



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103302295 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201310247174. 3

(22) 申请日 2013. 06. 20

(73) 专利权人 安泰科技股份有限公司

地址 100081 北京市海淀区学院南路 76 号

(72) 发明人 王铁军 林同伟 周卫华 王广达

刘国辉 熊宁 陈飞雄 徐克玷

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限

公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

B22F 3/18(2006. 01)

B22F 3/16(2006. 01)

G23C 14/34(2006. 01)

G22C 27/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103071793 A, 2013. 05. 01, 说明书 17-31 段.

CN 102534519 A, 2012. 07. 04, 说明书 3-10 段.

CN 102321871 A, 2012. 01. 18, 说明书 18-20 段.

CN 103028898 A, 2013. 04. 10, 全文.

US 2006/0171837 A1, 2006. 08. 03, 全文.

审查员 董明

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的方法

(57) 摘要

一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的方法,属于有色靶材制备技术领域,其步工艺步骤包括:混粉、压块、预烧还原、真空处理、整型、热等静压用包套加工、包套装料、包套脱气封焊、热等静压处理、带包套轧制、加工成品。本发明通过带包套轧制,解决了含有活性金属的钼合金变形加工过程中,活性金属成分氧化后难以还原,从而造成变形加工无法进行的难题。并且与通过大厚度坯料线切割成薄坯料加工方法相比,一方面可以大幅降低加工成本,另一方面还可以大幅缩短加工周期,提高生产效率。

1. 一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 混粉:将 Mo 粉与金属族群 Nb、Ta、W、Cr、Ti、Zr、Hf、V、Co 中的至少一种金属元素按比例称量后,用混料机混合均匀,Mo 与添加元素的重量比例范围在 99:1 ~ 40:60 之间;

(2) 压块:将混合均匀的粉料通过冷等静压或油压机模压成块,压力 100 ~ 200MPa;

(3) 预烧还原:将压坯在流动氢气气氛烧结炉内进行预烧还原,预烧温度 1200 ~ 1300℃,保温时间 2 ~ 8h;

(4) 真空处理:将预烧还原的坯料在真空炉内进行真空处理,要求真空炉真空度达到  $1 \times 10^{-3}$ Pa,真空处理温度 1500 ~ 1800℃;

(5) 整形:将真空处理后坯料用铣床进行整形加工,整型成合适的尺寸,要求表面粗糙度不大于 Ra 12.5;

(6) 热等静压用包套加工:选用不锈钢、碳钢或钛作为包套材料,按图纸加工成所需形状尺寸,然后用氩弧焊机或等离子焊机焊接包套体;

(7) 包套装料:将整形加工后预烧坯料装入热等静压用包套,要求任意一侧包套内壁跟与之相邻的坯料之间的间隙不大于 1.5mm;

(8) 包套脱气封焊:脱气温度 400 ~ 600℃,真空度达  $1 \times 10^{-2}$ Pa 后,用氩弧焊机或等离子焊机将包套封焊;

(9) 热等静压处理:将脱气封焊后包套放入热等静压炉内进行热等静压处理,处理温度 700 ~ 1500℃,压力 100 ~ 180MPa,保温保压时间 2 ~ 6h;

(10) 轧制:经过热等静压处理后的坯料,带包套进行轧制加工,轧制时坯料加热温度 1100 ~ 1350℃,保温时间 10 ~ 60 分钟;

(11) 热处理:轧制坯料冷却后,将外层包套材料加工掉,然后放入氢气保护的加热炉内进行热处理,热处理温度 950℃ ~ 1250℃,保温 1h ~ 8h;

(12) 加工成品:轧制后带包套坯料经铣、磨机械加工,制备成品;

步骤 (10) 的坯料轧制采用 2 ~ 6 次加热,每次加热后轧制一道次的工艺,单道次轧制变形量控制在 20% ~ 35% 之间;

步骤 (10) 的坯料轧制选交叉轧制,即某一个道次或几个道次轧制的轧制方向与其它道次的轧制方向相互垂直。

## 一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色靶材制备技术领域,特别涉及一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的方法,适用于平板显示领域镀膜用钼合金靶材。

### 背景技术

[0002] 随着平板显示器在显示领域的日渐普及,钼合金靶材作为一种新型的平板显示器布线镀膜用靶材,用量也在日益增加,特别是对高纯度、高致密度、大尺寸钼合金靶材的需求增加更快。

[0003] 专利 WO 2009134771A1 公布了一种钼合金靶材的制备方法。其制备工艺可以概括为:Mo 粉与添加元素粉混粉、混合均匀的粉体压制生坯、生坯装入容器(或通过热喷涂等方法将坯料表面致密化)、压力烧结(如 HP、HIP 等)。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种轧制加工高纯度、高致密度钼合金靶材的方法,解决了含有活性金属的钼合金变形加工过程中,活性金属成分氧化后难以还原,从而造成变形加工无法进行的难题。

[0005] 本发明包括以下工艺步骤:

[0006] (1) 混粉:将 Mo 粉与金属族群 Nb、Ta、W、Cr、Ti、Zr、Hf、V、Co 中的至少一种金属元素按比例称量后,用混料机混合均匀,Mo 与添加元素的重量比例范围在 99:1~40:60 之间;

[0007] (2) 压块:将混合均匀的粉料通过冷等静压或油压机模压成块,压力 100~200MPa;

[0008] (3) 预烧还原:将压坯在流动氢气气氛烧结炉内进行预烧还原,预烧温度 1200~1300℃,保温时间 2~8h;

[0009] (4) 真空处理:将预烧还原的坯料在真空炉内进行真空处理,要求真空炉真空度达到  $1 \times 10^{-3}$ Pa,真空处理温度 800~1800℃,优选 1500~1800℃;

[0010] (5) 整形:将真空处理后坯料用铣床进行整形加工,整型成合适的尺寸,要求表面粗糙度不大于 Ra 12.5;

[0011] (6) 热等静压用包套加工:选用不锈钢、碳钢或钛作为包套材料,按图纸加工成所需形状尺寸,然后用氩弧焊机或等离子焊机焊接包套体;

[0012] (7) 包套装料:将整形加工后预烧坯料装入热等静压用包套,要求任意一侧包套内壁跟与之相邻的坯料之间的间隙不大于 1.5mm;

[0013] (8) 包套脱气封焊:脱气温度 400~600℃,真空度达  $1 \times 10^{-2}$ Pa 后,用氩弧焊机或等离子焊机将包套封焊;

[0014] (9) 热等静压处理:将脱气封焊后包套放入热等静压炉内进行热等静压处理,处理温度 700~1500℃,压力 100~200MPa,保温保压时间 2~6h;

[0015] (10) 轧制:经过热等静压处理后的坯料,带包套进行轧制加工,轧制时坯料加热温度 1100~1350℃,保温时间 10~60 分钟;

[0016] 坯料轧制采用 2~6 次加热,每次加热后轧制一道次,单道次轧制变形量控制在 20%~35% 之间;

[0017] 坯料轧制优选交叉轧制工艺,即某一个道次或几个道次轧制的轧制方向与其它道次的轧制方向相互垂直

[0018] (11) 热处理:轧制坯料冷却后,将外层包套材料加工掉,然后放入氢气保护的加热炉内进行热处理,热处理温度 950℃~1250℃,保温 1h~8h;

[0019] (12) 加工成品:轧制后带包套坯料经铣、磨等机械加工方法,制备成品。

[0020] 本发明的创新点

[0021] 相对于已公布技术,本发明利用热等静压包套,坯料轧制加工采用带包套轧制的工艺。如果采用不带包套轧制,坯料加热必须在有气氛保护的加热炉中,并且坯料在搬运及轧制过程中会发生严重的氧化,由于添加元素不能用还原气氛还原,这样就会导致坯料轧制过程中发生开裂,使得轧制加工无法进行。而采用带包套轧制的方法,由于外层不锈钢包套的保护,坯料加热就可以在大气气氛加热炉内进行,并且避免了坯料在整个热塑性加工过程中的氧化,从而保证了轧制加工的成材率,防止轧制过程中坯料开裂。

[0022] 本发明通过将 HIP 坯料带包套进行热塑性加工,获得接近成品要求厚度的轧制坯料后,再通过铣、磨加工即可获得成品钼合金靶材。热塑性加工相对于大厚度坯料线切割成薄坯料加工方法来说,一方面可以大幅降低加工成本,另一方面还可以大幅缩短加工周期,提高生产效率。

### 具体实施方式

[0023] 选取费氏粒度 2.8 μm,纯度 99.9% 的钼粉、粒度 -100 目,纯度 99.95% 的铌粉、粒度 -100 目,纯度 99.95% 的钽粉、粒度 -200 目,纯度 99.8% 的钛粉、粒度 -200 目,纯度 99.9% 的铬粉、费氏粒度 6 μm,纯度 99.9% 的钨粉、粒度 -100 目,纯度 99.9% 的锆粉、粒度 -200 目,纯度 99.9% 的钨粉、粒度 -200 目,纯度 99.9% 的钒粉、费氏粒度 3 μm,纯度 99.9% 的钴粉为原料。表 1 列出了实施例 1~14 的热等静压坯料制备工艺参数,表 2 列出了实施例 1~14 的热等静压坯料轧制加工工艺参数及及轧制坯料性能参数。

[0024] 制备步骤包括:

[0025] (1) 按一定重量比分别称取 Mo 粉和添加元素粉末进行配料;

[0026] (2) 将以上配料在三维混料机中混合 3 小时;

[0027] (3) 将混合均匀的原料粉体进行压块;

[0028] (4) 将压坯在流动氢气气氛烧结炉内进行预烧还原;

[0029] (5) 将预烧还原的坯料在真空炉内进行真空处理,要求真空炉真空度达到  $1 \times 10^{-3}$  Pa;

[0030] (6) 将真空处理后坯料用铣床进行整形加工,整型坯料尺寸为 180mm×250mm×35mm,要求表面粗糙度不大于 Ra 12.5;

[0031] (7) 选用厚度 1.5mm 不锈钢、碳钢或钛板作为包套材料,裁切下料后用等离子焊机焊接成装料尺寸 182mm×252mm×36mm 的包套体;

[0032] (8) 将(6)中整形的坯料装入热等静压用包套,然后放入脱气炉中,边加热边脱气,真空度达到  $1 \times 10^{-2}$  Pa 后,用等离子焊机将包套封焊;

[0033] (9) 将封焊好的包套放入热等静压炉进行热等静压处理；

[0034] (10) 将热等静压处理后的坯料带包套进行热轧加工。坯料在大气气氛马弗炉中进行加热。采用四火，一火一道次(四次加热，每次加热轧制一道次)的工艺；

[0035] (11) 轧制坯料冷却后，将外层包套材料加工掉，然后放入氢气保护的加热炉内进行热处理，热处理温度 1050℃，保温 2h；

[0036] (12) 热处理后钼铌合金坯料经过铣、磨加工，加工成尺寸 200mm×300mm×6mm 的成品；

[0037]

表 1 热等静压坯料制备工艺

实施 例	原料组成 (wt%)	混料 时间 (h)	压块 方式	压块 压力 (MPa)	还原 温度 (°C)	真空处 理温度 (°C)	脱气 制度 (°C)	包套材 料	热等静 压温度 (°C)	热等静 压压力 (MPa)
1	90Mo-10Nb	2.0	CIP	100	1300	1500	500	不锈钢	1200	170
2	95Mo-5Nb	2.0	模压	120	1200	1800	400	Q235	1350	200
3	97Mo-3Nb	1.5	CIP	200	1250	1600	600	不锈钢	1400	180
4	90Mo-10Ta	3.0	CIP	130	1200	1700	450	不锈钢	1300	175
5	97Mo-3Cr	2.0	模压	150	1300	1500	500	不锈钢	1280	100
6	67Mo-33Ti	4.0	模压	130	1200	1500	450	Q235	1050	180
7	89Mo-11Ti	3.3	CIP	150	1300	1550	450	不锈钢	700	200
8	50Mo-50Ti	5.0	模压	150	1300	1500	500	Q235	1100	180
9	90Mo-10W	2.5	CIP	200	1200	1750	500	不锈钢	1400	200
10	70Mo-30W	3.0	CIP	200	1300	850	450	钛	1500	180
11	90Mo-10Zr	4.0	CIP	200	1250	1700	500	不锈钢	1300	170
12	90Mo-10Hf	3.0	模压	150	1200	1600	450	不锈钢	1250	200
13	90Mo-10V	3.0	CIP	150	1300	1800	500	Q235	1400	180
14	90Mo-10Co	4.0	CIP	200	1200	800	500	不锈钢	1200	180

[0038]

表 2 热等静压坯料轧制加工工艺及轧制坯料性能

实例	第一火温度及保温时间	第一道次变形量	第二火温度及保温时间	第二道次变形量	第三火温度及保温时间	第三道次变形量	第四火温度及保温时间	第四道次变形量	热处理温度及保温时间	轧制坯料致密度	轧制坯料纯度
1	1350℃,40min	40%	1300℃,30min	50%	1200℃,30min	20%	1150℃,30min	20%	1150℃,30min	99.6%	99.91%
2	1300℃,30min	38%	1200℃,30min	30%	1150℃,30min	20%	1100℃,30min	20%	1100℃,30min	99.7%	99.93%
3	1250℃,40min	40%	1200℃,30min	30%	1170℃,20min	20%	1130℃,10min	10%	1130℃,10min	99.5%	99.97%
4	1350℃,60min	42%	1300℃,30min	30%	1230℃,30min	20%	1150℃,30min	20%	1150℃,30min	99.9%	99.92%
5	1300℃,50min	38%	1240℃,30min	50%	1200℃,30min	20%	1160℃,30min	15%	1160℃,30min	99.8%	99.95%
6	1050℃,60min	40%	950℃,30min	30%	900℃,20min	20%	850℃,20min	20%	850℃,20min	99.8%	99.97%
7	1150℃,60min	42%	1100℃,40min	30%	1070℃,30min	20%	1050℃,30min	20%	1050℃,30min	99.7%	99.9%
8	1000℃,60min	40%	930℃,30min	30%	900℃,30min	25%	850℃,20min	15%	850℃,20min	99.6%	99.92%
9	1380℃,50min	38%	1300℃,30min	50%	1250℃,30min	20%	1190℃,30min	20%	1190℃,30min	99.8%	99.9%
10	1410℃,40min	40%	1320℃,30min	50%	1270℃,30min	20%	1230℃,30min	20%	1230℃,30min	99.7%	99.98%
11	1300℃,50min	40%	1200℃,30min	30%	1180℃,30min	20%	1150℃,30min	10%	1150℃,30min	99.9%	99.98%
12	1350℃,40min	40%	1300℃,30min	32%	1220℃,30min	25%	1180℃,30min	18%	1180℃,30min	99.9%	99.93%
13	1310℃,40min	45%	1280℃,30min	30%	1230℃,30min	20%	1150℃,30min	15%	1150℃,30min	99.3%	99.95%
14	1300℃,40min	40%	1200℃,30min	25%	1260℃,30min	25%	1200℃,30min	20%	1200℃,30min	99.5%	99.95%