

放电等离子烧结原位制备 LaB₆ 多晶纳米块体 阴极材料

周身林, 刘丹敏, 张久兴, 金 帅

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 用氢直流电弧法制备 La-LaH₂ 纳米粉末, 再采用放电等离子烧结技术, 在原位、“无氧”条件下成功制备高纯 LaB₆ 多晶纳米块体热阴极材料, 并系统研究放电等离子烧结温度、压强对材料物相、结构和性能的影响。结果表明, 材料中形成单相的 LaB₆, 纯度达到 99.867%, 平均晶粒尺寸为 120 nm, LaB₆ 纳米块体相对密度达到 99.2%, 维氏硬度达到 17.4 GPa, 抗弯强度高达 245.6 MPa, 已达单晶材料的理论抗弯强度值。

关键词: 放电等离子烧结; 多晶 LaB₆; 纳米块体; 热阴极

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0313-05

LaB₆ 是一种具有特殊晶体结构的硼化物^[1], 熔点高、硬度大, 兼有良好的化学稳定性, 是性能优异的热阴极发射材料。与普通高温阴极相比, LaB₆ 具有逸出功低、发射电流密度大、耐离子轰击、耐强电场、抗辐射、使用寿命长等优点。因而被广泛应用于等离子体源、电镜、电子束焊机、电子束曝光机、俄歇谱仪等设备当中, 尤其应用于一些需要获得精密可控电子束的微细加工设备^[2-6]。

自 1950 年 Lafferty 发现六硼化镧的优异热发射特性以来, 许多国家对 LaB₆ 进行了研究。乌克兰国家科学院材料问题研究所采用定向凝固、区域提纯等手段制备了性能优异的 LaB₆ 复合材料和单晶体。美国、日本也分别开展 LaB₆ 多晶烧结及单晶应用方面的研究^[7]。

国内的研究主要集中在 LaB₆ 阴极电子枪的设计及性能测试上, 高质量的单晶、多晶粉末及块体的制备技术和国外相比还有很大差距。理论上来说, LaB₆ 单晶的发射能力要比多晶强很多, 但单晶一般是采用区域熔炼法制备^[8], 制造困难、价格很高、且尺寸有限, 限制了它的应用范围。多晶由于能制造出较大尺寸, 应用领域要比单晶广泛得多。我国由于多晶制备技术的落后已经在很大程度上限制了 LaB₆ 的应用, 很多领域中的阴极还是采用传统的钨阴极。

LaB₆ 多晶块体的制备过程通常分为两步: 先用硼热法或碳化硼还原法制备 LaB₆ 粉末; 再采用热压合或烧结制备块体。但工艺复杂, 纯度及成相很难控制。山东大学的于化顺等人研究发现, 热压烧结制备 LaB₆

多晶的最佳工艺为烧结温度 2100 °C, 烧结时间 2 h, 外加压力 50 MPa。得到的多晶致密度最多达 92%, 抗弯强度为 110 MPa^[9]。而普通烧结制备的 LaB₆ 多晶块体往往因为纯度不够(比如含 C 量较高), 导致产品置于空气中一段时间后容易开裂^[10], 难以实际应用。

本研究在原集成创新的纳米粉末制备与放电等离子烧结(SPS)一体化的“无氧”(氧含量低于 5×10⁻⁷)、原位实验系统中, 首先采用氢直流电弧法制备 La-LaH₂ 纳米粉末, 克服 La 纳米粉末制备难和易氧化的技术瓶颈, 然后采用 SPS 技术在无氧、原位条件下制备得到高纯 LaB₆ 多晶纳米块体, 对其微观结构和性能进行表征, 并分析 SPS 烧结工艺对结构及性能的影响。

1 实验方法

1.1 氢直流电弧法制备 La-LaH₂ 纳米粉末

本实验原拟用直流电弧法在 Ar 气氛保护下直接制备纯 La 纳米粉末, 但经实验发现, 该法在制备 La 纳米粉末过程中, La 的产率极低, 约为 2 g/h, 无法实际应用。随后采用在氩气氛中加氢气, 利用稀土金属的氢化以促进 La 的分解, 使产率大幅提高到 100 g/h。同时由于稀土金属氢化固有的特点, 最终得到的产物为 La-LaH₂ 混合纳米粉末。

实验中反应室抽高真空之后通入比例为 3:1 的氢、氩混合气体。起弧后控制电流、电压分别为 100 A, 25 V 左右, 粉末的产率达到 100 g/h。制备得到的纳米粉末经传动装置传送至 SPS 腔体中进行烧结, 整个过

收到初稿日期: 2008-01-24; 收到修改稿日期: 2008-03-10

基金项目: 教育部创新工程重大项目培育资金项目(705004)

作者简介: 周身林, 男, 1974 年生, 博士生, 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022, 电话: 010-67392169,

程都是在“无氧”环境下进行。

1.2 SPS 制备 LaB₆ 多晶纳米块体

合成 LaB₆ 的另一原料 B 粉直接从企业购置，纯度为 99.2%，粉末粒度为 20~40 nm。在无氧条件下将 La-LaH₂ 纳米粉末与 B 纳米粉末按 1:0.46(质量比)配料，经混粉、装模(石墨模具内径 $\phi 20$ mm)、预压成形后进行 SPS 烧结。

实验在型号为 SPS-5.40-MV 放电等离子烧结系统上进行。SPS 的烧结制度为：升温速率 100 °C/min；烧结加压分别为 50, 80 MPa；烧结温度 1100~1350 °C；采用真空烧结；保温 10 min 或不保温。

试样在真空中冷却后取出，并对其表面进行研磨抛光处理，试样颜色为紫红樱桃色，如图 1 所示。采用 XRD 仪测定物相。用 XRF 分析成分。用 TEM 进行结构表征。用阿基米得法测定相对密度。用显微硬度计测定试样的维氏硬度。用三点弯曲法测定抗弯强度。



图 1 50 MPa 下 1250 °C 不保温烧结 LaB₆ 试样照片

Fig.1 Photo of LaB₆ specimen sintered at 50 MPa and 1250 °C without holding

2 结果与讨论

2.1 La-LaH₂ 混合纳米粉末 TEM 分析

La-LaH₂ 纳米粉末的 TEM 照片如图 2 所示。颗粒形貌为球形，大小均匀，表面光滑，直径 20 nm 左右。

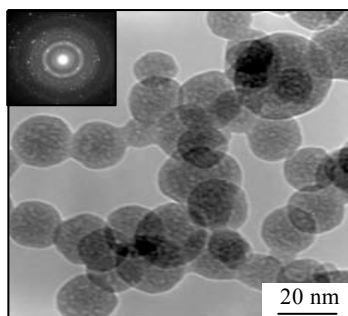


图 2 La-LaH₂ 纳米粉末的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of La-LaH₂ nanopowders

2.2 LaB₆ 块体物相的测定与晶粒度及纯度分析

实验发现，SPS 制备 LaB₆ 的烧结时间为 14 min，烧结温度为 1300 °C 左右，比普通热压烧结大大缩短烧结时间和降低烧结温度。

试样的 XRD 图谱如图 3 所示。LaB₆ 相衍射峰尖锐，说明试样结晶良好，未见杂相。

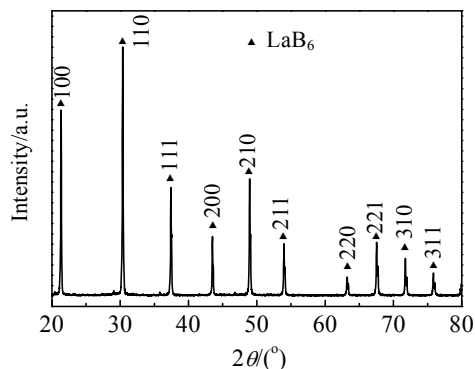


图 3 50 MPa 下 1350 °C 不保温烧结 LaB₆ 试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the LaB₆ sintered at 50 MPa and 1350 °C without holding

根据 XRD 数据，利用 Scherrer 公式计算出该试样的晶粒尺寸为 98 nm，晶格常数为 0.414 83 nm，比理论值 0.4157 nm 要小一些。分析认为，这是由于纳米材料的界面原子排列比较混乱，其体积百分数比常规多晶材料大很多，所以即使纳米材料的晶粒组元的结构基本与常规晶体相似，但由于尺寸小，大的表面张力使晶格常数减小。

采用 X 荧光光谱(XRF)分析试样的元素成分，试样所含 LaB₆ 的纯度高，达到 99.867%。

2.3 温度对烧结的影响

图 4 为相同压力(50 MPa)和不同温度烧结试样的 XRD 图谱。从中可看出：在 50 MPa 压力下，1200，1300 和 1350 °C 3 种不同烧结温度都能得到均一单相的 LaB₆，结晶良好，纯度高；其衍射峰信号随烧结温度升高而增加，这说明 LaB₆ 相结构随烧结温度的增加更趋完善。

实验中发现，如果烧结温度不够，即使压力增大也不能完全得到纯相。图 5 为 80 MPa 下 1200 °C 不保温烧结得到试样的示意图。圆柱试样分为 2 个同心圆柱区，中间部分已经形成纯 LaB₆ 相，颜色为紫红樱桃色，而边缘还未合成均一的 LaB₆ 相，因此颜色为灰黑色。图 6 为其内外圆柱两部分物质的 XRD 图谱。能看出边缘区为 LaB₆ 和 LaB₄ 的混合相及材料边缘与碳纸作用生成的微量的 LaB₂C₂ 相。这种现象需要从 SPS 模具内的温度分布来解释，电流在流经试样产生热量烧结过程

中，温度从中心沿径向向外的分布是逐渐降低的^[11]，因此试样内部比边缘更容易烧结成 LaB₆ 相。

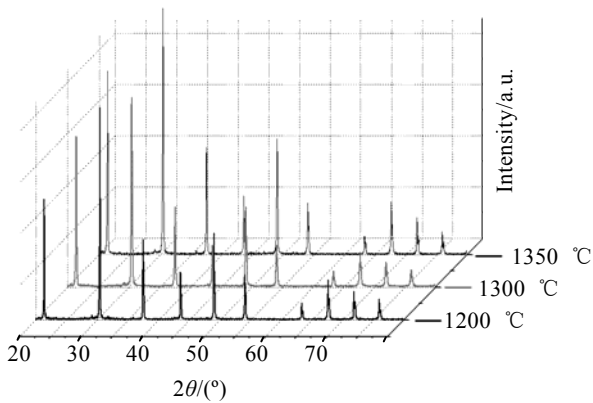


图 4 50 MPa 下不同温度烧结试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of specimens sintered at 50 MPa and different temperatures

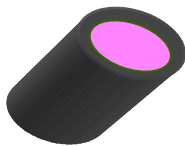


图 5 80 MPa 下 1200 °C 不保温烧结 LaB₆ 试样示意图

Fig.5 Illustration of LaB₆ specimen sintered at 80 MPa, 1200 °C without holding

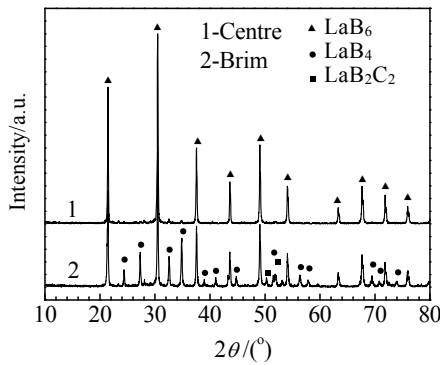


图 6 80 MPa 下 1200 °C 不保温烧结 LaB₆ 试样的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of LaB₆ specimen sintered at 80 MPa, 1200 °C without holding

2.4 压强对烧结的影响

压强对烧结的影响也很显著，研究发现，在相同的烧结温度下，烧结压强越大，烧结所需保温时间越长。或者说，烧结压强越大，所需烧结温度越高。这

与 SPS 烧结机制有关。因为 SPS 烧结时，电压变化不大，电流通过粉末时形成的焦耳热的大小与粉末的电阻有关，压力越大，粉体越密实，阻值越小，由焦耳定律 $Q=I^2Rt$ 可知，产生的热量就少，相应部位的温度较低，所以影响烧结过程中 LaB₆ 相的形成。

通过研究发现，50 和 80 MPa 2 种压强下，不保温时，SPS 烧结合成 LaB₆ 最低温度分别为 1200 和 1250 °C。

2.5 LaB₆ 试样的相对密度

测得烧结温度 1100~1400 °C 范围内试样的相对密度在 96.5%~99.2%之间，而普通热压烧结方法制备 LaB₆ 块体所能达到的最大相对密度大约为 92%^[9]。可知 SPS 烧结制备的纳米 LaB₆ 块体的相对密度显著提高。

图 7 为 50 MPa 和不同烧结温度下不保温得到试样的致密度曲线。从中看出，相对密度随烧结温度的升高而增加，但温度超过 1300 °C 之后相对密度又随烧结温度的升高而下降。分析认为：烧结温度越高，晶粒长大的驱动力就越大，某些晶粒的异常长大必将破坏晶界的致密性，使气孔增多，从而降低试样的相对密度。从图 7 可知，如果只考虑烧结块体的相对密度，50 MPa 和不保温 SPS 烧结 LaB₆ 块体的最佳温度为 1300 °C。

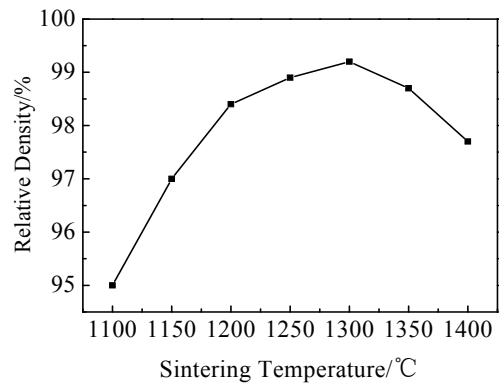


图 7 烧结温度对试样致密度的影响

Fig.7 Density as a function of sintering temperature

2.6 LaB₆ 块体的微观结构

LaB₆ 试样的 TEM 照片及选区电子衍射花样如图 8 所示。可见，晶界结合致密，无其它晶界相存在；晶粒大小均匀，晶粒形态规则，晶体为等轴晶。平均晶粒尺寸为 120 nm 左右。

2.7 LaB₆ 块体的显微硬度

图 9 为 50 MPa 和不同烧结温度下不保温制备 LaB₆ 试样的维氏硬度曲线。从中可看出，显微硬度随试样烧结温度的升高而增加，其范围在 13.4~17.4 GPa

之间,比热压烧结方法制备得到 LaB₆ 多晶块体的硬度 430 MPa^[12]要大得多。

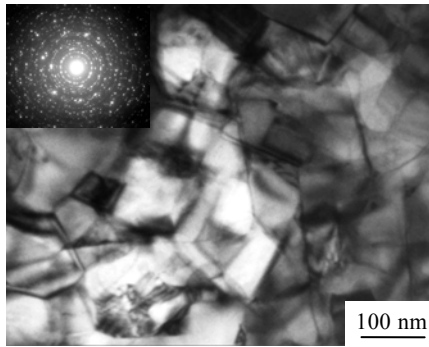


图 8 LaB₆ 试样 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.8 TEM images of LaB₆ specimen

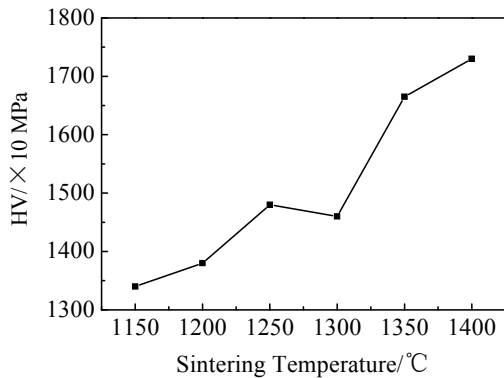


图 9 烧结温度对试样显微硬度的影响

Fig.9 Hardness as a function of sintering temperature

2.8 LaB₆ 块体的抗弯强度

实验按 JISB0621 标准测试了 4 种试样 (50 MPa, 烧结温度分别为 1200, 1250, 1300, 1350 °C, 不保温) 的抗弯强度,测得的数值范围为 219~245.6 MPa, 结果如图 10 所示。可见, SPS 烧结 LaB₆ 纳米多晶块体的抗弯强度已达单晶材料的理论强度值 200~250 MPa^[12], 这说明 SPS 制备的 LaB₆ 纳米块体具有很高的抗弯强度。

2.9 LaB₆ 块体的电阻率

图 11 为 1300 °C 烧结 LaB₆ 试样的电阻率与测试温度关系曲线。从中可见, 在实验温度范围内, LaB₆ 纳米块体的电阻率总体是随温度升高而增加, 但在 300 °C 处电阻率降到最低点, 为 2.0598 × 10⁻⁷ Ω.m, 这个电阻率接近其为粗晶状态时的值, 而在其他温度点, 电阻率均高于这个值。这说明 LaB₆ 纳米块体的电阻率比普通粗晶 LaB₆ 的电阻率大。

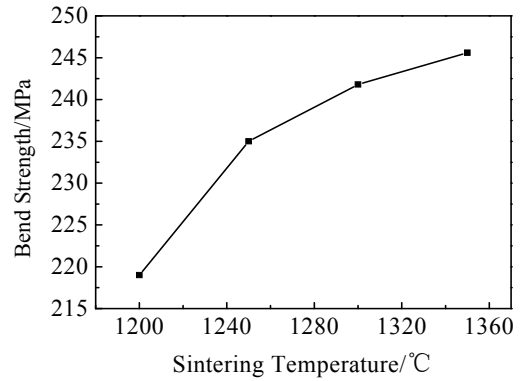


图 10 烧结温度对试样抗弯强度的影响

Fig.10 Bend strength as a function of sintering temperature

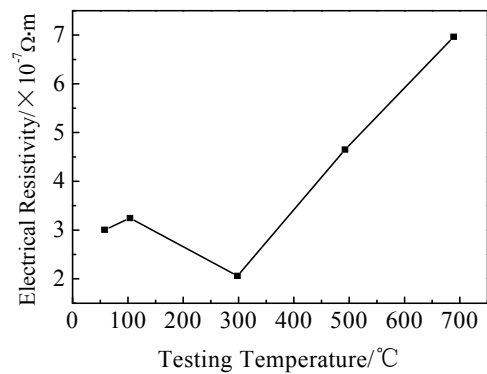


图 11 LaB₆ 试样电阻率与测试温度关系曲线

Fig.11 Electric resistivity as a function of testing temperature

3 结 论

1) 氢直流电弧法制备 La-LaH₂ 纳米粉末产率高, 粉末大小为 20 nm 左右。

2) 用 SPS 在原位、“无氧”条件下制备得到均一单相的高纯 LaB₆ 多晶纳米块体, 纯度为 99.867%, 平均晶粒尺寸为 120 nm。SPS 和其他烧结方法相比, 显著地降低烧结温度, 缩短烧结时间。

3) SPS 烧结试样的相对密度在 96.5%~99.2% 之间, 维氏硬度范围在 13.4~17.4 GPa 之间, 都比其他烧结方法制备的 LaB₆ 多晶块体提高很多。

4) SPS 烧结制备多晶 LaB₆ 纳米块体的抗弯强度为 219~245.6 MPa, 已达单晶材料理论抗弯强度值, 显著地提高了抗弯性能。

参考文献 References

[1] Nishitani R, Aono M, Tanaka T *et al. Surf Sci*[J], 1980, 95:

- [2] Broes A N, Vac J. *Sci Technol*[J], 1973, 10: 973
- [3] Paderno V N, Paderno Y B, Pilyankevich A N. *J Less-Common Met*[J], 1979, 67: 431
- [4] Mushiaki M, Akaishi K, Mori T. *Mater Sci Eng A*[J], 1993, 163: 177
- [5] Nakamoto M, Fukuda K. *Appl Surf Sci*[J], 2002, 202: 289
- [6] Chang-Ming Chen, Zhang L T, Zhou W C *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 1998, 191: 873
- [7] Zheng Shuqi(郑树起), Min Guanghui(闵光辉), Yu Huashun(于化顺) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2000, 24(3): 50
- [8] Otani S, Aizawa T, Yajima Y *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2002, 234: 431
- [9] Gao Ruilan(高瑞兰), Yu Huashun(于化顺), Han Jiande(韩建德) *et al. Journal of Shandong University*(山东大学学报)[J], 2002(6): 593
- [10] Zhang Cuiwei(张粹伟). *Optoelectronic Technology*(光电子技术)[J], 1989(03): 35
- [11] Wang Yucheng *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2002, 90: 34
- [12] Yu Pulian(于普涟). *Fabrication and Applying of Lanthanum Hexaboride Polycrystalline*(六硼化镧多晶材料的制备与应用)[D]. Ji'nan: Shandong University, 2001

Nanostructured Bulk Polycrystal LaB₆ Cathode Prepared by *in-Situ* Spark Plasma Sintering

Zhou Shenlin, Liu Danmin, Zhang Jiuxin, Jin Shuai

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: In order to obtain LaB₆ cathode with high-purity and excellent properties, La and LaH₂ nanopowders were prepared by hydrogen arc plasma method, and then La-LaH₂ and B nanopowders were sintered to fabricate the high-purity LaB₆ polycrystal nano-bulk cathode by *in situ* SPS (Spark Plasma Sintering) in a oxygen free system. The effects of sintering temperature and pressure on the phases, microstructure and properties of the nano-bulk were systematically studied. The results show that the single-phase LaB₆ was formed in the nano bulk with a high purity of 99.867% and an average crystal size of about 120 nm. The relative densities of nano-bulk LaB₆ is up to 99.2%, and its hardness is up to 17.4 GPa, the bend strength of the polycrystal LaB₆ is as high as around 245.6 MPa, the theoretical bend strength value of single crystal.

Key words: spark plasma sintering (SPS); LaB₆ polycrystal; nanostructure bulk; hot cathode

Biography: Zhou Shenlin, Candidate for Ph. D., The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, P. R. China. Tel: 0086-10-67392169