



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108889953 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201810594653.5

(22) 申请日 2018.06.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108889953 A

(43) 申请公布日 2018.11.27

(73) 专利权人 安泰天龙(天津)钨钼科技有限公司

地址 301800 天津市宝坻区节能环保工业
区宝中道10号

专利权人 安泰天龙钨钼科技有限公司
安泰天龙(宝鸡)钨钼科技有限公司

(72) 发明人 董建英 杨义兵 苏国平 韩蕊蕊
钟铭 王二伟 刘俊海

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387

代理人 刘春成 荣红颖

(51) Int.Cl.
B22F 5/12 (2006.01)
B22F 3/11 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

审查员 董琼

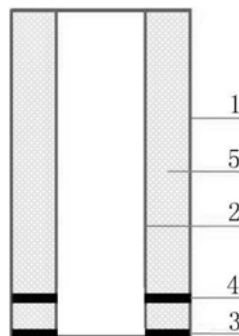
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种大孔隙率多孔钨管的制备方法

(57) 摘要

本发明属于粉末冶金多孔金属材料的制备工艺领域,特别涉及一种大孔隙率多孔钨管的制备方法,依次包括如下工序:钨粉及模具的准备、装模、预烧结、脱模、高温烧结、加工成品。该制备方法克服了现有的冷等静压或模压、烧结、加工的方法不能制备出高纯度、大长径比、薄壁、高强度的大孔隙率多孔钨管的问题,填补了制备大孔隙率多孔钨管材的技术空白,采用本发明工艺制备的大孔隙率多孔钨管材结构均匀、强度高、纯度高、长径比大、壁厚薄、硬度高,其中抗折强度可达16MPa、纯度可达99.99%、长径(外径)比可达10:1、壁厚可低至直径(外径)的1/15、硬度HV30可达280,同时生产工艺合理、生产效率高、生产成本低。



1. 一种大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述制备方法依次包括如下工序:钨粉及模具的准备、装模、预烧结、脱模、高温烧结、加工成品;所述大孔隙率多孔钨管的孔隙率能够达到62.8%;所述高温烧结的最高烧结温度为1800-2500℃;

所述模具包括粗管,细管,底环和隔环,其中所述底环和所述隔环的形状和尺寸相同,所述底环和所述隔环的内径等于所述细管的外径,所述底环和所述隔环的外径等于所述粗管的内径;

所述装模工序依次包括如下步骤:

步骤一,将所述粗管套设于所述细管之外,将所述底环放置于所述粗管和所述细管之间,且所述粗管、所述细管和所述底环的底面位于同一平面,所述粗管的内壁和所述细管的外壁和所述底环的顶面共同形成模腔;

步骤二,采用一次性装入的方式往所述模腔中装入一定高度的钨粉;

步骤三,往所述模腔中装入所述隔环并使所述隔环的下底面与步骤二中装入的钨粉的上表面接触;

步骤四,继续采用一次性装入的方式往所述模腔中装满钨粉。

2. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述钨粉及模具的准备工序中,所述钨粉的纯度 $\geq 99.95\%$,平均费氏粒度5-10 μm ,粒度分布累积分布2 μm 以下体积含量不超过0.6%。

3. 根据权利要求2所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述平均费氏粒度为7-9 μm 。

4. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述粗管、细管、底环和隔环组成的模腔的内表面的粗糙度Ra均小于0.8 μm 。

5. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述模具选用具有耐1500℃以上高温不变形性质的材料。

6. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述模具的材质为纯钨、纯钼、氧化铝陶瓷或氧化锆陶瓷,所述模具的材料纯度达99.5%。

7. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述粗管的尺寸为:外径8-1410 mm,内径4-1406 mm,高12-2100 mm;所述细管的尺寸为:外径2-1206 mm,内径0-1202 mm,高12-2100 mm;所述底环和所述隔环的尺寸为:外径4-1406 mm,内径2-1206mm,厚2-10mm。

8. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述步骤二中,所装钨粉的高度为模腔总高度的8-12%。

9. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述预烧结工序在非氧化性气氛下进行。

10. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,在所述预烧结工序中,预烧结处理的温度为1400-1500℃,保温时间为40-80min。

11. 根据权利要求9所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,所述非氧化性气氛为氢气气氛。

12. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法,其特征在于,在所述脱模工序中,脱模后位于所述底环和所述隔环之间的钨粉形成短管状坯料;位于所述隔环上方的

钨粉形成长管状坯料；

在所述高温烧结工序中，高温烧结时将所述短管状坯料放在下面，所述长管状坯料与所述短管状坯料对齐且放在所述短管状坯料上面。

13. 根据权利要求1或12所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述高温烧结工序在非氧化性气氛下进行。

14. 根据权利要求1或12所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，在所述高温烧结工序中，最高烧结温度为1800-2500℃，保温时间为0.5-3h。

15. 根据权利要求14所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述最高烧结温度为2200-2400℃。

16. 根据权利要求1或12所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述高温烧结工序中由初始炉温升温至所述最高烧结温度期间升温速率为50-200℃/h。

17. 根据权利要求16所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述升温速率为60-100℃/h。

18. 根据权利要求1所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述加工成品工序中，依次包括如下步骤：渗蜡处理步骤，机械加工步骤和脱蜡处理步骤。

19. 根据权利要求18所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述加工成品工序中，在所述渗蜡处理步骤中，将适量的石蜡与烧结坯共同放入一容器内，升温至80-120℃，并保温15-25min，然后空冷至室温，并除去余蜡。

20. 根据权利要求19所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，在所述渗蜡处理步骤中，升温速率为0.8-1.5℃/min。

21. 根据权利要求19所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述石蜡的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

22. 根据权利要求18所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述加工成品工序中，在所述脱蜡处理步骤中，在还原性保护气氛中进行脱蜡处理。

23. 根据权利要求18所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法，其特征在于，所述脱蜡处理采用的工艺包括：

首先，以25-30℃/h升温至250-350℃，保温8-12h；

然后，以20-30℃/h升温至500-600℃，保温8-12h；

最后，经冷却处理得到多孔钨管成品。

24. 一种大孔隙率多孔钨管，其特征在于，所述大孔隙率多孔钨管为采用上述权利要求1-23中任一项所述的大孔隙率多孔钨管的制备方法进行制备而得。

一种大孔隙率多孔钨管的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金多孔金属材料的制备工艺领域,特别涉及一种大孔隙率多孔钨管的制备方法。

背景技术

[0002] 多孔钨是一种内部结构含有很多孔隙的钨制品,既有金属的性质,又因为孔的存在,而具有一系列功能特性。多孔钨及用多孔钨做基体制作的各种元件广泛用于航空航天、电力电子及冶金工业。如:汞离子火箭发动机的汽化器;离子发动机的发射体;多孔钨基体渗冷却剂制做火箭喷管喉衬;大功率充气闸流管阴极骨架;用浸渍法制取电工触头材料的基体及熔融稀土金属过滤等。

[0003] 目前大批量生产多孔钨产品所采用的方法仍为传统方法,包括的步骤有:①钨粉与粘结剂混合;②压型;③脱模;④脱去粘结剂;⑤预烧;⑥高温烧结;⑦加工成品。该传统方法在脱模、预烧、高温烧结、加工成品四个阶段都有不足之处。对于制备坯料阶段:传统方法制备大孔隙率多孔钨时由于烧结时都要一定高的烧结温度,才能保证足够的强度,而高的烧结温度就会带来很大的烧结收缩,所以如果要得到大孔隙率产品,坯料必须保证很低的压坯密度,因此,脱模和预烧就成了两个非常困难的阶段,尤其制备管材时脱模和预烧就变得更加困难。对于高温烧结阶段:普通坯料直接单独竖直放置炉底烧结即可,但该管状坯料竖直放置烧结会由于底部与炉底接触摩擦力较大,而造成管底锥形,如果横向放置烧结又会由于自重作用而造成椭圆形。对于后期机加工阶段:普通致密钨材料为了冷却和润滑都会加一些切削液,但在加工多孔钨时,如果使用切削液,孔隙就会很容易被堵塞和污染,后期很难处理干净,然而,如果不使用切削液加工时又会很容易崩边,并且由于热胀冷缩,加工精度很难保证。因此,要得到理想的大孔隙多孔钨管材,必须解决脱模、预烧、高温烧结和加工成品四个阶段的难题,也就是主要解决压坯成型、高温烧结不变形、加工时不被污染三方面的问题。对于上述问题的解决,还需要技术人员进行大量的探索。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种大孔隙率多孔钨管的制备方法,克服了现有的冷等静压或模压、烧结、加工的方法不能制备出高纯度、大长径比、薄壁、高强度的大孔隙率多孔钨管的问题,填补了制备大孔隙率多孔钨管材的技术空白,采用本发明工艺制备的大孔隙多孔钨管材结构均匀、强度高,同时生产工艺合理、生产效率高、生产成本低。本发明是基于传统方法提出的一种改进方法,可以称之为松装预烧法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0006] 一种大孔隙率多孔钨管的制备方法,依次包括如下工序:钨粉及模具的准备、装模、预烧结、脱模、高温烧结、加工成品。

[0007] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述钨粉及模具的准备工序中,所述钨粉的纯度 $\geq 99.95\%$,平均费氏粒度 $5-10\mu\text{m}$ (比如 $5.1\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、

6.5 μm 、7 μm 、7.5 μm 、8 μm 、8.5 μm 、9 μm 、9.5 μm 、9.9 μm)，粒度分布累积分布2 μm 以下体积含量不超过0.6%，即所用钨粉中细粉的含量比较少，粒度分布累积分布2 μm 以下的细粉的体积百分比不超过0.6%。优选地，平均费氏粒度为7-9 μm (比如7.2 μm 、7.5 μm 、7.8 μm 、8.2 μm 、8.5 μm 、8.8 μm)。

[0008] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中，作为一种优选实施方式，所述模具包括管2个及环2个，所述管按照直径分为两种规格，一个为粗管1，另一个为细管2，所述环的内径等于所述细管的外径，所述环的外径等于所述粗管的内径；即，模具包括粗管1，细管2，底环3和隔环4，其中底环3和隔环4的形状和尺寸相同，底环3和隔环4的内径等于细管1的外径，底环3和隔环4的外径等于粗管1的内径。更优选地，所述管及环组成的模腔的内表面的粗糙度Ra均小于0.8 μm ；进一步优选地，所述模具选用具有耐1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温不变形性质的材料；更进一步地，所述模具的材质为纯钨、纯钼、氧化铝陶瓷、氧化锆陶瓷等，所述模具的材料纯度达99.5%。模具规格根据钨管成品大小的不同而制定，制定时需考虑到烧结过程中的收缩及加工至钨管成品的留量。

[0009] 用此方法制备出的多孔钨管最大外形尺寸为 $\phi 1220*1700\text{mm}$ 。粗管1的尺寸为：外径8-1410mm，内径4-1406mm，高12-2100mm；细管2的尺寸为：外径2-1206mm，内径0-1202mm，高12-2100mm；底环3和隔环4的形状和尺寸相同，底环3和隔环4的尺寸为：外径4-1406mm，内径2-1206mm，厚2-10mm。

[0010] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中，作为一种优选实施方式，所述装模工序依次包括如下步骤：步骤一，将粗管1套设于细管2之外，将底环放置于粗管1和细管2之间，且粗管1、细管2和底环3的底面位于同一平面，粗管1的内壁和细管2的外壁和底环3的顶面共同形成模腔；步骤二，采用一次性装入的方式往模腔中装入一定高度的钨粉5；步骤三，往模腔中装入隔环4并使隔环4的下底面与步骤二中装入的钨粉的上表面接触；步骤四，继续采用一次性装入的方式往所述模腔中装满钨粉5。装好后剖面示意图如图1所示。更优选地，所述步骤二中，所装钨粉的高度为模腔总高度的8-12%。进一步优选地，所述步骤二和所述步骤四中，都是采用一次性装入的方式装入钨粉。装模时禁止振动，如此更能保证钨粉有足够的孔隙和批量制备时孔隙率的一致性，并防止分层产生。

[0011] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中，作为一种优选实施方式，所述预烧结工序在非氧化性气氛(比如真空，惰性气氛，氮气气氛、氢气气氛等)下进行；更优选地，在所述预烧结工序中，预烧结处理的温度为1400-1500 $^{\circ}\text{C}$ (比如1410 $^{\circ}\text{C}$ 、1420 $^{\circ}\text{C}$ 、1440 $^{\circ}\text{C}$ 、1460 $^{\circ}\text{C}$ 、1480 $^{\circ}\text{C}$ 、1490 $^{\circ}\text{C}$)，保温时间为40-80min(比如45min、50min、60min、70min、75min)，如温度太低则材料无法成型，如温度太高则无法脱模；更优选地，所述非氧化性气氛为氢气气氛。

[0012] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中，作为一种优选实施方式，在所述脱模工序中，脱模后位于底环3和隔环4之间的钨粉形成短管状坯料；位于隔环4上方的钨粉形成长管状坯料。

[0013] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中，作为一种优选实施方式，所述高温烧结工序在非氧化性气氛(比如真空，惰性气氛，氮气气氛、氢气气氛等)下进行；更优选地，在所述高温烧结工序中，最高烧结温度为1800-2500 $^{\circ}\text{C}$ (比如1820 $^{\circ}\text{C}$ 、1850 $^{\circ}\text{C}$ 、1880 $^{\circ}\text{C}$ 、1900 $^{\circ}\text{C}$ 、1950 $^{\circ}\text{C}$ 、2000 $^{\circ}\text{C}$ 、2050 $^{\circ}\text{C}$ 、2100 $^{\circ}\text{C}$ 、2150 $^{\circ}\text{C}$ 、2200 $^{\circ}\text{C}$ 、2250 $^{\circ}\text{C}$ 、2300 $^{\circ}\text{C}$ 、2350 $^{\circ}\text{C}$ 、2400 $^{\circ}\text{C}$ 、2450 $^{\circ}\text{C}$ 、2480 $^{\circ}\text{C}$)，保温时间为0.5-3h(比如0.8h、1h、1.2h、1.5h、1.8h、2h、2.2h、2.5h、2.8h)；高温烧结时

将所述短管状坯料放在下面,所述长管状坯料与所述短管状坯料对齐且放在所述短管状坯料上面。更优选地,最高烧结温度为2200-2400℃(比如2220℃、2250℃、2280℃、2320℃、2350℃、2380℃)。烧结温度越高,钨管强度越高。

[0014] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述高温烧结工序中由初始炉温升温至所述最高烧结温度期间升温速率为50-200℃/h(比如52℃/h、55℃/h、60℃/h、80℃/h、100℃/h、120℃/h、150℃/h、180℃/h、190℃/h);升温速率过低则烧结时间过长浪费能源,升温速率过高,则产品纯度降低,强度降低。更优选地,升温速率为60-100℃/h(比如62℃/h、65℃/h、70℃/h、80℃/h、90℃/h、95℃/h、98℃/h)。

[0015] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述加工成品工序中,依次包括如下步骤:渗蜡处理步骤,机械加工步骤和脱蜡处理步骤。如此,在机械加工步骤中加切削液加工也不会污染到材料中的孔隙。上述工序中所用的蜡也可用水、油等能顺利渗入并堵住坯料的孔隙、加工完成后可以顺利脱出的物质替代。

[0016] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述加工成品工序中,在所述渗蜡处理步骤中,将适量的石蜡与烧结坯共同放入一容器内,升温至80-120℃(比如85℃/h、90℃/h、95℃/h、100℃/h、105℃/h、110℃/h、115℃/h),并保温15-25min(比如16min、18min、20min、22min、24min),然后空冷至室温,并除去余蜡。更优选地,在所述渗蜡处理步骤中,升温速率为0.8-1.5℃/min(1.0℃/min、1.2℃/min、1.4℃/min);进一步优选地,所述石蜡的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0017] 上述大孔隙率多孔钨管的制备方法中,作为一种优选实施方式,所述加工成品工序中,在所述脱蜡处理步骤中,在还原性保护气氛中进行脱蜡处理;更优选地,为了脱蜡充分,所述脱蜡处理采用的工艺包括:

[0018] 首先,以25-30℃/h(26℃/h、27℃/h、28℃/h、29℃/h)升温至250-350℃(比如255℃、260℃、270℃、280℃、290℃、300℃、310℃、320℃、330℃、340℃、345℃),保温8-12h(比如8.5h、9h、10h、11h、11.5h);

[0019] 然后,以20-30℃/h(比如21℃/h、22℃/h、23℃/h、24℃/h、25℃/h、26℃/h、27℃/h、28℃/h、29℃/h)升温至500-600℃(比如505℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、595℃),保温8-12h(比如8.5h、9h、10h、11h、11.5h);

[0020] 最后,经冷却处理得到多孔钨管成品。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果为:

[0022] 1) 本发明对现有制备多孔钨材料工艺中存在的缺陷和不足做了改进,并对现在不存在的工艺做了创新,提供一种新的制备大孔隙多孔钨管材工艺,本制备工艺填补了制备大孔隙率多孔钨管材的技术空白,采用本发明工艺制备的大孔隙多孔钨管材结构均匀、强度高,同时生产工艺合理、生产效率高、生产成本低。采用本发明工艺制备的大孔隙率多孔钨管强度大、纯度高、长径比大、壁厚薄、硬度高,其中抗折强度可达16MPa、纯度可达99.99%、长径(外径)比可达10:1、壁厚可低至直径(外径)的1/15、硬度HV30可达280。

[0023] 2) 本发明中采用了使用氧化锆模具松装钨粉预烧坯料的方法得到了高孔隙率,且均匀的坯料。此方法较传统将粉掺粘结剂模压或等静压制备压坯的方法有两方面优势。一方面,此方法得到的坯料质量是模压或等静压的方法不能达到的,这为高温烧结奠定了坚实的基础,从而最终可以得到孔隙率高、密度均匀、强度高的材料。另一方面,此方法得到的

管材坯料的形状是模压或等静压不能达到的：模压时由于坯料孔隙率过大，强度过低，只能掺很多的粘结剂才能达到完整脱模，但掺很多粘结剂后又会造成预烧脱出粘结剂后坯料垮塌，并且模压会由于粉末颗粒与模壁之间摩擦引起压力沿压制方向下降，不论是单向模压还是双向模压都会出现压坯密度不均匀的情况，因此模压成型的方法几乎不可能；等静压的方法会浪费材料，增加成本，并且表面形状不完整，不够光滑。

[0024] 3) 对于高温烧结阶段：一般烧结方法会导致底部锥形，或整体椭圆。本发明中增加了一个短压坯作为底座，有效避免了此问题的发生，降低了成品加工时的加工难度，并且节约了原材料。

[0025] 4) 对于后期机加工阶段：普通致密钨材料为了冷却和润滑都会加一些切削液，但在加工多孔钨时，如果使用切削液，孔隙就会被堵塞和污染，后期很难处理干净；然而，如果不使用切削液，加工时又很容易崩边，并且由于热胀冷缩，加工精度很难保证。在本发明中采取先将坯料渗蜡，用蜡堵塞孔隙，再进行加工，最后脱蜡的方法，这样可以有效地解决该问题。其中脱蜡后蜡会被完全脱掉，不会有任何残留或污染情况。测成品中的碳含量可以低至14ppm，远远小于国标规定的50ppm。

[0026] 5) 采用了费氏平均粒度为5-10 μm 的粗钨粉，是因为粗钨粉较细钨粉有更低的烧结活性，烧结后的收缩更小，孔隙率更大；并且选用的钨粉粒度分布累积分布2 μm 以下体积含量不超过0.6%，这样可以防止极微小范围内的密度不均匀，其中8.7 μm 钨粉500x的电镜照片如图2所示。本发明中根据不同粒度钨粉有不同的烧结收缩系数，采用了不同规格的氧化锆陶瓷管，从而节约了原料，并且本发明中原材料钨粉不需要加粘结剂即可成型，进一步节约了成本。

[0027] 6) 氧化锆陶瓷模具模腔内表面的粗糙度Ra小于0.8 μm ，并且预烧结时选用的温度为1400-1500 $^{\circ}\text{C}$ ，使得坯料不仅具有一定的强度，而且可以顺利脱模。

[0028] 7) 装模时钨粉每次都为一次性装入，并且不振动，这样可以防止分层，并且最大程度保证孔隙率。

[0029] 8) 加工完成之后，脱蜡的最高温度为500-600 $^{\circ}\text{C}$ ，此温度较最低烧结温度低很多，得到的最终成品不会由于脱蜡的加热的影响而发生任何尺寸变化，并且会随着脱蜡的完成表面变得十分干净。

附图说明

[0030] 图1为本发明提供的大孔隙率多孔钨管的制备方法中装模工序中装好钨粉后剖面示意图；

[0031] 图2为平均费氏粒度8.7 μm 钨粉扫描电镜500倍二次电子成像图；

[0032] 图3为实施例2中用8.7 μm 钨粉制得的材料的腐蚀后400X金相照片；

[0033] 图4为对比例1中用8.7 μm 钨粉模压法制得的材料的腐蚀后400X金相照片；

[0034] 图5为对比例2中用8.7 μm 钨粉等静压法制得的材料的腐蚀后400X金相照片；

[0035] 其中，1-粗管，2-细管，3-底环，4-隔环，5-钨粉。

具体实施方式

[0036] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图、实施例和对

比例,对本发明进行进一步详细说明。应理解,这些实施例仅用于解释本发明而不适用于限制本发明的范围;在阅读了本发明的内容之后,本领域技术人员对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0037] 以下实施例所涉及到的原料钨粉(纯度 $\geq 99.95\%$,平均费氏粒度为 $7.0\mu\text{m}$ 、 $8.7\mu\text{m}$,粒度分布累积分布 $2\mu\text{m}$ 以下体积含量不超过 0.6%)和氧化锆陶瓷模具(氧化锆纯度 $\geq 99.9\%$)为市售产品,也可以通过常规手段自制。

[0038] 所用检测粒度分布、电镜、金相的设备信息如下:

[0039] 1) 粒度分布设备厂家及型号为欧美克LS-POP(VI);

[0040] 2) JEOL分析型扫描电镜型号为JSM-6510A;

[0041] 3) 金相设备型号为GX50,购自上海光学仪器厂;金相式样镶嵌机,型号为XQ-2B,购自莱州市蔚仪试验器械制造有限公司;金相式样磨抛机,型号为MP-2,购自莱州市蔚仪试验器械制造有限公司。

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例制得的大孔隙率多孔钨管,密度为 $8.22\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为 57.5% ,成品规格为 $D50*d40*110\text{mm}$ (外径*内径*高度)。

[0044] 其制备方法包括以下步骤:

[0045] (1) 钨粉和模具的准备

[0046] 取纯度 $\geq 99.95\%$,平均费氏粒度 $7.0\mu\text{m}$,粒度分布累积分布 $2\mu\text{m}$ 以下体积含量不超过 0.6% 的钨粉。取氧化锆纯度 $\geq 99.9\%$ 的氧化锆陶瓷管2个及陶瓷环2个;陶瓷管的规格分别为: $D66*d62*170\text{mm}$ (即粗管1)和 $D46*d42*170\text{mm}$ (即粗管1);陶瓷环的规格为: $D62*d46*2\text{mm}$ (即底环3和隔环4)。

[0047] (2) 装模

[0048] 用漏斗将钨粉分两次装入用陶瓷管与陶瓷环组成的氧化锆陶瓷模具中,每次装入时都采用一次性装入的方式,装模的顺序为:首先将一个陶瓷环(即底环3)放在粗管1和细管2之间,三者的底部对齐,即三者底面位于同一平面,构成底部封闭的模腔,然后往模腔内装入约 $1/10$ 模腔总高度的钨粉,然后装入另一个陶瓷环(即隔环4)以使该隔环4的底面与之前装入的钨粉表面接触,最后再继续将剩余的钨粉一次性装满模腔。

[0049] (3) 预烧结

[0050] 在通有氢气保护的钼丝炉中 1400°C 进行预烧结1h,得到预烧坯体(包括短管坯料和长管坯料),预烧结时模具竖直放置。

[0051] (4) 脱模

[0052] 将粗管1和细管2扭动,待松动后,抽出坯料完成脱模。

[0053] (5) 高温烧结

[0054] 利用中频炉在还原性气氛保护下进行高温烧结得到烧结坯,高温烧结的最高温度为 2300°C ,保温时间为2h,烧结时将短管坯料放在下面,长管坯料与之对齐,并放置在其上面。具体烧结工艺为:以 $80^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率升至 2300°C ,至 2300°C 保温2h。

[0055] 烧结后长管的外径变为之前的 86% ,短管底端外径为之前的 93% ,上端外径为之前的 88% 。

[0056] (6) 渗蜡

[0057] 在马弗炉中将烧结坯进行渗蜡处理,石蜡的纯度大于99.9%,渗蜡时的工艺为:将适量的石蜡与烧结坯共同放入一容器内,放入马弗炉中,以1℃/min的升温速率升至100℃,保温20min后,关闭电源,取出烧结坯空冷至室温,用刀片除去余蜡。

[0058] (7) 加工

[0059] 将渗蜡后的烧结坯在高精度车床及线切割床上加工至成品,在加工过程中使用切削液。

[0060] (8) 脱蜡

[0061] 在有还原性气体保护的钼丝推舟炉中进行脱蜡处理,所采用的工艺为:10h升温至300℃,保温10h,再经过10h升至600℃,保温10h,最后关闭电源,自然冷却,即为大孔隙率多孔钨管成品。

[0062] 加工至成品后,采用渗蜡排水法测出多孔钨管密度为8.22g/cm³,孔隙率为57.5%,纯度大于99.95%,钨粉利用率约90%,钨管未发生弯曲或变形。

[0063] 实施例2

[0064] 一种大孔隙率多孔钨管,该多孔钨管密度为7.19g/cm³,孔隙率为62.8%,成品规格为D50*d40*110mm。

[0065] 其制备方法包括以下步骤:

[0066] (1) 钨粉和模具的准备

[0067] 取纯度≥99.95%,平均费氏粒度8.7μm,粒度分布累积分布2μm以下体积含量不超过0.6%的钨粉。取氧化锆纯度≥99.9%的氧化锆陶瓷管2个及陶瓷环2个;陶瓷管的规格分别为:D64*d60*170mm(即粗管1)和D40*d36*170mm(即细管2);陶瓷环的规格为:D60*d40*2mm(即底环3和隔环4)。

[0068] (2) 装模

[0069] 用漏斗将钨粉分两次装入用陶瓷管与陶瓷环组成的氧化锆陶瓷模具的模腔中,每次装入时都采用一次性装入的方式,装模的顺序为:首先将一个陶瓷环(即底环3)放在粗管1和细管2之间,三者的底部对齐,即三者底面位于同一平面,构成底部封闭的模腔,然后往模腔内装入约1/10模腔总高度的钨粉(即第一次装粉),然后装入另一个陶瓷环(即隔环4)使其底面与之前装入的钨粉表面接触,最后继续将剩余的钨粉一次性装满模腔(第二次装粉)。

[0070] (3) 预烧结

[0071] 在通有氢气保护的钼丝炉中将装模后的钨粉在1500℃条件下进行预烧结1h,得到预烧坯体(包括第一次装粉形成的短管坯料和第二次装粉形成的长管坯料),预烧结时模具竖直放置。

[0072] (4) 脱模

[0073] 将粗管1和细管2扭动,待松动后,抽出短管坯料和长管坯料完成脱模。

[0074] (5) 高温烧结

[0075] 利用中频炉在还原性气氛保护下进行高温烧结得到烧结坯,高温烧结的最高温度为2300℃,保温时间为2h,烧结时将短管坯料竖直放在下面,长管坯料与之对齐,并放置在其上面。具体烧结工艺为:以100℃/h升温速率升至2300℃,至2300℃保温2h。

[0076] 烧结后长管的外径变为之前的88%,短管底端外径为之前的95%,上端外径为之

前的90%。

[0077] (6) 渗蜡

[0078] 在马弗炉中将烧结坯进行渗蜡处理,石蜡的纯度大于99.9%,渗蜡时的工艺为:将适量的石蜡与烧结坯共同放入一容器内,放入马弗炉中,以1℃/min的升温速率升至100℃,保温20min后,关闭电源,取出烧结坯空冷至室温,用刀片除去余蜡。

[0079] (7) 加工

[0080] 将渗蜡后的烧结坯在高精度车床及线切割床上加工至成品,在加工过程中使用切削液。

[0081] (8) 脱蜡

[0082] 在有还原性气体保护的钨丝推舟炉中进行脱蜡处理,所采用的工艺为:10h升温至300℃,保温10h,再经过10h升至500℃,保温10h,最后关闭电源,自然冷却,即为大孔隙率多孔钨管成品。

[0083] 加工至成品后,采用渗蜡排水法测出多孔钨管密度为7.19g/cm³,孔隙率为62.8%,纯度大于99.95%,钨粉利用率为90%,抗折强度为16MPa(参照标准《GBT 5160-2002金属粉末生坯强度的测定矩形压坯横向断裂法》)。将材料在有氢气保护的钨丝推舟炉中1200℃用熔渗法渗满铜后做金相。腐蚀后400X金相照片如图3所示,从图中可以看出:材料之间的孔隙相互连通并已被铜渗满,材料的孔隙率很高。另外,钨管未发生弯曲或变形。

[0084] 对比例1

[0085] 步骤简述为:将8.7μm钨粉掺加石蜡粘结剂、用120MPa模压成型、脱去粘结剂、在有氢气保护的钨丝炉中1500℃进行预烧结1h得到预烧坯体,然后将预烧坯体在2300℃高温烧结2h、渗蜡、加工、脱蜡、测试。最终得到的材料密度为12.0g/cm³,孔隙率为38.0%,原料钨粉的利用率为30%。渗铜后做金相。腐蚀后400X金相照片如图4所示,从图中可以看出:材料之间的孔隙相互连通并已被铜渗满,但是材料的孔隙率较实施例2制备得出的材料低很多。

[0086] 对比例2

[0087] 步骤简述为:将8.7μm钨粉掺加石蜡粘结剂、用150MPa等静压成型、脱去粘结剂、在有氢气保护的钨丝炉中1500℃进行预烧结1h得到预烧坯体,然后将预烧坯体在2300℃高温烧结2h、渗蜡、加工、脱蜡、测试。最终得到的材料密度为13.48g/cm³,孔隙率为30.3%,原料钨粉的利用率为30%。渗铜后做金相。腐蚀后400X金相照片如图5所示,从图中可以看出:材料之间的孔隙相互连通并已被铜渗满,但是材料的孔隙率远低于实施例2制备得出的材料孔隙率,略低于对比例1模压法得出的材料孔隙率。

[0088] 实施例3-4

[0089] 实施例3-4与实施例2相比区别仅在于采用的钨粉平均费氏粒度不同,其他工艺步骤和工艺参数均与实施例2相同。实施例3-4采用的钨粉平均费氏粒度以及得到的多孔钨管成品的性能参见表1。可以看出在平均费氏粒度为5-10μm范围内,随着粉粒度增大,密度会减小,孔隙率会增大。

[0090] 表1实施例3-4相关参数和结果

[0091]

编号	钨粉平均费氏粒度μm	钨管密度g/cm ³	孔隙率%
实施例3	6	8.61	55.4

实施例4	9.5	7.10	63.2
------	-----	------	------

[0092] 实施例5-6

[0093] 实施例5-6与实施例2相比区别仅在于预烧制度不同,其他工艺步骤和工艺参数均与实施例2相同。实施例5-6采用的预烧制度以及得到的结果参见表2。

[0094] 表2实施例5-6相关参数和结果

编号	预烧温度℃	预烧时间h	结果
实施例5	1600	1	无法顺利脱模
实施例6	1300	1	强度太低,无法成型

[0096] 实施例7-12

[0097] 实施例7-12与实施例2相比区别仅在于高温烧结制度不同,其他工艺步骤和工艺参数均与实施例2相同。实施例7-12采用的高温烧结制度以及得到的多孔钨管成品的性能参见表3。

[0098] 表3实施例7-12关参数和结果

编号	升温速率	保温温度及时间	钨管密度 g/cm ³	孔隙率%	强度,与实施例2相比	综合评判
实施例7	以 50℃/h 升温速率由室温升至 2300℃	2300℃ 保温 2h	8.10	58.0	高	与实施例 2 相比, 产品孔隙率低, 纯度高, 强度高, 烧结成本更高
实施例8	以 200℃/h 升温速率由室温升至 2300℃	2300℃ 保温 2h	7.15	63.0	低	与实施例 2 相比, 产品孔隙率高, 纯度低, 强度略低, 烧结成本更低

[0100]

实施 例 9	以 100°C/h 升 温速率由室 温升至 1800°C	1800°C 保温 2h	6.80	64.8	低	与实施例 2 相 比, 产品孔隙 率高, 纯度相 当, 强度低, 烧结成本更低
实施 例 10	以 100°C/h 升 温速率由室 温升至 2500°C	2500°C 保温 2h	10.10	47.7	高	与实施例 2 相 比, 产品孔隙 率低, 纯度相 当, 强度高, 烧结成本更高
实施 例 11	以 100°C/h 升 温速率由室 温升至 2300°C	2300°C 保温 0.5h	7.13	63.1	低	与实施例 2 相 比, 产品孔隙 率高, 纯度相 当, 强度略低, 烧结成本更低
实施 例 12	以 100°C/h 升 温速率由室 温升至 2300°C	2300°C 保温 5h	7.38	61.8	高	与实施例 2 相 比, 产品孔隙 率低, 纯度相 当, 强度高, 烧结成本更高

[0101] 实施例13

[0102] 实施例13与实施例2相比区别仅在于所用模具和装模方法不同,其他工艺步骤和工艺参数均与实施例2相同。本实施例采用的模具由氧化锆纯度 $\geq 99.9\%$ 的氧化锆陶瓷管2个及陶瓷环1个;陶瓷管的规格分别为:D64*d60*170mm和D40*d36*170mm;陶瓷环的规格为:D60*d40*2mm;装模方法如下:将一个陶瓷环放在粗管和细管组成的模具的底部,构成底部封闭的模腔,用漏斗将钨粉一次性装入用陶瓷管与陶瓷环组成的氧化锆陶瓷模具中。本实施例制得的多孔钨管成品采用渗蜡排水法测出多孔钨管密度仍为 $7.19\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率仍为 62.8% ,整个成品的长度为110mm,但其高温烧结时由于底部没有带环托,所以多孔钨管成品为锥形,锥形长度达80mm。

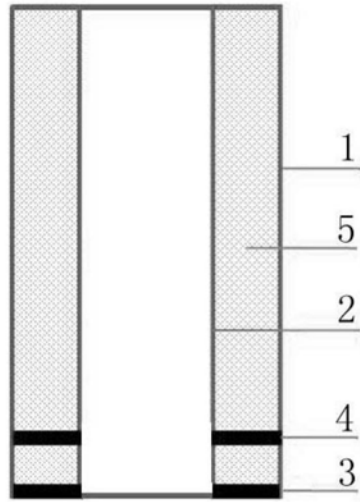


图1

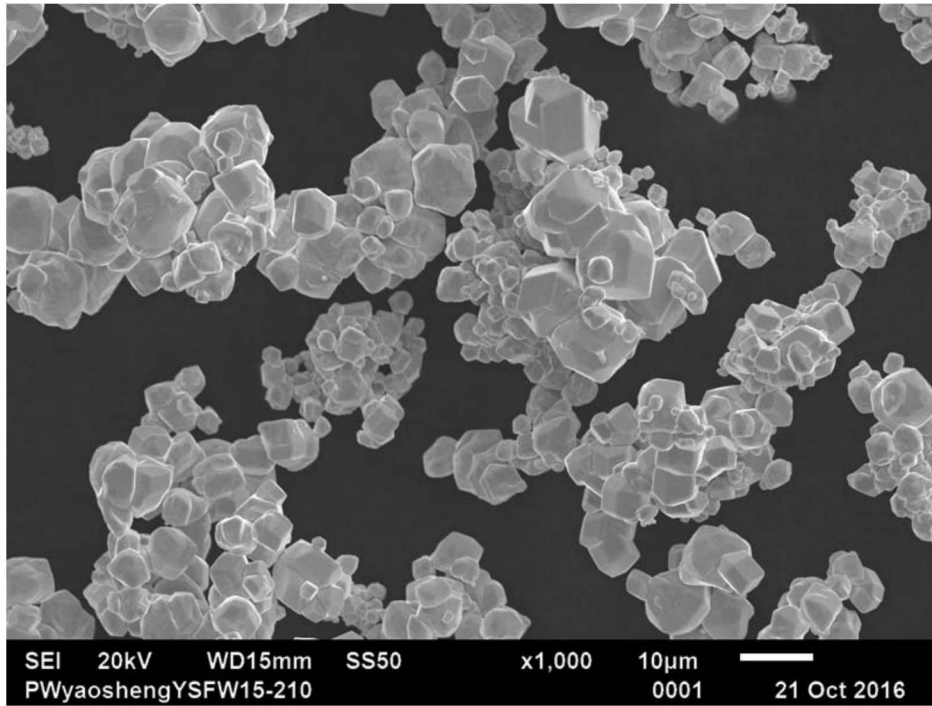


图2

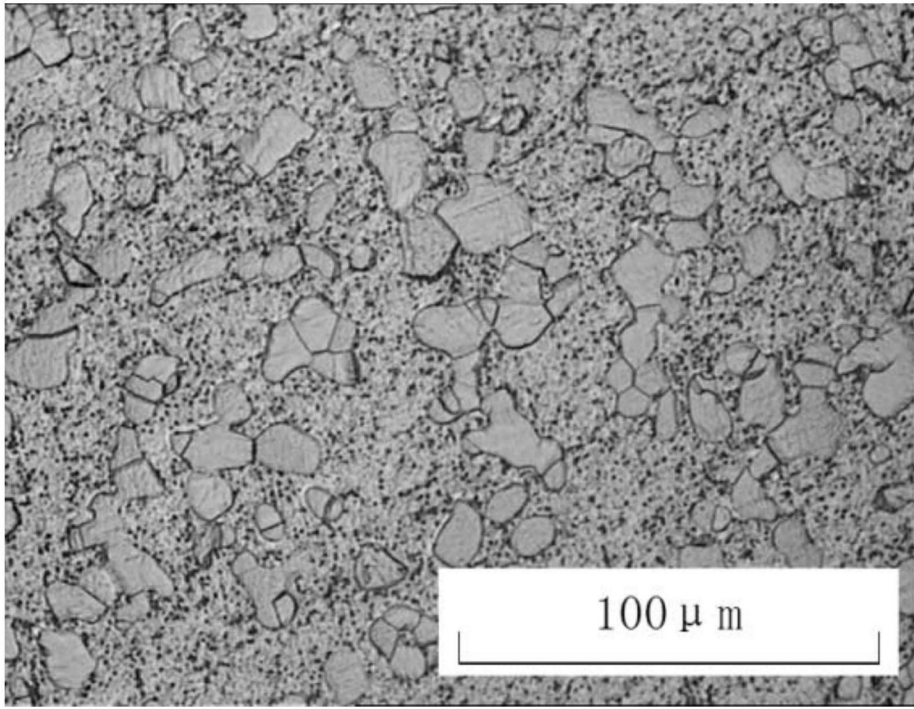


图3

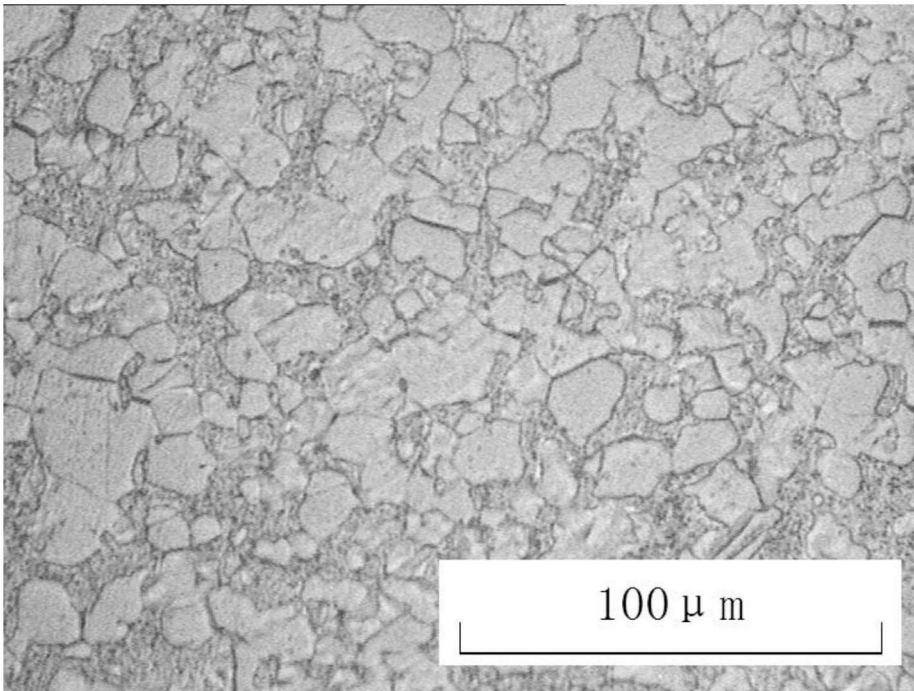


图4

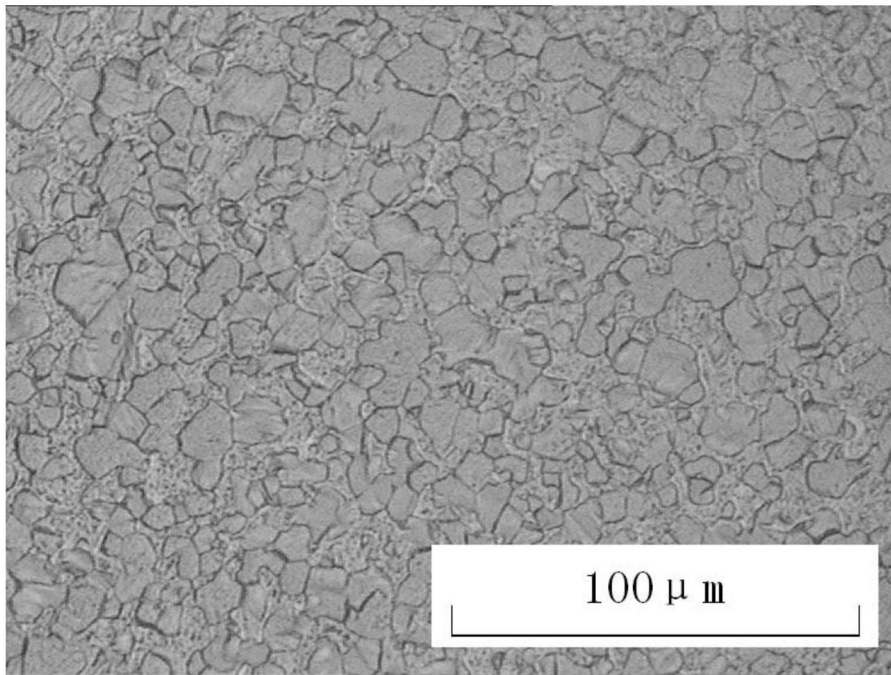


图5