

В.Й. Лакомський

Оксидний катод зварювальної дуги

*Інститут електрозварювання ім. С. О. Патона НАН України
03680, Київ 150, МСП, вул. Боженка, 11, тел.287-6779, e-mail office@paton.kiev.ua*

Розглянуто розвиток ідеї оксидного катоду від електронної лампи до електричної дуги. Оксидні катоди зварювальної дуги значно розширили її технологічні можливості. На базі оксидних катодів створено спеціальні пальники, які генерують керований тепловий потік для роботи в кисневмістних газах і дозволили зварювати на повітрі різні вуглецеві матеріали з металами.

Ключові слова: електрична зварювальна дуга; оксидні катоди; емісійна оксидна плівка у рідкому стані; дестехіометричні оксиди; ерозія катоду.

Стаття постуила до редакції 27.12.2005; прийнята до друку 15.03.2006.

Вступ

Понад сто років минуло з того часу, як Венельт винайшов оксидні катоди для електронних ламп. Ці катоди знайшли широке застосування в електронній техніці [1].

Оксидні катоди того часу уявляли собою суміш оксидів таких лужноземельних металів, як кальцій, стронцій, барій. В зв'язку з тим, що ці оксиди надто гігроскопічні, катоди виготовляли шляхом змішування і пресування в таблетки не самих оксидів вказаних металів, а їх карбонатів. Далі ці заготовки вже безпосередньо в лампі нагрівали з метою видалення з них вуглекислого газу та активації катоду.

З позиції сучасної хімії твердого тіла [2] „активація” в минувшину, є не що інше, як дестехіометризація оксидів. Для цього катод нагрівали у вакуумі до 1000К і пропускали через оксидну таблетку постійний електричний струм поступово підвищуючи силу струму. Іони кисню, переносячи електричні заряди через матеріал таблетки, виходили на поверхню розподілу оксидного катоду з вакуумом і віддавали при цьому свої електрони в загальний потік емісійного струму лампи. Самі іони кисню після їх нейтралізації переходили у вигляді молекул в порожнину лампи і поглиналися гетером. Таким чином, позбуваючись частково кисню, матеріал катоду збагачувався лужноземельними металами – елементами з низькою роботою виходу електрона. За такою технологією удавалося одержувати оксидні катоди з рекордно низькими значеннями роботи виходу електронів – 1,00...1,25 eV (імпрегновані барієм нікелеві керни ламп).

Класичний катодний матеріал – вольфрам, не дивлячись на доволі високу роботу виходу (4,52 eV), [3] при нагріванні до 2500 K емітує електронний струм до 500 mA з кожного квадратного сантиметра відкритої поверхні катоду. В той же час деякі оксидні катоди при значно нижчій температурі емітують до $1 \cdot 10^4$ mA/cm².

На превеликий жаль використати геніальну розробку Венельта в катодах зварювальної електричної дуги, як з'ясувалось, не можливо. Для сталої роботи дуги необхідно щоб густина електричного струму на поверхні невитратного катоду зварювальної дуги перевищувала вказаний параметр в електронних лампах на три порядки [4]. В зв'язку з тим в Інституті електрозварювання ім.С.О.Патона НАН України свого часу були розпочаті дослідження з метою створення нового катодного матеріалу для роботи дуги на відкритому повітрі та в інших кисневмістних газах.

I. Попередники новостворених оксидних катодів електричної дуги

Коли Інститут приступив до вирішення вказаної проблеми в практиці електрозварювання вже існували дугові пальниками з так званими цирконієвими катодами. Вони зародилися в США і використовували їх в першу чергу для плазмово-дугової різки металів, а плазмостворюючим газом в них був або аргон, або стиснене повітря. Це були перші в історії зварювальної техніки оксидні катоди електричної дуги, в яких роль катоду виконував оксид цирконію. Цирконієвими їх назвали самі

американські винахідники [5], а за їх прикладом почали так називати згадані пальники і їх послідовники [6], не замислюючись над тим, які процеси відбуваються в емісійній плівці цього катоду.

На справді ж в цих пальниках катодом слугує не цирконій, а тонка плівка дестехіометризованого діоксиду цирконію у рідкому стані. В згаданих пальниках оксидний катод утримується в мідній водоохолоджуваній обоймі, куди він запресовується у вигляді тонкої (2,0...2,5мм) цирконієвої чи гафнієвої дротинки. Відкритий торець цієї дротинки залишається металічним тільки до включення дуги на повітрі. В першу ж мить після включення дуги цирконій окислюється, а утворена емісійна плівка, не досягнувши стану ZrO_2 , розтоплюється і у вигляді дестехіометричного діоксиду цирконію добре проводить електричний струм. Останнє являє собою запоруку сталості роботи електричної дуги. Якби окислення цирконію було б повним, то через високий електричний опір ZrO_2 навіть у рідкому стані [6], стало горіння електричної дуги навряд чи відбулося.

Багаторічний досвід експлуатації „цирконієвих” пальників свідчить про те, що рідка оксидна плівка дестехіометризованого діоксиду цирконію є хорошим емітером для зварювальної електричної дуги.

Процеси, які протікають у цій плівці, досконально вивчалися авторами роботи [9]. Пізніше отримані ними дані були доповнені що до хімічного складу емісійної плівки у роботах [7, 10,11].

Робота виходу електрону з дестехіометризованого діоксиду цирконію доволі висока і складає в залежності від ступеня дестехіометризації від 3,1 до 5,8 еВ [3,9]. При цьому було зафіксовано і високий Вольтов еквівалент. Проте дуга горить стало, форма факела дуги подібна дзвону; вольт-амперна характеристика дуги падаюча [5,9].

Вольт-амперна характеристика та форма факела дуги з оксидним катодом мало чим відрізняються від тих параметрів, що притаманні вольфрамовій дузі в аргоні, а поздовжній градієнт електричної напруги у стовпі дуги виявляється таким же, як і в інших дугах, що вільно горять у різних газових середовищах. Таким чином, створена дуга за своїми технологічними параметрами мало чим відрізнялась від звичайних дуг.

Діапазон робочого струму дуги, яка розглядається, на практиці коливається в межах 100...250 А. Якщо струм перевищує 300 А, то оксидна плівка швидко еродує. Найінтенсивніше витрачається оксидний катод на старті горіння дуги, коли тверда емісійна плівка, що залишилася від попереднього циклу горіння дуги, миттєво нагрівається і ще в твердому стані, до топлення, не витримуючи теплового удару злущується з поверхні катоду.

З метою підвищення робочого струму та ресурсу дуги неодноразово робилися спроби ввести в оксидну плівку який не будь з лужноземельних металів [12]., але все без успіху. І це не дивно, бо при існуючій

технології виготовлення „цирконієвих” катодів треба було вводити елемент ПА підгрупи в металевий цирконій, що технічно неможливо. Компактний цирконій, як і всі реакційно здатні метали, витоплюється у вакуумно-дугових печах, а барій, стронцій, кальцій відрізняються дуже високою пружністю пара при температурі топлення того ж цирконію і ніколи не затримуються в останньому у вигляді розчину. Треба було шукати інші технологічні рішення.

II. Новий функціональний матеріал – оксидний катод зварювальної дуги

Щоб легувати оксидну катодну плівку з дестехіометризованого діоксиду цирконію елементами ПА підгрупи Періодичної системи Д.І. Менделєєва ми скористалися методом порошкової металургії. В цьому випадку відкривається можливість вводити доволі високі кількості вказаних елементів.

Що до конструкції катодного устрою, то він мало змінився в порівнянні з попередниками, рис. 1. Це стосується обойм ковпачкового типу, які використовуються на струмах, починаючи з 150...200А. Обойми олівцевого типу це устрої нового типу, вони призначаються для струмів 15...100 А.

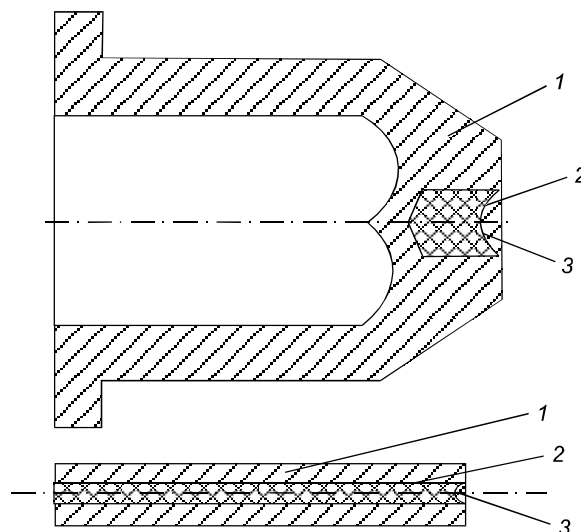


Рис. 1. Ковпачкові та олівцеві оксидні катоди у розрізі: 1 – мідна обойма; 2 – активна вставка; 3 – емісійна плівка.

Мідна обойма, яка інтенсивно охолоджується проточною водою, тільки ззовні схожа на попередників. Внутрішня поверхня обойми має таку конфігурацію, яка зовсім позбавлена стагнаційних місць контакту води з міддю. Це дало змогу довести коефіцієнт тепловіддачі від міді до води до 60 Вт/(см²·К) і позбутися закипання води.

Саме оксидний катод, або як його в останній час називають „активна вставка” в нових устроях

збільшилася. Тепер її діаметр сягає від 3 до 5 мм. Чим більше діаметр активної вставки, тим більший електричний струм витримує катод (від 300 до 850 А на повітрі і до 1000 А в аргоні).

Виготовляються оксидні катоди шляхом пресування в мідну обойму активної вставки, яка уявляє собою суміш тонкодисперсних порошоків цирконію і барійвмістної тугоплавкої солі. Окрім того додавали мідний порошок щоб підвищити електропровідність суміші в твердому стані та деякі інші присадки, які поліпшували пластичність емісійної плівки. При формуванні плівки в перші ж моменти горіння дуги мідь, як легко здогадатись, цілком випаровується.

В процесі горіння дуги цирконій і барій окислюються і створюють гомогенний рідкий розчин. Нітриди цих металів з термодинамічних причин не утворюються.

Оксиди лужноземельних металів характеризуються відмінними термоемісійними якостями [13]. Робота виходу електрона, наприклад з BaO, становить лиш 0,97...1,10 eV. В цьому параметрі оксид барію випереджає навіть такий класичний емітер як цезій (1,38...1,80 eV).

Маючи такі відмінні якості оксид барію, на жаль, не зберігається в конденсованому стані при температурі оксидного катоду. Температура плавлення BaO майже на 800 градусів нижча за ZrO₂. Так, T_{пл} діоксиду цирконію за найбільш достовірними даними [14] складає 3003 К, а BaO – 2196 К [13]. Нормальна температура кипіння ZrO₂ складає 4573 К, а BaO – 3000 К [13].

За даними роботи [15] температура катодної плями електричної дуги на діоксиді цирконію сягає 4000 К. При такій температурі оксид барію неконтрольовано швидко переходить у парову фазу, не впливаючи на роботу дугового розряду. В той же час нам необхідно, щоб оксид барію доки працює дуга, постійно поступав в атмосферу дуги у невеликих дозах. Наші дослідження показали, що цієї мети можна досягти, якщо зв'язати оксид барію з діоксидом цирконію у формі моноцирконата барію, саме моноцирконата, а не іншої сполуки діоксиду цирконію з оксидами елементів ІІА підгрупи Періодичної системи Д.І. Менделєєва (скажімо Ba₂ZrO₄), тому що моноцирконат барію термодинамічно найміцніша не тільки серед хімічних сполук системи ZrO₂ – BaO, а й моноцирконатів кальцію і стронція також (дивись таблицю).

Аналізуючи діаграму системи ZrO₂ – BaO, можна теж дійти до того ж висновку, рис. 2. Моноцирконат на відміну від інших сполук діоксиду цирконію з оксидом барію має гострий максимум на лінії ліквідусу, що свідчить про конгруентність процесу топлення сполуки та про велику термодинамічну міцність цієї сполуки у рідкому стані [16]. Належить відмітити ще одну важливу рису моноцирконатів: підвищення температури розплаву не приводить до інтенсивної дисоціації хімічних зв'язків на свої складові частини ZrO₂ і MeO. Всі моноцирконати, що презентовані в таблиці, кристалізуються в решітці перовскіту (рис. 3).

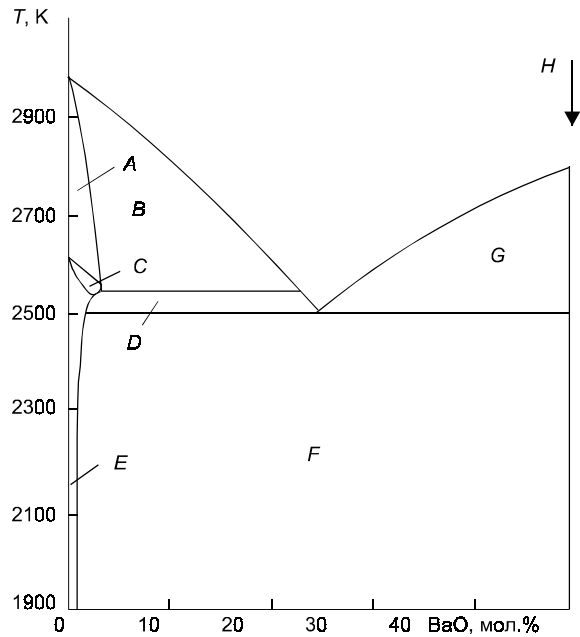


Рис. 2. Діаграма системи ZrO₂ – BaO; А – γ ZrO₂; В – γ ZrO₂ + liq; С – β ZrO₂; D – β ZrO₂ + liq; E – β ZrO₂; G – BaZrO₃ + liq; H – BaZrO₃.

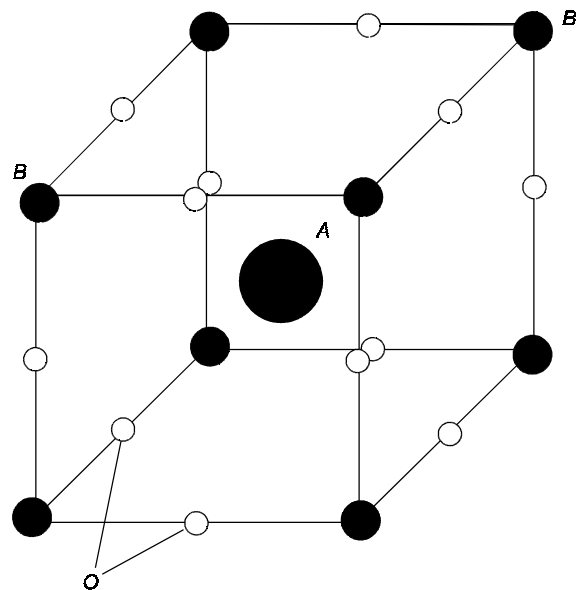


Рис. 3. Елементарна решітка перовскіта.

Перовскіти, узагальнена формула яких виглядає як ABO₃, вельми поширені в природі хімічні сполуки. В електронній техніці деякі з них використовуються з успіхом як сегнетоелектрики, наприклад BaTiO₃, і надпровідники. У нашому випадку великий катіон А уявляє собою барій, а малі катіони В – цирконій. Іони кисню О розташовані у середині кожного ребра кубічної решітки. Структура решітки перовскіту наочно показує, що для термічного руйнування решітки і розриву зв'язків іона барію з іншими іонами, які його оточують, знадобляться великі витрати енергії.

Перовскіти ідеальної структури є добрими діелектриками, тоді як дестехіометричні перовскіти

Таблиця

Деякі термодинамічні властивості моноцирконатів лужноземельних металів.

| Моноцирконат | $T_{пл}, K$ | $\Delta H_T, кДж/моль$ | $\Delta S_T, Дж/К, моль$ | $\Delta G_T, моль при T, K$ | | |
|--------------------|-------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------|--------|
| | | | | 2800 | 3000 | 3200 |
| BaZrO ₃ | 2860 | -134,3 | 2,1 | -140,2 | -140,6 | -141,0 |
| SrZrO ₃ | 2910 | -81,6 | 3,6 | -91,7 | -93,4 | -93,1 |
| CaZrO ₃ | 2780 | -24,4 | 11,5 | -58,9 | -58,9 | -61,2 |

показують непогану електропровідність. Останні характеризуються дефіцитом кисню, показник якого $(A+B)/O$ коливається від 1,083 до 1,167. Досконалий кристал має цей показник на рівні 1,5.

На наш погляд тільки завдячуючи вказаній хімічній сполуки вдалося створити оксидні катоди електричної дуги для роботи до 1000 А в аргоні і до 750...850 А на повітрі при питомій ерозії катода $2 \cdot 10^{-8}$ г/Кл [10]. Такий низький показник ерозії катода зафіксований лиш у вольфрамових електродів при їх роботі на тих же токах в аргоні. Це пояснюється тим, що основна маса оксиду барію у рідкої емісійній плівці під час горіння дуги зв'язана з діоксидом цирконію у вигляді дестехіометризованого цирконату барію і тому міцно утримується в оксидному розплаві. Частина барію у вигляді BaO_{1-y} розчинюється у рідкому дестехіометричному ZrO_{2-x} і постійно знаходиться в рівновазі з оксидом барію в цирконаті. В атмосферу дуги оксид барію випаровується із розчину, а в останній надходять його нові порції з цирконата. Таким чином цирконат барію в емісійній плівці виконує функцію „резервуару” легко летючого оксиду барію і створює умови для поступового його випаровування з емісійної плівки.

Через те що товщина емісійної плівки δ вельми мала і складає якісь десятки долі міліметра, переміщення BaO_{1-y} від цирконату до границі розділу плівки з атмосферою дуги відбувається дифузійним шляхом. На відкритій поверхні плівки концентрація барію підвищуються завдяки її поверхневої активності у розтопленому діоксиді [17] (рис. 4).

Наслідком такого характеру поведінки оксиду барію є вельми сталий дуговий розряд, який можна зустріти тільки в плазмотронах, де дуговий розряд стабілізується осьовим або тангенціальним потоком газу. Тому пальники, з допомогою яких створюється цей розряд деякі зварники називають безспловим дуготроном, а сам розряд плазмовим.

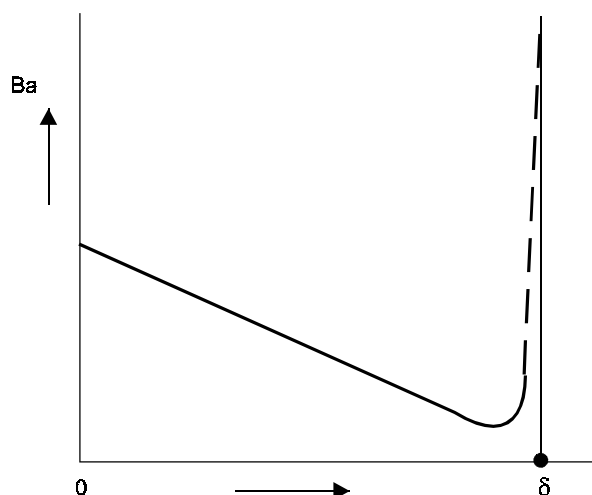


Рис. 4. Схема розподілу барію по товщині емісійної плівки; δ – товщина плівки.

Найхарактернішою рисою розряду з оксидним катодом є позовжній градієнт електричної напруги в стовпі дуги. Він на цілий порядок менший як в дузі ручного електрода і складає 6...8 В/см. Це пояснюється присутністю в стовпі дуги барія.

Висновки

Розроблений в Інституті електрозварювання оксидний катод електричної зварювальної дуги для виконання різноманітних робіт як в кисневмісних газових середовищах, навіть в чистому кисню, так і в інертних газах стоїть поза конкуренцією з іншими невитратними електродами завдяки своїм широким технологічним можливостям.

Лакомський В.Й. – член-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник.

- [1] Г. Мирдель. *Електрофизика*. Мир, М., 608 с. (1972).
- [2] А. Вест. *Химия твердого тела. Теория и приложения*: в 2 ч. Мир, М., Ч.1, 856с. (1982).
- [3] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*. Справочник. Наук. Думка. Киев, 340 с. (1981).
- [4] В. Финкельбург, Г. Меккер. *Электрические свойства дуги и термическая плазма*. Из-во иностр. лит-ры. М., 370 с. (1961).
- [5] R.I. O'Brien, R.I. Wickman, W.R. Keam. *Advances in plasma arc cutting // Welding J.* (12) pp. 114-116 (1964).
- [6] Э.М. Эсибян, М.Е. Данченко. *Электрические свойства дуги с циркониевым катодом // Автомат. Сварка.* (1) сс. 5-8 (1970).

- [7] В.И. Лакомский. О строении эмиссионной плёнки термохимического циркониевого катода // *Автомат. Сварка.* (12) сс. 18-22 (1989).
- [8] В.И. Лакомский. Оценка электрической проводимости жидкого диоксида циркония // *Автомат. Сварка.* (2) сс. 87-91 (1989).
- [9] *Термохимические катоды* / М.Ф. Жуков, А.В. Пустогаров, Г.-н. Б. Дандарон, А.Н. Тимошевский. Институт теплофизики СО АН СССР. Новосибирск. 130 с. (1985).
- [10] В.И. Лакомский. *Оксидные катоды электрической дуги.* Интернал. Запорожье. 192с. (1997).
- [11] В.И. Лакомский, А.Я. Таран. Строение и состав эмиссионной плёнки самоспекающегося термохимического катода // *Автомат. Сварка.* (8) сс. 23-27 (1990).
- [12] Д.Г. Быховский. *Плазменная резка.* Машиностроение. Л. 168 с. (1972).
- [13] *Физико-химические свойства окислов.* Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Metallurgy. М., 455 с. (1969).
- [14] М.А. Маурах, Б.С. Митин. *Жидкие тугоплавкие окислы.* Metallurgy. М., 288 с. (1979).
- [15] *Приэлектродные процессы в дуговых разрядах* / М.Ф. Жуков, Н.П. Козлов, А.В. Пустогаров и др. Наука. Новосибирск. 158 с. (1982).
- [16] К. Люпис. *Химическая термодинамика материалов.* Metallurgy. М., 503 с. (1989).
- [17] А.И. Леонов, Ю.Н. Костиков, В.С. Стрыканов. Влияние поверхностных микроструктур на физико-химические свойства оксидов // *Успіхи хімії.* 57(8) сс. 1233-1252 (1998).

V.Y. Lakomskyy

The Oxide Cathode of Welding Arc

*Ye.O. Paton Institute of the Electric Welding of National Academy of Sciences of Ukraine,
11, Bozhenko Str., Kyiv-150, 03680, Ukraine, E-mail: office@paton.kiev.ua*

Development idea of an oxide-coated cathode from a vacuum valve up to an electrical arc is viewed. Oxide cathodes of a welding arc have considerably dilated its technological abilities. On the basis of oxide cathodes burners which generate a controllable heat flux for robots in oxide gases are created special and have allowed to weld on air various carbon materials with metals.