

文章编号: 1004-0609(2003)05-1103-04

纳米晶 W-La₂O₃ 电极材料的电弧特性^①

陈文革, 丁秉均, 张 晖

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用高能球磨和真空热压烧结工艺制备出块体纳米晶 W-La₂O₃ 电极材料, 研究了不同 La₂O₃ 含量对纳米晶钨电极材料电性能的影响, 同时用扫描电镜和能谱仪测定了燃弧后电极尖端 La 的分布及显微组织。结果表明: 纳米晶 W-La₂O₃ 电极的电性能优于传统的粉末冶金粗晶电极。当 La₂O₃ 含量在 6%~8% 时, 其热电子发射能力和稳定性最好。

关键词: 钨电极; La₂O₃; 电弧特性; 纳米材料

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

电弧等离子体由于具有很高的热源温度、能量集中和加热效率高等优点, 被广泛应用于切割、热喷涂、焊接、熔炼、新材料合成、超细粉制备、废水处理等领域^[1~6]。等离子发生器中的阴极作为这一系统的关键部件, 工作条件十分苛刻, 常常因受到高温辐射和高能离子轰击烧蚀而导致使用寿命缩短, 这严重妨碍了等离子技术的大规模应用。W-ThO₂ 电极材料被认为是目前在电弧等离子发生器中应用最广泛的阴极材料^[7], 但由于 Th 的放射性污染, 抗烧损性能和稳定性较差, 使其生产和应用受到一定程度的限制。为此, 从 20 世纪 70 年代末期开始, 寻求一种新型的热阴极材料成为研究的热点。W-La₂O₃ 电极材料由于具有发射电流大、抗烧蚀性能好、无污染, 成为替代 W-ThO₂ 的首选阴极材料^[8~13]。虽然稀土氧化物的含量越高, 引弧性能越优, 但 La 含量的增大又给电极材料的加工带来严重的问题。研究以纳米材料作为一种新颖的结构和功能材料, 目的不仅在于如何将纳米粉体制备成块体的纳米晶材料, 还要充分发挥其超细晶粒的本质作用^[14~16]。本文作者把 W 粉和 La₂O₃ 粉进行机械合金化, 用真空热压烧结工艺将其制备成纳米晶块体 W-La₂O₃ 电极材料, 然后测试其电弧特性, 并观察纳米晶及稀土元素的行为和作用机制。

1 实验

1.1 电极材料的制备

实验所用 W 粉和 La₂O₃ 粉粒度分别为 6~8

μm 和 50.4 μm, 化学成分见表 1。首先将混合粉末在 Spex 8000 高能球磨机中球磨 16 h(球料质量比为 10:1), 然后在真空热压炉中热压烧结(真空度 10⁻² Pa, 压制压力 50 MPa)制得 W-4% La₂O₃、W-6% La₂O₃、W-8% La₂O₃(质量分数)的纳米晶钨稀土氧化物电极, 最后分别线切割成 d 2 mm × 50 mm 的电极棒。

表 1 W 粉和 La₂O₃ 粉的化学成分

Table 1 Compositions of W and La₂O₃ powders
(mass fraction, %)

Powder	W	Cu	Fe	Cr	Ni
W	Bal.	0.001	0.002	< 0.001	0.002
La ₂ O ₃	-	0.001	< 0.002	0.001	< 0.001
Powder	Mn	Si	Ca	La	
W	< 0.003	< 0.001	0.001	-	
La ₂ O ₃	< 0.001	-	-	Difforn	

1.2 电极电弧性能试验

电极点燃实验及其电弧特性实验均按 ISO 6848—1984E(惰性气体保护氩弧焊和等离子切割、焊接用钨电极棒)进行。在粗测的起弧电压值附近调节调压器, 以 1 V 的间隔逐渐升高空载电压, 观察各个电极材料能否成功起弧。每种电极引弧 30 次, 高频持续时间为 10 s, 起弧电流 10 A, 氩气流量 6 L/min, 阳极 of 低碳钢板, 焊接电源采用 ZXE 5-315 型硅整流焊机(工作频率 50 Hz, 三相输入 380 V 时, 空载电压为 76 V)和 GNP-300 型焊机控

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071043)

收稿日期: 2002-10-30; 修订日期: 2003-03-08

作者简介: 陈文革(1969-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯联系人: 陈文革, 电话: 029-8565618; E-mail: wgchen001@263.net

制箱(内带高频震荡引弧器)及 TSIA 100/0.5 行调压器(输入电压三相 380 V, 负载电压 0~ 500 V, 工作频率 50 Hz)。

1.3 显微组织与成分分析

采用 1000-B 型扫描电镜和 EDX 能谱仪观察燃弧后电极尖端的组织形貌和稀土元素 La 或 La₂O₃ 的分布。

2 结果与讨论

W-La₂O₃ 电极材料电性能实验结果列于表 2。可以发现, 常规 W 电极在相同的实验条件下的烧损量最大, 而纳米晶 W-La₂O₃ 电极随着 La₂O₃ 含量的增大, 易起弧且烧损量有减小的趋势。分析认为, 纳米粒子直径小, 比表面面积大, 使得纳米粒子具有很高的表面活性, 从而使 La₂O₃ 与 W 发生反应产生单质 La 的温度降低。因为低温下活性 La 元素的蒸发小(见表 3), 所以电极具有较长的寿命。同时, 稀土氧化物含量的增多能有效抑制电极合金的晶粒长大^[11]。但随着 La₂O₃ 含量增大, W-La₂O₃ 电极的成型性和加工性变得更加困难^[12]。

表 2 W-La₂O₃ 电极的电性能

Table 2 Electric properties of W-La₂O₃ electrode materials

Electrode materials	Minimum arc starting current/ A	Maximum arc gap/ mm	Critical starting voltage/ V	Burning loss/ (mg•min ⁻¹)
W	6.2	10.0	34	0.025 1
W-4% La	5.5	12.6	30	0.018 5
W-6% La	5.5	13.0	29	0.006 5
W-8% La	5.5	14.0	31	0.002 6

图 1 所示为纳米晶 W-La₂O₃ 电极和常规 W 电极烧损后的显微组织。可以看出: 纳米晶 W-La₂O₃ 电极的烧损在一个较大面积范围内, 而常规 W 电极的烧损则集中在一个较小的区域内。这样在相同燃弧条件下, 单位面积上的能量就不同, 导致纳米

晶 W-La₂O₃ 电极的烧损量较常规 W 电极的烧损量少。同时由图中还可看到, 常规 W 电极的烧损部位明显出现了变形。在烧损部位可看到一种特殊的现象, 即在钨电极端部表面出现环状伞行瘤状物(结疤), 这被称之为“Rim”现象^[13]。而纳米晶 W-La₂O₃ 电极却未出现这种情况, 只是在烧损表面出现不规则、小而浅的“蚀坑”。

图 2 所示为燃弧后电极纵向由尖端至中心 La 或 La₂O₃ 含量的分布曲线。可以看出: 3 种型号的 W-La₂O₃ 电极沿纵向方向尖端至中心 La 或 La₂O₃ 含量逐渐升高, 说明尖端有 La 或 La₂O₃ 的烧损或蒸发逸出; 同时, 由所测曲线的变化趋势可知, 存

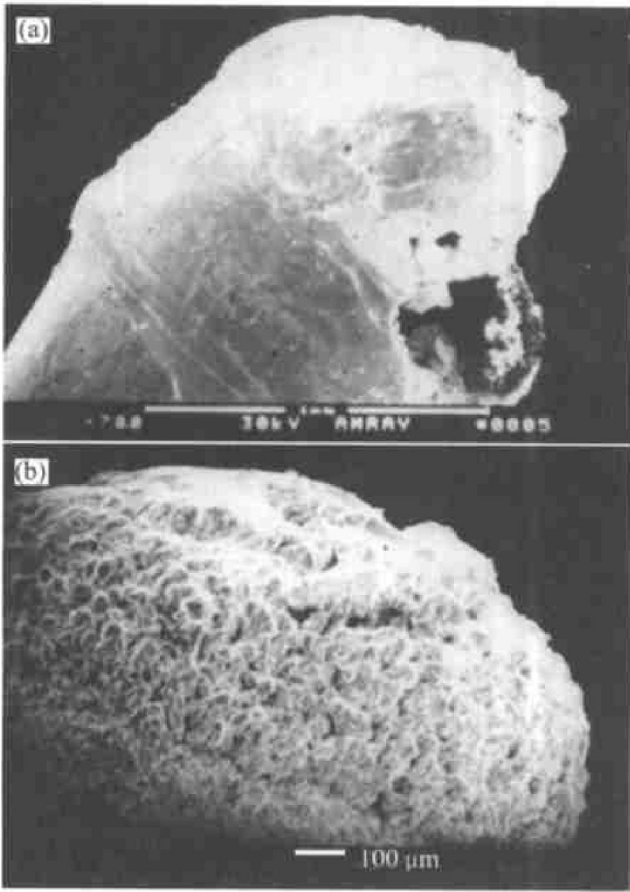


图 1 燃弧后电极尖端的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies in point area of cathode after arc burning
(a) —Conventional W electrode;
(b) —Nanocrystalline W-La₂O₃ electrode

表 3 W、La 和 La₂O₃ 的物理化学性能

Table 3 Physicochemical characteristics of W, La and La₂O₃

Material	Melting point/ K	Heat of decomposition/ kJ	Work function/ eV	Specific resistance/ (10 ⁻⁶ Ω•m)	Density/ (g•cm ⁻³)	Heat conductivity/ (W•m ⁻¹ •K ⁻¹)
W	3 683	—	4.50	0.056	19.32	167
La ₂ O ₃	2 490	1244.7	8.65	1.0	6.51	—
La	1 193	416.9	3.30	0.0798	6.70	135

Fig. 2 Change of La content from point to center in point area of cathode after arc burning

W-4% La_2O_3	4.36	0.41	0.11	1.63
W-6% La_2O_3	6.11	0.73	0.11	2.32
W-8% La_2O_3	8.91	0.89	0.11	3.30

由文献[13]可知, 稀土氧化物的补给与蒸发间的平衡是电极实现稳定和长寿命工作的关键。由表4的数据和图2的曲线可知, La_2O_3 由电极的中心逐渐向高温的顶部或端部和边缘迁移, 并由电极表面蒸发。 La_2O_3 及其氧化钨酸盐的熔点较高(见表3), 迁移率对蒸发率的补偿较为合理、稳定, 稀土元素可以源源不断地到达电极尖端, 使电极保持稳定。此外, W-La 电极的功函数低, 容易发射电子, 电流密度高, 起动电压低, 电极端有足够的 La_2O_3 充当发射体, 因此纳米晶的 W- La_2O_3 是一种比较理想的电极材料。

REFERENCES

[1] 吴永康. 我国低温等离子体科学技术进展[J]. 物理, 1990, 20(2): 80-84.
WU Yong-kang. Advances in technology of low temperature plasma science[J]. Physics, 1990, 20(2): 80-84.

[2] 聂祚仁, 周美玲, 张久兴, 等. 稀土钨电极材料及其稀土氧化物的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(6): 1-5.
NIE Zuoren, ZHOU Meiling, ZHANG Jiuxing, et al. Tungsten electrode material and effect of rare-earth metallic oxides on it[J]. Rare Metal Materials and Engi-

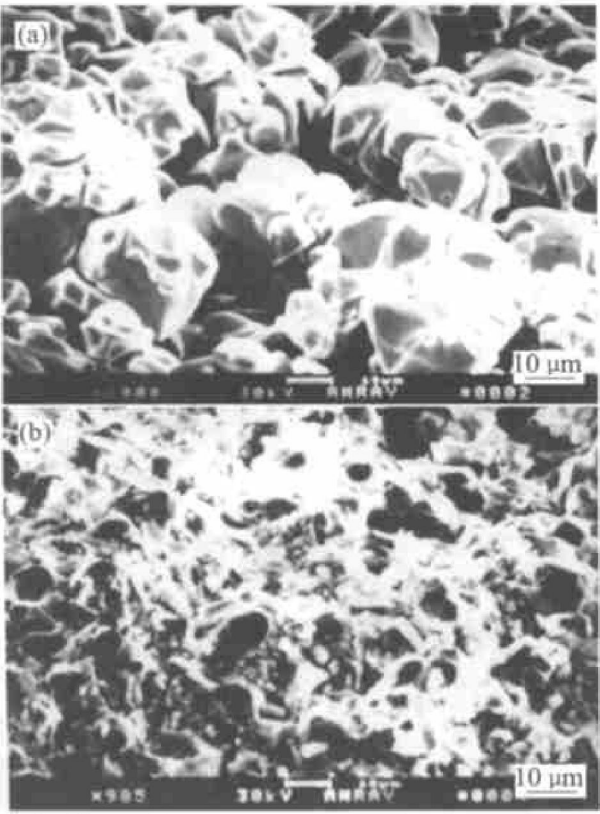


图 3 燃弧后纳米晶 W- La_2O_3 电极的 SEM 显微组织

Fig. 3 SEM microstructures of W- La_2O_3 after arc burning

(a) —Vicinity burning arc area;
(b) —Removed burning arc area

- neering, 1997, 26(6): 1-5.
- [3] WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jiu-xing, et al. Microstructure and property of molybdenum prepared by spark plasma sintering[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(1): 26-29.
- [4] Mabuchi M, Okamoto K, Saito N, et al. Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W-La₂O₃[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 237: 241-249.
- [5] 陈文革, 张 晖, 丁秉均. 纳米晶 W-La₂O₃ 电极材料的形成与烧结行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 33(2): 55-59.
- CHEN Wen-ge, ZHANG Hui, DING Bing-jun. Preparation and sintering behavior of nanocrystalline W-La₂O₃ electrode materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 33(2): 55-59.
- [6] 陈文革, 张 晖, 丁秉均. 纳米 W-La₂O₃ 电极材料的研究进展[J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, 25(4): 61-64.
- CHEN Wen-ge, ZHANG Hui, DING Bing-jun. Advances in study on W-La₂O₃ electrode materials[J]. *Ordinance Material Science and Engineering*, 2002, 25(4): 61-64.
- [7] Zhang H, Chen X F, Yang Z M, et al. W-ThO₂ thermionic cathode activated with nanoscale oxide[J]. *Materials Letters*, 1999, 38: 401-405.
- [8] Jerry P W, Nieh T G, Wadsworth J. Tungsten and alloys[J]. *Advanced Materials & Process*, 1992(9): 28.
- [9] CHEN Zhong-chun, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong. Morphological evolution of second-phase particles during thermomechanical processing of W-La₂O₃ alloy [J]. *Scripta Mater*, 2000, 43: 291-297.
- [10] Knight R, Smith R W, Apeliann D. Application of plasma arc melting technology to processing of reactive metals[J]. *International Materials Reviews*, 1991, 36(6): 221-252.
- [11] 贾佐成, 康庄华, 齐燕波, 等. 新型稀土电极材料[J]. *粉末冶金技术*, 1993, 11(3): 196-200.
- JIA Zu-cheng, KANG Zhuang-hua, QI Yan-bo, et al. New rare-earth electrode materials[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 1993, 11(3): 196-200.
- [12] Pierre F, Armelle V. Thermal plasma [J]. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 1997, 25(6): 1258-1280.
- [13] Herberlein J V R. Plasma and synthesis of materials [A]. *International Conference* [C]. New York: 1984. 101.
- [14] Sadek A A, Ushiom, Matesuda F. Effect of rare earth metal oxide additions to tungsten electrodes[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21A: 3221-3236.
- [15] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. *Nanostructured Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [16] Kim Y D, Chung J Y, Kim J Y, et al. Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 291: 17-21.

Arc characteristic of nanocrystalline W-La₂O₃ electrode materials

CHEN Wen-ge, DING Bing-jun, ZHANG Hui

(State Key Laboratory of Metal Material Strength, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The nanostructured W-La₂O₃ electrode materials were fabricated by high energy ball milling and hot pressed sintering in vacuum atmosphere. The influence of content of rare-earth oxide La₂O₃ on the electric properties of nanocrystalline tungsten electrode materials was investigated. The microstructure of cathode tip and La distribution after arc burning were observed through SEM and EDX. The results show that, the properties of nanocrystalline W-La₂O₃ electrode materials are better than those of traditional coarse-grained W-La electrode. The nanocrystalline electrode materials exhibit the best thermionic electron emission and stability when the content of La₂O₃ is 6% ~ 8%.

Key words: tungsten electrode; La₂O₃; electrical arc characteristic; nanostructured materials

(编辑 杨 兵)