



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104451317 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201310432324. 8

(22) 申请日 2013. 09. 22

(71) 申请人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2 号

(72) 发明人 尹延西 田丽森 胡志方 江洪林
王力军

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 刘徐红

(51) Int. Cl.

C22C 27/00(2006. 01)

C22C 1/00(2006. 01)

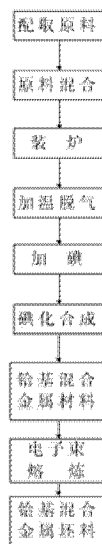
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种钪基混合金属材料及其碘化制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钪基混合金属材料及其碘化制备方法,属于混合金属材料合成制备领域。本发明的钪基混合金属材料,由基体金属钪和其它金属元素组成,其它金属元素为 Zr, Ti, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, V, W, Y 和 Yb 中的一种或两种以上。本发明通过碘化反应可以制得纯度达到 99. 95wt. % 的钪基混合金属材料,且能够进行连续批量化生产,具有产品成分均匀,生产效率高,生产成本较低等优点。



1. 一种钪基混合金属材料,其特征在于:由基体金属钪和其它金属元素组成,所述的其它金属元素为 Zr, Ti, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, V, W, Y 和 Yb 中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的钪基混合金属材料,其特征在于:所述金属钪的含量 $\geq 50\text{wt.}\%$,或者所述金属钪的含量小于 $50\text{wt.}\%$,且大于任意一种除钪以外的其他金属元素的含量。

3. 根据权利要求 1 所述的钪基混合金属材料,其特征在于:所述的其它金属元素的总含量 $\geq 0.01\text{wt.}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的钪基混合金属材料,其特征在于:所述的其它金属元素的总含量 $\geq 0.05\text{wt.}\%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的钪基混合金属材料,其特征在于:所述的其它金属元素的总含量 $\geq 0.1\text{wt.}\%$ 。

6. 权利要求 1-5 中任一项所述的钪基混合金属材料的碘化制备方法,包括以下步骤:

(1) 按成分配比称取基体金属钪和其它金属元素,混合均匀,其中各金属元素纯度均为 $99.9\text{wt.}\%$;

(2) 将混合金属原料放入碘化装置中,抽真空至 $1 \times 10^{-2}\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,进行碘化反应,金属钪和其它金属元素在较低温度下与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至较高温度的母丝上,分解生成钪基混合金属材料。

7. 根据权利要求 6 所述的钪基混合金属材料的碘化制备方法,其特征在于:还包括步骤(3):将得到的钪基混合金属材料再进行电子束熔炼,制得钪基混合金属坯料。

8. 根据权利要求 6 所述的钪基混合金属材料的碘化制备方法,其特征在于:金属钪和其它金属元素的粒度为 $1\text{mm} \sim 18\text{mm}$ 。

9. 根据权利要求 6 所述的钪基混合金属材料的碘化制备方法,其特征在于:碘化反应时,金属钪和其它金属元素在 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 之间与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ 的母丝上,分解生成钪基混合金属材料。

一种钪基混合金属材料及其碘化制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钪基混合金属材料及其碘化制备方法,属于混合金属材料合成制备领域。

背景技术

[0002] 钪基混合金属材料在许多领域具有良好的应用前景,如溅射靶材及众多的混合金属制品或合金等。其坯料的传统制备方法是向主体金属的熔化池中加入合金元素,或者将各种熔化原材料预先按所需比例混合调配后熔炼制成。由于各金属元素熔点的差异,在上述熔炼过程中整个坯材料很难同时熔化,从而造成坯料成分的不均匀性,影响其最终使用性能。为使坯料成分趋于均匀,必须对坯料进行多次反复熔炼,而熔炼过程易产生缩孔,疏松等缺陷,会造成坯材料的损失,并且由于添加元素的熔点差异,在熔炼过程中不可避免会造成一定的烧损,难以保证最终坯料成分的均匀性。同时由于钪在熔炼过程中不可避免会使气体含量尤其是氧含量的升高,多次熔炼后会导致最终产品气体含量增大。因此,反复熔炼使得最终的纯度,成分都难以控制。因此,传统熔炼制备方法生产效率较低,提高钪基材料产品成分均匀和元素含量准确性,一直是钪基材料制备的一个难题。有鉴于此,本发明特提出一种碘化制备钪基混合金属材料的方法。这种方法得到的混合金属材料的优点是氧含量低,纯度高,并且该方法生产效率高,适于批量生产。

发明内容

[0003] 本发明针对目前传统熔炼方法制备钪基混合金属材料过程中生产效率低下,且无法保证产品成分均匀的不足,提供了一种钪基混合金属材料及碘化制备钪基混合材料的方法。

[0004] 本发明的钪基混合金属材料由基体金属钪和下列其它金属元素组成,其它金属元素仅限于 Zr, Ti, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, V, W, Y 和 Yb 中的一种或两种以上。

[0005] 其中,所述钪基混合金属材料的基体为金属钪,即钪元素在材料中含量大于等于 50wt. %,或者钪元素在材料中含量小于 50wt. %,但大于任意一种除钪以外的其他金属元素的含量。

[0006] 在本发明中,“钪基”材料被限定为在混合金属材料中,钪为主要元素。在以下两种情况,钪都为材料中的主要元素。一是钪含量比材料的任何其它元素的含量都大,即钪含量大于等于 50wt. %。二是虽然钪含量小于 50wt. %,但材料中的剩余其他任何元素的含量都小于钪元素含量。例如,假设在该混合金属材料中,其中钪仅占 30wt. %,但除钪元素以外不存在任何其它元素的含量大于或等于 30wt. %,则钪元素也为该材料的主要元素。

[0007] 上述钪基混合金属材料中,除钪以外的其它金属元素的总含量至少为 0.01wt. %,优选为大于等于 0.05wt. %,更优选为除钪以外的其它金属元素的总含量大于等于 0.1wt. %。本发明钪基混合金属材料的纯度大于等于 99.95wt. %。

[0008] 另一方面,本发明还提供了一种碘化制备铅基混合金属材料的方法。通过将铅和至少一种其它金属的混合物通过碘化合成反应以制成混合金属制品。具体的说,将包含基体金属铅和上述其它金属组成的组中的一种或几种的混合物作为原料,投入碘化反应装置,上述各元素在较低温度下与碘发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至较高温度的母丝上,分解生成铅基混合金属材料,经进一步的电子束熔炼制得铅基混合金属坯料。铅是该坯料的主要元素,该混合坯料具有的纯度为至少 99.95wt. %。

[0009] 一种碘化制备铅基混合金属材料的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 按成分配比称取基体金属铅和仅限于 Zr, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, Ti, V, W, Y 和 Yb 中的一种或几种组成的其它金属,混合均匀,其中各金属元素纯度均为 99.9wt. %;

[0011] (2) 将混合金属原料放入碘化装置中,抽真空至 $1 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 开始进行碘化反应,金属铅和其它金属元素分别在较低温度下与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至较高温度的母丝上,分解生成铅基混合金属材料。

[0012] 进一步地,还可包括下列步骤(3),将上述制得的铅基混合金属材料进行电子束熔炼,制得铅基混合金属坯料。

[0013] 步骤(1)中,所述铅基混合金属材料的基体为金属铅,即铅元素在材料中含量大于等于 50wt. %,或者铅元素在材料中含量小于 50wt. %,但大于任意一种除铅以外的其他金属元素的含量。

[0014] 除铅以外的其它金属元素的总含量至少为 0.01wt. %,优选为大于等于 0.05wt. %,更优选为大于等于 0.1wt. %。

[0015] 所选取的金属(基体金属铅, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, Ti, V, W, Yb 或 Yb) 的粒度在 1mm ~ 18mm 之间。

[0016] 步骤(2)中,碘化反应的条件:较低温度是指在 200 ~ 800℃ 之间,碘化装置中的加入碘的量与被碘化金属的质量比为碘:金属 = 1: (50 ~ 150) 左右,较高温度是指在 1100 ~ 1600℃ 之间,整个碘化反应时间根据所制合金的不同有所不同,约在 10 ~ 60 小时左右。

[0017] 根据上述方法,所述铅基混合金属材料的基体为金属铅,所得铅基混合金属材料的纯度大于等于 99.95wt. %。本发明所制得的混合金属坯料中非铅金属的总含量在 0.001wt. % ~ 50wt. % 范围之内。

[0018] 本发明的有益效果:通过本发明提供的碘化制备铅基混合金属材料的方法,可以制得纯度达到 99.95wt. % 的铅基混合金属材料,且能有效的实现铅基混合金属材料的连续批量化生产,所得产品成分均匀。本发明方法具有生产效率高,产品成分均匀,生产成本较低等优点。

附图说明

[0019] 图 1 是本发明方法的流程图。

[0020] 图 2 是本发明包括的碘化合成,分解沉积过程的设备示意简图。

具体实施方式

[0021] 如图 1 所示,为本发明碘化制备铅基混合金属材料的方法的流程图,包括配取原

料,原料混合,装炉,加温脱气,加碘,碘化合成,得到铅基混合金属材料,经过电子束熔炼,最终得到铅基混合金属坯料。

[0022] 具体实施步骤包括:

[0023] (1) 按成分配比称取基体金属铅和 Zr, Ti, Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Fe, Gd, Ho, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pr, Sc, Sm, Sr, Ta, V, W, Y 和 Yb 中的一种或几种组成的其它金属,混合均匀。其中各金属元素纯度均为 99.9wt. %;

[0024] (2) 将所称取的混合金属原料放入碘化装置中,抽真空至 $1 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 开始进行碘化反应,金属铅和其它金属元素在 $200 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至 $1100 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的母丝上,分解生成铅基混合金属材料,反应结束后得到铅基混合金属制品;

[0025] (3) 将上述制得的铅基混合金属材料在电子束炉中经高温电子束熔炼制得铅基混合金属坯料。

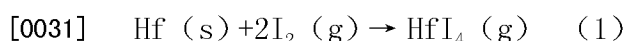
[0026] 本发明涉及的铅基混合金属材料,其碘化原料中的金属元素混合物中包括铅,其可以是以原子形式存在,如金属铅;也可以是以分子形式存在,如四碘化铅。本发明涉及的铅基混合金属坯料可以是铅基材料(即铅元素在材料中含量大于等于百分之五十),也可以是铅基金属混合物(即铅元素在材料中含量小于百分之五十,但大于任意一种除铅以外的其他金属元素的含量)。其它金属的总含量大于等于优选 0.05wt. %,更优选大于等于 0.1wt. %。

[0027] 本发明涉及的碘化原料经过碘化过程之后,得到的产品定义为是混合金属材料。该材料经电子束熔炼后,得到的产品定义为混合金属坯料。该坯料中的金属元素和混合金属原料中的金属元素种类相同,含量不同。这是由于在碘化过程中热力学和动力学对各个金属元素的影响不同,因此形成坯料的最终组分和混合金属原料的组分元素化学计量数不同。本发明所制得的混合金属坯料中非铅金属的总含量在 0.001wt. % $\sim$ 50wt. % 范围之内。

[0028] 下面结合图 2 对图 1 中涉及的碘化反应过程做进一步说明。

[0029] 如图 2 所示,为碘化设备示意图,碘化反应器装置主要包括电阻炉 1、反应罐 2、钼网 4、加碘器装置 7、母丝 5 以及加热电极 6 等部分。混合金属原料 3 装于钼网 4 与反应罐 2 内壁之间,母丝 5 上端与加热电极 6 焊接,下端延伸至反应罐 2 底部。固态碘通过加碘器装置 7 加入具有一定温度的反应罐 2 中,生成的碘蒸汽与原料中的各金属元素发生反应生成挥发性的碘化物,该挥发性碘化物传递至通有电流的高温母丝 5 上,分解生成金属和碘蒸汽,生成的金属在母丝 5 上沉积形成铅基混合金属材料,碘蒸汽返回原料区继续参与碘化反应。

[0030] 下面以基体金属铅为例,具体说明碘化过程中铅的行为。过程中发生的化学反应如下:



[0033] 首先,铅与碘在温度较低的原料区发生反应(1),生成挥发性的铅碘化物(HfI_4),随后,该挥发性的铅碘化物传递至通有电流的高温母丝 5 附近,并吸附在高温母丝 5 表面,发生分解反应(2),生成的金属铅沉积在母丝 5 表面,碘蒸汽返回原料区继续参与碘化反应(1)。同理,混合金属原料中的其它金属在碘化过程中也发生与上述反应(1)(2)类似的碘

化反应。因此,在碘化反应过程中,混合金属原料中的各金属元素将同步迁移到高温母丝 5 上,最终形成成分均匀的混合金属材料。

[0034] 上述碘化反应过程中原料的转化率取决以下因素:(1)原料和母丝 5 之间的温度差;(2)碘的浓度;(3)原料中包含的金属和碘形成碘化物的反应动力学和由原料金属形成的金属碘化物分解以形成金属元素的反应动力学。因此,碘化反应后形成的混合金属制品和混合金属原料所含组分相同,含量不同。这是由于在碘化合成,分解反应过程中原料中各金属元素的反应动力学不同造成的。

[0035] 实施例 1

[0036] 一种碘化制备铅钛混合金属材料的方法,包括以下步骤:

[0037] (1)称取 99.9wt.% 的基体金属铅和 0.01wt.% 钛,共 30kg。铅和钛的粒度均在 3~5mm 左右,混合均匀;铅、钛纯度均为 99.9wt.%;

[0038] (2)将混合金属原料 3 放入碘化装置中,装于钼网 4 与反应罐 2 内壁之间,抽真空至 1×10^{-3} Pa,开始进行碘化反应,将 300g 固态碘通过加碘器装置 7 加入具有一定温度的反应罐 2 中,生成的碘蒸汽与原料中的各金属元素 Hf 和 Ti 在 500℃ 左右温度下发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至通有电流的 1300℃ 左右温度的母丝 5 上,分解生成金属和碘蒸汽,生成的金属在母丝 5 上沉积形成铅钛混合金属材料,碘蒸汽返回原料区继续参与碘化反应。反应过程约 20 小时,所得铅钛混合金属材料的纯度为 99.95w%,材料中铅和钛的组成与原料的组成具有一定的比例关系,所得铅钛混合金属材料中铅和钛的质量比大致为 3:1。

[0039] (3)将上述制得的铅钛混合金属材料在电子束炉中经高温电子束熔炼制得铅钛混合金属坯料。

[0040] 实施例 2

[0041] 一种碘化制备铅锆混合金属材料的方法,包括以下步骤:

[0042] (1)称取 90wt.% 的基体金属铅和 10wt.% 锆,共 20kg,铅和锆的粒度均在 2~5mm 左右,混合均匀;各金属元素纯度均为 99.9wt.%;

[0043] (2)将混合金属原料放入碘化装置中,抽真空至 5×10^{-3} Pa,开始进行碘化反应,碘化装置中的加碘量在 200g, Hf 和 Zr 在 400℃ 温度下与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至 1250℃ 左右温度的母丝上,分解生成铅锆混合金属材料;反应过程约 20 小时,所得铅锆混合金属材料的纯度为 99.95w%,材料中铅和锆的组成与原料的组成具有一定的比例关系,所得铅锆混合金属材料中铅和锆的质量比大致为 2:1。

[0044] (3)将上述制得的铅锆混合金属材料在电子束炉中经电子束熔炼制得铅锆混合金属坯料。

[0045] 实施例 3

[0046] 一种碘化制备铅锆钛混合金属材料的方法,包括以下步骤:

[0047] (1)称取 70wt.% 的基体金属、20wt.% 锆和 10wt.% 钛,共 15kg,铅、锆和钛的粒度均在 1~6mm 左右,混合均匀;各金属元素纯度均为 99.9%;

[0048] (2)将混合金属原料放入碘化装置中,抽真空至 1×10^{-3} Pa,开始进行碘化反应,碘化装置中的加碘量在 300g, Hf、Zr 和钛在 500℃ 左右温度下与碘蒸汽发生反应生成挥发性的碘化物,所生成的挥发性碘化物传递至 1300℃ 左右温度的母丝上,分解生成铅锆钛混合

金属材料；反应过程约 30 小时，所得铅锆钛混合金属材料的纯度为 99.95w%，材料中铅、锆、钛的组成与原料的组成具有一定的比例关系，所得铅锆钛混合金属材料中铅、锆、钛的质量比大致为 7:2:1。

[0049] (3) 将上述制得的铅基混合金属材料在电子束炉中经电子束熔炼制得铅锆钛混合金属坯料。

[0050] 实施例 4

[0051] 一种碘化制备铅钛混合金属材料的方法，包括以下步骤：

[0052] (1) 称取 99.9wt.% 的基体金属铅和 0.1wt.% 铁，共 40kg。铅和铁的粒度均在 3～10mm 左右，混合均匀；铅、铁纯度均为 99.9wt.%；

[0053] (2) 将混合金属原料 3 放入碘化装置中，装于钼网 4 与反应罐 2 内壁之间，抽真空至 1×10^{-3} Pa，开始进行碘化反应，将 300g 固态碘通过加碘器装置 7 加入具有一定温度的反应罐 2 中，生成的碘蒸汽与原料中的各金属元素 Hf 和铁在 500℃ 左右温度下发生反应生成挥发性的碘化物，所生成的挥发性碘化物传递至通有电流的 1000℃ 左右温度的母丝 5 上，分解生成金属和碘蒸汽，生成的金属在母丝 5 上沉积形成铅铁混合金属材料，碘蒸汽返回原料区继续参与碘化反应。反应过程约 15 小时，所得铅铁混合金属材料的纯度为 99.95w%，材料中铅和铁的组成与原料的组成具有一定的比例关系，所得铅钛混合金属材料中铅、钛的质量比大致为 3:1。

[0054] (3) 将上述制得的铅钛混合金属材料在电子束炉中经高温电子束熔炼制得铅铁混合金属坯料。

[0055] 通过本发明提供的碘化制备铅基混合金属材料的方法，可以制得纯度达到 99.95wt.% 的铅基混合金属材料，且能有效的实现铅基混合金属材料的连续批量化生产，所得产品成分均匀。本发明方法具有生产效率高，产品成分均匀，生产成本较低等优点。

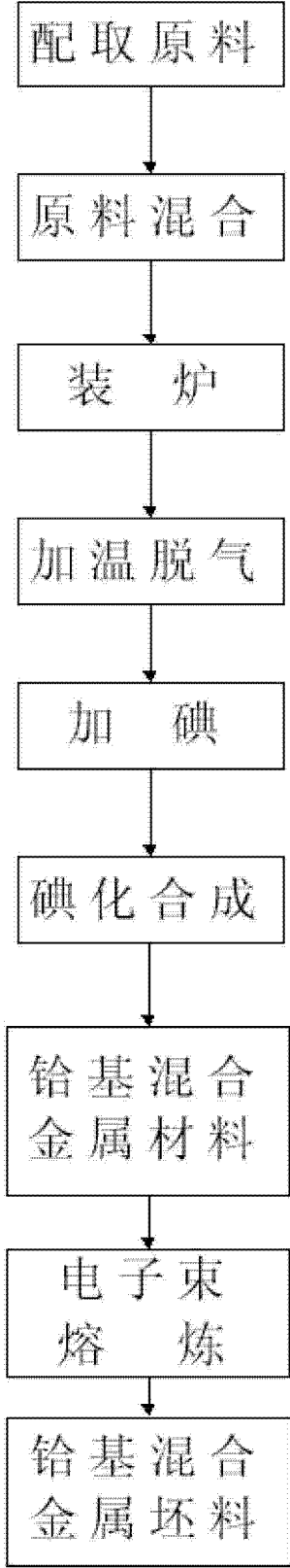


图 1

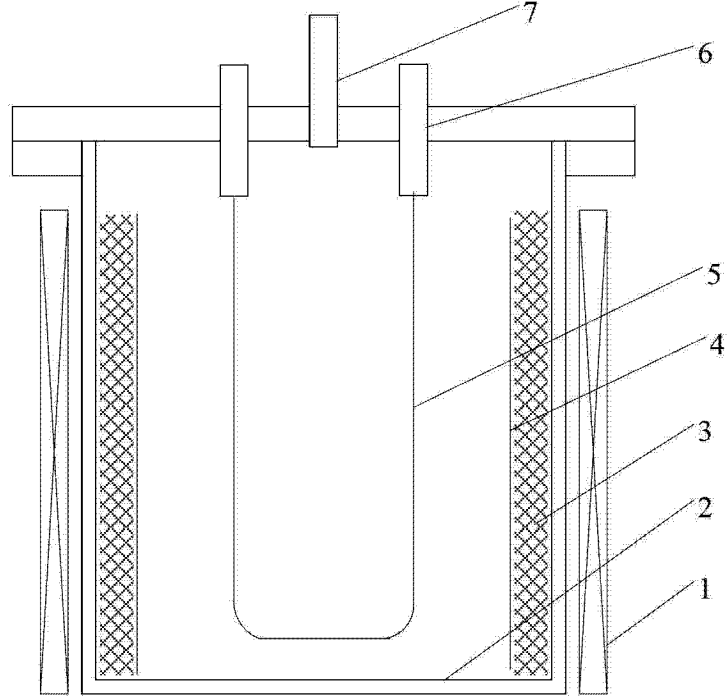


图 2