

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1242-04

Mo-La₂O₃ 阴极碳化机理^①

周文元, 张久兴, 周美玲, 杜 玮, 左铁镛

(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] 研究了碳化温度、碳化时间、碳化时苯的压强对 Mo-La₂O₃ 阴极碳化度大小和碳化层组织的影响。结果表明: 在 1 723 K, 苯的压强为 1.5×10^{-2} Pa, 碳化 6 min 后 Mo-La₂O₃ 阴极碳化度达到 19.7%, 碳化层为疏松多孔的 Mo₂C 组织, 有利于阴极热电子发射。应用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)等手段对 Mo-La₂O₃ 阴极碳化层的显微组织和微观结构、物相等进行了观察与分析。并从热力学与动力学两方面对 Mo-La₂O₃ 阴极碳化机理进行了探讨。

[关键词] Mo-La₂O₃ 阴极; 碳化度; 组织; 热电子发射; 碳化机理

[中图分类号] TM 201; TG 146

[文献标识码] A

目前, 在中、大功率电子管中使用的仍然是具有百年历史的 W-ThO₂ 阴极, 由于 W-ThO₂ 阴极的放射性污染和碳化后严重脆性, 表明它并不是理想的热阴极材料。近几十年来, 人们一直在寻找能够取代 W-ThO₂ 阴极的新型热阴极材料。70 年代末, 瑞典 BBC 公司的 Buxbaum 等人研究成功表面涂敷贵金属 Pt 和 Re 的复合 Mo-La₂O₃ 阴极材料^[1~3], 但因工艺复杂, 成本高, 尚未实用化。随后, Mo-La₂O₃ 阴极材料的研究非常活跃^[4~8]。但迄今为止, Mo-La₂O₃ 阴极的发射不稳定、发射电流随时间衰减等问题仍没有得到很好地解决, 成为 Mo-La₂O₃ 阴极实用化的重要技术障碍。

与 W-ThO₂ 阴极相似, Mo-La₂O₃ 阴极的发射稳定性与寿命是由阴极表面碳化层的组织结构和碳化层在工作过程中的损耗决定的。Mo-La₂O₃ 阴极发射的基本过程是, 在阴极工作过程中活性物质 La₂O₃ 从阴极内部扩散迁移到阴极表面, 在工作温度下, La₂O₃ 与碳化层中的 Mo₂C 作用, 产生足够的单质 La, 单质 La 与 Mo 作用, 促进阴极的热电子发射。因此碳化层在活性物质稀土 La 的产生、贮存、输送过程中起着关键的作用^[9~11]。这就要求阴极表面不仅要有足够厚的碳化层, 而且要求碳化层呈疏松多孔的 Mo₂C 组织, 为稀土元素扩散迁移到阴极表面提供良好的通道^[12]。

1 实验方法与结果

实验采用 $d 1.04$ mm 的 Mo-La₂O₃ 丝材制成单

螺旋直热式阴极。阴极的制作、定型、清洗、碳化都是在专业电子管厂完成的。碳化前测出阴极的电阻 R_1 , 碳化后测出阴极电阻 R_2 , 按式(1)计算碳化度的大小, 实验结果见图 1~3。

$$S = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \times 100\% \quad (1)$$

用金相显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对碳化后 Mo-La₂O₃ 阴极碳化层形貌和显微结构进行了观察, 见图 4 和 5。用 X 射线衍射仪(XRD)对碳化层物相进行分析, 分析结果见图 6。

2 分析与讨论

图 1、2 和 3 分别为碳化温度、碳化时间和碳

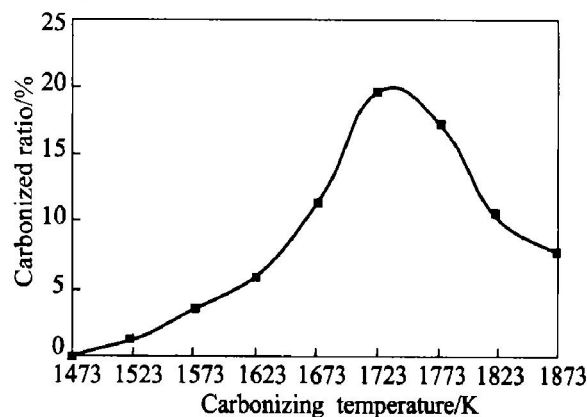


图 1 碳化温度对碳化度的影响

Fig. 1 Relation of carbonized ratio and temperature
(6 min, 1.5×10^{-2} Pa)

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1998061316)
[作者简介] 周文元(1970-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2002-01-09; [修订日期] 2002-04-27

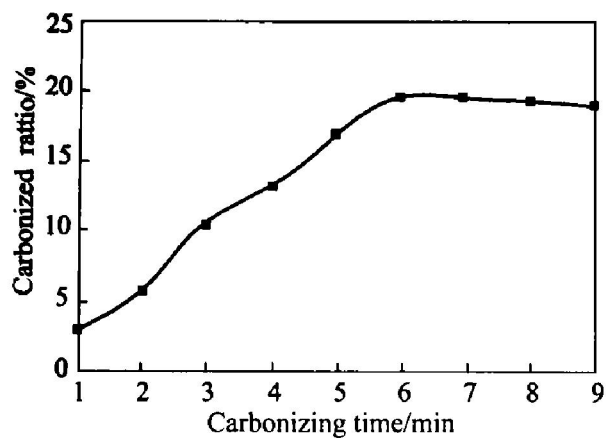


图 2 碳化时间对碳化度的影响

Fig. 2 Relation of carbonized ratio and carbonized time

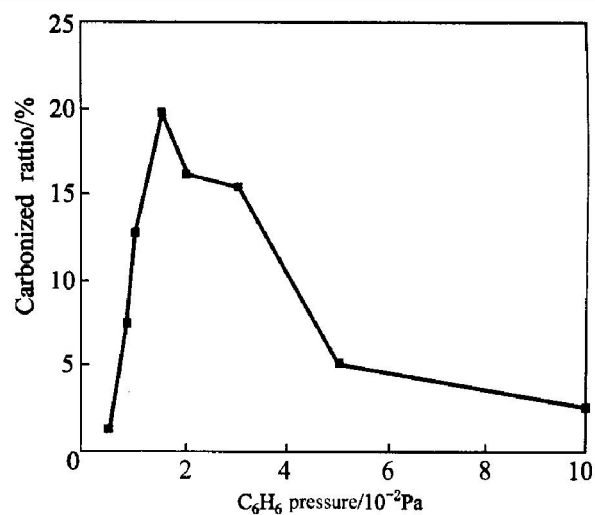
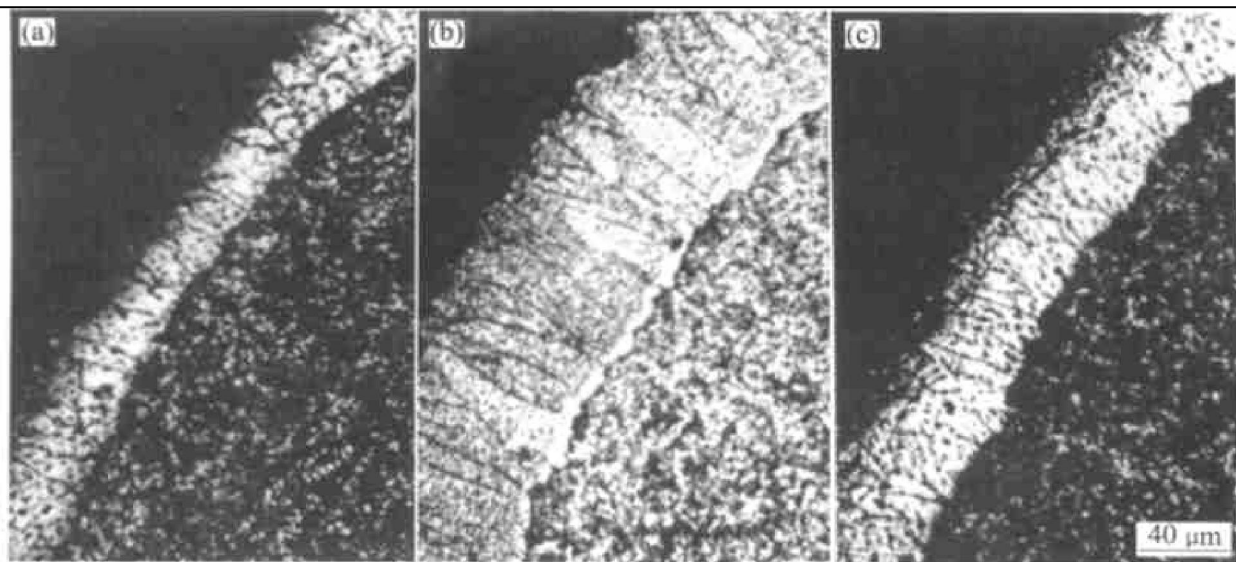
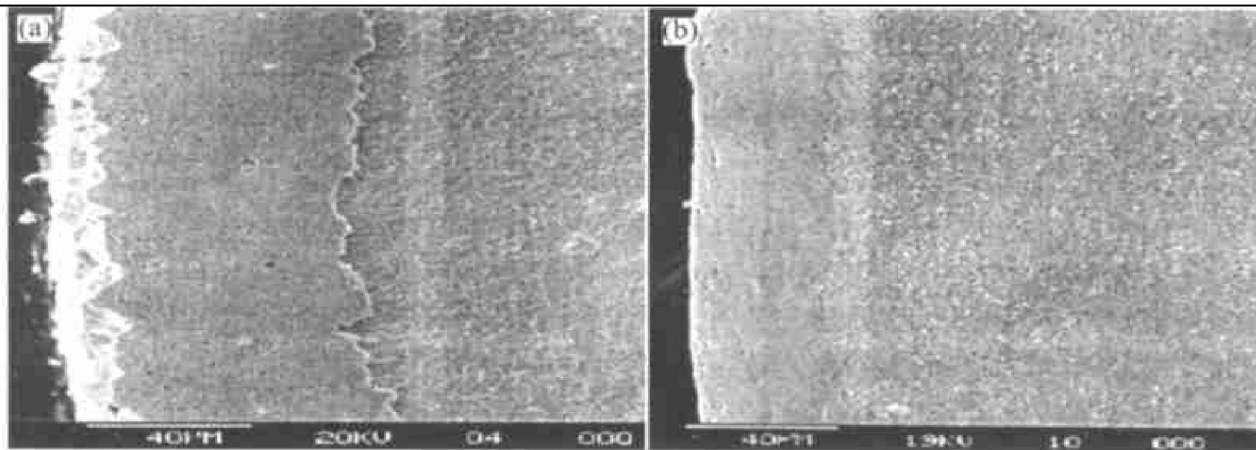
(1 723 K, 1.5×10^{-2} Pa)

图 3 苯压强对碳化度的影响

Fig. 3 Relation of carbonized ratio and C_6H_6 pressure (1 723 K, 6 min)图 4 不同温度碳化后 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极的金相照片Fig. 4 Micrographs of $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ cathodes carbonized at different temperature(6 min, 1.5×10^{-2} Pa)

(a) -1 623 K; (b) -1 723 K; (c) -1 823 K

图 5 苯压强对 $\text{M}\sigma\text{-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化层组织的影响Fig. 5 Effect of C_6H_6 pressure on carbonized layer structure(a) - $p(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.5 \times 10^{-2}$ Pa; (b) - $p(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.0 \times 10^{-1}$ Pa

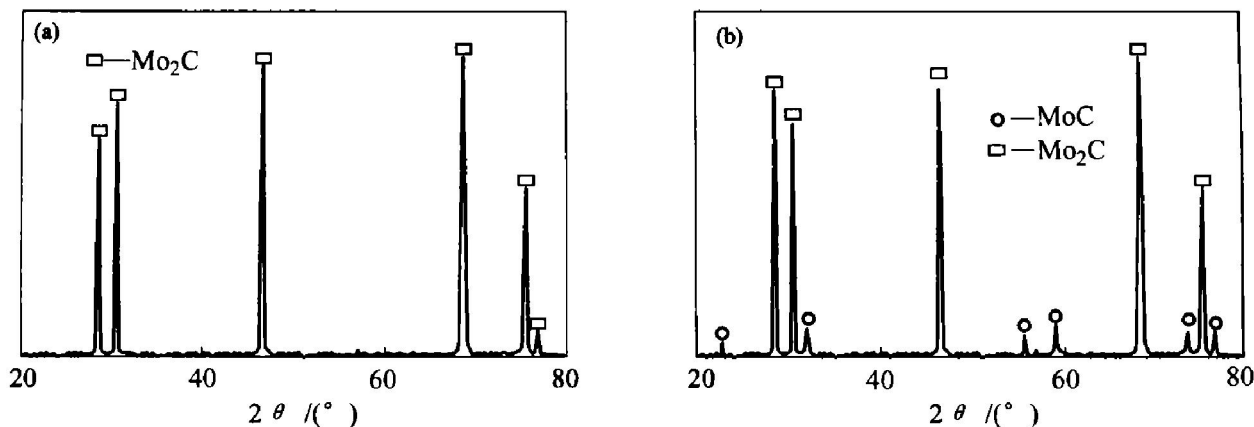


图 6 碳化层的 XRD 分析结果

Fig. 6 XRD patterns of carbonized layers

(a) $-T = 1\,723\text{ K}$, $t = 6\text{ min}$, $p(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$; (b) $-T = 1\,723\text{ K}$, $t = 6\text{ min}$, $P(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$

化时苯的压强对 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度大小的影响。在温度较低时, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度随温度升高而提高, 当温度提高到 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 碳化度不再提高, 当温度超过 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 碳化温度升高, 碳化度反而降低; 苯压强较低时, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度随苯压强增加而提高, 当苯的压强为 $1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 时, 获得的碳化度最高, 如果苯的压强进一步提高, 阴极碳化度反而降低。在碳化初期, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度随时间延长而提高, 时间超过 6 min 后, 碳化度不再提高。

阴极在进行碳化时, 苯裂解为碳和氢, 裂解出来的碳与钼发生如下反应:



根据 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化理论, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化由以下 3 个步骤组成: (1) 苯裂解后的碳吸附在阴极表面; (2) 碳通过碳化层向反应界面扩散; (3) 在反应界面上与 Mo 发生碳化反应, 生成 Mo_2C 。在高温碳化过程中, 温度在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 苯裂解速度很大, 因此, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化速度主要是由上述化学反应速度和碳原子向反应界面扩散速率共同决定的。碳化前期, 苯裂解出来的碳直接与反应界面接触, 碳化速度主要受上述化学反应速度影响; 随着碳化层加厚, 碳原子到达反应界面与 Mo 反应受到前期碳化产物碳化层的阻碍, 对碳化反应速度影响越来越大, 碳化后期, 由于碳化层很厚, 碳通过碳化层路径很长, 扩散困难, 此时碳化反应受扩散速度控制; 中间经过一个混合控制阶段, 即碳化速度是由上述化学反应速度和碳原子向反应界面扩散速率共同决定的。

当碳化温度较低时上述反应速度慢, 同时碳向反应界面扩散速率小, 这两方面使得在较低温度下

$\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度低, 表面碳化层薄, 如图 4(a) 所示; 随着温度的升高, 反应速度增加, 碳向反应界面扩散加快, 因而阴极碳化度提高, 如图 4(b) 所示; 而温度高于 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 温度提高, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度反而降低, 这是因为阴极碳化温度过高, 阴极中的 La_2O_3 与生成的 Mo_2C 反应, 生成单质 La (液态), 液态相 La 阻塞了碳向反应界面扩散迁移的通道, 使碳通过碳化层到达反应界面困难, 使碳化反应速度降低, 碳化度下降, 如图 4(c) 所示。

当苯压强较小时, 随苯压强增加, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度提高, 碳化层疏松且其中有许多垂直于阴极表面的连通的孔洞, 如图 5(a) 所示; 当苯的压强超过 $1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 时, 苯压强提高, 碳化度降低, 而且碳化层组织为非常致密的一薄层, 如图 5(b)。这是因为当苯压强过高时, 阴极表面生成的 Mo_2C 与高浓度碳反应生成 MoC , MoC 为密实的块状组织, 覆盖在阴极表面形成致密的 MoC 层, 阻止碳向反应界面扩散, 使碳化反应继续进行困难, 因而阴极碳化度低, 表面碳化层薄。这与阴极碳化后表面碳化层的 X 射线衍射分析结果是一致的。当苯压强低于或等于 $1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 时, 碳化层 X 射线衍射图谱中没有 MoC 生成, 全部为 Mo_2C , 如图 6(a) 所示; 而在苯压强为 $1.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 时, 碳化层的 X 射线衍射图中有 MoC 的生成, 如图 6(b) 所示。

3 结论

1) $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化最佳工艺参数为: 温度 $1\,723\text{ K}$, 苯压强 $1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 碳化时间大于 6 min 。 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度达到 19.7% 。

2) $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极按上述工艺碳化效果最好, 不仅碳化度高, 而且阴极表面碳化层为疏松多孔的 Mo_2C 组织, 其中有许多垂直于阴极表面的连通的孔洞, 有利于阴极热电子发射。苯压强进一步提高, $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 阴极碳化度反而降低而且阴极表面易形成致密的 MoC 组织, 对进一步碳化及阴极发射是非常有害的。

[REFERENCES]

- [1] Baxbaum C, Gessinger G. Reaction cathode [P]. US Patent 4019081, 1977.
- [2] Baxbaum C, Gessinger G. Lanthanated thermionic cathodes [P]. US Patent 4083811, 1978.
- [3] Baxbaum C. Thermionic cathode [P]. US Patent 4274030, 1981.
- [4] ZHOU Mei-ling, CHENG Zhong-chun, ZHANG Jiu-xing, et al. A study of the properties of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ thermionic electron-emission material [J]. High Temperature- High Pressure, 1994, 26: 145 - 149.
- [5] Goebel D M, Forrester A T, Johnston S. La-Mo emitter in hollow cathode [J]. Rev Sci Instrum, 1980, 51(11): 1468 - 1470.
- [6] NIE Zuoren, ZHOU Mei-ling, WANG Jin-shu, et al. Thermionic emission of carbonized La-Mo cathode [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 230 - 234.
- [7] ZHANG Jiu-xing, NIE Zuoren, ZHOU Mei-ling, et al. Advances in $\text{Mo-RE}_2\text{O}_3$ thermionic cathode materials [J]. Applied Surface Science, 1999, 146: 117 - 119.
- [8] Goebel D M, Hirooka Y, Campbell G A. Large area lanthanum molybdenum electron emitters [J]. Rev Sci Instrum, 1985, 56(10): 1888 - 1893.
- [9] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, NIE Zuoren, et al. A study of diffusion behavior of elements lanthanum and oxygen in $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 82 - 85.
- [10] NIE Zuoren, ZUO Tie-yong, ZHOU Mei-ling, et al. High temperature XPS/ AES investigation of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode I. Species and properties of oxygen on surface [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(4): 267 - 270.
- [11] NIE Zuoren, ZUO Tie-yong, ZHOU Mei-ling, et al. High temperature XPS/ AES investigation of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathodes II. Variation of lanthanum during activation processes [J]. Journal of Rare Earths, 2000, 18(2): 110 - 114.
- [12] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing, et al. Function mechanism of carbide layer on surface of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 27 - 29.

Carbonization mechanism of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode

ZHOU Wen-yuan, ZHANG Jiu-xing, ZHOU Mei-ling, DU Wei, ZUO Tie-yong
(The key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

[Abstract] The carbonizing process of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode are investigated and the microstructures and phases of it's carbonized layers are studied by TEM and XRD. The carbonizing temperature, carbonizing time and the pressure of benzene (C_6H_6) are the decisive factors. In the adequate benzene vapor (1.5×10^{-2} Pa), $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathodes carbonized at 1 723 K and for 6 min can obtain maximum carbonized ratio and coarse Mo_2C particles carbonized layers, which is beneficial to the migration of activated rareearth element to the surface of the cathode during the operating. The carbonization mechanism of $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode is also discussed.

[Key Words] $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode; carbonized ratio; microstructure; thermionic electron emission; carbonization mechanism

(编辑 朱忠国)