

# 等离子体球化处理和放电等离子烧结制备的钡钨阴极多孔钨基体

胡 可, 邱振涛, 杨新宇, 张久兴

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:** 采用等离子体球化处理和放电等离子烧结 (SPS) 相结合的方法制备了钡钨阴极多孔钨基体。研究了等离子体球化处理工艺参数对钨粉的球化率和性能的影响规律, 以及 SPS 制备的多孔钨基体的微观组织和相应钡钨阴极的发射性能。结果表明: 当喂粉速率和载气流量分别为 2.4 g/min 和 4.0 L/min 时, 可得到球化率大于 98%, 且表面光滑、球形度高的球形钨粉; 经球化处理后, 钨粉的松装密度和流动性显著提高。与原料钨粉相比, 采用球形钨粉制备得到的多孔钨基体的孔隙结构和分布均得到显著改善, 且开孔率由 18.3% 提高至 19.7%; 相应的钡钨阴极在 1050 °C 下的饱和脉冲发射电流密度由 8.7 A/cm<sup>2</sup> 提高至 11.2 A/cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 等离子体球化技术; 球形钨粉; SPS; 钡钨阴极; 电子发射性能

**中图分类号:** TF125.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)02-0608-06

钡钨阴极是大功率真空电子器件的“心脏”, 其性能直接决定真空电子器件的使用性能<sup>[1,2]</sup>。随着真空电子器件向高功率、高频率、高可靠及长寿命方向发展, 要求进一步提高钡钨阴极的发射电流密度, 降低阴极工作温度, 减小阴极蒸发率和延长阴极寿命<sup>[3]</sup>。钡钨阴极一般由多孔钨基体和活性物质所构成。多孔钨基体是活性物质的“载体”, 起着储备活性物质, 并向表面输送钡盐以维持表面活性钡的作用<sup>[4]</sup>。多孔钨基体的组织结构 (如孔隙度、孔隙分布、孔隙尺寸和孔隙结构等) 决定活性钡由阴极内部向发射表面的扩散速率。因此, 高性能钡钨阴极要求多孔钨基体具有适当的孔隙度 (20%~25%) 以保证足够的活性物质填充于其中; 且孔隙分布均匀, 孔径分布窄, 孔隙连通性好, 以便于活性物质扩散与迁移<sup>[5,6]</sup>。

原料钨粉的性能 (如粒径大小、粒度分布和颗粒形貌等) 和多孔钨基体的制备技术是影响多孔钨基体组织结构的两大主要因素。目前, 中国制造钡钨阴极所用的原料钨粉多为工业氢还原钨粉 (粉末粒径为 3~5 μm), 其形状不规则、粒度分布不均匀, 是造成多孔钨基体质量偏低的主要原因<sup>[7]</sup>。不规则的工业钨粉经压制、烧结成多孔钨基体, 不可避免地会导致部分孔隙通道被阻隔, 造成钡扩散断路, 降低钡的储存空间; 且不规则的通道还影响迁移到表面的钡原子的

分布均匀性, 导致电子发射不稳定<sup>[8]</sup>。而钨粉粒度分布不均匀导致多孔钨基体的闭孔率高、孔隙大小不一且分布不均匀, 进而影响钡钨阴极的电子发射稳定性和服役寿命。多孔钨基体的制备方法主要有钨铜合金硝酸腐蚀去铜和模压成型加后续烧结两种。前者存在去铜不彻底和工艺复杂等问题, 而后者虽然工艺简单, 操作方便, 但受压制模式限制, 粉末压坯内应力分布不均, 造成后续烧结收缩不均、开裂、分层等问题。这是导致钡钨阴极品质偏低的另一原因。

球形钨粉流动性好, 分散度高, 松装密度高。采用粒度均匀的球形钨粉制备的多孔钨基体可降低闭孔率, 提供均匀的连通孔结构, 为钡盐提供充足的储存空间和扩散通道, 进而提高钡钨阴极的发射性能。球形钨粉的制备方法主要有卤化钨氢还原法<sup>[9]</sup>、钨酸盐氢还原法<sup>[10]</sup>、钨粉二次氧化再还原法<sup>[11,12]</sup>和等离子体法<sup>[13-16]</sup>等。其中, 等离子体球化技术是将常规粉末通过载气送入等离子体焰炬, 瞬间加热并熔融形成液滴, 液滴在表面张力作用下变成球状, 再经快速冷却而得到球形粉末<sup>[16]</sup>。与传统的粉末改性技术相比, 等离子体具有温度高、可控性高、气氛纯净无污染等优势, 是制备高球形度、低氧含量以及综合性能优异的球形难熔金属和陶瓷粉末的有效途径<sup>[17]</sup>。本实验采用等离子体球化技术对钡钨阴极用原料钨粉进行球化处理,

收稿日期: 2018-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51504100)

作者简介: 胡 可, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901365, E-mail: msehuke@hfut.edu.cn

再通过放电等离子烧结 (SPS) 技术一步快速高效制备多孔钨基体, 重点研究等离子体球化和 SPS 制备所得的多孔钨基体的组织结构及其钨钨阴极的发射性能。

### 1 实验

实验用原料钨粉为厦门金鹭特种合金有限公司生产的费氏粒度为 3.49 μm 的 GW035 型钨粉, 纯度大于 99.9%, 氧质量分数为 0.025%。

采用 TekNano-15 感应等离子体系统 (加拿大 Tekna Plasma Systems Inc.) 对钨粉进行球化处理。工作气体、鞘气和载气分别为氩气、氢气和氩气, 其流量分别为 10、30 和 2.5~6.0 L/min。喂粉速率为 1.35~32.4 g/min。采用 LABOX-350 型放电等离子烧结系统 (日本 SINTER LAND INC.) 固结成形等离子体球化处理后的球形钨粉制备多孔钨基体。图 1 所示为 SPS 制备多孔钨基体的示意图。通过采用特定的烧结模具, 并控制钨粉质量 (本次实验钨粉用量为 97.0 g), 实现多孔钨基体的孔隙率的精确控制。烧结温度为 1700 °C, 升温速率为 100 °C/min, 保温时间为 3 min, 轴向压力为 20 MPa。烧结后的多孔钨基体尺寸为 φ20 mm×20 mm, 孔隙率为 (20.0±0.5)%。多孔钨基体经钼盐浸渍处理 (“411” 配方钼酸钼盐) 制成钨钨阴极。采用 QX-350 电子发射材料测试系统 (成都齐兴真空镀膜技术有限公司) 测试钨钨阴极的电子发射性能, 试样尺寸为 2 mm×2 mm×3 mm。采用脉冲方式测量钨钨阴极的脉冲发射电流密度, 真空度为 9×10<sup>-6</sup> Pa, 工作温度为 1050 °C。

采用德国 Zeiss Sigma 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察钨粉球化处理前后的形貌和多孔钨基体的微观组织。对不同放大倍数的粉末形貌 SEM 照片随机抽取 5 个区域统计粉末球化率 α, 计算公式如下:

$$\alpha = \frac{N_0}{N} \times 100\% \quad (1)$$

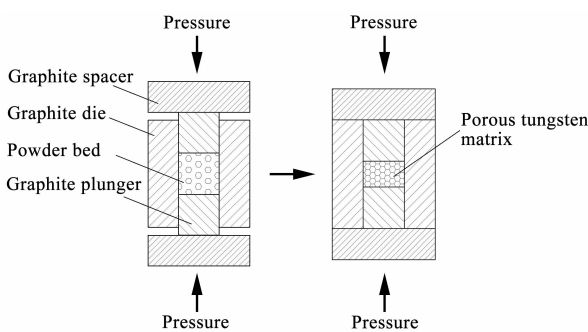


图 1 放电等离子烧结制备多孔钨基体的示意图

Fig.1 Schematic of the preparation of porous tungsten matrix by spark plasma sintering

式中,  $N_0$  和  $N$  分别为单位面积内球形粉末颗粒的数量和粉末颗粒的总数量。根据 GB 1479-84, 采用 SK-1002 型霍尔流速计测定等离子体球化处理前后钨粉的松装密度和流动性。采用 TC500 氧氮分析仪 (美国 Leco) 测定球化处理后的钨粉的氧含量。采用 PM33GT-17 压汞仪 (美国 Quantachrome Instruments) 测量多孔钨基体的开孔孔隙率。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 钨粉等离子体球化处理

图 2 所示为等离子体球化处理工艺参数 (喂粉速率和载气流量) 对钨粉球化率的影响规律。随着喂粉速率的降低, 钨粉的球化率迅速升高; 当喂粉速率低于 2.4 g/min 时, 粉末球化率基本稳定不变, 约为 98%。粉末的球化效果与其在等离子体焰炬中吸收的能量有关<sup>[18]</sup>。粉末颗粒穿越等离子体高温区吸收的能量主要取决于颗粒在等离子体焰炬中的停留时间。当原料粉末性能 (粒径、粒度分布等) 恒定不变时, 粉末颗粒在等离子体焰炬中的停留时间则由喂粉速率决定。增加喂粉速率, 粉末颗粒穿越等离子体焰炬的时间减少, 则单个颗粒吸收的能量降低, 导致粉末熔化不充分, 进而降低粉末球化率。

图 3 为原料钨粉和不同喂粉速率下等离子体球化处理后的钨粉的形貌。原料钨粉形状不规则, 且团聚严重, 如图 3a 所示。当喂粉速率为 32.4 g/min 时 (图 3b), 只有少量钨粉经等离子体球化处理后变成球形钨粉, 大部分钨粉仍呈团聚状态。当喂粉速率降低至 4.83 g/min 时, 等离子体球化处理后的球形粉末增多 (图 3d); 同样地未球化的粉末依旧成团聚状态。进一步降低喂粉速率至 2.4 g/min (图 3e), 粉末团聚现象消失,

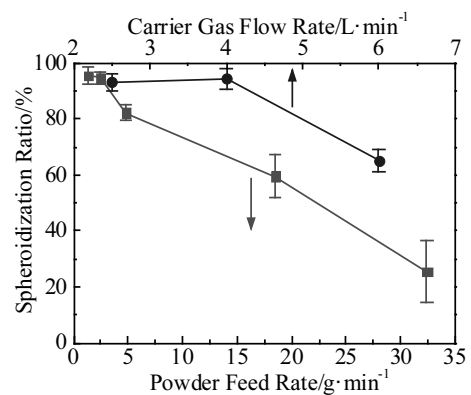


图 2 喂粉速率和载气流量对钨粉球化率的影响

Fig.2 Influence of powder feed rate and carrier gas flow rate on the spheroidization ratio of tungsten powder

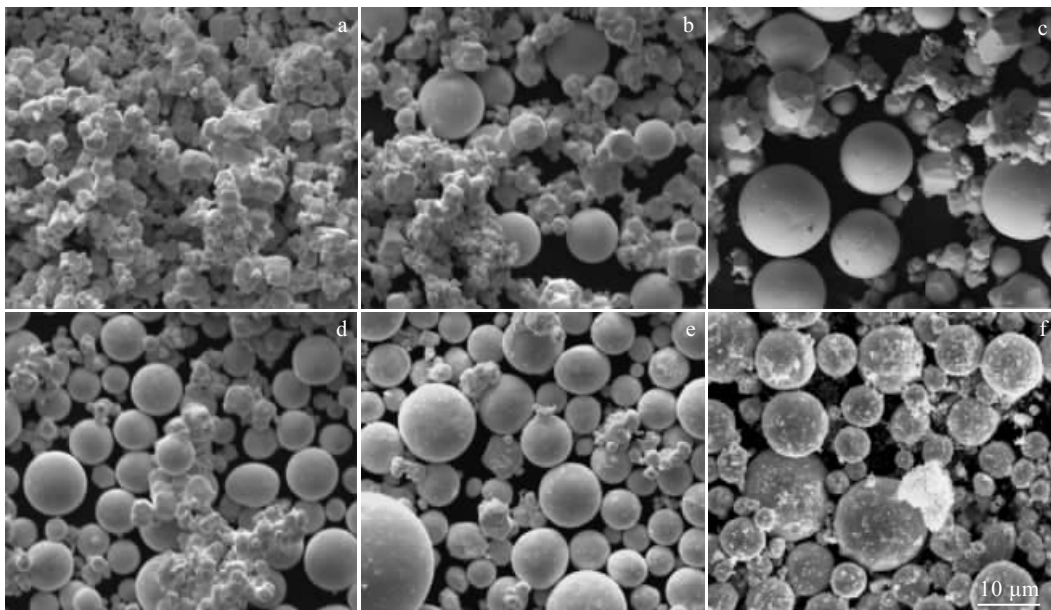


图 3 原料 W 粉和不同喂粉速率下等离子球化处理后 W 粉的形貌

Fig.3 Morphologies of the original W powders (a) and treated powders at feed rates of 32.4 g/min (b), 18.5 g/min (c), 4.83 g/min (d), 2.40 g/min (e), and 1.35 g/min (f)

钨粉几乎全部被球化；且球形钨粉表面光滑、分散良好。但因原料粉末团聚现象严重，低喂粉速率致使粉末在等离子体焰炬内的停留时间增加，进而导致粉末团聚体在球化处理过程中整体熔融、球化而形成大颗粒的球形钨粉。当喂粉速率为 1.35 g/min 时（图 3f），原料钨粉长时间停留在等离子体焰炬内，超细钨粉被高温气化，冷凝形成纳米“粉屑”附着在球形钨粉表面。此外，需要注意的是原料钨粉经球化处理后平均粒径增大至约 8 μm。这主要也是原料粉末团聚所造成的。类似的现象其他文献也有报道<sup>[17,19]</sup>。

另一方面，当载气流量分别为 2.5 和 4.0 L/min 时，钨粉的球化率均大于 95%（图 2），但较低的载气流量

导致球形钨粉表面凝结的纳米微粒明显增多，颗粒表面粗糙化（图 4a）；而增加载气流量至 6.0 L/min 时，钨粉的球化率则大幅降低，约为 65%（图 2，图 4c）。当载气流量过大时，球化反应器中的径向气流场致使钨粉颗粒飞离高温区，而轴向气流则促使钨粉颗粒“回混”后飞入冷区，二者共同作用导致粉末球化率显著降低<sup>[14]</sup>；而过低的载气流量则导致原料钨粉极易堵塞喷嘴，降低粉末的喷出速度，致使粉末在等离子体焰炬内的停留时间过长，造成钨粉大量气化。因此，合适的载气流量有利于原料钨粉在等离子体焰炬内均匀分散，提高粉末球化率。

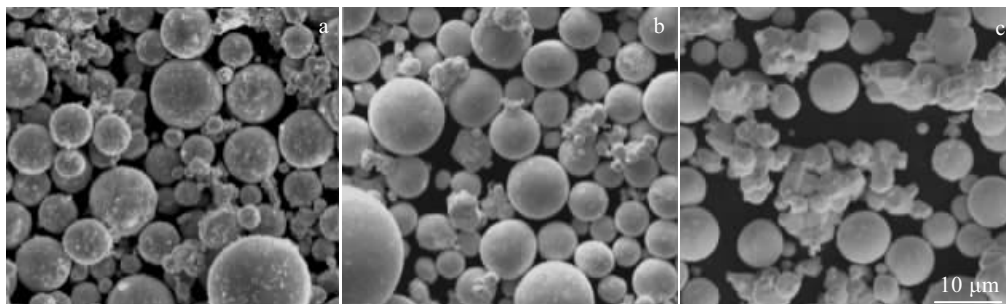


图 4 不同载气流量下等离子球化处理后的钨粉的形貌

Fig.4 Morphologies of the treated powders at carrier gas flow rates of 2.5 L/min (a), 4.0 L/min (b), and 6.0 L/min (c)

综上所述, 当喂粉速率和载气流量分别为 2.4 g/min 和 4.0 L/min 时, 可获得球化率大于 98%, 球形度高且表面光滑的球形钨粉。表 1 为钨粉等离子体球化处理前后的性能对比。由表可知, 经等离子体球化处理后, 钨粉的性能得到显著改善, 松装密度由 3.6 g/cm<sup>3</sup> 提高至 7.6 g/cm<sup>3</sup>, 粉末流动性由 0 提高为 27.96 s/50g。氧氮仪测试结果显示球形钨粉的氧含量为 0.023%。采用氩气作为等离子工作气体, 氢气作为保护气体, 可减少粉末氧化。

## 2.2 放电等离子烧结制备多孔钨基体

图 5 所示为原料钨粉和球形钨粉经放电等离子烧结后得到的孔隙率为 20% 的多孔钨基体的微观组织结构。显而易见, 与原料钨粉相比, 采用球形钨粉制备得到的多孔钨基体的孔隙更为规则, 孔隙分布更加均匀。压汞法测试结果显示, 球形钨粉和常规钨粉制备的多孔钨基体的开孔率分别为 19.7% 和 18.3%。这说明采用球形钨粉可降低多孔钨基体的闭孔率, 有助于提高钨钨阴极的活性物质储备并促进活性钨的扩散和迁移。此外, 脉冲电流加热和机械压力的共同作用致

使钨粉颗粒间的接触点产生局部高温, 促使这些部位点焊接而形成烧结颈。对比两种多孔钨基体的微观组织可以发现, 采用球形钨粉制备的多孔钨基体中可见大量的烧结颈, 可提高多孔钨基体的强度, 同时也说明了多孔钨基体的组织与性能除了受粉末性能影响外, 很大程度上还与粉末烧结工艺有关。

## 2.3 多孔钨基体钨钨阴极的发射性能

SPS 制备得到的多孔钨基体浸盐处理后制成钨钨阴极。图 6 为 2 种不同多孔钨基体结构 (多孔钨基体的孔隙度相同) 的钨钨阴极的电子发射伏安特性曲线 (工作温度为 1050 °C)。结果显示: 球形钨粉制备的多孔钨基体钨钨阴极的饱和脉冲发射电流密度为 11.2 A/cm<sup>2</sup>; 而采用原料钨粉制备得到的钨钨阴极在相同测试条件下的饱和脉冲发射电流密度仅为 8.7 A/cm<sup>2</sup>。钨钨阴极的工作原理是在一定工作温度下, 活性物质钨盐与多孔钨基体发生还原反应, 被还原出来的自由钨沿多孔钨基体的孔道扩散至阴极表面, 吸附在表面上形成以钨为基底的 Ba-O-W 薄膜覆盖系统, 进而发射一定量的自由电子; 而工作期间阴极表面金属钨和氧化钨的蒸发耗损 (由于外部因素的影响, 中毒和溅散也可能导致活性钨损失) 随着还原反应的不断进行和钨的扩散而得到相应的连续补充, 以维持阴极的稳定电子发射<sup>[4]</sup>。当阴极处于工作状态时, 其发射表面同时存在钨的吸附与蒸发过程, 且贯穿始终; 阴极稳定发射时, 二者速率相同, 在阴极发射表面构成动态平衡。为了保持阴极持续稳定发射电子, 从阴极内部扩

表 1 钨粉球化处理前后的松装密度和流动性

Table 1 Apparent density and flowability of the original W powders and spherical W powders

W Powder	Apparent density/ g·cm <sup>-3</sup>	Flowability/s·(50g) <sup>-1</sup>
Original	3.6	—
Spherical	7.6	27.96

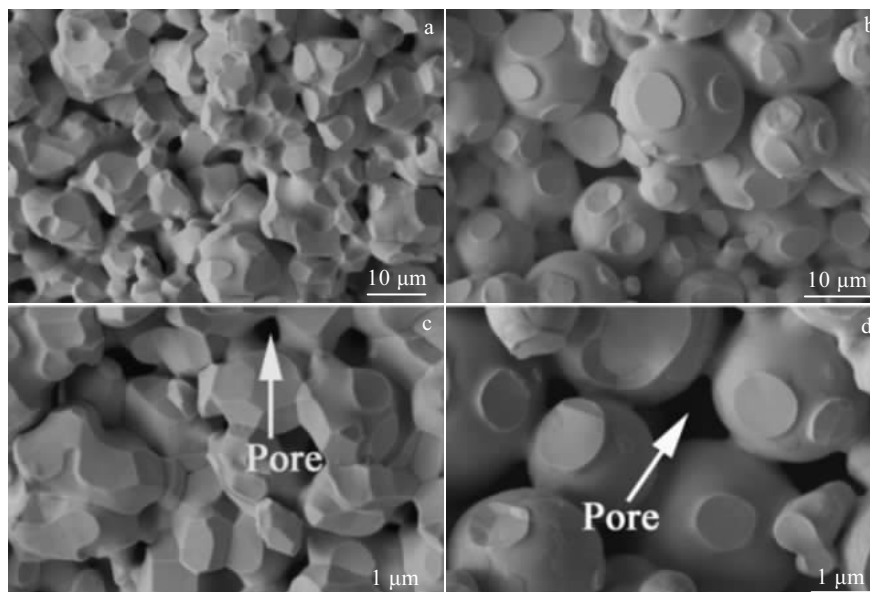


图 5 采用不同钨粉制备的多孔钨基体的微观组织形貌

Fig.5 Microstructures of the porous tungsten matrix from original W powders (a, c) and spherical W powders (b, d)

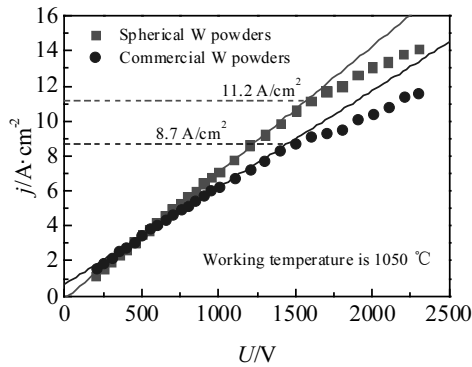


图 6 采用不同钨粉制备的钡钨阴极的脉冲发射性能  
Fig.6 Pulse emission performance of the barium tungsten cathode based on different porous tungsten matrix from different W powders

散并吸附、覆盖在表面形成钡单原子层所需时间必须小于钡单原子层蒸发所需的时间。与原料钨粉相比,采用球形钨粉制备的多孔钨基体的开孔率提高,孔隙结构规则且分布均匀,致使钡盐储备增加,钡原子的扩散通道增多,进而提高钡原子由阴极内部向发射表面的扩散速率以及表面吸附钡的速率,改善钡钨阴极的电子发射性能。综上可知,通过改善钨粉性能,优化多孔钨基体组织(改善多孔钨基体的开孔率、连通孔结构以及孔隙分布等),可以大幅度提高阴极的发射性能。

### 3 结 论

1) 等离子体球化处理技术能得到表面光滑、球形度好的球形钨粉;当喂粉速率和载气流量分别为 2.4 g/min 和 4.0 L/min 时,球化率大于 98%;原料钨粉团聚严重导致球形钨粉的粒径略有增大;球化处理后,钨粉的松装密度由 3.6 g/cm<sup>3</sup> 提高至 7.6 g/cm<sup>3</sup>,粉末流动性由 0 提高为 27.96 s/50g。

2) 与原料钨粉相比,采用球形钨粉和放电等离子烧结制备得到的多孔钨基体的孔隙更为规则,孔隙分布更加均匀,且多孔钨基体的开孔率由 18.3% 提高至 19.7%。

3) 采用球形钨粉制备得到的多孔钨基体钡钨阴极的饱和和脉冲发射电流密度为 11.2 A/cm<sup>2</sup>, 远大于相同测试条件下采用常规钨粉制备得到的钡钨阴极的 8.7 A/cm<sup>2</sup>。

#### 参考文献 References

[1] Wang Jinshu(王金淑), Zhou Meiling(周美玲), Zuo Tiejong(左

铁镛) *et al. Rare Materials*(稀有金属)[J], 2001, 25(1): 64

- [2] Lai Chen(赖 陈), Wang Jinshu(王金淑), Zhou Fan(周 帆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1871
- [3] Liao Fujiang(廖复疆), Wu Guji(吴固基). *Vacuum Electronics* (真空电子技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008
- [4] Li He(李 鹤). *Study on Performance of Impregnated Dispenser Cathode*(扩散式钡钨阴极性能研究)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015: 10
- [5] Chubun N N, Sudakova L N. *Applied Surface Science*[J], 1997, 111: 81
- [6] Gu Xin(古 昕), Liu Wei(刘 伟), Pan Kexin(潘克新) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2004, 35(S1): 1374
- [7] Liu Hao(刘 昊), Lu Ping(卢 平), Shen Chunying(沈春英) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2011, 28(1): 44
- [8] Get'man O I, Lushkin A E, Panichkina V V *et al. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 2005, 44(11-12): 598
- [9] Stephen W H. *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Application*[M]. New York: Plenum Press, 1979: 168
- [10] Fu Xiaoming(傅小明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 468
- [11] Jia Chengchang(贾成厂), Wang Congcong(王聪聪), Gai Guosheng(盖国胜) *et al. Chinese Patent*(中国专利), 104174862B [P], 2016
- [12] Guo Zhimeng(郭志猛), Wang Ruixin(王瑞欣), Luo Ji(罗 骥) *et al. Chinese Patent*(中国专利), 102935515A[P], 2013
- [13] Hao Junjie(郝俊杰), Shu Jinfeng(舒进锋), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Chinese Patent*(中国专利), 106001594A[P], 2016
- [14] He J P, Bai L Y, Jin H C *et al. Powder Technology*[J], 2016, 302(11): 288
- [15] Li B Q, Sun Z Q, Jin H C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59(9): 105
- [16] Han C, Na H, Kim Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 53(11): 7
- [17] Wang J J, Hao J J, Guo Z M *et al. Rare Metals*[J], 2014, 34(6): 431
- [18] Lu X, Zhu L P, Zhang B *et al. Computational Materials Science*[J], 2012, 65(12): 13
- [19] Sheng Yanwei(盛艳伟), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2033

## Porous Tungsten Matrix for Ba-W Cathode Prepared by Plasma Spheroidization Process and Spark Plasma Sintering

Hu Ke, Qiu Zhentao, Yang Xinyu, Zhang Jiuxing  
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Porous tungsten matrix for Ba-W cathodes was prepared by plasma spheroidization process combined with spark plasma sintering (SPS). The effect of plasma spheroidization process parameters on the spheroidization efficiency and properties of the W powders, microstructure of the porous W matrix sintered by SPS as well as the emission performance of the corresponding Ba-W cathode was investigated. The results show that spherical W powders with smooth surfaces and good sphericity can be obtained when the powder feed rate and carrier gas flow rate are 2.4 g/min and 4.0 L/min, respectively. The spheroidization efficiency is above 98%. The apparent density and flowability of the spherical W powders are greatly enhanced after plasma spheroidization. Compared to those of the matrix from raw W powders, the structure and distribution of pores within the porous W matrix from the spherical W powders are significantly improved after SPS, and the open porosity increases from 18.3% to 19.7%. The saturation pulse current density of the Ba-W cathode from spherical W powders is  $11.2 \text{ A/cm}^2$ , which is higher than  $8.7 \text{ A/cm}^2$  of the Ba-W cathode from raw W powders.

**Key words:** plasma spheroidization; spherical W powders; SPS; Ba-W cathode; electron emission performance

---

Corresponding author: Zhang Jiuxing, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901365, E-mail: zjiuxing@hfut.edu.cn