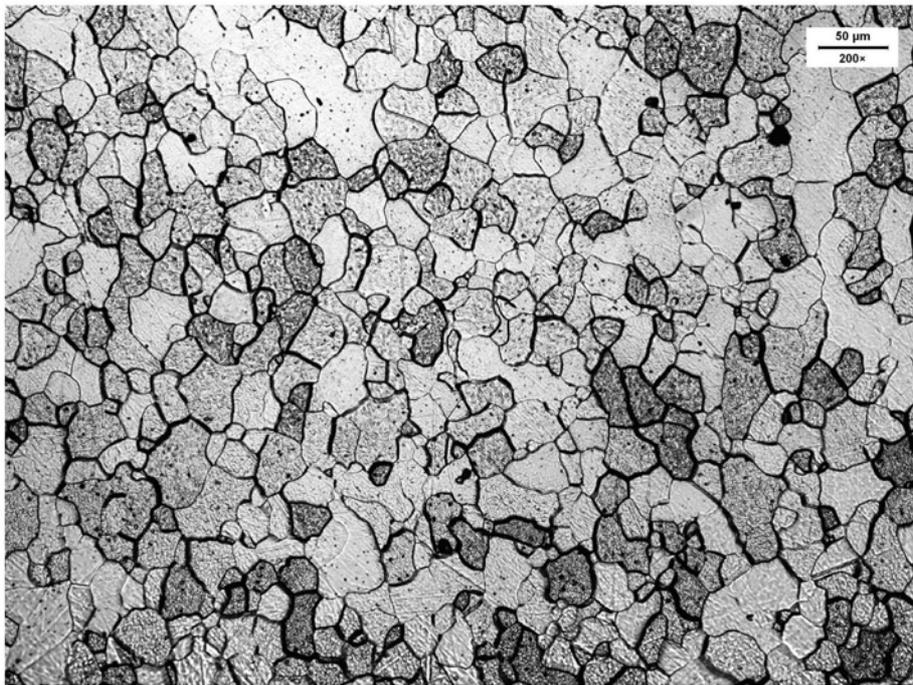


图4