



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114346245 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 15

(21) 申请号 202011031112.5 *B22F 1/00* (2022.01)

(22) 申请日 2020.09.27 *B22F 3/15* (2006.01)

(71) 申请人 安泰天龙钨钼科技有限公司 *B22F 3/24* (2006.01)

地址 301800 天津市宝坻区西环北路与中
关村大道交口中关村协同发展中心2
号楼202 *F27B 14/10* (2006.01)

申请人 安泰科技股份有限公司
安泰天龙(天津)钨钼科技有限公司

(72) 发明人 董建英 杜国建 何轩 钟铭
王二卫 吕思键 阚金锋 李强

(74) 专利代理机构 北京知联天下知识产权代理
事务所(普通合伙) 11594

代理人 张陆军 张迎新

(51) Int. Cl.
B22F 5/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种长寿命稀土钨钼坩埚及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出的长寿命稀土钨钼坩埚及其制备方法,克服目前钨钼坩埚使用寿命短,钨钼坩埚使用成本高的问题。该方法可制备出长寿命稀土熔炼用钨钼坩埚,用本方法制备的钨钼坩埚为纯钨-纯钼、钨氧化镧-钨氧化镧、钨氧化铈-钨氧化铈、钨氧化锆-钨氧化锆、钨氧化钇-钨氧化钇等材质;并且坩埚致密度达94%以上、纯度高、界面连接性好、界面强度高、晶粒尺寸细小、适于批量生产,本专利的主要研究内容为制备口部为钨材质,中下壁及底部为钨材质的坩埚,从而增加使用寿命。



1. 一种长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - 步骤a、粉末选取:选取满足要求的原料粉末;
 - 步骤b、粉末合批:将组分A的粉末和组分B的粉末分别单独合批;
 - 步骤c、装包套:将组分B的粉末和组分A的粉末按先后顺序装入包套内,振实后封口;
 - 步骤d、热等静压烧结:将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,得到带有包套的坩埚毛坯;
 - 步骤e、机加工:将所述坩埚毛坯车床上车去包套得到坩埚,对所述坩埚进行机加工,得到成品。
2. 根据权利要求1所述的长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,步骤b中,所述合批方法为机械混合法。
3. 根据权利要求1所述的长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,设置有所述组分B处的高度为坩埚高度的1/5。
4. 根据权利要求1所述的长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,步骤c中,对所述包套进行封口包括以下步骤:
 - 步骤c1、在所述包套上焊接盖板;
 - 步骤c2、将所述包套放置在真空电子束焊腔体中抽真空,所述真空电子束焊对所述盖板上的抽气口进行焊接。
5. 根据权利要求4所述的长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,所述真空电子束焊腔体中真空度为 1×10^{-2} Pa,温度为300-500℃。
6. 根据权利要求1所述的长寿命稀土钼坩埚的制备方法,其特征在于,步骤d中,所述热等静压处理的升温速率为100-500℃/h,压力为170-200MPa,保温保压时间为1-5h。
7. 一种如权利要求1-6任一项所述的制备方法制成的长寿命稀土钼坩埚,其特征在于,所述钼坩埚包括组分A和组分B,其中,所述组分A包括钼粉,所述组分B包括钨粉。
8. 根据权利要求7所述的长寿命稀土钼坩埚,其特征在于,所述组分A为纯钼粉或钼粉和氧化物粉的混合;所述组分B为纯钨粉或钨粉和氧化物粉的混合。
9. 根据权利要求8所述的长寿命稀土钼坩埚,其特征在于,所述氧化物粉为氧化铈粉、氧化钇粉、氧化锆粉、氢氧化镧粉。
10. 根据权利要求7所述的长寿命稀土钼坩埚,其特征在于,所述钼粉粒度为3.0-4.0 μ m,所述钨粉粒度为1.5-2.5 μ m。

一种长寿命稀土钼坩埚及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域,特别涉及一种长寿命稀土钼坩埚及其制备方法。

背景技术

[0002] 钼是一种难熔稀有金属,钼的密度为 $10.2\text{g}/\text{cm}^3$,熔点为 2610°C ,沸点为 5560°C 。钼不仅具有熔点高、耐磨性好、热膨胀系数小、导热性能好等优良的物理性能,而且其化学稳定性高,在常温下不与盐酸、氢氟酸及碱溶液反应,仅溶于硝酸、王水或浓硫酸之中,对大多数液态金属、非金属熔渣和熔融玻璃也相当稳定,这些优异的性能使得钼及其合金在冶金、玻璃、陶瓷、军工装备、高温炉等领域有广泛的应用。本专利针对电解法还原稀土氧化物生产稀土金属用的钼坩埚进行研究。还原稀土用钼坩埚通常包括纯钼坩埚(钼含量大于99.9%)或钼合金坩埚(通常掺入少量的氧化铈、氧化镧、氧化钇、氧化锆中的至少1种,掺入物质总质量百分含量不大于3%)。钼合金坩埚加入氧化物弥散相,其晶粒尺寸会减小,相对致密度会增加,但其使用寿命不会比纯钼坩埚明显延长。

[0003] 电解法熔炼稀土用坩埚在正常使用时都是口部逐渐被消耗,消耗至壁高度很低,以致不足以满足使用要求为止。坩埚使用时壁厚和底厚也都会变薄,但这不是坩埚最终不能使用的根本原因。通过长期的使用观察发现消耗都是由口部向下消耗,原因:在生产时,从电解炉中拿出倒料的过程中,电解液会沿着坩埚壁流下去,使坩埚口部暴露在空气中,而下部仍有电解液的保护中,使下部不会暴露在空气中,此时坩埚的温度约 1100°C ,此时会使坩埚口部在空气中迅速氧化,而中下部在电解液的保护下不会被氧化,从而导致口部首先消耗。因此,加强口部的保护,减轻口部暴露空气中的氧化很重要。

[0004] 钨也是一种难熔稀有金属,理论密度为 $19.35\text{g}/\text{cm}^3$,熔点为 3410°C 。钨不仅具有熔点高、热膨胀系数小、导热性能好、耐腐蚀性能好等特点,而且其在空气中的抗氧化性较钼强。并且通过长期的使用发现,在相同使用条件下,纯钨坩埚较纯钼坩埚具有更高的使用寿命,纯钨坩埚使用寿命约为纯钼坩埚的2倍,但钨的密度高、单重大、价格高,而且使用时存在不断更新换代导致使用寿命未达到即需更换的情况,因此整体来说钨性价比不如钼的高。因此,本专利的主要研究内容为制备口部为钨材质,中下壁及底部为钼材质的坩埚,从而增加使用寿命。

[0005] 寿命提升后,不仅可以降低稀土金属或稀土合金制备时的生产成本,也能为国家节约宝贵的钼资源,具有重大意义。

发明内容

[0006] 针对上述问题,本发明提出一种长寿命稀土钼坩埚的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] 步骤a、粉末选取:选取满足要求的原料粉末;

[0008] 步骤b、粉末合批:将组分A的粉末和组分B的粉末分别单独合批;

[0009] 步骤c、装包套:将组分B的粉末和组分A的粉末按先后顺序装入包套内,振实后封

口；

[0010] 步骤d、热等静压烧结：将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理，得到带有包套的坩埚毛坯；

[0011] 步骤e、机加工：将所述坩埚毛坯车床上车去包套得到坩埚，对所述坩埚进行机加工，得到成品。

[0012] 进一步的，步骤b中，所述合批方法为机械混合法。

[0013] 进一步的，设置有所述组分B处的高度为坩埚高度的1/5。

[0014] 进一步的，步骤c中，对所述包套进行封口包括以下步骤：

[0015] 步骤c1、在所述包套上焊接盖板；

[0016] 步骤c2、将所述包套放置在真空电子束焊腔体中抽真空，所述真空电子束焊对所述盖板上的抽气口进行焊接。

[0017] 进一步的，所述真空电子束焊腔体中真空度为 1×10^{-2} Pa，温度为300-500℃。

[0018] 进一步的，步骤d中，所述热等静压处理的升温速率为100-500℃/h，压力为170-200MPa，保温保压时间为1-5h。

[0019] 一种如权利要求1-6任一项所述的制备方法制成的长寿命稀土钼坩埚，所述钼坩埚包括组分A和组分B，其中，所述组分A包括钼粉，所述组分B包括钨粉。

[0020] 进一步的，所述组分A为纯钼粉或钼粉和氧化物粉的混合；所述组分B为纯钨粉或钨粉和氧化物粉的混合。

[0021] 进一步的，所述氧化物粉为氧化铈粉、氧化钇粉、氧化锆粉、氢氧化镧粉。

[0022] 进一步的，所述钼粉粒度为3.0-4.0 μm ，所述钨粉粒度为1.5-2.5 μm 。

[0023] 本发明的有益效果：

[0024] (1) 本发明的长寿命稀土钼坩埚中选用原料粉的纯度为99.9%以上；纯钼粉的粒度优选为3.5 μm ，纯钨粉的粒度优选为2 μm ，钼粉和钨粉粒度搭配合适，得到的烧结坯密度和晶粒尺寸最佳；

[0025] (2) 本发明的长寿命稀土钼坩埚制备方法可制备纯钼-纯钨以及各种掺杂弥散相的坩埚，材质丰富；

[0026] (3) 本发明的长寿命稀土钼坩埚制备方法中采用热等静压方式烧结，可以得到各种规格坯料，且均匀性好；

[0027] (4) 本发明的长寿命稀土钼坩埚中坩埚口部为钨材质，中下壁及底部为钼材质，大大减弱了使用时坩埚暴露在空气中的氧化，延长了使用寿命，寿命提升后，不仅可以降低稀土金属或稀土合金制备时的生产成本，也能为国家节约宝贵的钼资源，具有重大意义；

[0028] (5) 本发明的长寿命稀土钼坩埚制备方法中各步骤配合良好，整体协同效应明显，且操作步骤简单易行，有利于大批量生产。

[0029] 本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过在说明书、权利要求书以及附图中所指出的结构来实现和获得。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现

有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1示出了本发明优选实施方式提供的一种长寿命稀土钼坩埚制备方法的流程图;

[0032] 图2示出了本发明包套装好后的示意图;

[0033] 图3为本发明的长寿命稀土钼坩埚成品图;

[0034] 图4为本发明的长寿命稀土钼坩埚钨-钼界面金相图。

[0035] 图中,1-抽气口,2-焊缝,3-盖板,4-包套,5-组分A,6-组分B。

具体实施方式

[0036] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地说明,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 本发明针对现有技术的不足及缺陷,旨在提供一种长寿命稀土钼坩埚及其制备方法,克服目前钼坩埚使用寿命短,钨坩埚使用成本高的问题。该方法可制备出长寿命稀土熔炼用钼坩埚,用本方法制备的钼坩埚为纯钼-纯钨、钼氧化镧-钨氧化镧、钼氧化铈-钨氧化铈、钼氧化锆-钨氧化锆、钼氧化钇-钨氧化钇等材质;并且坩埚致密度达94%以上、纯度高、界面连接性好、界面强度高、晶粒尺寸细小、适于批量生产,本专利的主要研究内容为制备口部为钨材质,中下壁及底部为钼材质的坩埚,从而增加使用寿命。

[0038] 本发明提供的长寿命稀土钼坩埚制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0039] 步骤a、粉末选取:选取满足要求的原料粉末;

[0040] 步骤b、粉末合批:将组分A的粉末和组分B的粉末分别单独合批;

[0041] 步骤c、装包套:将组分B的粉末和组分A的粉末按先后顺序装入包套内,振实后封口;

[0042] 步骤d、热等静压烧结:将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,得到带有包套的坩埚毛坯;

[0043] 步骤e、机加工:将坩埚毛坯车床上车去包套得到坩埚,对坩埚进行机加工,得到成品。

[0044] 优选的,用本发明制备的长寿命稀土钼坩埚包括组分A和组分B,组分A的主要成分为钼粉,组分B的主要成分为钨粉,组分A为纯钼粉或钼粉和氧化物粉的混合;组分B为纯钨粉或钨粉和氧化物粉的混合,氧化物为氧化铈粉、氧化钇粉、氧化锆粉和氢氧化镧粉。

[0045] 示例性的,作为一种优选实施方式,所述粉末选取步骤中,所述原料有钼粉、钨粉、氢氧化镧粉、氧化铈粉、氧化钇粉、氧化锆粉,优选的粉末纯度均为99.9%以上。坩埚的材质有纯钼-纯钨、钼氧化镧-钨氧化镧、钼氧化铈-钨氧化铈、钼氧化钇-钨氧化钇、钼氧化锆-钨氧化锆等。

[0046] 制备方法中,作为一种优选实施方式,粉末选取步骤中,钼粉粒度为3.0-4.0 μm ,钨粉粒度为1.5-2.5 μm ,更优选的钼粉粒度为3.5 μm ,钨粉粒度为2 μm 。钼烧结最佳温度较钨最

佳烧结温度低,且理论上粉末粒度越小越容易烧结,选用较大粒度钼粉、较小粒度钨粉更有利于同时烧结的相对密度的一致性,将原料粉粒度限定在上述范围内,则后续烧结情况更佳,得到的烧结坯密度和晶粒尺寸最佳。

[0047] 作为一种优选实施方式,粉末合批步骤中(具有相同的化学成份,不同批次生产过程得到的粉末的混合工序称为合批),合批方法均采用机械混合法,示例性的,纯钼粉的合批时间为3h,纯钨粉的合批时间为3h,钼-掺杂料粉的合批时间为12h,钨-掺杂料粉的合批时间为12h。

[0048] 示例性的,纯钼-纯钨材质坩埚为纯钼和纯钨粉分别单独合批;掺杂钼-掺杂钨坩埚为钼粉-掺杂料和钨粉-掺杂料分别单独合批。

[0049] 作为一种优选实施方式,装包套步骤中,装包套是将钨或钨合金粉先按计算好的装粉量装入包套4中,然后将钼或钼合金粉按计算好的装粉量装入包套4中,其中,钨粉的装入量以成品时钨层高度占坩埚总高度的1/5为参考进行计算,装好粉后放在振动平台振实,然后焊接上盖板3与装粉包套4,然后将装有粉末的包套4放入真空电子束焊腔体中焊接抽气口1,其中,真空度为 1×10^{-2} Pa,温度300-500°C(比如350°C、400°C、450°C)。

[0050] 示例性的,对包套4进行封口包括两步:第一步、在包套4上焊接盖板3,盖板3与包套4间形成焊缝2;第二步、将包套4放置在真空电子束焊腔体中抽真空,真空电子束焊对盖板3上的抽气口1进行焊接。

[0051] 作为一种优选实施方式,装包套步骤中,包套4的材质为纯钼,包套4的厚度为1-3mm(比如1.5mm、2mm、2.5mm)。

[0052] 作为一种优选实施方式,热等静压烧结步骤中,热等静压处理是在非氧化气氛下进行;更优选地,非氧化气氛为氮气、氦气和氩气中的至少一种;进一步优选在氩气气氛下进行。热等静压步骤中,所述热等静压处理的升温速率为100-500°C/h(比如150°C/h、200°C/h、300°C/h、400°C/h、450°C/h),最高的温度为1900-2000°C(比如1920°C、1940°C、1960°C、1980°C),压力为170-200MPa(如180MPa、190MPa),保温保压时间为1-5h(比如2h、3h、4h)。出炉时温度降至300°C以下后抽出氩气,开盖出炉,得到的烧结坯的密度为94%以上。

[0053] 作为一种优选实施方式,机加工步骤中,加工步骤主要在卧式车床上进行加工。

[0054] 示例性的,用本发明的制备方法制备的长寿命稀土钼坩埚,长寿命稀土钼坩埚的相对密度为94%以上,外径为100-300mm(120mm、140mm、160mm、180mm、200mm、220mm、240mm、260mm、280mm),高度为100-300mm(120mm、140mm、160mm、180mm、200mm、220mm、240mm、260mm、280mm),壁厚为6-20mm(10mm、12mm、14mm、16mm、18mm)。

[0055] 实施例一

[0056] 本实施例制备一种相对密度为99.4%以上的纯钼-纯钨坩埚,坩埚外形尺寸为 $\phi 150 \times 150$ mm,壁厚10mm,坩埚中下壁及底部材质为纯钼,坩埚口部材质为纯钨,纯钨处的高度为30mm,具体步骤如下:

[0057] 步骤a、粉末选取:选取纯度为99.9%,粒度为3.5 μ m钼粉作为组分A;纯度为99.9%,粒度为2.0 μ m钨粉作为组分B;

[0058] 步骤b、粉末合批:将粒度为3.5 μ m钼粉的组分A机械合批3h;将粒度为2.0 μ m钨粉的组分B机械合批3h;

[0059] 步骤c、装包套:按先装钨粉(组分B)再装钼粉(组分A)的顺序将粉末依次装入装粉包套中,装好粉后放在振动平台振实,然后焊接上盖板3与装粉包套4形成焊缝2,将包套4放置在真空电子束焊腔体中抽真空,真空电子束焊对盖板3上的抽气口1进行焊接,得到带有包套的坩埚毛坯,包套的厚度为1.5mm,抽真空时的温度为350℃,包套装好后的示意图如图2所示;

[0060] 步骤d、热等静压烧结:将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,烧结在氩气气氛下进行,氩气压力为180MPa,整个温度段的升温速率为400℃/h,最高烧结温度为1950℃,保温时间为2h,得到带有包套的纯钼-纯钨坩埚坯料;

[0061] 步骤e、将步骤d中得到的坩埚坯料用卧式车床车去包套,之后按图3所示成品图纸加工成成品。

[0062] 用本实施例方法制得的10个纯钼-纯钨坩埚,采用静水称重法测量实际密度平均值为11.37g/cm³,相对密度平均为96.9%。得到的坩埚材料纯度>99.9%,界面连接性好,连接紧密无明显过渡层,界面处金相如图4所示,其中左下角为钼Mo,右上角为钨W,界面强度较高,测试常温拉伸强度时为钨一侧被先拉断,断口不是在界面处,拉伸强度为160MPa,坩埚平均使用寿命为3.8个月,为纯钼坩埚寿命的1.9倍。

[0063] 实施例二

[0064] 本实施例制备一种相对密度为99.4%以上的钼氧化钇-钨氧化钇坩埚,坩埚外形尺寸为φ250*250mm,壁厚15mm,坩埚中下壁及底部材质为钼氧化钇,坩埚口部材质为钨氧化钇,钨氧化钇处的高度为50mm,具体步骤如下。

[0065] 步骤a、粉末选取:选取纯度为99.9%,粒度为3.5μm钼粉中掺杂质量分数1%的氧化钇粉作为组分A;纯度为99.9%,粒度为2.0μm钨粉中掺杂质量分数1%的氧化钇粉作为组分B;

[0066] 步骤b、粉末合批:将钼氧化钇混合粉的组分A机械合批12h;将钨氧化钇混合粉的组分B机械合批12h;

[0067] 步骤c、装包套:按先装钨氧化钇混合粉(组分B)再装钼氧化钇混合粉(组分A)的顺序将粉末依次装入装粉包套中,装好粉后放在振动平台振实,然后焊接上盖板3与装粉包套4形成焊缝2,将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,将包套4放置在真空电子束焊腔体中抽真空,真空电子束焊对盖板3上的抽气口1进行焊接,得到带有包套的坩埚毛坯,包套的厚度为2.5mm,抽真空时的温度为450℃;

[0068] 步骤d、热等静压烧结:将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,烧结在氩气气氛下进行,氩气压力为190MPa,整个温度段的升温速率为200℃/h,最高烧结温度为1990℃,保温时间为4h,得到带有包套的掺杂钼-掺杂钨坩埚坯料;

[0069] 步骤e、将步骤d中得到的坩埚坯料用卧式车床车去包套,之后按成品图纸加工成成品。

[0070] 用本实施例方法制得的10个钼氧化钇-钨氧化钇坩埚,采用静水称重法测量实际密度平均值为11.45g/cm³,相对密度平均为97.8%。得到的坩埚材料纯度>99.9%,界面连接性好,界面强度较高,测试常温拉伸强度时为钨一侧被先拉断,断口不在界面处,拉伸强度为260MPa,坩埚平均使用寿命为4个月,约为纯钼坩埚寿命的2倍。

[0071] 为了使得更加直观的观察采用本发明长寿命稀土钼坩埚制备方法制备的钼坩

坩效果,本发明实施例中还提供一对比例。

[0072] 对比例1

[0073] 本实施例制备一种相对密度为99.4%以上的纯钼坩,坩外形尺寸为 $\phi 150*150\text{mm}$,壁厚10mm,坩材质为纯钼。

[0074] 步骤a、粉末选取:选取纯度为99.9%,粒度为 $3.5\mu\text{m}$ 钼粉;

[0075] 步骤b、粉末合批:将上述钼粉机械合批3h;

[0076] 步骤c、装包套:将钼粉装入装粉包套中,装好粉后放在振动平台振实,然后焊接上盖板3与装粉包套4形成焊缝2,将包套4放置在真空电子束焊腔体中抽真空,真空电子束焊对盖板3上的抽气口1进行焊接,得到带有包套的坩毛坯,包套的厚度为1.5mm,抽真空时的温度为 350°C ;

[0077] 步骤d、热等静压烧结:将装好粉末的包套放入热等静压机中进行烧结处理,烧结在氩气气氛下进行,氩气压力为180MPa,整个温度段的升温速率为 $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$,最高烧结温度为 1950°C ,保温时间为2h,得到带有包套的纯钼坩坯料;

[0078] 步骤e、将步骤d中得到的坩坯料用卧式车床车去包套,之后按成品图纸加工成成品。

[0079] 用本实施例方法制得的10个纯钼坩,采用静水称重法测量实际密度平均值为 $9.95\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度平均为97.5%。得到的坩材料纯度 $>99.9\%$,测试常温拉伸强度为350MPa,坩平均使用寿命为2个月。

[0080] 实施例1与对比例1相比,实施例1中纯钼-纯钨坩的密度平均值大于纯钼坩,坩平均使用寿命为3.8个月,为纯钼坩寿命的1.9倍。

[0081] 尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。



图1

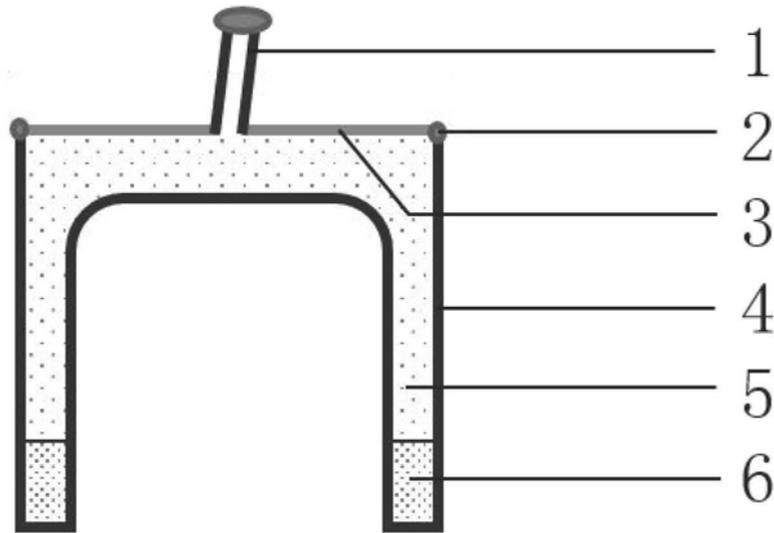


图2

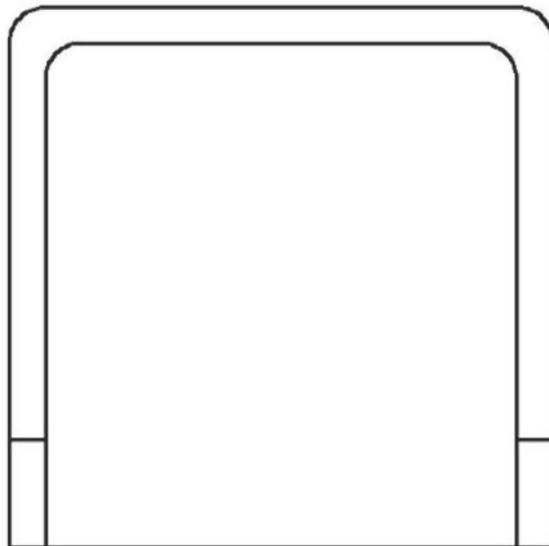


图3

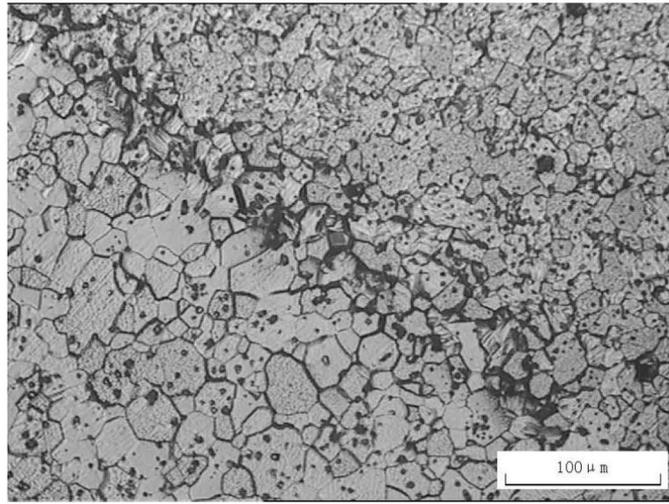


图4