

La₂O₃-B₄C 系反应合成 LaB₆ 粉末*

郑树起 闵光辉 邹增大 王效志 韩建德

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要 系统研究了利用 La₂O₃ 和 B₄C 粉制备 LaB₆ 粉末的反应合成工艺。La₂O₃-B₄C 系反应热力学分析表明反应产物的气体分压对 LaB₆ 的形成有重要影响, 减小气体分压可以明显降低 LaB₆ 的合成温度, 结合 DTA 测定结果, 确定了 LaB₆ 粉末的合成温度。利用 X 射线衍射分析了不同温度和保温时间条件下所生成粉末的相组成, 并分别用扫描电镜和化学分析方法分析了所生成 LaB₆ 粉末的颗粒尺寸、形貌及纯度。实验结果表明, La₂O₃-B₄C 系制备 LaB₆ 粉末的优化工艺是真空气度 133 Pa, 1673 K 保温 2.5 h, 所合成的 LaB₆ 粉末颗粒比较规整, 大多呈近似圆球形, 平均直径 3 μm, 纯度达 98.2%。

关键词 La₂O₃, B₄C, 反应, 合成, LaB₆

中图分类号 TQ174.75, TF123.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)04-0419-04

SYNTHESIS OF LaB₆ POWDER BY REACTION IN La₂O₃-B₄C SYSTEM

ZHENG Shuqi, MIN Guanghui, ZOU Zengda, WANG Xiaozhi, HAN Jiande

College of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: ZHENG Shuqi, Tel: (0531)2955081-5639, E-mail: zhengsq@sdu.edu.cn

Manuscript received 2000-09-08, in revised form 2000-12-28

ABSTRACT The process to synthesize LaB₆ powder from La₂O₃-B₄C system was investigated systematically in this paper. Thermodynamic analysis shows that partial pressure of resultant gas plays an important role in the formation of LaB₆ powder, and the synthetic temperature decreases notably by reducing the partial pressure, which implies the effective process can be used through high vacuum or high rate of removing gas. Combined the result of DTA analysis, the synthetic process was determined. The phase compositions of the products achieved at different temperatures and different holding times were analyzed by X-ray diffraction, and powder morphology and purity were analyzed by scanning electronic microscope and chemistry analysis separately. The best process conditions to fabricate LaB₆ powder from La₂O₃-B₄C system are 133 Pa vacuum, 2.5 holding time and heating temperature of 1673 K, the purity of powders is 98.2%, and the particles consisting of powder have regular shape and average diameter of 3 μm.

KEY WORDS La₂O₃, B₄C, reaction, synthesis, LaB₆

LaB₆ 单晶除具有高硬度、高强度、高的化学稳定性等特点外, 还具有电子逸出功低, 耐离子轰击性能高等特点, 现已广泛应用于各种细束、高发射密度和高电压下运用的电子枪的阴极, 如各种扫描 Auger 谱仪、电子显微镜等国防和民用工业, 越来越受到研究者的重视^[1-3]。由于其特殊的功能性以及广阔的应用前景, 许多国家迅速开

展了 LaB₆ 单晶制备及应用方面的研究。处于领先地位的是乌克兰和日本, 而在我国开展 LaB₆ 制备及应用研究起步较晚, 有关报道很少。

要获得性能优良的 LaB₆ 单晶及 LaB₆-MeB₂(Me=Zr, Ti, Hf) 复合材料, 必须具有纯度高 (>98%)、粒度小 (<4-5 μm) 而且分布均匀的 LaB₆ 粉末。但从 La-B 相图^[4]可知, LaB₆ 存在范围极窄 (B 含量为 85.8%—88%), 制备难度极大。目前, 用于工业化生产 LaB₆ 粉末的合成方法主要有: 硼热还原法、碳热还原法、熔盐电解法以及金属还原法等。本文作者等曾采用硼热还原法制备 LaB₆ 粉末, 但由于纯 B 粉价格比较昂贵, 不适于工业化大规模生产, 故本工作进行了由价格比较低廉的 B₄C 和

* 国家科技部科技型中小企业创新基金 19993703021411、山东省科委国际合作基金 970008 及山东省科委高新技术基金 GXB991 资助项目

收到初稿日期: 2000-09-08, 收到修改稿日期: 2000-12-28

作者简介: 郑树起, 男, 1970 年生, 博士生

La₂O₃ 直接反应合成 LaB₆ 粉末的研究.

1 实验方法

实验用原材料为 La₂O₃(纯度 99.99%) 和 B₄C(纯度 95%、粒度为 280 号), B₄C 中主要杂质为游离碳. 由于 La₂O₃ 易于吸潮, 首先要在 1073 K 的真空条件下进行 2 h 的烘干处理, 并且为保证原材料粒度均匀, 在混料、球磨前, 必须对烘干后的原材料进行破碎、筛分. 将经烘干、破碎、筛分等预处理后的 La₂O₃ 和 B₄C 粉体按 1:3(摩尔比) 配料, 经球磨机 1 h 混匀后, 在万能材料试验机上压成直径为 25 mm, 长为 25 mm 的圆片, 置于 BN 坩锅中, 在真空碳管电阻炉中反应合成. 利用 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪、日立 X-650EDAX-100 型扫描电镜和化学分析方法分析其相组成、形貌及纯度.

2 实验结果与讨论

2.1 热力学分析

图 1 为 La₂O₃ 和 B₄C 混合粉末的差热分析曲线 (DTA). 从图可见, 混合粉末在 623 和 803 K 分别对应一强吸热峰和弱吸热峰. 为确定热效应峰所发生的反应, 分别将混合粉末在 753 和 903 K 的真空条件下反应, XRD 分析结果表明, 第一个吸热峰对应过渡相 La(BO₂)₃ 和 La₂CO₅ 的生成, 第二个峰除有 La₂O₃ 和 B₄C 的衍射峰外, 主要为 LaBO₃, 随后直至 1633 K 前无热效应出现, 考虑 LaB₆ 的特点, 估计在 1633K 处强烈的放热峰对应生成 LaB₆ 的放热反应.

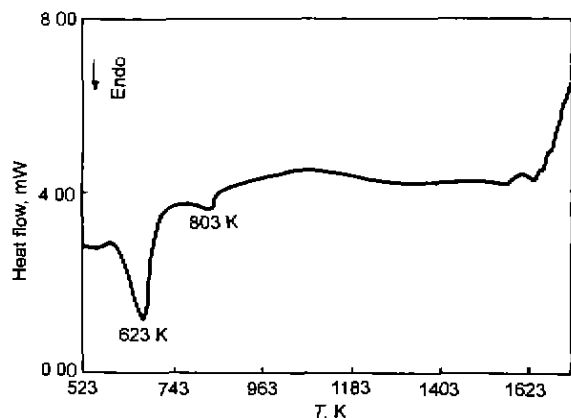
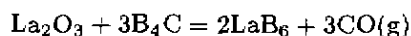


图 1 La₂O₃ 与 B₄C 混合粉末的差热分析曲线
Fig.1 DTA curve of the mixture of La₂O₃ and B₄C

为确定 LaB₆ 的生成温度, 以下通过热力学计算来确定其生成条件.

La₂O₃ - B₄C 系反应合成 LaB₆ 所依据的化学反应式为



根据物质 Gibbs 自由能计算, 总自由能

$$\Delta G^0 = 3\Delta G^0_{\text{CO}} + 2\Delta G^0_{\text{LaB}_6} -$$

$$\Delta G^0_{\text{La}_2\text{O}_3} - 3\Delta G^0_{\text{B}_4\text{C}} + 3RT \ln p_{\text{CO}}$$

由此可得生成的标准生成 Gibbs 自由能 (计算所用热力学数据取自文献 [5]) 为

$$\Delta G^0 = 814.7 \times 10^3 - 441.81T + 8.314 \times 3T \ln p_{\text{CO}}$$

该化学反应有气体放出, 对应不同分压分别计算平衡条件下 (取 $\Delta G^0=0$) 该分压下所对应的反应温度, 如表 1 所示.

表 1 不同 CO 分压下的反应温度

Table 1 Reactive temperatures (T_r) under different Co pressures (p_{CO})

p_{CO}, Pa	T_r, K
1.013×10^5	2844
1.333×10^4	1655
1333	1482
666	1437
266	1381
133	1341
13	1226

从表 1 中可以看出分压对合成温度有重要影响, 真空度提高, 反应温度明显降低, 本实验用真空碳管电阻炉真空度为 133 Pa, 表 1 中对应反应温度为 1341 K, 考虑该反应是在固态下进行, 即使从热力学角度来讲, 在该温度下有反应的可能, 但反应速度也相当缓慢, 在实际中反应生成 LaB₆ 的温度就可能滞后, 因此, 热力学计算结果与 DTA 数据是比较吻合的. 综合计算数据和 DTA 分析结果, 预计可在 1473 K 以上生成 LaB₆.

2.2 合成工艺对 LaB₆ 生成的影响

图 2 为 La₂O₃ 和 B₄C 的混和粉末在不同温度下反应产物的 X 射线衍射谱. 从图中 La₂O₃ 和 B₄C 的混合粉末在 1073 K 加热 2.5 h 所得反应产物的衍射峰可知, 其主要相为 LaBO₃, 但有少量 La₂O₃ 和 B₄C 随着温度升高, 直到 1473 K, 衍射峰没有出现大的变化, 这个结果与 DTA 分析结果相吻合; 而加热至 1573K 时, 衍射峰发生明显变化, 过渡相 LaBO₃ 的衍射峰显著降低, 并且出现了 LaB₆ 的衍射峰; 到 1673K 时, 过渡相消失, 只有 LaB₆ 的衍射峰出现.

为了研究保温时间对反应生成物的影响, 在 1673 K 的条件下保温 2 和 2.5 h 所得粉末的 XRD 图谱如图 3 所示.

从图 3 可见, 相的组成与保温时间有密切关系, 保温 2 h, 仍有少量过渡相 LaBO₃, 不能保证完全生成 LaB₆, 保温 2.5 h 过渡相消失, 生成均一单相 LaB₆. 分析认为,

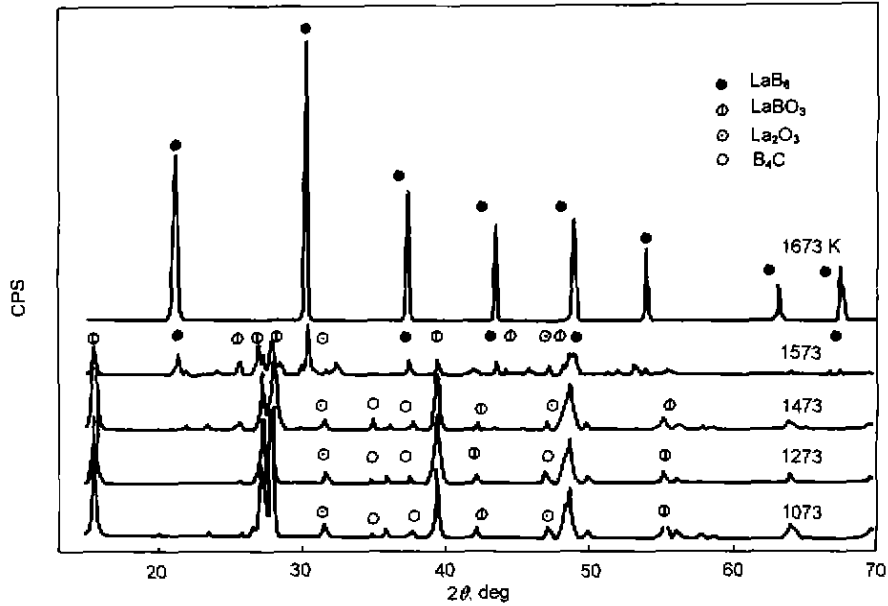


图 2 La_2O_3 和 B_4C 的混合粉末在不同温度下所得反应产物的 X 射线衍射谱
 Fig.2 XRD spectra of the products under different reaction temperatures for holding time of 2.5 h

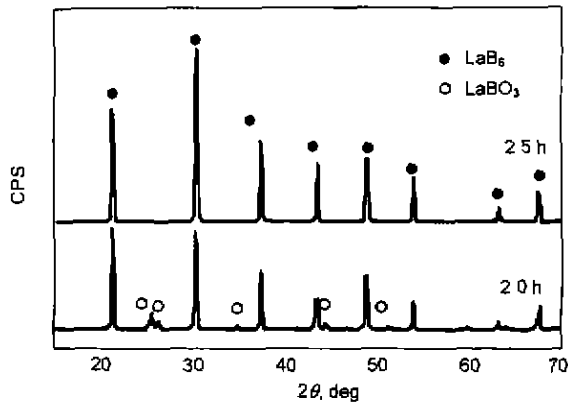


图 3 保温不同时间所得产物的 XRD 谱图
 Fig.3 XRD patterns of the products obtained at 1673 K for different holding times

La_2O_3 , B_4C 以及过渡相在 1673 K 以下均为固体, 固体间的反应能力比气体和液体的低得多, 对固相反应起控制作用的不仅限于化学反应, 往往物质的扩散速度起决定作用, 温度低、保温时间短, 反应进行不彻底, 只有在高温下, 保温足够长时间才能保证反应彻底, 通过实验证明 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ 系制备 LaB_6 粉末的工艺条件是: 经预处理, 在真空度为 133 Pa, 1673 K 保温 2.5 h 的条件下可以制备 LaB_6 粉末, 该实验条件要比利用硼热还原法制备 LaB_6 粉末所要求的 1923 K 保温 6 h 低得多。

2.3 LaB_6 粉末的形貌及纯度

LaB_6 粉末的颜色随 B 含量不同而发生变化, B 含量增加, 粉末颜色由蓝色转变为紫红色, 本实验获得的粉末呈紫红色, 制备的粉末经研磨后, 用扫描电镜观察其形貌, 图 4 为 LaB_6 粉末的 SEM 观察结果, 从图 4a 中可

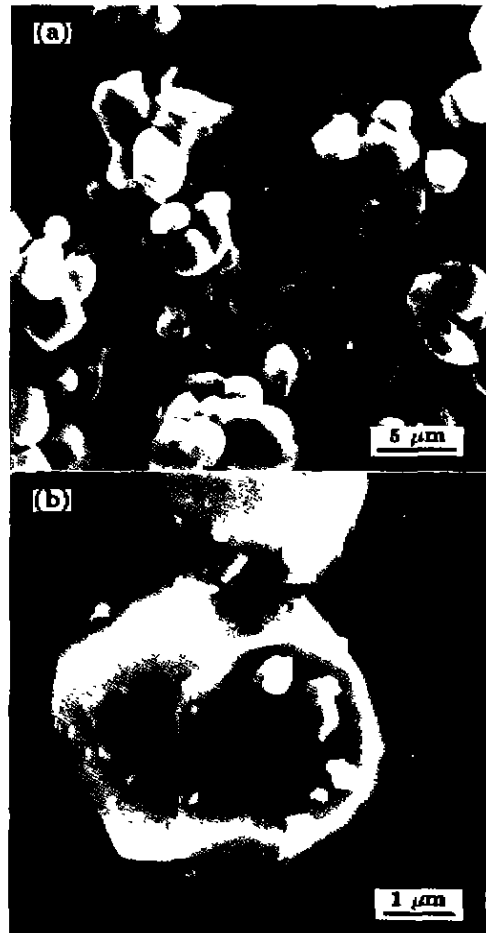


图 4 LaB_6 粒子的扫描电镜像
 Fig.4 (a) SEM morphology of LaB_6 particles
 (b) Magnified image of (a)

以看出,粉末颗粒形状比较规整、大多呈近似球状,少数呈块状,最大颗粒直径为 5—6 μm ,平均直径为 3 μm ,且块状颗粒比团球状颗粒大,部分颗粒之间有烧结现象.图 4b 为团球状颗粒的高倍 SEM 图,从图中可见球状颗粒表面由小平面组成,大的块状颗粒可能是由先形成的 LaB_6 颗粒相互靠近而烧结在一起形成的.

粉末的纯度是一项重要的质量指标之一,高质量的 LaB_6 粉末是制备 LaB_6 单晶的先决条件,利用化学分析方法分析该粉末的杂质含量(质量分数,%)如下: Si 0.1, Al 0.25, C 0.2, Ca 0.2, Fe 0.34, Zr 0.02, La 66.7, B 31.5, La+B 98.2.

3 结论

(1) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ 系制备 LaB_6 粉末的工艺条件是:经预处理,在真空度为 133 Pa, 1673 K 保温 2.5 h 的条

件下可以制备 LaB_6 粉末.

(2) SEM, XRD 及化学分析表明, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ 系能制备出纯度为 98.2%, 平均颗粒直径为 3 μm , 多数颗粒呈近似球状的 LaB_6 粉末.

本研究的部分实验在山东省临沭县郑山中学完成. 谨致谢忱

参考文献

- [1] Paderno Y, Paderno V, Filippov V. *J. Alloys Compd.*, 1995; 219: 116
- [2] Yutani A, Kobayashi A, Kinbara A. *Appl Surf Sci.* 1993; 70/71: 737
- [3] Paderno V, Paderno Y J. *Alloys Compd.* 1995; 219: 228
- [4] Johnson R W, Daane A H. *J Am Ceram Soc.* 1970; 65: 909
- [5] Strull D R, Prophet H. *JANAF Thermochemical Tables*. 2nd ed., Washington: US Government Printing Office, 1971