

文章编号:1009-0622(2007)01-0042-04

多元复合稀土钨电极研究

彭鹰, 胡福成, 李炳山, 邓松林

(北京矿冶研究总院, 北京 100083)

摘要:多元复合稀土钨电极是用于取代有放射性危害的钍钨电极的新一代绿色环保产品,笔者介绍了在深入的机理研究和性能测试基础上,设计筛选出了多元复合稀土钨电极的最佳成分,并对该成分的钨电极进行了产业化技术研究和工业生产考察,取得了圆满的结果。

关键词:多元复合;稀土;钨电极

中图分类号:TG422 **文献标识码:**A

1 国内外技术发展情况

钨电极主要应用于惰性气体保护焊、等离子切割、喷涂和熔炼等,是机械、造船、航空航天、建筑、核电、冶金等领域不可或缺的功能材料。

钨电极在焊接过程中是作为热阴极来充当电子发射源。作为电子发射电极材料,通常要求电子逸出功小、熔点高、蒸发率小、高温蠕变小、强度高、抗烧损、再结晶温度高等,钨熔点高(3530℃),电子发射能力强,弹性模量高,蒸气压低,因此,很早就被用作热电子发射材料。但纯钨电极发射效率低,且在高温下容易再结晶,从而使钨电极产生脆裂。为了克服上述缺点,在钨基中掺杂电子逸出功低的稀土氧化物,既能提高再结晶温度,又能激活电子发射。

1913年发现了W-ThO₂电极材料,是在纯钨中掺入2%的ThO₂,其逸出功降低至2.63eV(纯W为4.55 eV),大大提高了电子发射效率,可达50~70mA/W(纯钨电极为25~40 mA/W),而且W-ThO₂电极的引弧和稳定性能、抗烧损性能也比纯钨电极大大提高。但钍属于天然放射性元素,在生产和使用中产生放射性污染,而且W-ThO₂电极的电弧稳定性和耐久性也满足不了日益发展的焊接技术要求,因而人们一直在研究开发绿色环保且性能更优的取代钍钨电极材料。

1973年我国开始研制W-CeO₂电极材料并已得到应用。铈的逸出功比钍低(Ce为2.8 eV, Th为

3.5 eV),钍钨电极的逸出功比钍钨电极低10%左右。实践证明,钍钨电极在小规格焊接用钨电极方面成功取代了钍钨电极,但在交流氩弧焊电极、气体放电光源等方面尚不能完全取代,而且钍钨电极还存在引弧较差、使用寿命较短等不足之处。

20世纪80年代后期,日本大阪大学、横滨大学等在电极成分设计、性能比较和机理研究方面做了大量工作,研究了一系列稀土钨电极材料,包括W-CeO₂、W-La₂O₃、W-Y₂O₃、W-ZrO₂等。随后,东邦金属株式会社推出了以上系列单元稀土钨电极产品。我国于90年代也先后研制出了W-La₂O₃、W-Y₂O₃、W-ZrO₂等单元稀土钨电极产品,并实现了工业化生产和市场应用。实践证明,W-La₂O₃在单元稀土钨电极中使用性能最佳,WLa₂O(含La₂O₃ 2%)的焊接性能最接近钍钨电极WTh₂O,但WLa₂O的加工难度较大,成品率较低,而且由于La₂O₃的熔点较低,在钨条的高温垂熔烧结过程中较易挥发,因而钨条中La₂O₃含量较难保持,易于降低牌号。W-Y₂O₃、W-ZrO₂的应用范围较窄,使用性能也不能与钍钨电极相媲美,而且加工性能一般。因此,单元稀土钨电极不能完全取代有放射性污染的钍钨电极。

90年代,日本和我国开始研究多元(二元、三元)复合稀土钨电极材料,并取得了一定进展,但研究只在小规模试验基础上进行,没有实现规模化工业生产,复合稀土钨电极产品也没有实现市场应用而取代现有放射性钍钨电极。

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:彭鹰(1971-),男,湖北荆州人,高级工程师,从事钨铜材料研究;

胡福成(1965-),男,湖南平江人,教授级高级工程师,从事冶金材料的研究工作。

2 研究内容及结果分析

2.1 稀土作用机理

稀土作用及电极烧损机理研究的目的是为材料成分优化、工艺改进和焊接应用提供科学依据。

2.1.1 稀土在粉末还原过程中的细化作用

钨基体中掺入稀土元素,在还原过程中,钨粉体明显细化,说明稀土元素具有较强的细化作用。表1为掺杂不同的元素在还原过程中对钨粉的细化程度,从中可以看到不同稀土元素对钨粉的细化程度不同,其中 Y_2O_3 的细化作用最强,其次为 La_2O_3 、 CeO_2 ,三种稀土元素复合掺杂,其细化作用明显优于单一掺杂,这是由于不同稀土元素阻碍钨晶粒的不同晶面长大,因而复合稀土的添加,使钨晶粒的多个晶面受到阻碍,而难以长大,因而钨粉颗粒细化更加明显。

表1 不同稀土氧化物在相同还原条件下的细化作用

稀土氧化物	稀土总含量 %	还原后粉末粒度 μm
CeO_2	2.2	1.80
La_2O_3	2.2	1.65
Y_2O_3	2.2	1.43
La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3	2.2	1.21

2.1.2 稀土在钨电极中的存在形式

探讨稀土元素在电极中的作用前,首先应确定稀土元素在钨电极中的存在形式,为此对多元复合稀土钨电极的烧结成型后的坯条进行XRD物相分析,如图1所示。

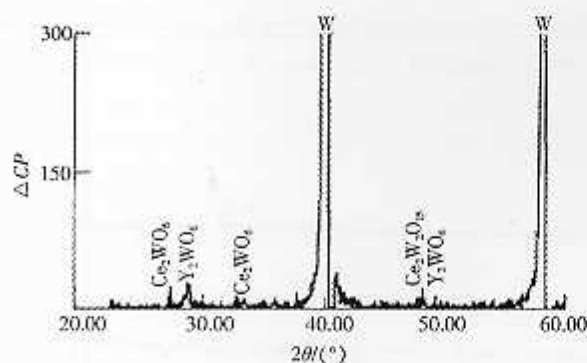


图1 多元复合稀土-钨电极中稀土元素的存在形式

从图1中可以看到,在钨电极中,稀土元素多以稀土钨酸盐或氧化钨酸盐的形式存在,不同稀土钨酸盐或氧化钨酸盐具有不同的性质,钨电极中常用稀土金属氧化物的性质列于表2。从表2可以知道 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 在高温下均与钨反应形成稀土钨

酸盐或者氧化钨酸盐,这些盐类具有不同的物理化学性质,在电极工作时向表面的扩散速率和在表面的蒸发速率也不同,这些盐类合理的搭配能够得到具有最佳焊接性能的多元复合稀土钨电极。

表2 稀土金属氧化物的性质

稀土氧化物	晶系	熔点 K	分解热 kJ	燃弧时与钨生成的反应物	反应物稳定性
ThO_2	萤石型结构	3323	1227.6	生成纯 Th	低
La_2O_3	六方	2490	1244.7	生成钨酸盐(熔点为2073K)或氧化钨酸盐(熔点大于1773K)	较高
CeO_2	立方	2873	523.4	生成钨酸盐(熔点为1363K)	尚可
Y_2O_3	单斜、立方	2708	1271.1	生成钨酸盐(熔点为1743K)或氧化钨酸盐(熔点大于2473K)	高

2.1.3 稀土在电极工作时的作用

为了表征稀土元素在电极工作时的变化,对多元复合稀土钨电极工作区域-尖端表层在燃弧前后进行俄歇电子能谱深度剖析,结果如图2所示。图2中(a)、(b)分别是 $W-La_2O_3-Y_2O_3$ 燃弧前、后工作区域的表层AES深度剖析图,燃弧前,电极表层富集La元素,稀土元素在表层的富集,可以保证电极在燃弧过程中较容易地实现引弧。燃弧后,La在表层的浓度明显增加,这说明燃弧过程中,体内的La向表面扩散迁移,从而使表层 $w(La)$ 增加,表层稀土元素的增加,能够使电极表面具有较低的逸出功,从而促进电子发射,提高电极的焊接质量。而 $w(Y)$ 在燃弧前后变化并不大,而且随燃弧时间的延长,其变化也不大,说明该种电极的燃弧过程中,Y并没有表现出明显的向表面富集的趋势,能够长期稳定向表面提供活性物质,正是由于稀土元素的共同作用使得电弧能够长时间较稳定地燃烧。

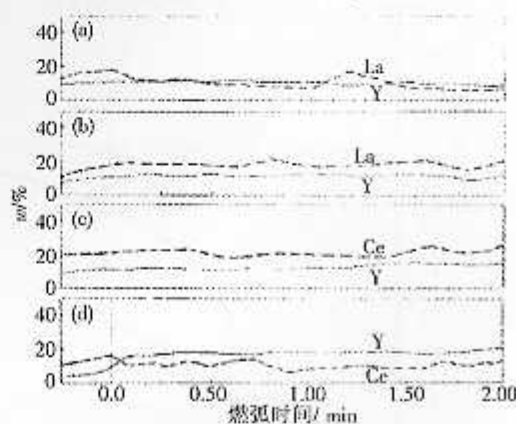


图2 电极燃弧前后表层稀土元素的AES分析

(a)、(b)— $W-La_2O_3-Y_2O_3$ 燃弧前、后的AES;
(c)、(d)— $W-CeO_2-Y_2O_3$ 燃弧前、后的AES

图2中(c)、(d)分别是W-CeO₂-Y₂O₃燃弧前、后工作区域的表层AES深度剖析图。由图2(c)可知燃弧前电极表层明显地富集Ce元素,说明在燃弧前电极制备过程中,Ce元素已经向表面进行了迁移,导致表层含量较高,Ce的这种分布有利于电极的引弧。一方面Ce在表层中含量的增加可以保证引弧时电极表面有较多的稀土元素;另一方面Y的化合物比较稳定,其存在可以避免在引弧时电极从冷阴极向热阴极转变的过程中由于稀土损失太快、供给不足而导致断弧现象的产生。由图2(d)可知,燃弧后表层中Ce的浓度降低,而Y的浓度增加,说明Y的补给速率已能够保证电极表面上稀土元素的供给,这就为电极长时间工作的稳定性和耐久性提供了充分的保障,从而使焊接电弧表现出很好的稳定性。

通过前面的分析可以知道稀土元素在钨电极工作时的作用机理主要依靠其钨酸盐或者氧化钨酸盐在燃弧过程中的迁移,由于不同稀土钨酸盐或氧化钨酸盐的迁移速率及蒸发速率各不同,所以,选择稀土元素的最佳优化配比,可以使电极表面各种稀土元素相得益彰,焊接性能达到最佳。

2.2 电极烧损机理

根据不同稀土元素的作用机理,前期研究初步设计了8种多元复合稀土钨电极,编号分别为1[#]、2[#]、3[#]、6[#]、7[#]、8[#]、9[#]、10[#],以下对这8种电极进行焊接性能的详细研究和比较,研究不同稀土组合对电极个主要性能的影响。

(1) 引弧性能。1[#]、2[#]、3[#]、6[#]、7[#]、8[#]、9[#]、10[#]电极以

及钨电极分别在30、80、150A焊接电流时,各重复引弧30次,引弧成功率100%,引弧性能优良。

(2) 静特性曲线的测量及分析。从图3可以看到,1[#]、2[#]、6[#]电极在各种电流下的静特性均好于钨电极,其中1[#]和2[#]性能最佳。而7[#]、8[#]、9[#]、10[#]电极则在低电流下优于钨,但在较高电流下不及钨,3[#]电极在各种电流下均次于钨。因此,1[#]、2[#]电极作为优选电极。

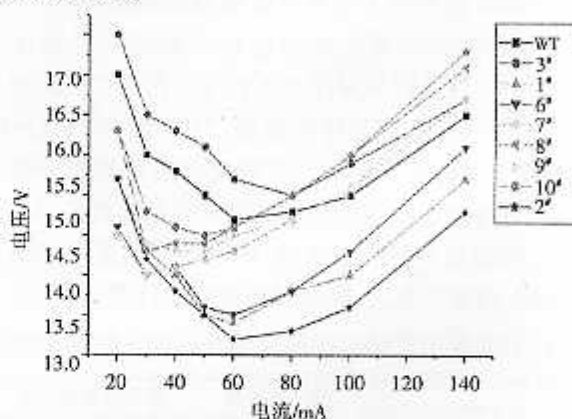


图3 电弧的伏安特性曲线

(3) 电极的抗烧损性能的测试。1[#]、2[#]、3[#]、6[#]、7[#]、8[#]、9[#]、10[#]及钨电极的测试结果如表3所示,从表3可知这几种多元复合稀土钨电极的烧损量均小于钨电极。

表3 钨电极抗烧损性能 mg

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	WT
平均烧损量	0.25	0.45	0.95	0.15	0.05	0.15	0.15	0.25	1.65

(4) 逸出功的测量。发射性能测量得到的 $I-U$ 曲线示于图4中,据此计算出1[#]、2[#]、Th-W电极的有效

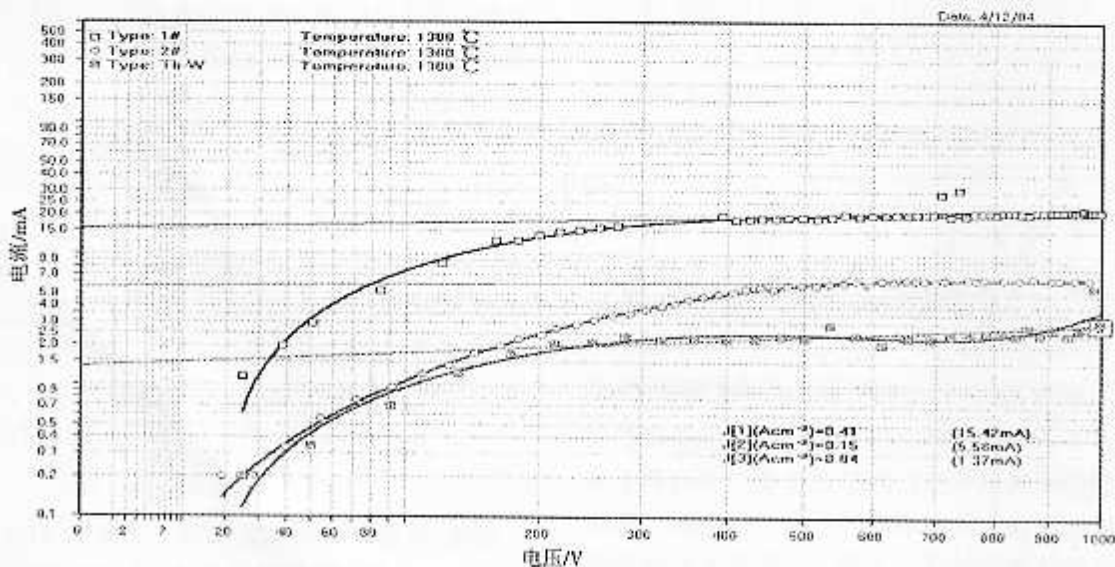


图4 钨电极的热电子发射性能($\lg I - \sqrt{U}$ 曲线)

逸出功,计算结果列于表4中。

表4 3种成分的钨电极在1300°C时的发射性能

钨电极名称	零场发射电流密度 A/cm ²	有效逸出功 eV
复合稀土钨电极 1 [#]	0.41	2.76
复合稀土钨电极 2 [#]	0.15	2.90
WT电极	0.04	3.08

材料的逸出功直接反映了它的热电子发射能力。测试的结果说明1[#]、2[#]电极的逸出功都比WT电极低,说明该种成分比的多元复合稀土钨电极的热电子发射能力比WT电极强,其中1[#]样品的逸出功最低,即它的热电子发射能力最优。

综合比较以上各项性能,可以看出1[#]电极的稀土配方具有非常良好的综合性能,是替代WT电极的理想品种。

3 结论

(1)研究了稀土元素在钨电极中的作用机理,设计筛选出多元复合稀土钨电极的最佳成分,并经国家焊接材料质量监督检验中心检测该电极临界起弧

电压比钍钨低3.9V,烧损量比钍钨低1.25mg,综合焊接性能优于钍钨。

(2)以多元复合稀土钨电极代替现用的具有放射性危害的钍钨电极,从而实现了该类材料的清洁生产 and 环境友好。

参考文献:

- [1] 印协世.钨丝生产原理、工艺及其性能[M].北京:冶金工业出版社,1998:324.
- [2] Yang Jiancan, Nie Zuoren, Xi Xiaoli, et al. Emission ability of La-Sc-Mo cathode[J]. Applied Surface Science, 2004, 229:51-55.
- [3] Hao Shiming, Nie Zuoren, Yang Jiancan. Preparation and "in situ" analysis of La coated Mo cathodes [C]// IVESC 2004. Beijing: Contributed, 2004: 37-39.
- [4] Xiaoli Xi, Zuoren Nie. Study on Preparation and Thermionic Emission of Nanometer Rare - earth Tungsten Emission Materials [C]// IVESC2004. Beijing: Contributed, 2004: 40-43.

On the Multiplicity Rare Earth Tungsten Electrodes

PENG Ying, HU Fu-cheng, LI Bing-shan, DEN Song-lin

(Beijing General Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100083, China)

Abstract: The multiplicity rare earth tungsten electrode is a kind of newly-developed environmental friendly product to replace the thoriated tungsten electrodes with radioactive harm. This paper screens the optimal elements of multiplicity rare earth tungsten electrodes on the basis of detailed mechanism research and performance testing. An in-depth investigation is also made on the industrial production of tungsten electrodes.

Key words: multiplicity; rare-earth; tungsten electrode

(编辑:刘忠洪)