

扩散阴极用多孔钨基体材料的评述

周增林, 何学良, 李 艳, 惠志林, 王 伏, 谢元锋

(有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要: 本文综述了扩散阴极对钨基体材料孔隙特性的设计要求。以其制备为主线, 介绍了钨粉预处理、钨粉成形、钨压坯烧结、多孔钨渗(去)铜、钨骨架的热等静压及深冷加工; 最后总结了钨基体材料的性能表征手段。阴极用钨粉等离子球化、挤压或注射成形是未来的发展趋势; 钨骨架的热等静压改性有助于高的可靠性和长寿命; 多孔钨的深冷加工是一种可持续的先进加工方法, 有望实现钨基体的短流程制造。

关键词: 扩散阴极; 多孔钨基体; 熔渗铜; 不封装的热等静压; 深冷加工

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2386-07

在微波真空电子器件中, 阴极作为电子发射源, 其性能的优劣直接影响到器件的性能及寿命, 被喻为真空电子器件的“心脏”。浸渍扩散式阴极是目前应用最广泛的热阴极^[1], 其中多孔钨基体(图 1)作为阴极的骨架, 其作用如下: (1) 孔洞储备了大量活性发射物质, 为反应提供了巨大的接触表面; (2) 连通的孔洞为反应生成的活性钡提供了迁移通道; (3) 多孔钨表面与活性钡组成表面电子发射系统。因此, 研究满足高功率、高效率、高频率、宽频带微波源的大电流、高可靠、长寿命高性能阴极多孔钨基体材料, 对推动卫星通信及高功率微波器件等的发展具有重要意义^[2-4]。

如何提高阴极发射性能、提升可靠性、延长寿命, 一直是阴极材料研究者的工作重点, 主要在材料成分、结构特性、制备工艺等方面进行了大量实验工作^[5,6]。本文系统综述了扩散阴极多孔钨基体材料不同阶段的制备工艺和表征手段, 为制造高性能的扩散阴极提供材料支撑和工艺指导。

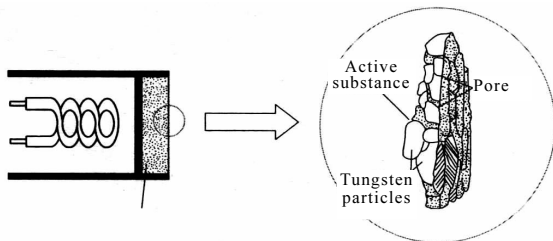


图 1 多孔钨基体示意图

Fig.1 Schematic diagram of porous tungsten matrix

1 钨基体材料的设计要求

钨基体材料的特性包括孔度大小、孔径分布和钨骨架强度等, 对阴极的发射电流、发射活性物质的蒸发耗散和扩散补偿、抗中毒和耐离子轰击能力等都有重大影响。因此, 对其设计有以下要求^[7]:

(1) 一定的孔度。多孔钨基体孔度过大, 强度不足; 孔度过小, 储存发射物质质量不多, 影响阴极寿命。如空间长寿命应用一般要求孔度在 16%~20%。

(2) 孔径适宜, 孔洞分布要均匀。在孔度一定下, 孔径大, 孔洞分布不易均匀; 孔径小, 虽然容易获得均匀分布的孔洞, 但难以填入发射物质。

(3) 避免闭口孔, 因为发射物质填不进闭口孔。

(4) 合适的孔口口径。过大, 阴极工作时发射物质蒸发量大, 影响阴极寿命; 过小, 不但难以填充发射物质, 而且影响参与电子发射的面积, 不利于提高表观发射电流密度。如空间长寿命应用一般要求孔口口径在 0.8~1.5 μm 。

2 阴极用钨粉的制备

钨在工业上具有广泛的用途, 仲钨酸铵 (APT) 先在空气或弱还原气氛下煅烧成黄钨 (WO_3)、蓝钨 ($\text{WO}_{2.9}$)、紫钨 ($\text{WO}_{2.72}$) 或褐钨 (WO_2), 然后再进行氢气还原生产钨粉是目前最常用的方法^[8]。由于工业生产的钨粉很难适应热阴极应用的高要求, 因此首先要对钨粉进行预处理。

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0306000); 进口替代专项

作者简介: 周增林, 男, 1980 年生, 博士, 教授级高工, 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407, 电话: 010-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com

2.1 钨粉的分级

工业制备的钨粉粒度分布范围较宽,即存在“夹细”或“夹粗”现象,其粒径基本呈正态分布或接近正态分布。原料钨粉中的超细颗粒会导致多孔钨基体闭孔率偏高,超粗的二次颗粒团聚体则会导致钨基体孔度出现较大的不均匀性。因此,通常采用射流或流态化分级、自由或离心沉降对工业生产钨粉进行粒度调控^[9-12]。分级后钨粉中的超细颗粒、偏粗颗粒和“团聚体”被有效去除,粒度均匀性得到明显改善;同时,松装和振实密度显著提高,这有助于获得相对高的压坯密度和压坯均匀性。

2.2 钨粉的球化

钨粉的颗粒形貌会对钨材料及其制品的性能产生极大影响。致密规则无缺陷的球形钨粉,不仅流动性好,而且堆积密度大、烧结收缩小,能够保证获得理想的微结构。对于多孔金属材料的透气和过滤应用,采用球形钨粉可以使制品获得更均匀的孔隙分布,并且可以通过调节工艺参数来控制其透气性和孔隙率。在稳定控制球形粉体质量和克服压制成形困难的前提下,球形钨粉的诸多优点决定它将逐步取代常规钨粉应用于多孔钨基材料的制备,其中也包括在扩散阴极材料上的应用。钨粉球化常用方法有卤化钨氢还原法、等离子体法、电弧喷枪法、微波单膜腔法等^[13-15]。

中科院过程工程研究所 Yuan 等^[16]采用射频感应热等离子体球化技术制备出球形度优异的致密钨粉,并将其成形、烧结为多孔钨基体。结果表明,由于球形钨颗粒能保持最初的形貌,因此,得到的多孔钨基体孔隙分布均匀、通孔度高,而且可以通过改变烧结温度等参数来精确调整孔隙度,如25%~30%;然而,其工程化及实际型号上的应用尚有待时日。有研究人员^[17]还将钨粉分级技术与等离子体球化相结合,不仅提高了钨粉球化的可控性和均匀性,还有利于规模连续制备。此外,球化钨粉可用于钨及其合金的增材制造^[18,19]。

2.3 钨粉的重氧化再还原

20世纪70年代后期,原电子工业部曾针对微波管质量不稳定的问题,开展过阴极专用钨粉的选择实验,形成了还原-氧化-还原-干法流态化分级的工艺方法,可控制钨粉颗粒的形状、粒度及组成,化学纯度达到同期美国同类钨粉水平,并最终在自贡硬质合金厂形成了FWB阴极专用钨粉产品的小批量生产线。该工艺的核心技术就是钨粉的重氧化再还原,该专用钨粉的颗粒尖角和棱角较不分明、大颗粒表面附着有卫星球超微颗粒、细颗粒倾向烧

结并团于一体。

国内彭志辉等^[20-22]采用钨粉重氧化再还原技术,通过严格控制多角形钨粉的重氧化温度、时间等参数,使多角形钨粉颗粒上比表面积及活性较大的棱角部分和粗糙部位(突出部分)择优氧化。Jia等^[23]还对重氧化钨粉进行整形和筛分,之后再氢气还原,从而使钨粉颗粒表面更圆滑。该工艺可得到球形或准球形钨粉,且成本较低,其缺点是球化不充分、球化率低。

2.4 钨粉的烧氢净化

将钨粉置于氢气炉中进行净化处理,温度为1650℃左右^[24],其目的是通过烧氢使钨粉颗粒中活性较大、粒径较小的颗粒优先得到足够的能量而合并长大,缩小钨粉粒度分布,同时减小钨基体制备过程中钨颗粒间的内应力,去除C、O等间隙杂质元素,再经研磨过50μm筛,得到烧氢净化钨粉。观察发现烧氢后钨粉的粒径分布有所改善、球形度较好,有利于阴极基体的微观结构变得均匀。也有研究认为,原料钨粉在氢气气氛^[25]或高真空(10^{-3} Pa)下经过不低于700℃的充分净化处理十分必要。

3 阴极用钨粉的成形

压制成形工艺直接影响着钨压坯的密度及其均匀性,压坯密度不均问题将无法在后续烧结过程中解决,其最终影响着阴极多孔钨基体的孔隙特性尤其是孔隙均匀性。

3.1 模压成形

模压成形是最常用的成形方法之一,包括称料、装模、压制、脱模4个工序,压制模具一般由上下模冲和模套组成^[26]。装模时,要尽量控制钨粉在模具内分布均匀、平整,从而保证钨压坯各处压缩一致。压力一般为50~500 MPa。通常,采用单向压制得到的钨坯,靠近上模部分密度高,靠近下模部分密度低;这正是由于钨粉与模具内壁摩擦产生的压力损失。为克服单向压制压力损失引起的钨坯密度分布不均,有如下途径:改善钨粉压制性、采用双向压制结构(包括浮套阴模)、添加成形剂^[27](油酸、硬脂酸、硬脂酸镁、石蜡汽油溶液、诱导铜等)、提高模具内表面光洁度和整体硬度等。

3.2 湿袋冷等静压成形

通常也可采用湿袋法冷等静压成形^[28],是将阴极专用钨粉装入塑胶类模具内并装匀墩实、塞紧扎牢、滚圆擀直、钢套固定,之后直接放进高压容器缸体中,压力通过液体介质均等地作用在粉料模件

的各个方向实现致密化,压力一般为 100~350 MPa。需要注意的是,在压制长径比极大(如 $h/d > 10 \sim 20$)的棒料时,由于钨粉颗粒之间以及钨粉与模具内壁之间摩擦不可避免引起的压力损失,仍会导致沿棒料长度方向存在一定程度的压坯密度梯度分布,即两端密度高、芯部密度低。对于钨铜密度及多孔钨基体孔隙均匀性要求苛刻的扩散阴极应用场合,须尽量减小压制长径比,并根据具体情况适当切除压坯密度均匀性超差的部分。

3.3 挤压成形

挤压成形是指粉末或者粉末压坯在压力作用下,通过规定压模嘴挤压成坯块或制品的一种成形方法。粉末挤压成形法能够生产不同直径和形状的细长棒状钨骨架,压坯的纵横向密度分布都比较均匀,可自动化连续生产,效率高、成品率高、质量稳定。

高立等^[29]人研究了在石蜡作为成形剂的情况下通过挤压成形的方法制备钨骨架的工艺。研究发现,用石蜡作为成形剂进行挤压成形不会带进其它杂质,操作简单、安全可靠、成本低廉;该方法生产的钨骨架浸润性好、密度均匀,能生产相对密度为 70%~90%的钨骨架,性能易于控制。在成形剂残碳量不至于影响发射性能的前提下,挤压成形将是未来扩散阴极用多孔钨大长径比细棒料最有竞争力的成形方法^[30,31]。

3.4 注射成形

注射成形技术(MIM)^[32,33]是一种先进的近净成形技术,其基本工艺为:将经过特定处理的金属粉末与有机粘结剂均匀混合并制成粒状喂料,在注射成形机上以熔融粘结剂为载体将粉末注入模具中成形,然后通过化学溶解或热分解将成形坯中的粘结剂脱除,最后烧结得到最终产品。

北科大秦明礼等^[34]以费氏粒度 5 μm 钨粉为原料,选用石蜡基多组元粘结剂,混炼、挤出、破碎并注射成坯,再经 2 步(溶剂+热)脱脂工艺,最后于氢气下 1900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 180 min 得到多孔钨基体;孔隙均匀连通、烧结变形小,表面质量好。还有研究人员^[35]通过注射成形制备了浸渍扩散阴极,并在浸盐完成后通过机械抛光改变阴极表面的孔度以调控发射性能;制备的 S 型阴极逸出功为 1.9 eV,在亮度温度 1050 $^{\circ}\text{C}$ 、发射电流为 10.9 A/cm^2 时,接近覆贵金属膜层 M 型阴极的水平。

该技术可直接成形几何形状复杂、组织结构均匀的多孔钨基体部件,所制备产品无需或仅需微量的机械加工,可实现自动化连续生产,产品利用率

高、一致性好、成本低。然而,有机粘结剂脱除后的残碳量对钨基体发射性能尤其是可靠性和寿命的影响尚有待进一步验证。

4 钨压坯的烧结

钨压坯一般需要经历两道烧结工序:低温烧结和高温烧结^[36,37]。按加热方式可分为中频感应烧结、钨网(片)电阻烧结和微波烧结等;按气氛可分为干氢烧结、湿氢烧结、真空烧结等。

(1) 低温烧结:烧结温度介于 1200~1500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,保温 30~120 min,氢气露点低于 -40 $^{\circ}\text{C}$ 。低温烧结后,由于热作用,钨坯内部应力基本得到释放,在自然放置的情况下不会发生弹性变形;同时,钨坯中残留的空气与杂质在热膨胀与还原作用下变成气体被排出,达到净化效果;钨颗粒之间初步的扩散联结使得钨坯有一定的机械强度,方便初步车制加工。

(2) 高温烧结:烧结温度为 1900~2200 $^{\circ}\text{C}$,保温 20~60 min,氢气露点低于 -40 $^{\circ}\text{C}$ 。若烧结温度太低,使得钨基体机械强度不够,在随后的高温浸渍活性盐过程中,钨基体将会进一步收缩,孔度发生变化;而烧结温度太高,钨基体则过分收缩,孔度过低将导致钨基体不能浸渍足量的活性盐,阴极的发射能力和工作寿命将受到限制。

5 多孔钨骨架的渗铜

高温烧结成的多孔钨坯性脆,无法车加工,渗铜后则可改善其车削性能。一般采用熔(浸)渗铜法,即将钨烧结坯与铜液接触,铜液通过毛细管力将钨坯中的连通孔隙有效填充,冷却后即可得到钨铜材料,可增加多孔钨的密度、强度、硬度、塑性或冲击韧性等。按渗铜进料方式,可分为吊篮渗、推舟渗、叠层渗、包裹渗等;按渗铜压力情况,可分为无压渗、挤压渗、气压渗等;按渗铜气氛,可分为氢气渗、真空渗、氩气渗等;按渗铜骨架类型,可分为高温烧结纯钨骨架、低温烧结部分混铜钨骨架^[38-40]。

相对于传统电极、喉衬等应用场合,扩散阴极的应用对多孔钨骨架的渗铜提出了更高的要求:渗铜要在微观层面更加充分、更加均匀。否则,在机加工尤其是基于发射质量的精车加工过程中,发射表面未充分均匀渗铜处将可能出现局部破损等缺陷,容易形成强电场并引发击穿,进而影响发射可靠性和均匀性。目前,多孔钨骨架渗铜仍是扩散阴极应用时的必要和关键工序,所制备钨铜材料的综

合性能好, 但生产工艺较为复杂, 生产周期较长。其中, 气压渗铜^[41]、及无压渗铜结合热等静压致密化^[42,43]是扩散阴极用高质量钨铜材料的首选工艺。

6 钨渗铜材料的去铜

钨渗铜材料在车削、切削等加工完成后, 为后续浸渍活性盐工序和压汞法孔隙特性分析等需求, 进行去铜处理, 得到尺寸可控的多孔钨基体和试样。

6.1 物理法

先将钨渗铜材料放入钨或钼材质的坩埚内, 然后将坩埚放入真空腔内, 抽真空至 5×10^{-4} Pa 及以上; 再将钨渗铜材料通过感应式、电阻式或电子束加热至 1600~1900 °C 保温 30~120 min, 加热及保温过程中的真空度不低于 5×10^{-2} Pa; 使钨渗铜材料中的铜蒸发后从表面溢出至真空腔内的冷凝器上, 待坩埚和多孔钨基体降至室温后, 恢复真空腔至常压, 打开腔体并取出多孔钨基体^[44]。该物理法去铜工艺, 简单易行、成本低、效率高, 特殊的冷凝器设计还可避免铜蒸气对真空炉腔的污染^[45]; 是去铜工艺的首选。

6.2 化学物理法

将钨渗铜材料浸泡在体积浓度为 40% 的硝酸溶液中, 并不断更换溶液, 直至溶液不呈蓝色为止, 然后将化学去铜的钨渗铜材料在氢气炉内加热到 1600~1900 °C, 维持 30~60 min, 从而将钨渗铜材料内的残铜蒸散深度去除^[7]。化学法前期去铜工序一般耗时数日, 效率较低且不可避免带来环境污染。

7 多孔钨骨架的热等静压改性

对于烧结多孔钨, 获得高的开孔率(低闭孔率)和高的骨架强度通常是相互矛盾的。低的烧结温度、压坯密度和高的造孔剂含量, 有助于获得高的开孔率, 但骨架强度较低; 反之, 骨架强度提高、开孔率减小。扩散阴极用多孔钨骨架除了要具有适宜的孔隙度及孔径分布以外, 其孔隙要尽可能连通圆化、闭孔要少, 且钨骨架还要有足够的强度; 骨架具有高的强度对高可靠和长寿命应用尤为重要。在获得孔隙适宜、均匀钨烧结体的前提下, 采用热等静压复压复烧技术^[46,47], 也称不封装的热等静压改性 (Capsule-free Hot Isocratic, Pressing HIP), 即温度 1300~1700 °C、压力 140~200 MPa、时间 1~4 h, 一方面, 通过压力辅助下的高温原子扩散, 使钨原子持续流入邻近孔隙, 使钨颗粒之间的烧结颈发育更为完善、孔隙圆化; 另一方面, 通过压力辅助下的高温扩散蠕变和压缩塑性形变, 可大部分甚至全

部消除钨骨架网络中的闭孔及微裂纹等缺陷, 使骨架闭孔率降低、质量提升。因此, 多孔钨骨架的热等静压改性, 可以同时提高开孔率(减少闭孔)和骨架强度, 减弱破坏和断裂倾向, 有助于实现材料和器件的高可靠性和长寿命。

8 多孔钨骨架的深冷加工

高温烧结成的多孔钨骨架室温易脆, 无法车加工, 如上所述, 一般先渗铜或塑料得到钨铜(塑)材料以改善其加工性能, 再进行车削等加工, 其中阴极发射面加工的尺寸公差 $\pm 10 \mu\text{m}$ 、表面粗糙度不高于 $0.8 \mu\text{m}$; 然而, 所渗的铜或塑料在有效支撑孔结构并作为加工润滑剂的同时, 其浸渗和去除工序费时、费力且有可能引起残留污染。美国的 Tarter 等^[48]首先发现基于扩散阴极应用的多孔钨可在液氮温度 (-180 °C) 下直接进行深冷加工, 不仅通过避免常规冷却介质污染、及时排除加工碎屑获得洁净高质量的加工面, 而且使多孔钨工件(韧脆转变温度在室温至 300 °C)因深冷而处于脆性断裂主导的加工机制。后续孙惠斌和 Schoop 的优化研究表明^[49,50]采用改性细晶多晶金刚石刀具可以实现多孔钨的深冷加工, 表面加工的孔度可控且接近基体内部孔度, 有望取代塑性浸渗: (1) 不考虑对表面孔度影响的情况下, 切削速度高达 400 m/min 时可实现多孔钨的韧性剪切, 且表面粗糙度仅为 $0.4 \mu\text{m}$ (获得低的表面粗糙度是深冷加工成功的标志); (2) 在切削速度 250 m/min 时, 多孔钨加工出现了脆性断裂向韧性断裂的突变, 工具磨损和表面粗糙度均明显降低; (3) 低切削速度时, 刀具前角对多孔钨表面形貌有关键影响, 前角越负则表面脆断比例越高, 因而表面孔度越高; (4) 当切削速度 20 m/min、刀具前角 -5° 时, 表面开孔孔度和低表面粗糙度的匹配最佳。针对粗糙和精加工表面的不同需求分别设置加工参数, 可以实现多孔钨的较低成本深冷加工。多孔钨骨架在液氮温度下的直接深冷加工, 有望大大缩短现有扩散阴极钨基体的制造流程, 是未来无污染、可操作、可持续的先进加工方法^[51]。

9 多孔钨材料的表征

9.1 孔隙特性

压汞法 (mercury intrusion method) 的基础物理现象是在给定的外界压力下将非浸润且无反应的液态汞强制压入多孔样品。根据毛细管现象, 若液体对多孔材料不浸润, 则表面张力将阻止液体浸入孔隙; 但对液体施加一定压力后, 外力即克服这种

阻力而驱使液体浸入孔隙。因此,液体充满一给定孔隙所需压力值即可度量该孔径或孔口口径的大小。依据国家标准 GB/T 21650.1-2008,压汞法可测定多孔钨材料的通孔度、孔径大小及其分布、闭孔率等。

小角中子散射 (small-angle neutron-scattering) 是唯一能够表征含闭孔多孔体系的检测手段^[52,53]。通过测量中子散射强度 (I) 分布,并按照 Porod 定律 $I \propto F/Q^4$, 可以计算出总孔表面积 (F); 其中, $Q=2k\sin(\theta/2)$, k 为中子波矢量、 θ 为散射角。

原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy) 通过检测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质^[54]。可以定量表征多孔钨表面的孔密度,测量区域的长宽一般为 100 μm 。

9.2 力学性能

首先将钨渗铜棒料加工为拉伸试样,并进行高温高真空去铜处理,得到多孔钨材料的标准拉伸试样,同样依据 GB/T 228.1-2010 和 GB/T 4338-2006,进行室温和高温力学性能测试。由于多孔钨材料室温脆性,室温下一般只能获取抗拉强度,根据孔隙度和烧结颈发育状态的不同,其数值通常介于 80~300 MPa 之间,高可靠和长寿命应用时建议抗拉强度不低于 150 MPa。此外,还可以通过显微硬度及其分布状态表征多孔钨的结构均匀性和孔度一致性^[55],加载力 200 g;孔隙度 20% 的多孔钨平均显微硬度一般在 220~250 MPa。

10 结束语

1) 高质量的多孔钨基体制备是阴极制造流程中极其重要的环节,是扩散阴极实现高发射的关键工序之一。对孔隙特性有明确的设计要求,如空间长寿命应用要求开孔孔度为 16%~20%、孔口孔径为 0.8~1.5 μm 。

2) 阴极专用钨粉原料的获取是基础。对阴极用钨粉形貌调控,重氧化再还原是历史,等离子球化是未来。阴极用钨粉压制目前多采用模压和湿袋冷等静压成形,而挤压或注射成形是发展趋势。气压渗铜、及无压渗铜结合热等静压致密化是高质量钨铜材料的优选工艺,高温高真空物理法是去铜工艺的首选。

3) 烧结多孔钨骨架的热等静压复压复烧改性,有助于实现材料和器件的高可靠性和长寿命。此外,在液氮温度下对多孔钨骨架进行直接深冷加工是近年来的研究热点,其是一种无污染、可持续的先进

加工方法,未来有望完全替代浸渗工序。

4) 对于多孔钨基体材料的表征,除常规的力学性能检测、扫描电镜观察及图像分析、压汞法测试外,还可以采用小角中子散射、原子力显微镜及显微硬度测量等多角度表征其孔隙特性。

参考文献 References

- [1] Yamamoto S. *Reports on Progress in Physics*[J], 2006, 69(1): 181
- [2] Xia Yang(夏扬), Xie Yuanfeng(谢元锋), Jiang Heng(姜珩) *et al. Vacuum Electronics* (真空电子技术)[J], 2017(3): 42
- [3] Li Ji, Yu Zhiqiang, Shao Wensheng *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 251(1-4): 151
- [4] Barik R K, Bera A, Raju R S *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 276(7): 817
- [5] Li Na, Jr L N C, Gamzina D *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2016, 27(5): 1933
- [6] Get'man O I, Skorokhod V V. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 2015, 53(11-12): 701
- [7] Technical Manual for the Production of Electronic Industry Editorial Committee(电子工业生产技术编委会). *Technical Manual for the Production of Electronic Industry 4-Vacuum Electron Device* (电子工业生产技术手册 4-电真空器件卷)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990: 635
- [8] Zhang Qixiu(张启修), Zhao Qinsheng(赵秦生). *Tungsten and Molybdenum Metallurgy*(钨钼冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 240
- [9] Yin Shengyi(阴生毅), Wang Yu(王宇), Wang Xinxin(王欣欣). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2010, 25(2): 31
- [10] Huang Hua(黄化), Qin Mingli(秦明礼), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2210
- [11] Li Rui, Qin Mingli, Liu Chengcheng *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28(6): 1603
- [12] Li Hanguang(李汉广), Rao Feizhen(饶翡珍), Zhao Qinsheng(赵秦生) *et al. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy*(中南矿冶学院学报)[J], 1990, 21(1): 52
- [13] Zhang Haibao(张海宝), Yuan Fangli(袁方利), Bai Liuyang(白柳杨). *China Tungsten Industry* (中国钨业)[J], 2011, 26(1): 27
- [14] Sheng Yanwei(盛艳伟), Hao Junjie(郝俊杰), Guo

- Zhimeng(郭志猛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2033
- [15] Li Jun(李俊). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 20(S2): 135
- [16] Li Baoqiang, Sun Zhiqiang, Jin Huacheng *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 105
- [17] Li Rui, Qin Mingli, Huang Hua *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2017, 28(12): 3158
- [18] Wang Linzhi, Wu Jiaojiao, Zhang Daijun. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 67: 90
- [19] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2018, 92: 112
- [20] Peng Zhihui(彭志辉), Li Hanguang(李汉广). *Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 1999, 19(2): 60
- [21] Xie Zhonghua(谢中华), Chen Shumao(陈树茂), Wang Wenhua(王文华) *et al.* *China Tungsten Industry* (中国钨业)[J], 2009, 24(4): 40
- [22] Li He(李鹤). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015: 10
- [23] Wang Congcong, Jia Chengchang, Gao Peng *et al.* *Rare Metals*[J], 2015, 34: 1
- [24] Liu Hao(刘浩). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2008
- [25] Bao Jixiu, Wan Baofei. *Applied Surface Science*[J], 2006, 252(16): 5873
- [26] Huang Peiyun(黄培云). *Power Metallurgy Principle*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 169
- [27] Wu Huabo(吴化波), Wang Zhifa(王志法), Liu Jinwen(刘金文) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2008, 32(3): 40
- [28] He Xueliang(何学良), Zhou Zenglin(周增林), Chen Yun(陈昀) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2017(5): 59
- [29] Gao Li(高立), Ma Haoran(马浩然). *Powder Metallurgy Technique* (粉末冶金技术)[J], 1994(2): 109
- [30] Liu Wensheng, Cai Qingshan, Ma Yunzhu *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 233
- [31] Ma Yunzhu, Zhang Jiajia, Liu Wensheng *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 71
- [32] Ho P W, Li Q F, Fuh J Y H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485(1-2): 657
- [33] Cheng Jigui, Wan Lei, Cai Yanbo *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2010, 210(1): 137
- [34] Li Rui(李睿), Qin Mingli(秦明礼), Chen Pengqi(陈鹏起) *et al.* *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2016(5): 45
- [35] Hong Yongjun, Lee Seong, Shin Jin-Woo *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2016, 16(10): 1431
- [36] Coble R L. *Journal of Applied Physics*[J], 1961, 32(5): 787
- [37] Blaschko O, Prem M, Leichtfried G. *Scripta Materialia* [J], 1996, 34(7): 1045
- [38] Chen Wei(陈伟), Kuang Yonggeng(邝用庚), Zhou Wuping(周武平). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(1): 11
- [39] Xiong Degan(熊德赣), Cheng Hui(程辉), Liu Xicong(刘希从) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(3): 111
- [40] Das J, Chakraborty A, Bagchi T P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26: 530
- [41] Bai Guangzhu, Li Ning, Wang Xitao *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 1648
- [42] Kumar A, Bai Y, Eklund A *et al.* *Procedia Manufacturing*[J], 2017, 10: 935
- [43] Mohammed K S, Rahmat A, Aziz A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(7): 1088
- [44] Liu Yanwen(刘燕文), Wang Xiaoxia(王小霞), Zhu Hong(朱虹) *et al.* *Chinese Patent*(中国专利), 201310208189.9[P]. 2013
- [45] Liu Yanwen(刘燕文), Tian Hong(田宏), Lu Yuxin(陆玉新) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2018, 38(1): 1
- [46] Ishizaki K, Okada S, Fujikawa T *et al.* *US Patent*, 5126103[P]. 1992
- [47] Ishizaki K, Takata A, Okada S. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 1990, 98: 533
- [48] Tarter J, Effgen M, Pusavec F *et al.* *IEEE International Vacuum Electronics Conference*[C]. Monterey: IEEE, 2008

- [49] Sun Huibin(孙惠斌). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2017, 527(8): 16
- [50] Schoop J, Ambrosy F, Zanger F *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 229: 614
- [51] Jawahir I S, Attia H, Biermann D *et al. CIRP Annals - Manufacturing Technology*[J], 2016, 65(2): 713
- [52] Blaschko O, Glas R, Krexner G *et al. Physical Review Letters* [J], 1994, 42(1): 43
- [53] Harmat P, Bartha L, Grosz T *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2000, 276-278(3): 826
- [54] Higuchi T, Nakamura O, Matsumoto S *et al. Applied Surface Science*[J], 1999, 146(1-4): 51
- [55] Selcuk C, Bentham R, Morley N *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58(12-13): 1873

Review on the Porous Tungsten Matrix Materials of Dispenser Cathodes

Zhou Zenglin, He Xueliang, Li Yan, Hui Zhilin, Wang Fu, Xie Yuanfeng

(GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: This paper first reviewed the pore design requirements of porous tungsten matrix materials (PTMM). Secondly, the preparations of PTMM as the main line were introduced, including the process of tungsten powder pretreatment and forming, tungsten compact sintering, copper infiltration and removal, porous tungsten HIP and cryogenic machining. Finally, the test methods of properties of PTMM were summarized. Tungsten powders plasma spheroidization, tungsten compact extrusion and injection moulding are a future development trend for the dispenser cathodes matrix. Porous tungsten capsule-free HIP contributes to high-reliability and long-life of dispenser cathodes. Porous tungsten cryogenic machining, an advanced sustainable process, is capable of short process manufacturing for porous tungsten matrix of dispenser cathodes.

Key words: dispenser cathodes; porous tungsten matrix; copper infiltration; capsule-free HIP; cryogenic machining

Corresponding author: Zhou Zenglin, Ph. D., Professor, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, P. R. China, Tel: 0086-10-60662616, E-mail: zhouzenglin@grinm.com