

放电等离子反应液相烧结制备 CeB_6 阴极与性能研究

周身林, 张久兴, 刘丹敏, 包黎红

(北京工业大学 材料学院 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以氢直流电弧法制备 CeH_x 纳米粉末, 再采用放电等离子 (SPS) 反应液相烧结纳米 CeH_x 和微米 B 的混合粉末, 制备了高性能 CeB_6 多晶块体热阴极材料. 研究了 SPS 制备 CeB_6 的烧结反应式及反应液相烧结机制, 确定 SPS 烧结 CeB_6 的最佳工艺为: 压力 50 MPa, 烧结温度 1500 °C, 保温时间 5 min. 实验结果表明, SPS 制备得到了高纯单相 CeB_6 多晶块体, 纯度达到 99.89%, 相对密度达到 99.61%, 维氏硬度达到 2051 kg/mm², 抗弯强度达到 254.2 MPa. 样品在 1600 °C 温度下拐点发射电流密度达到 20.38 A/cm², 功函数为 2.42 eV. 与传统制备法相比, SPS 制备显著降低了 CeB_6 的烧结温度, 缩短了烧结时间, 提高了力学和发射性能.

关键词: 放电等离子烧结; 反应液相烧结; 多晶 CeB_6 阴极; 性能

中图分类号: TB34; TF12; TN1

文献标识码: A

Properties of CeB_6 Cathode Fabricated by Spark Plasma Reactive Liquid Phase Sintering Method

ZHOU Shen-Lin, ZHANG Jiu-Xing, LIU Dan-Min, BAO Li-Hong

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: CeH_x nano-powders were prepared by hydrogen arc plasma method, and then the mixed powders of nano- CeH_x and micron boron were sintered by Spark Plasma Reactive Liquid Phase Sintering (SPS) method to fabricate high-properties polycrystalline bulk CeB_6 cathodes. The reaction equation of sintering CeB_6 and reactive liquid phase sintering mechanism were studied. The optimum process parameters are listed as follows, pressure of 50 MPa, temperature of 1500 °C, and holding time of 5 min. The experimental results show that the CeB_6 sintered body with purity of 99.89% and relative density of 99.61% is single-phase of cerium hexaboride. The hardness and bend strength of the sintered CeB_6 reach 2051 kg/mm² and 254.2 MPa. The electron emitting density of the CeB_6 sintered by SPS is 20.38 A/cm² at 1600 °C, the work function is 2.42 eV. In contrast to traditional preparation method, SPS method obviously reduces the sintering temperature and shortens the sintering time of CeB_6 , and improves the mechanics and emission properties.

Key words: spark plasma sintering (SPS); reactive liquid phase sintering; polycrystalline cerium hexaboride; property

CeB_6 具有典型稀土金属六硼化物的结构特点, 空间群 PM-3M, 属简单立方结构^[1], Ce 原子位于 6 个 B 原子组成的八面体刚性硼框架中^[2-3]. 这样的晶体结构特点使 CeB_6 具有很多优异性能, 如逸出功低、化学稳定性好、熔点高、硬度大、抗中毒能力强、耐离子轰击能力强等^[4-5]. 与 LaB_6 相同, CeB_6 是理想的热阴极材料, 被广泛应用在高亮度点状电子源设

备, 如 SEM、TEM 等电镜及高电流密度电子源应用设备, 如微波管、等离子体源、平板印刷, 电子束焊机、自由电子激光器等设备中^[6-8].

近年来的研究表明^[9-10], CeB_6 作为热阴极材料, 与稀土硼化物中被公认为最佳阴极的 LaB_6 相比, 具有更好的特性, 一是抗碳污染能力强, 二是蒸发率低, 在 1800 K 以下的蒸发率比 LaB_6 低 40%, 三是电

阻率比 LaB_6 高, 更适合做成直热式阴极. 与钨相比, CeB_6 发射能力高, 使用寿命长, 极有可能取代目前在电子束焊机等设备中仍广泛使用的直热式钨阴极, 因此, CeB_6 具有良好的应用前景.

在制备方法方面, CeB_6 晶体由于具有很强的 B-B 共价键, 因此其多晶粉末的烧结致密化很困难, 在固相烧结过程中, 即使在足够高温下粉末之间也仅有微量的颈部长大, 而不发生体积收缩致密化^[11]. 主要原因是共价键陶瓷自扩散系数较低, 晶界能与表面能之比较高, 原子的扩散很难进行, 使烧结块体的密度远低于理论密度, 从而影响材料的性能. 多晶 CeB_6 块体传统的制备方法分为两步: 先采用熔盐电解法、硼热法、镁热法、碳化硼还原法等制备得到 CeB_6 粉末, 然后再采用热压在高温高压条件下烧结制备多晶块体^[12], 甚至要加入助烧剂以活化烧结过程. 整个流程要经历粉末的破碎、酸洗、水洗、烘干和筛分以及其后长时间的高温烧结, 工艺繁琐, 不易掌握, 而且制备得到的 CeB_6 块体的纯度往往不高, 致密度较低, 且晶粒粗大, 严重影响了阴极材料的发射性能, 限制了 CeB_6 的应用.

本课题组于近期采用放电等离子技术烧结纳米硼粉及纳米 La 粉制备得到了具有纳米结构的多晶 LaB_6 阴极^[13]. 本工作进一步研究采取放电等离子反应液相烧结法制备多晶 CeB_6 块体.

1 实验方法

1.1 制备 CeH_x 纳米粉末

将直流电弧蒸发冷凝设备反应室抽真空至 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 经高纯 (99.9993%) 氩气冲洗后再抽真空至 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 充入体积比为 3:1, 总气压为 0.08 MPa 的高纯 (99.9993%) 氢气和氩气, 以金属钨为阴极, 单质金属铈块为阳极, 在反应电流 60 A, 电弧电压 30 V 的条件下制备氢化铈纳米粉末.

1.2 SPS 反应液相烧结 CeB_6 块体及微观结构表征

将 CeH_x 纳米粉末与硼微米粉末按原子比 6:1 配料混合均匀, 装入碳模具中经 10 MPa 轴向压力预压后置于 SPS 腔体内进行烧结. 烧结实验是在型号为 SPS-5.40-MV 的放电等离子烧结系统上进行. 整个配料与烧结实验系统是配有氧含量净化装置的一体化系统, 避免了纳米粉末的氧化, 保证了产物的纯度. 烧结工艺为以下各参数的正交组合, 烧结温度: 1300、1350、1400、1450、1500、1550℃; 烧结压力: 30、50、60 MPa; 保温时间: 3、5、10 min; 升温速率: 120 ~ 150℃/min.

待烧结混合粉末用德国驰差式扫描量热仪 (STA449C) 做 DSC 测试. 烧结制备的 CeB_6 样品用 XRD (D8 Advance) 测定物相; XRF (Magix pw2403) 分

析成分; SEM (FEI NANOSEM 200) 观察表面及断口形貌, Electronic Densimeter SD-200L 测密度, HXD-1000 数字式显微硬度计测试维氏显微硬度, 每种相同烧结温度下制备的样品测试 5 个, 每个样品测 10 个数值取平均值; MTS810 材料试验机测试抗弯强度, 每种相同烧结温度下制备的样品测试 5 个, 取平均值.

1.3 CeB_6 电子发射性能测试

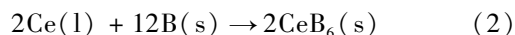
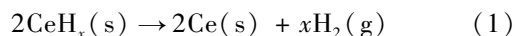
CeB_6 样品的电子发射性能测试是在成都电子科技大学电子发射性能测试仪上进行, 测试条件: 真空度为 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 阳极电压为脉冲电压, 频率为 120 Hz, 脉冲宽度 20 μs .

2 结果与讨论

2.1 烧结反应研究与液相反应烧结致密化分析

图 1 为硼微米粉末的 SEM 照片, 硼粉的晶粒尺寸范围为 5 ~ 30 μm , 纯度为 99.95%. 将已配比混匀待烧结的 CeH_x 和硼的混合粉末取出适量做 DSC 热分析, 结果如图 2 所示. 图中 852.7℃ 吸热峰值处有明显的质量减少, 因此该温度点对应的是 CeH_x 的脱氢反应点, 924.5℃ 吸热峰对应的是 Ce 的熔化吸热过程.

由此可知, SPS 制备 CeB_6 多晶块体的化学反应分为两个过程: 首先纳米 CeH_x 粉末加热到 852.7℃ 时发生脱氢反应, CeH_x 粉末变成单质 Ce 粉. 继续加热至 924.5℃ 后 Ce 粉为液相, 液相在颗粒孔洞中流动促使颗粒重排, 同时沿晶界渗入、熔蚀, 固相 B 颗粒逐渐在液相 Ce 中溶解, 然后液相 Ce 扩散进固相 B 当中发生硼化反应生成 CeB_6 并烧结成块体. 烧结反应式为:



由于该烧结过程为 SPS 液相反应烧结, 反应烧结是指利用不同组元粉末之间的化学反应放热的烧结过程, 不仅能以粉末为原料, 合成出所期望的化合物, 还能促进产物的致密化. 与传统热压烧结相比, 反应烧结体系中, 致密化行为被“活化”, 能获得高密度. 由于各种反应的化学驱动力比由界面能产生的驱动力大得多, 具有液相体系的化学反应, 使系统能降低烧结界面能^[11], 因此, 反应烧结能促进致密化. 此外, 烧结过程中 Ce 液相的出现实现了在不用添加烧结助剂情况下的液相烧结, 也有利于烧结体的完全收缩致密化, 并可以提高原子的扩散速率, 加速烧结过程.

SPS 制备 CeB_6 的烧结及保温的总时间为 14 ~ 20 min, 烧结温度为 1300 ~ 1500℃, 比普通热压烧结缩短了烧结时间, 降低了烧结温度. 分析认为, 这些特点形成的原因主要有: (1) SPS 技术促进了 CeB_6 的快速烧结; (2) 液相反应烧结加快了致密化进程; (3) Ce 纳米颗粒的活性降低了烧结温度.

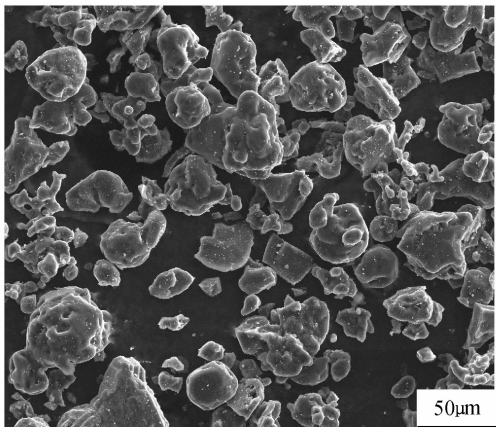


图 1 硼微米粉末的 SEM 照片
Fig. 1 Photo of boron micron powders

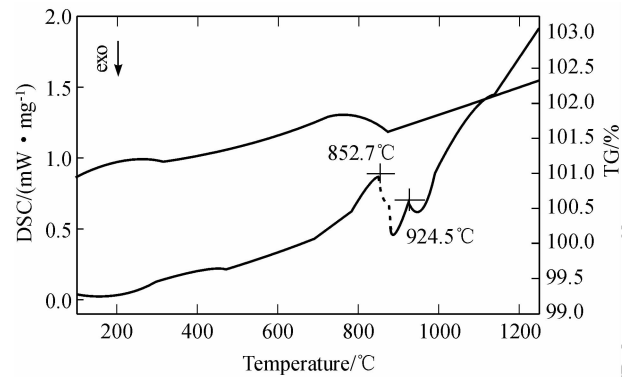


图 2 微米硼粉与纳米 CeH_x 混合粉末的 TG-DSC 曲线
Fig. 2 TG-DSC curves of mixing powders of boron micron and nano-CeH_x

表 1 为 50MPa, 不同烧结温度下保温 5min, 制备得到的 CeB₆ 块体样品的密度. 图 3 所示为样品相对密度随烧结温度变化曲线, 从图中可知, 采用 SPS 方法制备的 CeB₆ 的致密度很高, 相对密度最高能达到 99.61%, 从图中还可看出, 在一定温度范围内 (1500℃ 以下), 相对密度随烧结温度的升高而增大, 烧结温度超过 1500℃, 密度有所下降, 出现反致密烧结趋势, 这可能是因为高温下某些晶粒异常长大后与周围晶粒之间形成孔隙使致密度下降.

2.2 CeB₆ 烧结块体的 XRD 及 SEM 分析

图 4 为 50MPa, 1400℃, 保温 5min 烧结制备 CeB₆ 样品的照片, 样品在空气中呈蓝紫色, 浸润在酒精或水中呈红紫色. X 射线荧光(XRF)分析表明, 该 CeB₆ 烧结块体样品化学纯度达到 99.89%.

图5为CeB₆烧结样品实测与模拟XRD谱的对比

表 1 不同温度烧结 CeB₆ 块体样品的密度
Table 1 Densities of CeB₆ specimens sintered at different temperatures

Sintering temperature/℃	1300	1350	1400	1450	1500	1550
Density/(g · cm ⁻³)	4.65	4.69	4.74	4.76	4.78	4.75

图. 其中曲线 1 为 50MPa、1400℃、保温 5min 烧结制备 CeB₆ 样品的 XRD 图谱, 曲线 2 为用 Material Studio 4.1 软件在相同测试条件下模拟的 CeB₆ 粉末 X 射线衍射图谱. 从曲线 1 可知样品为 CeB₆ 纯相, 未

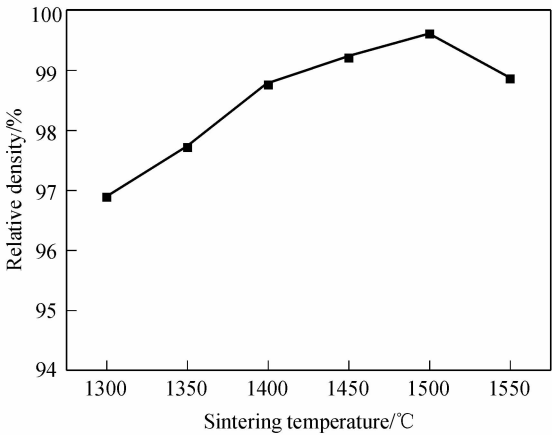


图 3 烧结温度对相对密度的影响
Fig. 3 Relative density as a function of sintering temperature

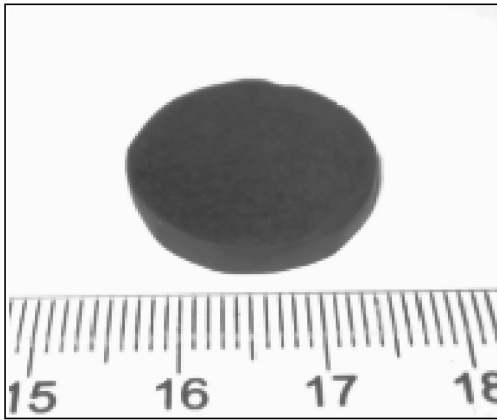


图 4 50MPa、1400℃、保温 5min 烧结制备 CeB₆ 样品的照片
Fig. 4 Photo of CeB₆ sintered at 50MPa, 1400℃ with holding time of 5 min

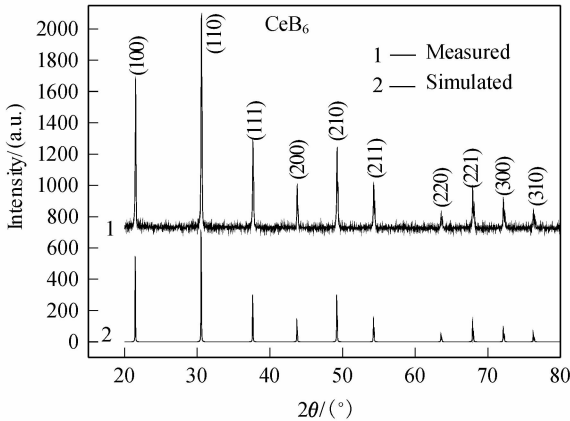


图 5 50MPa、1400℃、保温 5min 烧结制备 CeB₆ 样品的实测与模拟 XRD 图谱

Fig. 5 Measured and simulated XRD patterns of CeB₆ sintered at 50MPa, 1400℃ with holding time of 5 min

见第二相,各晶面峰相对强度与曲线 2 模拟值所示吻合.

微观结构对阴极表面电子的行为有重要作用,影响着阴极的发射电流密度及寿命.图 6 为 50MPa,不同烧结温度(1300、1400 和 1500℃)保温 5min 制备 CeB₆ 样品的 SEM 断口形貌.从照片可看出,样品为等轴晶,晶粒均匀,晶界致密,气孔率低.图 6(a)、(b)、(c)中平均晶粒尺寸分别为 5、10、15μm,均比原料硼粉的粒径要略小.这是因为在液相烧结过程中,液相 Ce 沿颗粒内晶界渗入、熔蚀,并把单个固相 B 颗粒分离成更细小的颗粒,也即颗粒的二次重排降低了颗粒的粒径,从而使 CeB₆ 烧结块体的晶粒得到细化.从图 6 还可知,CeB₆ 断口的类型是以穿晶解理断口为主,比较大的晶体中有明显的河流花样.同时也间杂有一些晶间解理,穿晶解理断口所占比例随烧结温度升高而增多.

2.3 CeB₆ 烧结块体的力学性能测试分析

良好的热阴极材料应当具有良好的力学性能,如高机械强度、高硬度等,这样可以防止阴极在高温工作过程中发生下垂、变形、发脆和开裂等现象.SPS 液相反应烧结制备的 CeB₆ 由于有晶粒细小均匀、致密

度高,气孔率低等特点,从而具有良好的力学性能.

图 7 为 50MPa,不同烧结温度下保温 5min,制备得到的 CeB₆ 块体样品的维氏显微硬度曲线,载荷为 1kg.从图中可知,样品的硬度很高,最高达 2051kg/mm²,在一定范围内,硬度随样品烧结温度的升高而增大,这是因为材料的硬度主要与致密度有关,随致密度的增大而增大.

材料的强度与材料微观组织因素有关,采用 JISB0621 标准测试了 CeB₆ 的常温抗弯强度,图 8 为 50MPa、不同烧结温度下保温 5min、制备得到的块体样品的抗弯强度曲线.从图中可知,在一定范围内,样品的抗弯强度也随烧结温度的升高而增大,最高达 254.2MPa.综合分析烧结工艺对 CeB₆ 相对密度及力学性能的影响,可确定 SPS 反应液相烧结 CeB₆ 的最佳工艺参数为:压力 50MPa,烧结温度 1500℃,保温时间 5min.

2.4 CeB₆ 烧结块体阴极的发射性能测试

发射性能是评价阴极性能的重要标准.在动态真空系统中测试了 50MPa、1400℃ 保温 5min 烧结制备 CeB₆ 烧结块体样品的脉冲热发射性能,以拐点发射电流密度为标准来检验阴极的发射能力.测试结

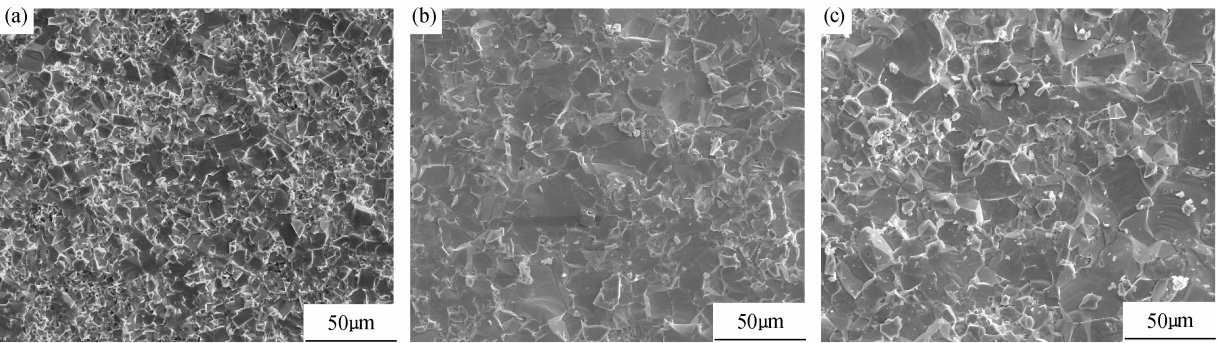


图 6 50MPa、保温 5min、不同烧结温度制备 CeB₆ 样品的 SEM 断口形貌照片

Fig. 6 SEM images of the fracture surface of CeB₆ sintered at different temperatures, 50MPa with holding time of 5min
(a) 1300℃; (b) 1400℃; (c) 1500℃

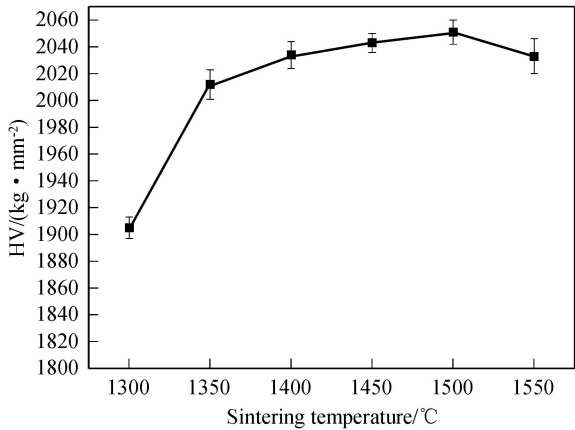


图 7 烧结温度对显微硬度的影响

Fig. 7 Hardness as a function of sintering temperature

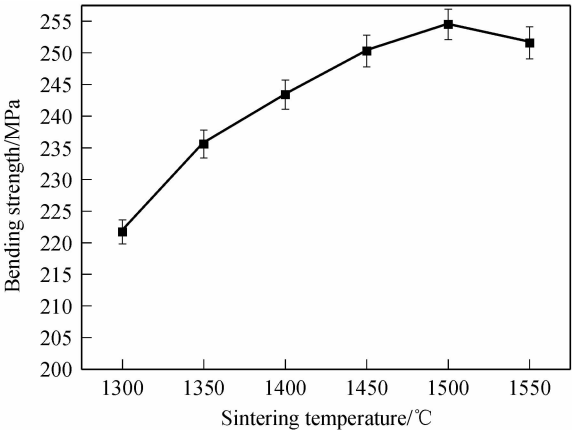


图 8 烧结温度对抗弯强度的影响

Fig. 8 Bending strength as a function of sintering temperature

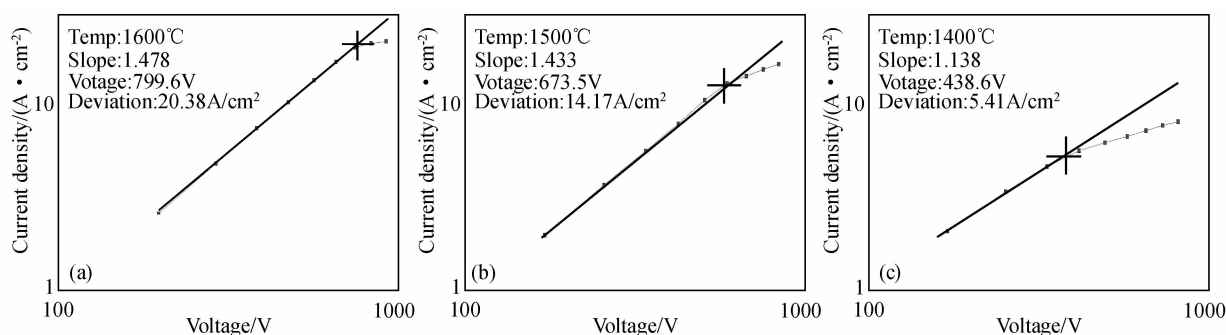


图 9 CeB₆ 样品不同测试温度下的伏安特性曲线

Fig. 9 Current-voltage characteristic curves of CeB₆ tested at different temperatures

(a) 1600°C; (b) 1500°C; (c) 1400°C

果以 $\lg I - \lg U$ 直流伏安曲线的形式给出如图 9 所示. 图 9(a)、9(b) 和 9(c) 分别为样品在 1600、1500 及 1400°C 温度下测试得到的三条 $\lg I - \lg U$ 曲线. 对各曲线的空间电荷限制线性区进行拟合, 拟合直线的斜率和相应的拐点发射电流密度列于图的左上角, 各偏离点用“十”形在相应曲线上表示, 直线显示 $\lg I - \lg U$ 曲线的拟合结果. 由图 9 可知, 1600、1500 及 1400°C 不同温度下测得的拐点发射电流密度分别为 20.38、14.17 和 5.41 A/cm², 空间电荷区曲线斜率分别为 1.478、1.433 和 1.138, 接近理论值 1.5, 这表明该阴极具有优异的发射性能及良好的发射均匀性^[14].

根据热电子发射理论, 由理查生·道舒曼公式给出有效逸出功的计算式:

$$\phi_e = kT \ln \left(\frac{AT^2}{j_0} \right) \quad (3)$$

其中玻尔兹曼常数 $k = 8.62 \times 10^{-5}$ eV/K, CeB₆ 的阴极发射常数 A 取 $19.1 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^{2[9]}$, 计算出该 CeB₆ 样品有效逸出功为 2.42 eV.

SPS 反应液相烧结制备的 CeB₆ 阴极的电流发射能力优于传统的 CeB₆ 发射性能, 具有广阔的应用前景.

3 结论

1) 以微米级硼粉及氢直流电弧法制备的 CeH_x 纳米粉末为原料, 采用放电等离子反应液相烧结方法制备了 CeB₆ 多晶块体阴极.

2) 确定了 SPS 制备 CeB₆ 的烧结反应式并研究了反应液相烧结致密化机制. 分析表明: SPS 烧结的快速特点、反应烧结的“活化”作用以及液相烧结高致密化特点, 促进了烧结体的致密化, 细化了晶粒; 同时降低了烧结温度、缩短了烧结时间. SPS 烧结 CeB₆

的最佳工艺为: 压力 50 MPa, 烧结温度 1500°C, 保温时间 5 min.

3) SPS 制备的单相 CeB₆ 多晶块体, 纯度达到 99.89%, 相对密度达到 99.61%, 维氏硬度达到 2051 kg/mm², 抗弯强度达到 254.2 MPa. 样品在 1600°C 拐点发射电流密度达到 20.38 A/cm², 功函数为 2.42 eV. 力学及发射性能均优于传统的方法制备的 CeB₆ 阴极.

致谢: 感谢成都电子科技大学光电信息学院林祖伦教授在阴极发射性能测试方面所做的工作.

参考文献:

- [1] Gyax F N, Schenck A. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **404-406**(11): 360-364.
- [2] Nakao H. *J. Phys. Soc. Japan*, 2001, **70**(2): 1857-1858.
- [3] Wieslawa Sikora, Franciszek Bialas, Lucjan Pytlik, et al. *Solid State Science*, 2005, **7**(6): 645-655.
- [4] Balakrishnan G, Lees M R, McK Paul D, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **256**(1/2): 206-209.
- [5] Zou Chun Yun, Zhao Yan Ming, Xu Jun Qi, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **291**(1): 112-116.
- [6] Togawaa K, Babaa H, Onoea K, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, **528**(4): 312-315.
- [7] Otani S, Nakagawa H, Nishi Y, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **154**(1): 238-241.
- [8] Swanson L W, Meneely D R. *Surface Science*, 1979, **83**(1): 11-28.
- [9] Togawa K, Shintake T, Inagaki T, et al. *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*, 2007, **10**(2): 020703-1-10.
- [10] Masatoshi Takeda, Tadahiro Fukuda, Ferrer Domingo, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(1): 471-475.
- [11] 果世驹. 粉末烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 288-289
- [12] 徐光宪. 稀土. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 327-328.
- [13] 周身林, 刘丹敏, 张久兴 (ZHOU Shen-Lin, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(6): 1201-1204.
- [14] 江剑平, 翁甲辉. 阴极电子学与气体放电原理, 北京: 国防工业出版社, 1980: 252-253.