



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114247887 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202111496430.3

B22F 1/103 (2022.01)

(22) 申请日 2021.12.08

B22F 1/065 (2022.01)

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 秦明礼 吴昊阳 许贺彬 王杰

贾宝瑞 曲选辉 杨军军

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

B22F 5/00 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

B22F 3/22 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

B22F 1/142 (2022.01)

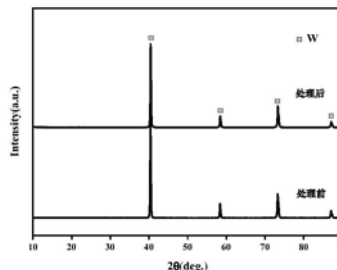
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种场发射微纳钨发射极的制备方法

(57) 摘要

一种场发射微纳钨发射极的成形方法,属于粉末冶金技术领域。首先采用一次或者多次气流磨处理改善钨粉的粉末状态,得到细粒度、高分散、窄分布近球形钨粉颗粒,有利于在成形阶段形成更加均匀的开孔结构。其次将处理后的粉末进行一次或者多次的煅烧处理,以消除气流磨过程中产生的内应力。再次将该粉末与粘结剂混合均匀制成喂料,在微注射成形设备上成形所需形状和尺寸的钨坯体,最后经脱脂和烧结制备出具有均匀孔隙的场发射微纳钨发射极。本发明显著优化了原料粉末和微粉末注射成形工艺,制备出的场发射微纳钨发射极杂质含量低、孔隙均匀、晶粒尺寸≤1 μm,孔径200~800nm,孔隙率15~35%,开孔孔隙度占总孔隙度的95%以上。



1. 一种场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于采用气流磨处理和微注射成形相结合的方法制备场发射微纳钨发射极,具体步骤为:

1) 原料粉末为钨粉,纯度大于99.9%,粒度小于 $1\mu\text{m}$;

2) 采用对喷式气流磨装置,对原料钨粉进行一次或多次气流磨处理;目的是为了实现粉末团聚的破碎和粉末表面球形度的提高,以提高粉末的松装、振实密度和流动性;气流磨过程均采用纯度高于99.9%高纯氮气作为研磨介质,研磨腔内气压为 $0.5\sim 0.7\text{MPa}$,分选轮的频率为 $40\sim 60\text{Hz}$;最终得到处理后粉末;

3) 在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下,将处理后的粉末在 $300^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行一次或者多次的煅烧处理;

4) 将煅烧后的粉末与有机粘结剂混炼均匀,并制成颗粒状喂料;

5) 根据场发射电推进器应用场景不同,对发射极形状和尺寸要求不同,微注射成形所需形状和尺寸的钨坯体;

6) 将微注射成形坯体浸泡于有机溶剂中后烘干,用于脱除部分粘结剂;

7) 在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下,将步骤6)烘干后的样品在钨丝烧结炉中进行热脱烧结处理,制备出场发射微纳钨发射极。

2. 如权利要求1所述场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于步骤3)中的煅烧处理工艺为:升温速率为 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 $60\sim 300\text{min}$ 。

3. 如权利要求1所述场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于步骤4)中的粘结剂的配比为:微晶蜡为 $55\%\sim 60\%$ 、聚乙烯蜡为 $3\%\sim 10\%$,线性低密度聚乙烯为 $10\%\sim 15\%$ 、聚丙烯为 $20\%\sim 25\%$ 和硬脂酸为 $5\%\sim 10\%$ 。

4. 如权利要求1所述场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于步骤6)中所采用的有机溶剂为三氯乙烯溶液,在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下浸泡 $6\sim 12\text{h}$,保证形成多孔的网络体系,有助于后续热脱烧结过程中粘结剂的分解和挥发。

5. 如权利要求1所述场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于步骤7)中热脱烧结处理工艺为以 $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 400°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$,然后以 $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 700°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$,再以 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 900°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$ 后,以 $1\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$,保温 $60\sim 180\text{min}$ 。

6. 如权利要求1所述场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于所烧结的场发射微纳钨发射极,晶粒尺寸 $\leq 1\mu\text{m}$ 、孔径 $200\sim 800\text{nm}$,孔隙率 $15\sim 35\%$,孔隙均匀,连通度好。

一种场发射微纳钨发射极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金技术领域,具体涉及了一种场发射微纳钨发射极的成形方法。

背景技术

[0002] 随着现代小卫星的不断发展,不仅需要姿态和轨道控制,甚至还要有轨道机动能力。为此,必须开发研究与其相应的微推进系统。场发射电推进器是一种新型微牛级电推进系统,具有推力小且大范围精确可调、比冲高、效率高、功耗成本低、结构紧凑、重量轻等特点。而微纳钨发射极是场发射电推进器至关重要的组成部分,可起到存储和输送推进剂的关键作用,影响着推进器的发射性能。推进器要实现微牛级推力和均匀发射性能,则需要发射极的晶粒细小、孔径小和孔隙连通度性好,而这些性能又与原料粉末的形貌、粒度和粒度分布等密切相关,但细粒度粉末团聚严重,粒度分布宽,形状不规则,会导致最终发射极存在大量闭孔、孔径大小和分布不均匀、孔隙形状不佳等状况,这已成为制约推进器发射性能的瓶颈问题。此外,场发射微纳钨发射极形状结构复杂,但金属钨硬度高、脆性大、性能对加工状态敏感,采用传统加工工艺难以制备出所需形状结构和尺寸的微纳钨极。

[0003] 粉末微注射成形是将现代塑料注射成形技术引入粉末冶金领域的一门近净成形技术,其主要是将金属粉末与粘结剂混炼形成喂料,然后经微注射成形设备注射成形为生坯,最后脱脂和烧结得到所需要的产品。具有可直接制备复杂高尺寸精度、复杂形状的产品且具有性能优异、成品率高、产品一致性好等优点。而气流磨处理可实现对粉末的解团聚、破碎细化、表面整形,提高粉末的松装、振实密度等。中国专利(CN105499574A)公开了一种制备孔隙均匀异型多孔钨制品的方法,所制备的多孔钨制品形状复杂,孔隙结构均匀,孔隙连通度好。但其制备的产品孔径及骨架尺寸较大,分别达到 $1\sim 3, 3\sim 6\mu\text{m}$,并且晶粒尺寸过大,而发射极尖端需达到 $1\mu\text{m}$ 才能实现高效运行。场发射微纳钨发射极尖端锐度对发射极的质量效率和启动电压有很大影响,钝的发射极会导致低质量效率和低比脉冲以及高启动电压,不能用于高效率场发射电推进器。中国专利(CN101623760B)公开了一种将微注射成形技术在钨基合金产品制备上的应用。而该专利的重点是添加合金元素来解决烧结致密化问题并利用微注射成形技术来解决微型零件的成形问题,与发射极的制备无关。中国专利(CN102259189A)公开了一种制备多孔阴极基底的方法,但是由于粉末原料未经处理团聚严重且粉末粒度较大,制得的产品孔隙较大且分布不均匀,存在较多闭孔,不适用于发射极的应用。

[0004] 因此,本发明将微注射成形和气流磨这两项技术相结合开发了一种新型场发射微纳钨发射极制备方法,可制备出孔隙特性优良、组织均匀、形状复杂、尺寸精度高以及产品一致性好的场发射微纳钨发射极,制备的发射极晶粒尺寸 $\leq 1\mu\text{m}$ 、孔径 $200\sim 800\text{nm}$,能完全符合对发射极的要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供了一种场发射微纳钨发射极的成形方法。

[0006] 一种场发射微纳钨发射极的成形方法,其特征在于:以钨粉为原料,对其进行一次或多次分散分级处理得到粒度分布窄、近球形的细粒度原料钨粉;再通过粉末微注射成形制备出复杂形状的场发射微纳钨发射极生坯,最后经脱脂、烧结制备出复杂形状的场发射微纳钨发射极零件,具体步骤为:

[0007] 1、原料粉末为钨粉,纯度大于99.9%,粒度小于 $1\mu\text{m}$;

[0008] 2、采用对喷式气流磨装置,对原料钨粉进行一次或多次气流磨处理。目的是为了实现粉末团聚的破碎和粉末表面球形度的提高,以提高粉末的松装、振实密度和流动性。气流磨过程均采用纯度高于99.9%高纯氮气作为研磨介质,研磨腔内的压力为 $0.5\sim 0.7\text{MPa}$,分选轮的频率为 $40\sim 60\text{Hz}$ 。最终得到处理后粉末;

[0009] 3、在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下,将处理后的粉末在 $300^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行一次或者多次的煅烧处理;

[0010] 4、将煅烧后的粉末与有机粘结剂混炼均匀,并制成颗粒状喂料;

[0011] 5、根据场发射电推进器应用场景不同,对发射极形状和尺寸要求不同,微注射成形所需形状和尺寸的钨坯体;

[0012] 6、将微注射成形坯体浸泡于有机溶剂中后烘干,用于脱除部分粘结剂;

[0013] 7、在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下,将步骤6烘干后的样品在钨丝烧结炉中进行热脱烧结处理,制备出场发射微纳钨发射极。

[0014] 进一步地,步骤3中的煅烧处理工艺为:升温速率为 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 $60\sim 300\text{min}$ 。

[0015] 进一步地,步骤4中的粘结剂的配比为:微晶蜡为 $55\%\sim 60\%$ 、聚乙烯蜡为 $3\%\sim 10\%$,线性低密度聚乙烯为 $10\%\sim 15\%$ 、聚丙烯为 $20\%\sim 25\%$ 和硬脂酸为 $5\%\sim 10\%$ 。

[0016] 进一步地,步骤6中所采用的有机溶剂为三氯乙烯溶液,在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下浸泡 $6\sim 12\text{h}$,保证形成多孔的网络体系,有助于后续热脱烧结过程中粘结剂的分解和挥发。

[0017] 进一步地,步骤7中热脱烧结处理工艺为以 $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 400°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$,然后以 $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 700°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$,再以 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 900°C ,保温 $60\sim 120\text{min}$ 后,以 $1\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$,保温 $60\sim 180\text{min}$ 。

[0018] 进一步地,所烧结的场发射微纳钨发射极,晶粒尺寸 $\leq 1\mu\text{m}$ 、孔径 $200\sim 800\text{nm}$,孔隙率 $15\sim 35\%$,孔隙均匀,连通度好。

[0019] 通过采用前述技术方案,本发明的有益效果:(1)本发明从优化粉末原料的角度出发,由于所采用的原料粉末的粒径小于 $1\mu\text{m}$,粒度细小且粉末团聚严重,不能满足微注射成形对原料粉体的需求,且会造成微纳钨极闭孔多,孔隙不均匀,从而影响场发射电推进器的性能。通过对粉体进行处理可以实现解除粉体颗粒的团聚并分级和球化,提高了粉末的松装振实密度和流动性,得到细粒度、高分散、窄分布近球形钨粉颗粒。(2)对气流磨处理后的粉末进行煅烧处理,可以消除气流磨过程中产生的内应力,减小粉末活性,在后续烧结过程中可进一步提高孔隙均匀性和开孔率。(3)将煅烧后的粉末与有机粘结剂混炼均匀,并制成颗粒状喂料;根据场发射电推进器应用场景不同,对发射极形状和尺寸要求不同,微注射成形所需形状和尺寸的钨坯体;浸泡于有机溶剂中后烘干,脱除部分粘结剂后再在钨丝烧结

炉中采用分段烧结、缓速升温的方式进行热脱烧结处理工艺,可以实现对微纳钨发射极孔隙率的精确控制。且若升温速率过快,温度过高会使发射极变形和开裂,直接造成废品,反之升温速率过慢,保温时间过短,制备出场发射微纳钨发射极会有残碳的产生,影响发射极的发生性能。(4)粉末微注射成形适合特征尺寸为微米级的微型零件的精密制造,无需后续加工,材料利用率高,可直接制备出最终形状的场发射微纳钨发射极。(5)制备出的场发射微纳钨发射极杂质含量低、孔隙均匀、晶粒尺寸 $\leq 1\mu\text{m}$ 、孔径 $200\sim 800\text{nm}$,孔隙率 $15\sim 35\%$,开孔孔隙度占总孔隙度的95%以上。

附图说明

[0020] 图1为气流磨处理前后钨粉的XRD,

[0021] 图2为制备的场发射微纳钨发射极断口SEM。

具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 1) 原料粉末为费氏粒度为 $0.3\mu\text{m}$,纯度大于99.9%的钨粉;

[0024] 2) 首先清洗气流磨设备,打开主控预热 $10\sim 30\text{min}$,充入纯度大于99.9%的高纯氮气,启动研磨阀,调节研磨压力为 0.5Mpa ,加入原料钨粉进入研磨室解团聚,并调节分选轮频率为 40Hz ,收取全部粉末后,重复上述操作获得两次气流磨处理粉末;

[0025] 3) 将气流磨处理后的粉末在纯度大于99.9%的高纯氢气氛围下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300°C ,保温 180min ,进行一次的煅烧处理,以消除气流磨过程中产生的内应力;

[0026] 4) 将煅烧后的粉末与有机粘结剂(微晶蜡为55%、聚乙烯蜡为3%,线性低密度聚乙烯为10%、聚丙烯为25%和硬脂酸为7%)混炼均匀,并制成颗粒状喂料,喂料中粉末的体积分数为40%;

[0027] 5) 将颗粒状喂料在微注射成形机上,微注射成形得所需形状和尺寸的钨坯体,注射参数为注射温度为 170°C ,模温为 60°C ,注射压力为 100MPa ,保压压力为 50MPa ;

[0028] 6) 将钨坯体中的有机粘结剂采用适当的工艺脱除干净,脱脂工艺为在 45°C 的三氯乙烯溶液中浸泡 7h ,保证形成多孔的网络体系,有助于热脱脂过程中粘结剂的分解和挥发;然后在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下管式炉中进行热脱烧结,工艺为以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 400°C ,以避免脱脂速度过快导致样品变形或者开裂,保温 60min ,然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 700°C ,保温 60min ,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 900°C ,保温 60min 后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 1200°C ,保温 60min ,最终制备出的纯钨多孔场发射发射极杂质含量低、孔隙均匀、晶粒尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ 、平均孔径 320nm ,开孔隙率 18% ,开孔孔隙度占总孔隙度的95%以上。

[0029] 实施例2

[0030] 1) 原料粉末为钨粉,费氏粒度为 $0.5\mu\text{m}$,纯度大于99.9%;

[0031] 2) 首先清洗气流磨设备,打开主控预热 $10\sim 30\text{min}$,充入纯度大于99.9%的高纯氮气,启动研磨阀,调节研磨压力为 0.6Mpa ,加入原料钨粉进入研磨室解团聚,并调节分选轮频率为 50Hz ,收取全部粉末后,重复上述操作获得一次气流磨处理粉末。

[0032] 3) 将气流磨处理后的粉末在纯度大于99.9%的高纯氢气氛围下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 400°C ,保温 60min ,进行两次的煅烧处理,以消除气流磨过程中产生的内应力;

[0033] 4) 将煅烧后的粉末与有机粘结剂(微晶蜡为55%、聚乙烯蜡为6%,线性低密度聚乙烯为10%、聚丙烯为24%和硬脂酸为5%)混炼均匀,并制成颗粒状喂料,喂料中粉末的体积分数为46%;

[0034] 5) 将颗粒状喂料在微注射成形机上,微注射成形得所需形状和尺寸的钨坯体,注射参数为注射温度为175℃,模温为70℃,注射压力为110MPa,保压压力为55MPa;

[0035] 6) 将钨坯体中的有机粘结剂采用适当的工艺脱除干净,脱脂工艺为在60℃的三氯乙烯溶液中浸泡6h,保证形成多孔的网络体系,有助于热脱脂过程中粘结剂的分解和挥发;然后在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下管式炉中进行热脱烧结,工艺为以1℃/min升温到400℃,以避免脱脂速度过快导致样品变形或者开裂,保温60min,然后以3℃/min升温到700℃,保温70min,再以5℃/min升温到900℃,保温60min,以3℃/min升温到1250℃,保温60min,最终制备出的纯钨多孔场发射发射极杂质含量低、孔隙均匀、晶粒尺寸为0.7μm、平均孔径430nm,开孔隙率21%,开孔孔隙度占总孔隙度的96%以上。

[0036] 实施例3

[0037] 1) 原料粉末为钨粉,费氏粒度为0.8μm,纯度大于99.9%;

[0038] 2) 首先清洗气流磨设备,打开主控预热10~30min,充入纯度大于99.9%的高纯氮气,启动研磨阀,调节研磨压力为0.7Mpa,加入原料钨粉进入研磨室解团聚,并调节分选轮频率为60Hz,收取全部粉末后,重复上述操作获得三次气流磨处理粉末;

[0039] 3) 将气流磨处理后的粉末在纯度大于99.9%的高纯氢气氛围下以5℃/min升温至500℃,保温100min,进行三次的煅烧处理,以消除气流磨过程中产生的内应力;

[0040] 4) 将煅烧后的粉末与有机粘结剂(微晶蜡为60%、聚乙烯蜡为3%,线性低密度聚乙烯为10%、聚丙烯为22%和硬脂酸为5%)混炼均匀,并制成颗粒状喂料,喂料中粉末的体积分数为50%;

[0041] 5) 将颗粒状喂料在微注射成形机上,微注射成形得所需形状和尺寸的钨坯体,注射参数为注射温度为180℃,模温为80℃,注射压力为120MPa,保压压力为60MPa;

[0042] 6) 将钨坯体中的有机粘结剂采用适当的工艺脱除干净,脱脂工艺为在50℃的三氯乙烯溶液中浸泡10h,保证形成多孔的网络体系,有助于热脱脂过程中粘结剂的分解和挥发;然后在纯度大于99.9%的高纯氢气为保护气氛下管式炉中进行热脱烧结,工艺为以1℃/min升温到400℃,以避免脱脂速度过快导致样品变形或者开裂,保温60min,然后以3℃/min升温到700℃,保温60min,再以5℃/min升温到900℃,保温60min,以3℃/min升温到1250℃,保温1800min,最终制备出的纯钨多孔场发射发射极杂质含量低、孔隙均匀、晶粒尺寸为0.9μm、平均孔径450nm,开孔隙率23%,开孔孔隙度占总孔隙度的98%以上。

[0043] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的方法及技术内容作出些许的更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

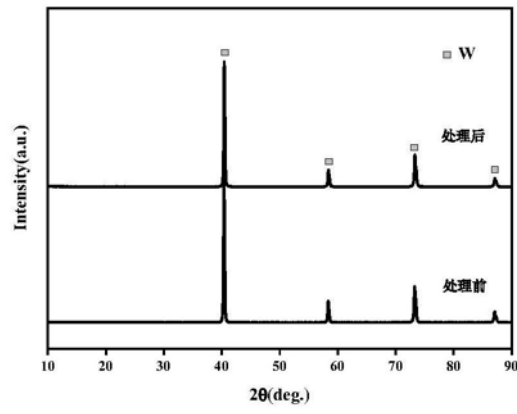


图1

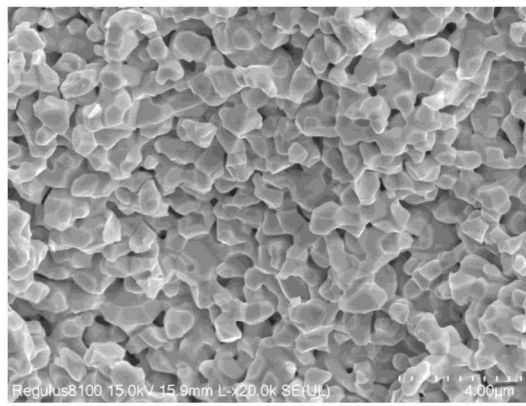


图2