

文章编号:1009-0622(2007)01-0039-03

稀土钨电极材料的研究

杨建参, 聂祚仁, 周美玲, 席晓丽

(北京工业大学 材料学院, 北京 100022)

摘要:钍钨电极具有放射性,其生产和使用过程中污染环境危害人类身体健康,因此需要新型电极产品加以替代,稀土钨电极焊接性能优良一直作为钍钨电极的替代产品而倍受关注,回顾课题组在稀土钨电极的研究历程,经过对单元稀土钨电极、二元复合稀土钨电极、三元复合稀土钨电极的研究,目前通过与北京钨钼材料厂合作,共同突破了多元复合稀土钨电极的工业化生产技术,实现了该类电极批量生产。

关键词:稀土钨电极;钍钨;工业化生产

中图分类号:TG146.4 **文献标识码:**A

0 前言

钨电极广泛应用于惰性气体保护焊,等离子体焊接、切割、热喷涂以及电真空等领域中,是一种关键工业材料,然而目前钨电极市场依然沿用已有近百年历史的钍钨电极,钍钨电极具有放射性,在其粉末冶金制备、使用过程中会危害人类健康,造成环境污染,因而替代钍钨开发新型电极材料成为材料工作者的研究热点,稀土氧化物具有高熔点,低逸出功等特点,因此我们课题组在周美玲教授带领下在国内率先展开了系列稀土钨电极的工作,经过20多年的研究,取得了一系列成果^[1]。

1 单元稀土钨电极

在20世纪80年代,课题组便开始了单元稀土钨电极的研究,将稀土氧化物 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 分别掺杂到氧化钨里,经过还原、烧结及加工制备成各种规格的钨电极,经过对电极材料的引弧性能、电弧静特性、抗烧损能力以及焊接工艺试验发现三种稀土钨电极均具有良好的焊接性能,综合焊接性能优于同规格钍钨电极材料,其中以添加 Y_2O_3 的电极综合性能最佳,然而应用研究表明该类电极只能局限于小电流焊接,在大电流负荷下电极烧损严重,电子发射稳定性差。

2 二元复合稀土钨电极

针对单元稀土钨电极的应用局限性,课题组联合北京钨钼材料厂深入研究,在20世纪90年代研制了9种二元复合稀土钨电极,并对其引弧性能、电弧静特性以及抗烧损性能进行了表征,发现二元复合稀土钨电极焊接性能优于单元稀土钨电极材料,电极材料可承载较大电流负荷,应用范围较广,并发现 $\text{Y}:\text{Ce}=3:1$ 的电极综合焊接性能最佳,然而该类电极加工性能比较差,产品成品率低,制约着该类稀土钨电极的产业化生产。

3 三元复合稀土钨电极

随着现代科技和现代工业的发展,对于钨电极的焊接性能提出了更高的要求,为满足社会需要,课题组在上世纪末深入开展了三元复合稀土钨电极的研制工作,设计并制备了3种三元复合稀土钨电极材料,对其引弧特性、电弧静特性及抗烧损性能进行表征,发现电极的焊接性能均好于钍钨电极,其中 $m(\text{La}_2\text{O}_3):m(\text{CeO}_2):m(\text{Y}_2\text{O}_3)=1:1:3$ 成分的电极综合性能最佳,对机理探讨表明是不同稀土元素与钨所形成的钨酸盐的不同性质和扩散速率不同,导致合适的成分配比,电极表面形成一层低逸出功的活性层,从而促进发射。然而类似于二元复合稀土钨电极,三元复合

收稿日期:2006-11-28

基金项目:国家“863”计划项目资助(2002AA322010)

作者简介:杨建参(1976-),男,河北辛集人,讲师,在读博士,主要从事钨钼材料研究;
聂祚仁(1963-),男,湖南长沙人,教授,博士生导师,主要从事环境材料研究。

稀土钨电极也具有加工困难, 产品成品率低的特点, 因而该产品的产业化推广受到了限制而停滞。

4 产业化生产技术研究

钨属于难熔金属, 加工困难, 在其中添加稀土氧化物后, 能明显细化钨晶粒, 改变其塑-脆转变温度, 因此要实现稀土钨电极的产业化生产需要深入研究稀土钨电极的加工行为。为此我们课题组和北京钨钼材料厂再次合作, 并在国家“863”项目的支持下率先就焊接性能最优的三元复合稀土钨电极即: 稀土氧化物总含量 2.2%, 各稀土氧化物比为 $m(\text{La}_2\text{O}_3):m(\text{CeO}_2):m(\text{Y}_2\text{O}_3)=1:1:3$ 成分的电极进行产业技术研究。钨电极的制备工艺属于典型的粉末冶金方法, 工艺复杂(见图 1)。研究主要选取关键工艺即掺杂工艺、还原工艺和垂熔烧结工艺进行研究优化, 以提高产品成品率。



图 1 多元复合稀土钨电极的制备流程

4.1 掺杂工艺

对于传统钨电极工艺而言, 一般采用氧化钨和氧化钽直接掺杂, 对于以工业生产的钨电极而言, 一般采用氧化钨与稀土硝酸盐掺杂, 而对于多元复合稀土钨电极而言, 稀土元素在钨电极的分布不仅影响着材料的力学性能均匀性而且也直接影响着电极材料电子发射均匀性, 因而实现高效的均匀掺杂是确保稀土钨电极材料较高成材率和高发射性能的必要条件, 为此课题组比较了 4 种掺杂方式, 最终选择 APT(仲钨酸铵)与稀土硝酸盐直接掺杂, 这样在高效掺杂的基础上可以省去 APT 煨烧的工艺, 经济节能(参见图 2)。

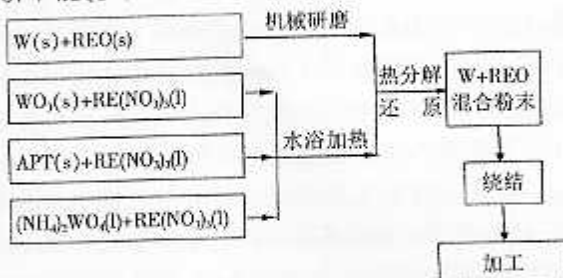


图 2 掺杂工艺筛选方案

4.2 还原工艺

对于粉末冶金工艺而言, 金属粉末的质量对其制品的质量起着决定性作用。多元稀土钨粉末的粒度及粒度组成、添加元素的均匀性对后续压制、烧结、压力加工具有极其重要的影响, 因此, 对于一次

还原温度、二次还原温度、氢气流量、装舟量对还原粉末形貌、粒度及其分布影响规律进行了研究, 发现适当提高一次还原的粉末粒度、加大二次还原温度梯度有利于提高最终金属粉末的粒度。

4.3 烧结工艺

采用垂熔烧结方式制备多元复合稀土钨电极, 影响烧结的因素主要有: 时间和温度; 热梯度和加热速率; 材料的纯度。烧结工艺主要影响材料的密度、晶粒度、稀土氧化物分布及高温蒸发的损耗量等。在粉末粒度很小时, 如烧结温度过高, 就会发生钨晶粒的急剧长大, 降低稀土氧化物在基体中的扩散系数, 增加电极的烧损率。另一方面, 烧结温度过高, 会加速稀土氧化物形成的低熔点物质的聚集长大, 增加偏析, 同时会增加稀土氧化物的蒸发损耗, 引起其在电极基体内的分布不均。因此合理的烧结工艺参数对电极性能及电极的后续加工具有重要的意义。考虑到粉末粒度对烧结工艺的影响, 结合还原工艺参数的制定, 比较了不同粒度、不同烧结温度对多元复合稀土钨电极加工成品率的影响, 最后确定还原粉末粒度控制在 $1.2\sim 1.5\mu\text{m}$, 烧结电流控制在 $2\ 550\sim 2\ 700\text{A}$, 钨条密度 $17.2\sim 17.5\text{g}/\text{cm}^3$, 钨电极材料的加工性能最佳。

4.4 工艺稳定性检验

在确定上述关键工艺的基础上, 进行了多元复合稀土钨电极的工业试验, 优化整个工艺流程规范, 最后确定了多元复合稀土钨电极的生产工艺规程, 并进行了多批次不同投料级别的生产, 以检验工艺的稳定性(见表 1)。从表中的工业生产统计数据来看,

表 1 多批次投料生产成品率情况

批号	投入量 kg	产出磨光电极 kg	综合成品率 %
Wx311024F-026F	345.6	254.7	73.7
Wx312027F-033A	741.9	554.2	74.7
Wx403034A-004G	896.0	677.4	75.6
Wx404006G-0014G	1 883.2	1 397.3	74.2
Wx407015G-016G	2 205.3	1 629.7	73.9
Wx408014G-032G	1 654.4	1 262.2	76.3
Wx408032G-046G	1 542.0	1 189.8	77.2
Wx410046G-411007G	1 508.1	1 129.2	74.9
Wx411007G-501011C	1 850.0	1 421.95	76.87
Wx501013G-502009C	1 740.0	1 315.22	75.59
Wx502009C-503010G	1 440.0	1 094.39	76.0
Wx503010G-504015G	4 932.5	3 764.48	76.32
Wx504015G-505020C	6 226.7	4 724.2	75.87
Wx505020C-506023C	6 342.6	4 791.2	75.54
合计	33 308.3	25 205.94	75.67

确定的生产工艺技术是稳定可靠的,可以实现不同批次不同投料级别的生产,产品成品率可以稳定在70%以上,达到了同规格钍钨的生产水平。目前产品已经远销欧洲,迈出了全面替代钍钨的第一步。

5 结论

为全面替代具有放射性的钍钨电极,本课题组经过20多年的研究,系列研究了单元稀土钨电极、二元复合稀土钨电极和三元复合稀土钨电极,对电极性能及作用机理进行了深入研究,并在此基础上进行了三元复合稀土钨电极的产业化研究,使产品成品率稳定在70%以上,达到了同规格的钍钨电极的生产水平,降低了产品成本,以较低的成本优势迈出了全面替代钍钨的第一步。

参考文献:

[1] 樊小武,聂祚仁,陈颖,等. 稀土钨电极对 TIG 焊缝熔深和熔宽的影响[J]. 北京工业大学学报, 1999, 25(4):62-64.

[2] 陈颖,聂祚仁,张久兴,等. Y_2O_3 和 CeO_2 在稀土钨材加工过程中的作用[J]. 北京工业大学学报, 1999, 25(4): 94-97.

[3] 聂祚仁,周美玲,陈颖,等. 二元复合稀土钨电极有序材料的性能[J]. 金属学报, 1999, 35(3):334-336.

[4] 聂祚仁,陈颖,周美玲,等. 复合稀土氧化物在钨电极中的分布规律和作用机理 [J]. 金属学报, 1999, 35(9): 981-984.

[5] 周美玲,聂祚仁,陈颖,等. 稀土钨电极研究与应用[J]. 中国钨业, 2000, 15(1):30-34.

[6] Nie Zuoren, Zhou Meiling, Chen Ying. Tungsten electrodes containing three types of rare earth oxides [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1):36-39.

[7] 席晓丽,聂祚仁,郭艳群,等. 纳米钽-钨发射材料的结构与热发射性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1):36-39.

[8] 席晓丽,聂祚仁,杨建参,等. 掺杂方式对钨电子发射材料性能和结构的影响[J]. 稀有金属, 2004, 28(2):293-296.

[9] 聂祚仁,周美玲,张久兴,等. 稀土钨电极材料及稀土氧化物的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(6):2-6.

On Tungsten Electrode Doped With Rare Earth Oxides

YANG Jian-can, NIE Zuo-ren, ZHOU Mei-ling, XI Xiao-li

(Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The production and application of thoria tungsten electrodes do great harm to the environment as well as human body for its radioactivity. Tungsten electrode doped with rare earth oxides can be a kind of environmental friendly replacement for thoria tungsten electrodes. This paper studies the tungsten electrode doped with rare earth oxides, including single oxide, double oxides and triple oxides, and their welding properties are also studied respectively. The key obstacles for the industrial production of tungsten electrode doped with multiple rare earth oxides have been broken through successfully in theory and practice with joined efforts of Beijing Tungsten and Molybdenum Material Factory.

Key words: tungsten electrode doped with rare earth oxides; welding properties; industrial production

(编辑:尹晓星)

(上接第 32 页)

Preparation of Tungsten Powder from Tungsten Ore

LI Hong-gui, LU Ying, ZHAO Zhong-wei

(Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: This paper introduces a newly-developed tungsten preparation technology from tungsten ore, aiming at the problems in the current tungsten metallurgy technique. Ion exchange process, or magnesium salt purification-solvent extraction process, is deleted in the new technique, which enjoys the advantages of relatively short and enclosed technological process, amity to environment.

Key words: tungsten metallurgy; tungsten powder; tungsten ore

(编辑:尹晓星)