

$(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 阴极材料的微观结构及热电子发射性能

杨新宇¹, 王子炫¹, 李梓萌¹, 程和法¹, 赵威¹, 王衍¹, 罗时峰¹, 韩翠柳², 张久兴¹

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 安徽 230009)

(2. 安徽尚欣晶工新材料科技有限公司, 合肥 安徽 230031)

摘要: 六硼化镧 (LaB_6) 是优异的热阴极高温陶瓷材料, 然而脆性较高导致难以加工, 限制了其进一步的工程化应用。为改善材料的力学性能同时保证其热发射水平, 本研究将低功函数的 BaB_6 和高弹性模量的 VB_2 加入到 LaB_6 中, 利用放电等离子烧结技术, 在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ - 40 MPa - 5 min 的工艺条件下, 获得了致密度为 98.57% 且基体为单相固溶体的 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料。随着烧结温度从 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $1900\text{ }^\circ\text{C}$, 复合材料的平均晶粒尺度从 $(2.68\pm 1.44)\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $(7.21\pm 1.37)\text{ }\mu\text{m}$ 、维氏硬度从 $(16.57\pm 0.88)\text{ GPa}$ 升高到 $(24.89\pm 1.26)\text{ GPa}$ 、断裂韧性从 $(1.95\pm 0.16)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $(3.81\pm 0.28)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、最高抗弯强度达到 376.32 MPa , 裂纹偏转和裂纹分叉是复合材料的主要增韧机制; $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料最高热电子发射电流密度为 7.56 A/cm^2 、最小功函数为 2.97 eV 。

关键词: $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料; 放电等离子烧结技术; 微观组织; 力学性能; 热发射性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)10-2621-08

1 引言

稀土六硼化镧 (LaB_6) 陶瓷具有高熔点 ($2715\text{ }^\circ\text{C}$)、低功函数、低的高温蒸发率以及较高的耐离子轰击等优点^[1-2], 是优异的热阴极材料, 广泛应用于电子显微镜、电子束焊机、卫星、3D 打印等国防和民用高技术领域^[3-8]。

六硼化镧有多晶和单晶两种晶态, 多晶的优势在于大尺寸和低成本, 目前 LaB_6 多晶是航天电推力器上空阴极的核心材料。然而由于陶瓷材料的硬脆性, 使得六硼化镧在空心加工过程中容易脆断。大量研究^[9-13]证实: 将高弹性模量 MeB_2 ($\text{Me}=\text{Zr}, \text{V}, \text{Hf}, \text{Ti}$ 等) 加入到 LaB_6 中, 形成 $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ 复合材料, 可显著改善 LaB_6 的力学性能, 而且 MeB_2 与 LaB_6 在高温下不固溶^[14], 可以在较高温度范围内保持良好的稳定性, 从而发挥两相各自的优势。

$\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ 复合材料的制备技术有传统热压和放电等离子烧结技术。传统热压技术主要靠模具进行传热, 加热效率低, 高温停留时间长, 晶粒易长大^[15]; 放电等离子烧结技术利用颗粒间高频脉冲放电产生放电热和焦耳热对粉末颗粒进行快速加热, 而且脉冲波可以净化粉末表面氧化物, 提高材料的烧结特性, 可以实现在较低温度下获得高致密材料^[16-18]。高瑞兰等^[19]采用热压技术, 在 $T=1800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P=35\text{ MPa}$ 、 $t=20\text{ min}$ 条件下, 使用 Ni 烧结助剂制备了 $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ 复合材料, 获得的致密度为 95.5% , 断裂韧性为 $3.70\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Wang 等^[20]采用放电等离子烧

结技术, 在 $T=1800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P=40\text{ MPa}$ 、 $t=5\text{ min}$ 下制备了致密度 98.97% 的 $\text{LaB}_6\text{-(Ti, Zr)B}_2$ 复合材料, 将材料的断裂韧性提高到 $4.43\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。相同温度下, 放电等离子烧结技术没有使用助烧结剂, 并在更短的保温时间下得到了致密度更高, 性能更好的样品。

最近 Neseemlov 等^[21]采用定向凝固制备了 $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$ 共晶复合材料, 发现该材料的断裂韧性达到 $6.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 维氏硬度为 20.5 GPa 。然而 VB_2 作为增韧相加入 LaB_6 中, 不参与电子发射, 必然影响材料的热发射性能, 因此, 需要对基体进行改性, Ma 等人^[22]发现 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ 材料的功函数低于 LaB_6 , 其中 $\text{La}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{B}_6$ 的功函数最低, 为 1.84 eV 。Zhao 等^[23]采用第一性原理方法将成分优化到 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{B}_6$, 功函数降低到 1.75 eV 表现出了很大的热发射潜力。因此, 有必要将 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{B}_6$ 与 VB_2 进行复合, 然而目前还没有关于 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的报道。

基于此, 本实验以 LaB_6 、 BaB_6 、 VB_2 粉末为研究对象, 利用高能球磨技术与放电等离子烧结技术, 实现 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 固溶, 同时获得 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料, 研究烧结工艺参数对复合材料的致密化、微观组织和性能的影响。

2 实验

本实验采用纯度为 99.9% 的 LaB_6 、 BaB_6 、 VB_2 商业粉

收稿日期: 2026-02-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51501051, 52204387); 合肥工业大学学术人才自主创新项目 (JZ2024HGTG0294)

作者简介: 杨新宇, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 安徽 230009, E-mail: xyyinuang@hfut.edu.cn

末为原料,粒径均为 40 μm 。首先将 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 粉末与 VB_2 粉末按照 64wt%:36wt%的比例进行配制,然后置于振动式高能球磨机(GN-3,沈阳欧特真空)中,于氩气氛围中进行均匀化处理。磨球直径分别为 2、4 和 8 mm,球与粉的质量比约等于 1:10,混合 8 h。球磨结束后将粉末取出,置于干燥箱(ZK-3BY,天津中环电炉)中,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h。

本实验采用放电等离子烧结炉(LABOX-350RS, SINTER LAND INC, Japan)进行复合材料的制备,首先取定量干燥后的 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 粉末装入 $\Phi 13\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的石墨模具中,为方便脱模需要在模具和粉末之间放置厚度为 0.3 mm 碳纸,然后进行预压,压力为 6 MPa,时间为 60 s。随后在模具外层裹上保温碳毡,并置于放电等离子烧结炉中,然后在真空度为 10 Pa 的气氛中进行样品制备,制备工艺参数:升温速率保持在 80~120 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、烧结温度 1500~1900 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 40 MPa、保温时间 5 min,保温结束后关闭电源,模具随炉冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 后取出。烧结过程中使用红外热像仪(IR-AH, CHINO, Japan)进行测温。

首先对 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 复合材料进行金相处理,依次使用 180、320、400、800、1000、1500 CW 粒度的砂纸进行粗磨,然后采用粒度 W1 的金刚石研磨膏将复合材料的表面抛光至镜面,并在超声波清洗机(SB25-12DTD, 宁波新芝生物)中清洗。

采用密度计(DX-100E, 厦门群隆仪器)对金相处理后的样品致密度进行测试,测试原理是阿基米德法,介质是去离子水。体积密度 D 的计算公式为:

$$D = \frac{m_1 d_L}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

式中, m_1 为样品在空气中的质量, m_2 为样品在介质中的质量, d_L 为介质的密度。根据 d_L/d_0 计算致密度, d_0 为所测试样的理论密度。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab, Rigaku, Japan)、扫描电子显微镜(SEM, Sigma, Zeiss, Germany)以及其能谱仪(EDS, X MaxN, Oxford, England)对复合材料的物相、微观组织和成分进行表征和分析。

复合材料的力学性能使用维氏硬度计(DHV-1000Z, 上海尚材试验机)进行评估,在外加载荷为 2.94 N、保压时间为 15 s 的条件下进行测试,每个样品测 10 个压痕进行性能评估,维氏硬度(H_v)^[24]和断裂韧性(K_{IC})公式^[25]分别为:

$$H_v = \frac{1.8544F}{d^2} \quad (2)$$

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (3)$$

式中, F 为施加载荷, d 为压痕对角线长度平均值, c 为裂纹长度的一半, E 为复合材料的弹性模量(456 GPa),由

以下公式^[26]获得:

$$E = \left(\frac{E_A E_B}{E_A f_A + E_B f_B} \right) \quad (4)$$

式中, $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 的弹性模量 E_A 为 380 GPa^[27-28], VB_2 相的弹性模量 E_B 为 510 GPa^[29], f_A 和 f_B 是两相的体积分数。

采用三点抗弯试验在电子万能试验机(SLFL-100KN, Shimadzu, Japan)上进行,测试样品尺寸为 3 mm $\times$ 3 mm $\times$ 13 mm,跨距 12 mm,加载速率为 0.5 mm/min。室温下样品的抗弯强度计算公式^[30]:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5)$$

式中, F 为试样断裂时的最大外加载荷, L 为跨距, b 和 h 分别为矩形试样的厚度与宽度。

样品的热发射性能在电子发射材料测试系统(QX-350, 成都齐兴真空)上进行测试。样品的尺寸为 1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 4 mm,依次使用丙酮,乙醇,饱和氢氧化钠溶液,稀盐酸,去离子水在超声波清洗机中进行清洗。然后对样品发射表面进行屏蔽处理,保证只有 1 mm $\times$ 1 mm 一个面发射。测试方法基于平板二极管原理,将处理好的样品置于二极管阴极,样品与阳极的间距为 1 mm。当真空度低于 5×10^{-5} Pa,开始将样品加热到 1923 K,在 1000 V 的测试电压下进行 3 h 的热激活处理,待热发射电流稳定后,在阴极温度为 1673、1773、1873 K 条件下,将电压从 200 V 逐渐加到 3300 V 过程中,记录热发射电流 J ,阴极温度由光学高温计(WGG2-201N, 上海自动化仪表)测量。利用肖特基公式^[31]计算复合材料的零场电流密度 J_0 :

$$\lg J = \lg J_0 + 0.191 \alpha^{1/2} U^{1/2} T^{-1} \quad (6)$$

式中, α 为与结构有关的常数, U 为外加电压, T 为阴极温度。然后利用 Richardson-Dushman 公式^[31] 计算样品功函数:

$$\Phi_e = kT \ln \left(\frac{AT^2}{J_0} \right) \quad (7)$$

式中, Φ_e 为功函数, k 为玻尔兹曼常数(8.617×10^{-5} eV/K), A 为理论阴极发射常数($120.4\text{ A}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2$)。

3 结果与讨论

3.1 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 复合材料的致密化

图 1 是 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 复合材料的致密化曲线,由图 1a 可以看出不同烧结温度下的烧结曲线变化趋势相同。因此,以 1900 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的烧结曲线为例,来分析复合材料的致密化过程,如图 1b 所示,可以看出整个烧结过程分为 3 个阶段。第 1 阶段是烧结初期(25~1527 $^{\circ}\text{C}$),在轴向压力和烧结温度的作用下,粉末受热膨胀,粉末间隙中的气体不断逸出,导致了位移曲线和真空度曲线的上升;第 2 阶段为快速致密阶段(1527~1900 $^{\circ}\text{C}$),此阶段位移随着温度升高迅速减小,在高温的驱动下,相邻的颗粒间形成大量的烧结颈,为粉末颗粒的物质传输和扩散提供了通道,随着温度的不断升高,颗粒间的接触面积不

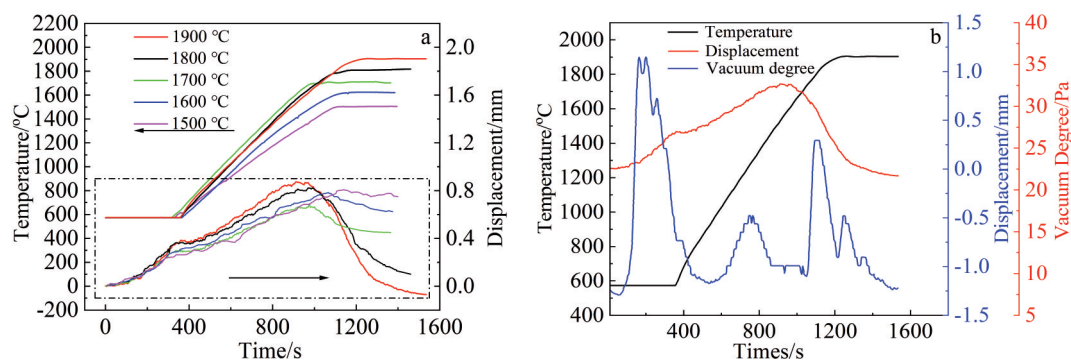


图 1 不同烧结温度下的烧结曲线及 1900 °C-40 MPa-5 min 的烧结曲线
Fig.1 Sintering curves at different sintering temperatures (a) and under the conditions of 1900 °C-40 MPa-5 min (b)

断增大,粉末间隙也被不断填充,大量气体被排出。第3阶段为保温阶段(1900 °C, $t=5$ min),此阶段,物质扩散和传输继续进行,随着曲线缓慢减小,颗粒间孔隙被进一步压缩,仅存少量闭气孔,材料的致密化过程完成。

图2是 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料致密度随烧结温度的变化曲线,可以看出样品致密度随烧结温度的升高而不断增加,在 1900 °C 时得到了最高的致密度,为 98.57%。

3.2 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的微观结构

图 3 是不同烧结温度下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 的 XRD 图谱,对比 LaB_6 (PDF#97-061-5657)、 BaB_6 (PDF#97-007-6124)、 VB_2 (PDF#97-060-2780)标准 PDF 卡片,可以看出不同烧结温度下的 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 粉末的 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片特征峰吻合,无杂峰,说明实验过程中无杂质引入(图 3a),而且随着烧结温度的升高, $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 与 VB_2 相的最强峰没有变化,分别是(110)和(101),对基体相的最强峰进行放大,如图 3b 所示,在 $2\theta=28^\circ\sim 32^\circ$ 范围内,(110)晶面与 LaB_6 的 XRD 标准图谱相比,出现了偏移,并且偏移角度随烧结温度的增加而减小。根据布拉格方程^[32]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{8}$$

式中, d 为晶面间距, λ 为X射线波长, θ 为布拉格角, n 为衍射

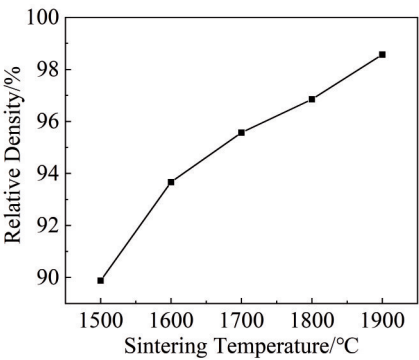


图 2 致密度随烧结温度变化曲线
Fig.2 Variation curve of the relative density with sintering temperature

等级。当波长 λ 和衍射等级 n 一定时,晶面间距 d 与布拉格角 θ 成反比,也就是Ba加入 LaB_6 中引起了晶面间距的升高,主要由于 Ba^{2+} 的离子半径(~ 0.142 nm)比 La^{3+} 的离子半径(~ 0.118 nm)大,因此Ba原子的掺杂会使 LaB_6 晶格体积膨胀,引起晶格畸变;随着温度的升高,布拉格角 θ 朝着 LaB_6 方向偏移,这是因为样品孔隙率降低以及高温下会释放畸变能,晶粒内部应力减小,最终导致晶格参数减小^[33]。

图 4 是在 1900 °C, 40 MPa 下烧结样品微观组织及 EDS 能谱。由图 4a~4c 可知,灰色部分是 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 相,

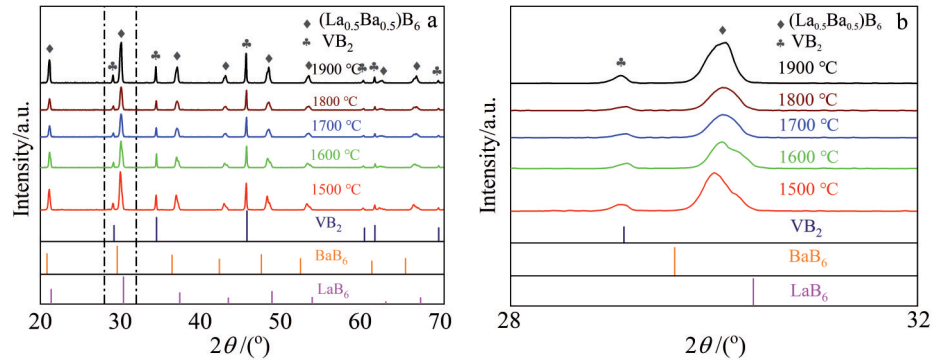


图 3 不同烧结温度下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的XRD图谱及其局部放大
Fig.3 XRD patterns of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite at different temperatures (a) and its local enlarged (b)

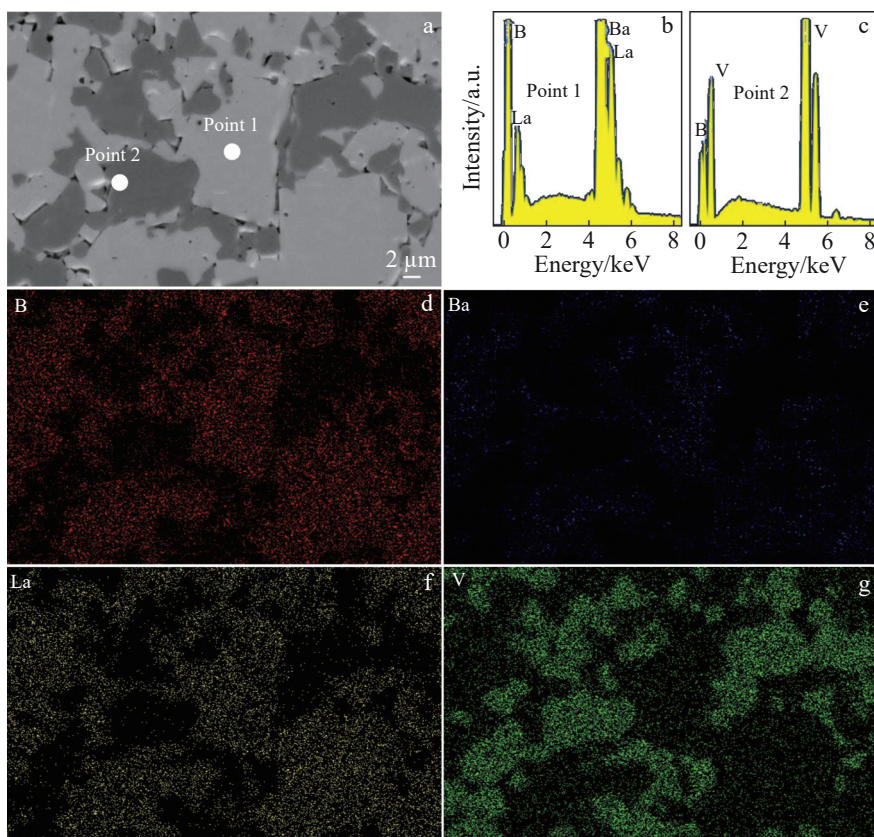


图4 1900 °C-40 MPa-5 min条件下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 复合材料的微观组织及EDS能谱

Fig.4 Microstructure (a), EDS point scanning (b–c), and EDS element mappings (d–g) of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 composite obtained under the conditions of 1900 °C-40 MPa-5 min

黑色部分是 VB_2 相,图4d~4g给出了复合材料元素面扫描分布情况,可以看出Ba与La在基体相中分布均匀,形成了单相固溶体 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$,而 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 相和 VB_2 相互不固溶,分别稳定存在。

图5是烧结温度对 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 复合材料微观组织形貌的影响,从图5a可以看出,颗粒之间比较松散,存在着大量通孔,根据图1显示的致密化过程,可以认为在 $T=1500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,复合材料还没有开始致密化,随着

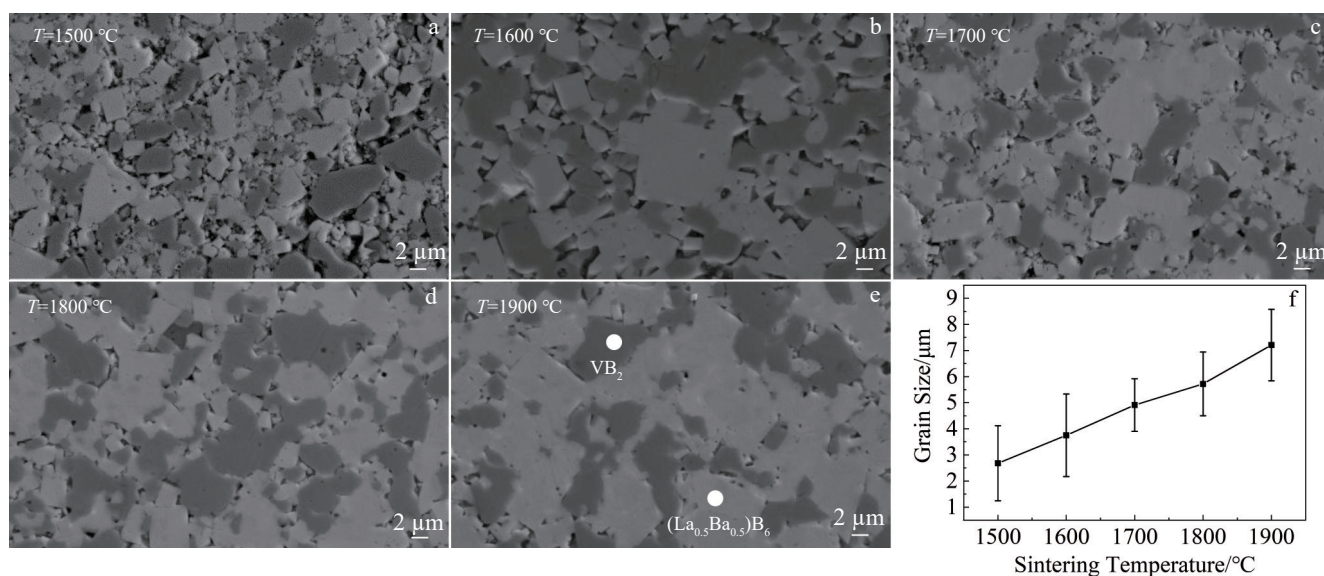


图5 不同烧结温度下的微观组织形貌及晶粒尺寸随烧结温度的变化

Fig.5 Microstructures of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ - VB_2 composite prepared at sintering temperatures from 1500 °C to 1900 °C (a–e), and variation curve of grain size with sintering temperature (f)

温度升高到 1600 °C, 颗粒规整性明显改善, 且颗粒间形成了烧结颈(图 5b), 进一步升高温度(图 5c, 5d), 烧结颈的数量和面积都在增大, 原子扩散持续增加, 气体被大量排出(第 3 个排气峰出现在这个阶段), 颗粒间的孔隙尺寸和数量都在急剧减少, 进入保温阶段(图 5e), 颗粒间充分接触, 晶界数量明显减少, 通孔基本消失, 只存在少量的闭孔, 孔隙率仅有 1.43%, 由图 5f 可知, 复合材料的平均晶粒尺度随着烧结温度的升高不断长大, 当烧结温度从 1500 升到 1900 °C 时, 复合材料的晶粒尺度从 $(2.68 \pm 1.44) \mu\text{m}$ 增加到 $(7.21 \pm 1.37) \mu\text{m}$, 增加了近 3 倍。

3.3 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的力学性能

图 6 是不同烧结温度下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的维氏硬度与断裂韧性的变化曲线, 具体值见表 1, 从图中可以看出其随着烧结温度升高逐渐增加, 复合材料的维氏硬度从 $(16.57 \pm 0.88) \text{ GPa}$ 提高到 $(24.89 \pm 1.26) \text{ GPa}$, 断裂韧性从 $(1.95 \pm 0.16) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $(3.81 \pm 0.28) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 致密度的增加减少了材料内部的孔隙与缺陷, 提高了材料的整体硬度和断裂韧性, 该值与同类型的复合材料的性能接近; Wang 等^[20]采用 SPS 制备了 $\text{LaB}_6\text{-(Ti, Zr)B}_2$ 复合材料, 其最高维氏硬度和断裂韧性分别为 19.56 GPa 和 $4.43 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Guo 等^[34]采用超高压烧结技术制备了亚微米 $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ 复合陶瓷, 最高的维氏硬度和断裂韧性分别达到 25.6 GPa 和 $4.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 而 LaB_6 多晶的维氏硬度和断裂韧性仅有 17.2 GPa^[35]、 $1.80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[36]。

图 7 是 1900 °C -40 MPa-5 min 条件下制备的 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的抗弯强度载荷与位移随加载时间的变化曲线, 载荷曲线证明复合材料经历了明显的脆断过程, 根据公式(5), 具有最高致密度的复合材料抗弯强度达到 376.32 MPa。Wang 等^[36]采用 SPS 制备的 $(\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1})\text{B}_6\text{-ZrB}_2$ 复合材料, 弯曲强度最高为 342.51 MPa。Min 等^[37]采用原位反应法制备了 $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ 复合材料, 抗弯强度为 390 MPa。周身林等^[35]采用 SPS 制备的 LaB_6 多晶块体, 其抗弯强度仅为 203.2 MPa。

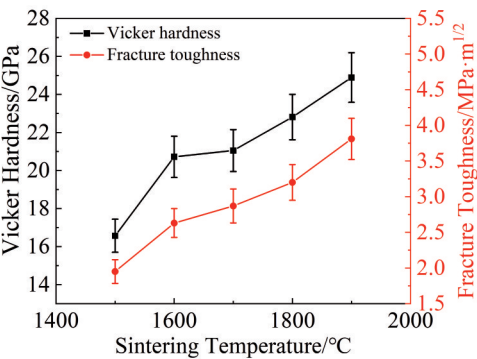


图 6 维氏硬度与断裂韧性随烧结温度的变化
Fig.6 Variation of Vickers hardness and fracture toughness with sintering temperature

表 1 不同烧结温度时 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的致密度、晶粒尺寸、维氏硬度、断裂韧性和抗弯强度

Table 1 Relative density (D), grain size (G_s), Vickers hardness (H_v), fracture toughness (K_{IC}), and bending strength (B) of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite at different sintering temperatures (T)

$T/^\circ\text{C}$	$D/\%$	$G_s/\mu\text{m}$	H_v/GPa	$K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	B/MPa
1500	89.88	2.68 ± 1.44	16.57 ± 0.88	1.95 ± 0.16	-
1600	93.67	3.75 ± 1.58	20.72 ± 1.09	2.63 ± 0.19	-
1700	95.57	4.91 ± 1.01	21.05 ± 1.10	2.87 ± 0.23	-
1800	96.85	5.72 ± 1.22	22.81 ± 1.17	3.2 ± 0.25	-
1900	98.57	7.21 ± 1.37	24.89 ± 1.26	3.81 ± 0.28	376.32

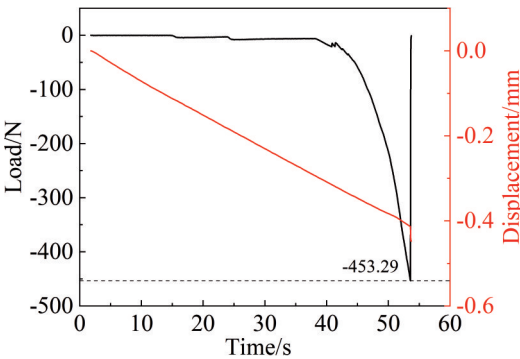


图 7 1900 °C -40 MPa-5 min 制备的 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料载荷与位移随时间变化曲线
Fig.7 Variation of the load and displacement with time for $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite prepared under the condition of 1900 °C-40 MPa-5 min

图 8 是 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的断裂形貌, 虚线是裂纹的走向, 从图可以看出: 复合材料的断裂呈现沿晶和穿晶的混合模式, 大部分沿晶断裂发生在 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 与 VB_2 晶界, 两相不同的弹性模量导致其抗裂能力不同; 穿晶断裂几乎都发生在 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6$ 相, 其对复合材料的

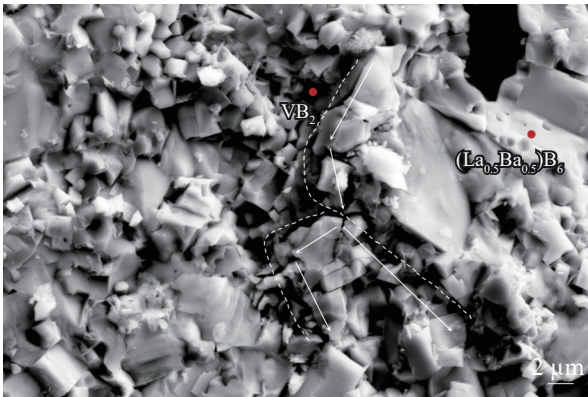


图 8 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的断口形貌
Fig.8 Fracture morphology of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite

增韧无贡献;裂纹沿着晶界在传播过程中,方向和角度的不同,对裂纹能量的消耗就有差异;在裂纹传播过程中一条主裂纹扩展成两条裂纹,其中一条裂纹在传播一段距离后被捕获,另一条裂纹成为主要的传播路径,因此, $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的力学性能是通过裂纹偏转和裂纹分叉的协同机制来改善的。

3.4 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的热发射性能

图 9 是 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的伏安特性曲线,可以发现复合材料在相同阳极电压下的电流密度随工作温度升高而增大,在 1900 °C 下制备的复合材料具有最大的电流密度,为 7.56 A/cm²。在 1500 °C 和 1700 °C 制备的复合材料热发射电流相近,一方面 1500 °C 下的样品致密度较低,内部孔隙较多,不利于

电子发射;另一方面低温下复合材料的晶粒尺寸降低,晶界数量较多,研究^[38-40]表明晶界处的缺陷较多,导致电场比较集中,从而增加了电子发射能力;这一相反的效应使得复合材料的电流密度与 1700 °C 条件下样品的热发射能力相近。

通过公式(6)对伏安特性曲线进行处理得到了图 10,3 种烧结温度下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料不同温度的肖特基曲线,再通过外延法根据公式(7)计算得到了表 2,不同阴极工作温度下 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的零场发射电流密度与功函数,其中最低的功函数为 2.97 eV。该值略低于 Gu 等^[41]使用 SPS 制备 LaB_6 多晶体的功函数(3.05 eV)。

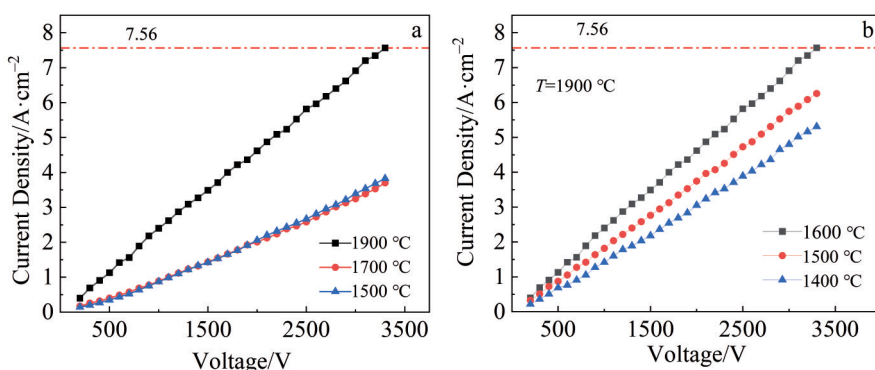


图9 烧结温度和工作温度对 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料电流密度的影响

Fig.9 Effects of the sintering temperature (a) and operating temperature (b) on the current density of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite

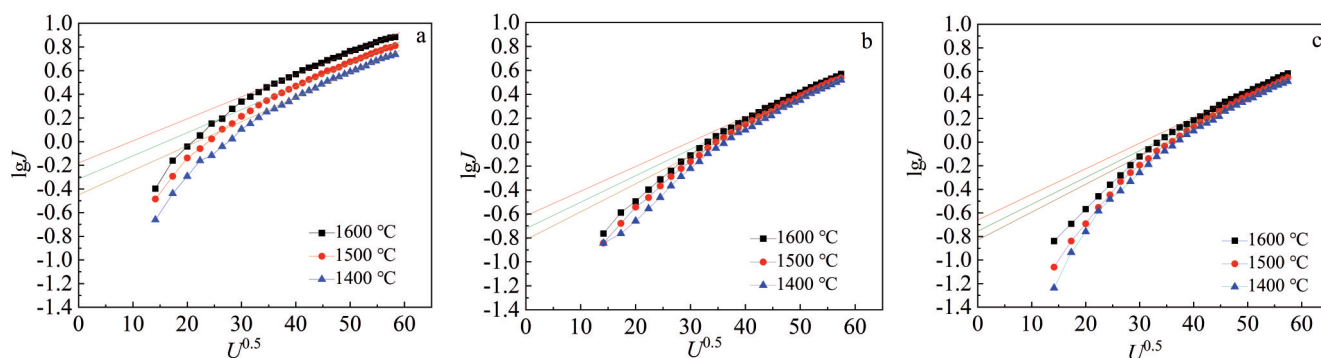


图 10 不同烧结温度时 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料肖特基曲线

Fig.10 Schottky curves of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite at different sintering temperatures: (a) 1900 °C, (b) 1700 °C, and (c) 1500 °C

表 2 不同烧结温度制备 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料最高电流密度 J 、零场发射电流密度 J_0 与功函数 Φ_e 随工作温度的变化

Table 2 Effect of operating temperature on the highest current density J , zero-field current density J_0 , and work function Φ_e of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite sintered at the different sintering temperatures

Sintering temperature, $T/\text{°C}$	$J/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$			$J_0/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$			Φ_e/eV		
	1600 °C	1500 °C	1400 °C	1600 °C	1500 °C	1400 °C	1600 °C	1500 °C	1400 °C
1500	3.82	3.54	3.26	0.22	0.18	0.15	3.45	3.28	3.10
1700	3.70	3.44	3.30	0.24	0.19	0.15	3.44	3.27	3.10
1900	7.56	6.25	5.31	0.66	0.48	0.36	3.27	3.12	2.97

4 结论

1) 随着烧结温度的升高, $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料的致密度从 89.88% 提高到 98.57%, 接近理论密度; 同时复合材料的平均晶粒尺寸从 $(2.68 \pm 1.44) \mu\text{m}$ 增大到 $(7.21 \pm 1.37) \mu\text{m}$ 。

2) 随着烧结温度从 1500 升高到 1900 $^{\circ}\text{C}$, 复合材料的力学性能不断改善, 在 1900 $^{\circ}\text{C}$ -40 MPa-5 min 条件下, 复合材料的力学性能最优, 维氏硬度、断裂韧性和抗弯强度分别达到 $(24.89 \pm 1.26) \text{ GPa}$, $(3.81 \pm 0.28) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 376.32 MPa, 这些值远高于 LaB_6 多晶 (17.2 GPa, $1.80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 203.2 MPa)。裂纹偏转和裂纹分叉的协同机制显著提高了复合材料的力学性能。

3) 热发射性能方面, 随着烧结温度从 1500 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1900 $^{\circ}\text{C}$, 热发射性能逐渐增大, 在 1900 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最优, 最大电流发射密度和最小功函数分别为 7.56 A/cm² 和 2.97 eV。 $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ 复合材料与 LaB_6 多晶的热发射性能接近, 是一种潜力巨大的热阴极材料。

参考文献 References

- [1] Zhou Shenlin(周身林), Liu Danmin(刘丹敏), Zhang Jiuxing(张久兴) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 313
- [2] Zhang Ning(张宁), Zhang Jiuxing(张久兴), Bao Lihong(包黎红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 311
- [3] Torgasin K, Morita K, Zen H et al. *Physical Review Accelerators and Beams*[J], 2017, 20: 073401
- [4] Geroge C P, Romain J, Stéphane M. *Vacuum*[J], 2018, 151: 122
- [5] Saridede E, Celik M. *Vacuum*[J], 2023, 216: 112383
- [6] Ioannis G M, Dan M G, Benjamin A J. *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2015, 43: 173
- [7] Emily C, Dan M G. *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2012, 40: 2133
- [8] Jia Yanhui(贾艳辉), Zhang Tianping(张天平). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2016, 36(6): 690
- [9] Wang K, Yang X Y, Zhao W et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2024, 21(6): 3936
- [10] Soloviova T O, Karasevska O P, Vleugels J V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 749
- [11] Soloviova T O, Karasevska O P, Vleugels J V et al. *Ceramics International*[J], 2021, 47(12): 17667
- [12] Wang Y, Yang X Y, Ning S Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 818: 152924
- [13] Soloviova T O, Karasevska O P, Loboda P I et al. *Ceramics International*[J], 2019, 45: 8677
- [14] Zakarian D, Kartuzov V, Karyuzoy E et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31: 1305
- [15] Liu L X, Li X H, He Q et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2018, 101(3): 1289
- [16] Han Cuiliu(韩翠柳), Shen Xuefeng(沈学峰), Wang Yan(王衍) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 22: 44
- [17] Jie Jing(解静), Teng Chengcheng(滕程程), Sun Guodong(孙国栋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(4): 975
- [18] Liu Meijun(刘美君), Xu Liujie(徐流杰), Li Zhou(李洲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1236
- [19] Gao Ruilan(高瑞兰), Yu Huashun(于化顺), Han Jiande(韩建德) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(4): 507, 523
- [20] Wang X, Zhang J X, Yang X Y et al. *Advances in Applied Ceramics*[J], 2016, 116(3): 132
- [21] Nesemlov D D, Novoselov E S, Danilovich D P et al. *Refractories and Industrial Ceramics*[J], 2022, 63(3): 306
- [22] Ma T, Jacobs R, Booske J et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2021, 25: 17400
- [23] Zhao W, Yang X Y, Zhan Q S et al. *Ceramics International*[J], 2024, 50: 32015
- [24] Zhang Wei(张伟), Gao Xiaorong(高晓蓉). *Journal of Mechanical Transmission*(机械传动)[J], 2007, 5: 107
- [25] Zhang H B, Örnek M, Lahkar S et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 99: 148
- [26] Hsieh C L, Tuan W H, Wu T T. *The Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24: 3789
- [27] Huang B, Duan Y H, Sun Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 635: 213
- [28] Loboda P I, Kysla H P, Dub S M et al. *Materials Science*[J], 2009, 45: 108
- [29] Holleck H. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1986, 4(6): 2661
- [30] Efe T, Sengun N, Demirdag S et al. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*[J], 2019, 221: 012093
- [31] Zhou S L, Zhang J X, Bao L H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 611: 130
- [32] Richa J. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2022, 35: 1033
- [33] Qin W, Nagase T, Umakoshi Y et al. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2008, 88(3): 169
- [34] Guo X G, Liu A, Hao L J et al. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2024, 13(12): 2021
- [35] Zhou Shenlin(周身林), Zhang Jiuxing(张久兴), Liu Danmin(刘丹敏). *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2010, 22(1): 171
- [36] Wang Y, Xu J F, Luo S F et al. *Ceramics International*[J], 2023, 49(14): 22882
- [37] Min G H, Gao R L, Yu H S et al. *Key Engineering Materials*[J], 2005, 297-300: 1630
- [38] Wang Y, Bao Y, Luo S F et al. *Journal of the American Ceramic*

- Society*[J], 2023, 106(3): 2118
- [39] Li W, Li D Y. *Materials Science and Technology*[J], 2002, 18: 1057
- [40] Bai L, Qie Y, Guo Y G *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2021, 130: 155103
- [41] Gu Z J, Jia Y H, Gao H *et al. Vacuum*[J], 2025, 38: 114277

Microstructure and Thermionic Emission Properties of $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ Cathode

Yang Xinyu¹, Wang Zixuan¹, Li Zimeng¹, Cheng Hefa¹, Zhao Wei¹, Wang Yan¹, Luo Shifeng¹, Han Cuiliu², Zhang Jiuxing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Anhui Sunking Precision New Material Technology Co., Ltd, Hefei 230031, China)

Abstract: Lanthanum hexaboride (LaB_6) is an excellent high-temperature ceramic material for thermionic cathodes. However, the high brittleness of LaB_6 makes it difficult to process, limiting the further engineering application. In this study, Barium hexaboride (BaB_6) with low work function and Vanadium diboride (VB_2) with high elastic modulus were added into LaB_6 . $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite with the high relative density of 98.57%, whose matrix is a single-phase solid solution, was prepared by spark plasma sintering (SPS) under the conditions of 1900 °C, 40 MPa, and 5 min. As the sintering temperature increases from 1500 °C to 1900 °C, the average grain size of the composite increases from $2.68\pm1.44\text{ }\mu\text{m}$ to $7.21\pm1.37\text{ }\mu\text{m}$, Vickers hardness increases from $16.57\pm0.88\text{ GPa}$ to $24.89\pm1.26\text{ GPa}$, fracture toughness increases from $1.95\pm0.16\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $3.81\pm0.28\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, and the maximum bending strength reaches 376.32 MPa. Crack deflection and branching are identified as the primary toughening mechanisms in the composite. $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite exhibits the maximum current density of 7.56 A/cm^2 and the minimum work function of 2.97 eV.

Key words: $(\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{B}_6\text{-VB}_2$ composite; SPS; microstructure; mechanical properties; thermionic emission performance

Corresponding author: Yang Xinyu, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: xxyinuang@hfut.edu.cn