На правах рукописи

**Шуменко Владимир Владимирович**

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ИНТЕНСИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Специальность 05. 16. 06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)

Научный руководитель
кандидат технических наук,
доцент — Лопатин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор МАТИ - РГТУ
им. К.Э. Циолковского — Шляпин Сергей Дмитриевич

кандидат технических наук,
доцент — Челноков Валентин Сергеевич

Ведущая организация — ОАО «Научно - исследовательский институт материалов электронной техники» (г. Калуга)

Защита диссертации состоится 20 декабря 2006 г. в 14 часов 30 минут, в аудитории К – 541 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов» по адресу:
119991, г. Москва, Крымский вал, д.3

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет).

Автореферат разослан «____»_____2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета — Лобова Т.А.

**Актуальность работы**

Снижение стоимости электродных материалов при сохранении или даже повышении эксплуатационных свойств электродов не утрачивает своего значения до сих пор и представляет актуальную задачу для всех промышленно развитых стран. В условиях распада СССР перед Россией стоит дополнительная задача – ориентация на собственные ресурсы и возможности. В нашей стране в г. Ковдоре (Мурманская область) существует месторождение, на котором добывают минерал бадделеит (природный $ZrO_2$). Ковдорский бадделеит – это высокотемпературный минерал, который не изменяет свою кристаллическую решетку при нагревании до 1900 $^oC$ и, в отличие от бадделеита других месторождений, содержит в своей кристаллической решетке Sc, Ce, Gd, представляющих интерес как эмиссионные добавки. Еще одной изоморфной примесью в бадделеите является $HfO_2$. Следует отметить, что ранее чистые минералы в качестве эмиссионных добавок не применяли. В связи с этим использование бадделеита в качестве эмиссионной добавки к вольфраму имеет большие перспективы в свете выше перечисленных проблем.

**Цель работы**

Разработка технологии получения электродного материала на основе вольфрама с эмиссионной добавкой чистого минерала – бадделеита для снижения стоимости материала при сохранении его высоких эксплуатационных свойств.

**Задачи исследования**

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Определить характер влияния на свойства электродного материала новой активирующей добавки – чистого бадделеита – природной двуокиси циркония, которая отличается по своим свойствам от химически чистого $ZrO_2$.
- Определить влияние зольности от термического разложения пластификатора на спекание порошка вольфрама.
- Обосновать и разработать способ и устройство нетермического удаления пластификатора (отмывкой) в процессе прессования смеси электродного материала.
- Установить общие закономерности поведения гранулированного материала при уплотнении его в пресс-форме.
- Выбрать состав электродного материала, который обладал бы хорошей эрозионной стойкостью и минимальной стоимостью входящих в него компонентов.

**Научная новизна**

- На основе результатов модельных экспериментов впервые установлены особенности уплотнения пластифицированных гранул электродного материала: зональное сегментарное уплотнение, возникновение компенсационных слоев гранул, что позволило описать механизм уплотнения пластифицированных гранул в зависимости от шероховатости матрицы и предложить аналитические зависимости для расчета фактической, контурной и номинальной площадей контактов.
- Экспериментально установлено и теоретически подтверждено теорией А.В.Лыкова выделение пластификатора на поверхности прессованного образца в процессе

конвекционной сушки, что обусловлено введением растворителя в процессе "мокрого" прессования за счет чего происходит удаление пластификатора до спекания, что позволяет снизить остаточную зольность.

- Установлены закономерности образования цирконатов при взаимодействии оксидов иттрия и гадолиния с природным бадделеитом выражающиеся в том, что растворение происходит путем твердофазной диффузии оксидов иттрия и гадолиния в решетку бадделеита, за счет чего обеспечивается низкая усадка композиционного материала при спекании.

**Практическая значимость**

- Предложен состав электродного материала, в котором в качестве одной из эмиссионных составляющих – твердый раствор на основе минерала бадделеита с оксидом иттрия, что позволяет повысить эрозионную стойкость электрода.
- Разработана технология получения электродного материала, позволяющая удалить пластификатор до спекания: частичной отмывкой при "мокром" прессовании и выделением пластификатора на поверхности в процессе сушки, с дальнейшим механическим удалением. При применении данной технологии остаточная зольность в электродах снижена на ~ 90 %. Технология опробована на базе ООО НПП СПЛАВ с получением опытной партии электродов. Эта технология может быть применена не только в производстве электродных материалов, но и в производстве любых материалов, прессуемых с добавлением пластификатора.
- Разработаны конструкции пресс-форм для "мокрого" прессования с различными вариантами введения жидкости – растворителя пластификатора в камеру прессования, что позволяет повысить плотность прессованных образцов и удалить растворенный пластификатор в процессе конвекционной сушки, что снижает остаточную зольность в готовом изделии.

**Апробация работы**

Основные результаты опубликованы в журналах «Аспирант и соискатель» (ISSN 1608-9014) и «Цветная металлургия».

Результаты доложены на совещании "Перспективы развития электродных материалов", в ОАО НИИМЭТ (г. Калуга) в 2004 году. Способ "мокрого" прессования и способ удаления пластификатора конвекционной сушкой доложены на совещании ООО НПП СПЛАВ (г. Владимир) в 2005 году.

**Публикации**

По теме диссертации получены 2 патента РФ. Опубликовано 4 статьи. Поданы 2 заявки на предполагаемое изобретение.

**Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 5 глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Объем работы 234 страницы машинописного текста, включающих 19 таблиц, 88 рисунков и 12 приложений. Список литературы состоит из 111 наименований, в том числе 26 на иностранных языках.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований.

**Первая глава** – обзор литературы.

Описаны электродные материалы на основе вольфрама, основные процессы, проходящие на электродах дугового разряда, классификация дуговых разрядов, механизм выхода электронов с поверхности катода, работа выхода электрона, работа выхода электрона вольфрама, эрозия электродов, особенности электродов высокоинтенсивных источников света. Кратко изложена технология производства электродов.

Описаны способы удаления смазки, связки и пластификатора из прессовок.

Представлены основные положение теории капиллярно-пористого тела А.В.Лыкова: поведение жидкости в капиллярно-пористых телах, механизм фильтрационного процесса, теория сушки капиллярно-пористого тела, свойства тонких слоев жидкости, влага и теплообмен между поверхностью материала и окружающей средой, перенос влаги во влажных телах.

По результатам обзора литературы выбраны направления исследований, выбран и обоснован состав электродного материала и сформулированы задачи исследований.

**Вторая глава** – характеристика исходных материалов и методов проведения экспериментов.

Приведена морфология частиц вольфрама: размер, форма и характер поверхности частиц. Для сравнения приведены возможные формы кубической сингонии по М.П. Шаскольской. Приведена морфология частиц бадделеита: исходного и очищенного минерала. Для очищенного бадделеита приведен спектр характеристического рентгеновского излучения перехода электрона: $K_{\alpha 1}$ и $L_{\alpha 1}$, которые позволили идентифицировать в кристаллической решетке бадделеита Sc, Ce, Gd.

Описаны методики приготовления смесей.

Приведены методы рентгеноструктурного анализа, измерения периода решетки бадделеита, спеченного электродного материала и определения содержания элементов в кристаллической решетке бадделеита. Работы проводили на установке EDAX, модель 711, и дифрактометре ДРОН-3.

Обоснованы особенности микроструктур порошковых материалов, имеющих относительную плотность менее 90% и содержащих легко выкрашиваемые компоненты.

Обосновано преимущество использованных в работе методов анализа микроструктур, в частности, метода уплотнения в прозрачном цилиндре и метода наблюдения спекания оксидов в режиме реального времени в растровом микроскопе.

Обосновано количество параллельных измерений, которое необходимо провести для того, чтобы получить численный результат физической величины с требуемой вероятностью и доверительным интервалом.

Обосновано преимущество метода предварительного планирования экспериментов. Описана методика проведения экспериментов, использованная для исследования состава смеси на свойства изучаемого материала и проверки значимости полученных данных. В частности, симплекс-решетчатый план Шеффе для 3-х компонентной смеси 4-го порядка. Уравнение, описывающее зависимость свойства объекта от состава имеет вид:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \\ + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \\ + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \quad (1)$$

где $x_1, x_2, x_3$ – содержание компонента в смеси, в долях от единицы, при этом сумма $x_i$ всегда равна единице; Y – Числовое значение свойства объекта, в соответствующих ему единицах измерения; $\beta_i$, $\beta_{ij}$, $\gamma_{ij}$, $\delta_{ijk}$, $\beta_{ijjk}$ - коэффициенты уравнения, индексы **ijk** показывают формальное отношение компонентов друг к другу ($x_1 : x_2 : x_3$). За 1 (единицу) принято содержание, соответствующее вершинам концентрационного треугольника.

Формальные условия опытов, составы электродного материала на основе вольфрама и оксидов приведены в таблице 1.

Для расчета коэффициентов уравнения, приготовили 15 составов из 3-х компонентов (таблица 1), провели соответствующие эксперименты, измерили значение свойства во всех точках плана и провели статистическую проверку адекватности уравнения. Если уравнение было адекватно, то его использовали для построения диаграмм типа «состав-свойство».

Таблица 1 - Формальные условия опытов

| №\№ | X1 | X2 | X3 | Формальное обозначение свойства |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 0 | $Y_1$ |
| 2 | 0 | 1 | 0 | $Y_2$ |
| 3 | 0 | 0 | 1 | $Y_3$ |
| 4 | ½ | ½ | 0 | $Y_{12}$ |
| 5 | ½ | 0 | ½ | $Y_{13}$ |
| 6 | 0 | ½ | ½ | $Y_{23}$ |
| 7 | ¾ | ¼ | 0 | $Y_{1112}$ |
| 8 | ¼ | ¾ | 0 | $Y_{1222}$ |
| 9 | ¾ | 0 | ¼ | $Y_{1113}$ |
| 10 | ¼ | 0 | ¾ | $Y_{1333}$ |
| 11 | 0 | ¾ | ¼ | $Y_{2223}$ |
| 12 | 0 | ¼ | ¾ | $Y_{2333}$ |
| 13 | ½ | ¼ | ¼ | $Y_{1123}$ |
| 14 | ¼ | ½ | ¼ | $Y_{1223}$ |
| 15 | ¼ | ¼ | ½ | $Y_{1233}$ |

Приведен метод выбора электродного материала по результатам измерения эрозионной стойкости, относительной плотности после спекания, эффективного сечения электрода и стоимости эмиссионной добавки.

**Третья глава** – исследование процесса прессования и удаления пластификатора.

Исследовано влияние зольного остатка различных пластификаторов на спекание чистого порошка вольфрама.

Порошок вольфрама 99,9% и размером частиц 4÷9 мкм смешивали с 4%-ным раствором каучука в бензине, 5%- ным раствором глицерина в спирте, 4%-ным раствором поливинилового спирта (ПВС) в воде, и 2%-ным раствором полиэтилен гликоля (ПЭГ) в этаноле. Для сравнения провели прессование без пластификатора, но с введением этанола ~ 50% от объема прессовки. Заготовки прессовали в стальной пресс-форме с внутренним диаметром 8,0 мм при давлении 300 МПа. Спекание проводили в печи СШВ-1.2.5/25 в вакууме $6{,}65\cdot10^{-3}$ Па при 1400 $^{o}$C, в течение 4,0 часов. Результаты приведены в таблице 2.

Усадки после спекания практически не произошло.

Статистическая обработка результатов измерений проведена с вероятностью 0,95.

Влияние зольности проявляется, во-первых, в повышении прочности заготовок на сжатие. При температуре около 200 $^{o}$C пластификатор образует на поверхности частиц вольфрама пленки типа $WO_x$, которые при спекании образуют легкоплавкие соединения, интенсифицирующие процесс спекания вольфрама, за счет образования жидкой фазы. Во-вторых, уменьшение зольности сопровождается уменьшением доверительного интервала значений, т.к. и исходное распределение пластификатора при смешении с порошком вольфрама, и последующее его удаление из объема прессовки при спекании, нельзя считать равномерным.

Таблица 2 – Пористость и предел прочности на сжатие после спекания.

| № | Пластификатор | Средняя пористость и доверительный интервал, % | Средняя прочность ($\sigma$) и доверительный интервал, МПа |
|---|---|---|---|
| 1. | ПВС | 43,14±0,82 | 28,24±4,94 |
| 2. | ПЭГ | 42±1,01 | 34,16±6,73 |
| 3. | Глицерин | 40,86±0,62 | 48,71±8,86 |
| 4. | Каучук | 39,71±0,86 | 118,54±33,79 |
| 5. | «Мокрое» прессование (этанол) | 43,6±1,68 | 21,56±1,44 |

Удаление пластификатора «мокрым» прессованием.

Вольфрамовый порошок (размер частиц 3÷6 мкм), гранулированный ПЭГ, с размером гранул ~ 0,1мм, по теории капиллярно-пористого тела А.В.Лыкова, имеет межгранульные поры 0,02÷0,036 мм и межчастичные поры 1,6÷2,8 мкм. И те, и другие поры должны пропитываться жидкостью при непосредственном контакте с ней. Теоретически, по А.В. Лыкову следует, что можно удалить пластификатор из объема засыпанного в матрицу

порошка, разрушить (расклинить) гранулы и повысить плотность материала после прессования, растворить пластификатор в гранулах.

В качестве растворителя пластификатора использовали воду, ацетон, этанол и их смеси. Величину смачивания растворителей измеряли по площади растекания одной капли раствора. В результате было простроена диаграмма «состав – площадь растекания, $мм^2/мм^3$» и рассчитано соответствующее регрессионное уравнение.

Наибольшую площадь растекания по поверхности вольфрама наблюдали у этанола – 2128 $мм^2/мм^3$. Смесь равного количества этанола и ацетона растекалась по площади 2004 $мм^2/мм^3$. Позже было установлено, что для удаления пластификатора конвекционной сушкой эта смесь наилучшая, т.к. она полнее растворяет ПЭГ и быстрее испаряется.

Количество жидкости выбирали исходя из объема пор в прессовке. Уплотняемость материала оценивали по изменению высоты пуансона реечным индикатором с точностью ± 0,01мм. Прессование проводили при давлении 500 МПа.

В таблице 3 приведены результаты для смеси порошка вольфрама с 4,0 масс % $Y_20_3$ и 4 масс % $ZrO_2$.

Таблица 3 – Глубина погружения пуансона и количество отмытого пластификатора

| Количество раствора, % от объёма пор | 0,0 | 20,0 | 40,0 | 60,0 | 80,0 | 100,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Глубина погружения пуансона, мм | 6,9 | 6,3 | 7,2 | 5,8 | 5,9 | 6,1 |
| Количество отмытого пластификатора, % | – | (~2%) | (~5%) | не определено | не определено | не определено |

При малых количествах жидкости (10÷20%) имеет место защемленная вода (стоксовское состояние), которая препятствует уплотнению.

При увеличении количества жидкости от 60% до 100% происходит переход в канатное состояние, характеризующееся защемлением воздуха, противодействующего прилагаемому давлению и ухудшающего уплотнение материала.

Таким образом, оптимальное содержание жидкости – около 40,0%.

Уменьшение высоты образца по сравнению с традиционным прессованием свидетельствует о повышении плотности прессовки в связи с тем, что гранулы дополнительно разрушаются растворителем. Средний размер гранул по вертикали уменьшился на величину:

$$\Delta h / N_{сл} = \Delta d_{гр} \qquad (2)$$

где $\Delta h$ – уменьшение высоты прессовки при «мокром» прессовании; $N_{сл}$ – число слоев гранул в матрице; $\Delta d_{гр}$ – среднее значение уменьшения высоты гранулы.

В рассмотренном примере $\Delta h$ = 0,3 мм, что составляет уменьшение высоты образца по сравнению с «сухим» прессованием на 4,35%.

Кривые «мокрого» прессования других гранулированных смесей электродного материала на основе вольфрама практически не отличались от результатов, приведенных в таблице 3.

Конструкции пресс-форм для удаления пластификатора.

Разработано устройство, которое позволяет вводить дозируемое количество жидкости (растворителя пластификатора).

Способ «мокрого» прессования и конструкция пресс-формы для удаления пластификатора запатентованы.

На рисунке 1 кинематическая схема пресс-формы для «мокрого» прессования.

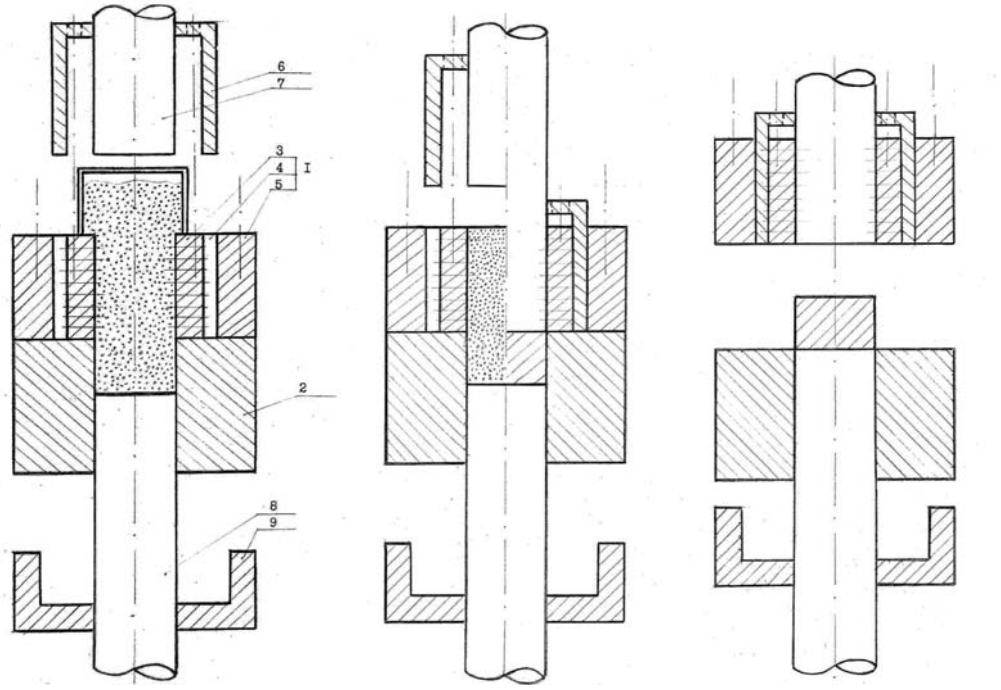



Рисунок 1. Кинематическая схема «мокрого» прессования.

Матрица состоит из 2-х частей верхней (1), нижней (2). В верхней части есть внутренний цилиндр (3), полость для жидкости (4) и внешняя часть матрицы (5) с резиновыми уплотнениями (на рисунке не показаны). Цилиндр (3) имеет симметричные сквозные отверстия с различными вариантами расположения. Поршень (6) имеет уплотнение, не позволяющее жидкости вытекать из полости (4) (на рисунке не показано). Он закреплен на верхнем пуансоне (7), причем прессующая поверхность пуансона и поршня могут находиться в одной, или разных плоскостях. Цилиндр (3) имеет штоки, проходящие через поршень (6). Штоки позволяют опускать цилиндр (3) вместе с внешней частью матрицы (5) и удерживать его неподвижно относительно других частей матрицы во время прессования. Жидкость выходит из матрицы у нижнего пуансона (8) в приемник (9).

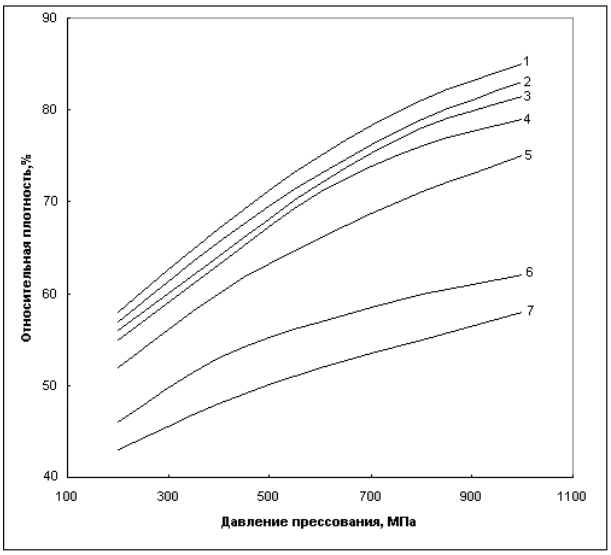
Если поршень (6) располагается ниже пуансона (7), то тогда перед прессованием можно проводить отмывку порошка от пластификатора.

Влияние оксидов на уплотнение порошка вольфрама.

Диаграммы уплотнения построены по глубине погружения пуансона, с точностью ± 0,01 мм. Результаты представлены на рисунке 2.

Оксиды гадолиния и иттрия повышают уплотняемость смеси по сравнению с чистым порошком вольфрама за счет своих антифрикционных свойств и меньшей твердости.

$ZrO_2$ (бадделеит) ухудшает уплотняемость порошка вольфрама, поскольку его твердость выше, чем у $Y_2O_3$ и $Gd_2O_3$.




**1** – W+8 масс % $Gd_2O_3$; **2** – W+8 масс % $Y_2O_3$; **3** – W+2 масс % $Y_2O_3$;
**4** – W+2 масс % $Gd_2O_3$; **5** – **W**; **6** – W+2 масс % $ZrO_2$; **7** – W+8 масс % $ZrO_2$.

Рисунок 2. Кривые прессования порошка вольфрама с оксидами.

Изучено влияние двухкомпонентных оксидных добавок в системах W-$Gd_2O_3$-$Y_2O_3$, W-$Y_2O_3$-$ZrO_2$ и W-$Gd_2O_3$-$ZrO_2$. При этом содержание оксидов в материалах составляло до 8,0 масс %, а в качестве материала сравнения использовали чистый вольфрам.

Уравнения, описывающие зависимость относительной плотности после прессования от состава имеют следующий вид:

Для системы W-$Gd_2O_3$-$Y_2O_3$

$$Y = 77{,}98x_1 + 77{,}25x_2 + 75{,}54x_3 - 0{,}58x_1x_2 + 4{,}08x_1x_3 + 1{,}38x_2x_3 - 0{,}30375x_1x_2(x_1-x_2) - 0{,}8025x_1x_3(x_1-x_3) - 0{,}21375x_2x_3(x_2-x_3) - 0{,}04875x_1x_2(x_1-x_2)^2 + 0{,}15x_1x_3(x_1-x_3)^2 + 0{,}63375x_2x_3(x_2-x_3)^2 - 182{,}0x_1^2x_2x_3 + 121{,}173x_1x_2^2x_3 + 4{,}613x_1x_2x_3^2 \quad (3)$$

Для системы W-$Y_2O_3$-$ZrO_2$

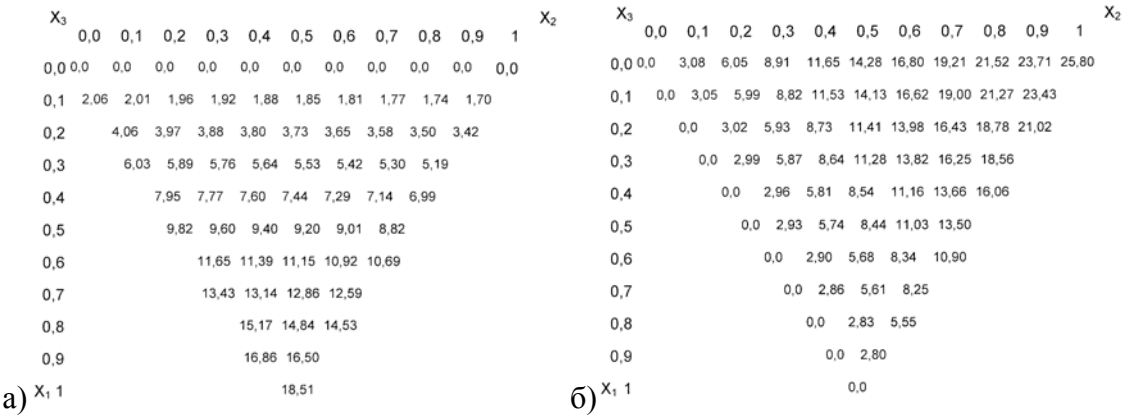
$$Y = 73{,}62x_1 + 77{,}25x_2 + 75{,}54x_3 + 2{,}54x_1x_2 + 2{,}08x_1x_3 + 1{,}38x_2x_3 - 0{,}04125x_1x_2(x_1-x_2) + 0{,}39x_1x_3(x_1-x_3) - 0{,}21375x_2x_3(x_2-x_3) + 0{,}34125x_1x_2(x_1-x_2)^2 + 2{,}19x_1x_3(x_1-x_3)^2 + 0{,}63375x_2x_3(x_2-x_3)^2 - 39{,}7066x_1^2x_2x_3 + 198{,}1866x_1x_2^2x_3 - 68{,}7733x_1x_2x_3^2 \quad (4)$$

Для системы W-$Gd_2O_3$-$ZrO_2$

$$Y = 77{,}98x_1 + 73{,}62x_2 + 75{,}54x_3 - 5{,}56x_1x_2 + 4{,}08x_1x_3 + 2{,}08x_2x_3 - 0{,}5475x_1x_2(x_1-x_2) - 0{,}8025x_1x_3(x_1-x_3) + 0{,}72x_2x_3(x_2-x_3) + 2{,}4825x_1x_2(x_1-x_2)^2 + 0{,}15x_1x_3(x_1-x_3)^2 + 1{,}53x_2x_3(x_2-x_3)^2 - 37{,}6x_1^2x_2x_3 + 38{,}773x_1x_2^2x_3 + 11{,}947x_1x_2x_3^2 \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения, для каждой системы, значительно отличаются. Это является свидетельством разного характера влияния оксидов на уплотнение W.

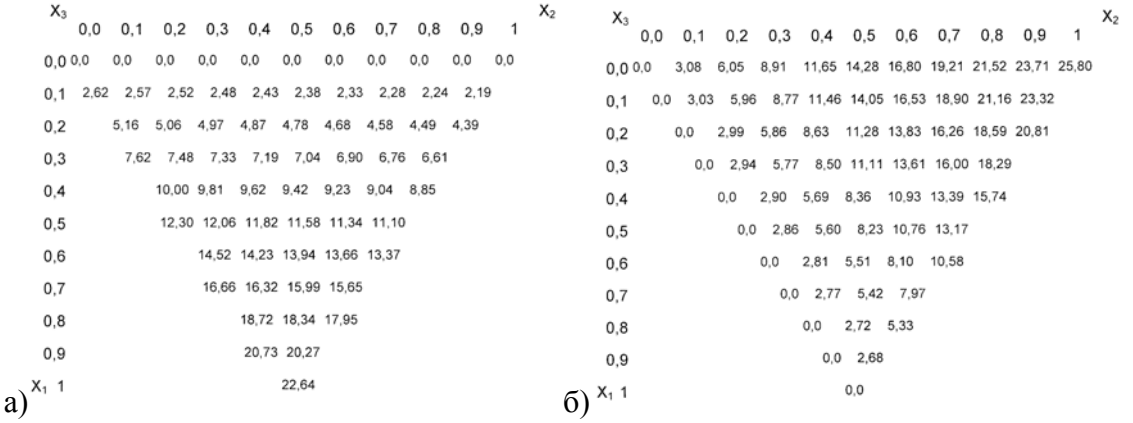
На рисунках 3 – 5 представлено объемное содержание оксидов вольфрама.




а) б)

Рисунок 3. Объемное содержание оксидов $Gd_2O_3$ и $Y_2O_3$, %

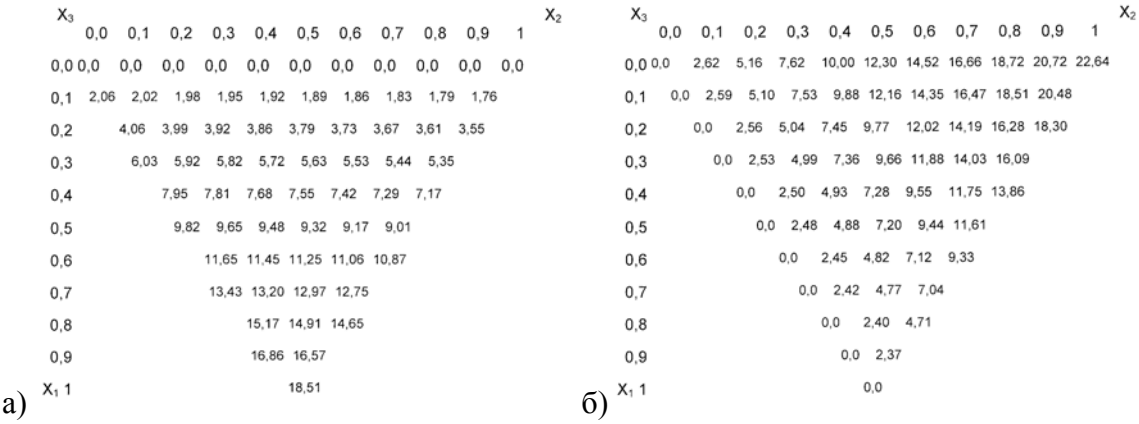
а) $Gd_2O_3$, б) $Y_2O_3$




а) б)

Рисунок 4. Объемное содержание оксидов $ZrO_2$ и $Y_2O_3$, %

а) $ZrO_2$, б) $Y_2O_3$




а) б)

Рисунок 5. Объемное содержание оксидов $Gd_2O_3$ и $ZrO_2$

а) $Gd_2O_3$, б) $ZrO_2$

**Исследование процесса прессования гранулированного материала.**

В прозрачном цилиндре, с использованием фотосъемки, исследовано уплотнение крупных гранулированных материалов (0,4 ÷ 0,6 мм) из плавленого циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) и электродного материала (0,1 мм), сформированного из частиц вольфрама и оксидов с помощью пластификатора (W, 6÷3 мкм, $ZrO_2$, 1÷5 мкм, $Y_2O_3$ и $Gd_2O_3$ 0,3÷0,5 мкм).

На рисунках 6 ÷ 9 представлены гранулы циркона и их поведение при уплотнении верхним пуансоном. Частицы в круге использованы для измерения и расчетов.

Как видно из сравнения рис. 6 и рис. 9, частицы сместились вниз и переместились друг относительно друга. Сегментарное уплотнение вызвало поворот на ~45° частицы №2 и откатывание от круга частицы №1.

Подсчитан коэффициент соответствия между расчетным числом слоев (высота засыпанных гранул, деленная на средний диаметр гранул) и экспериментально измеренным.

$$к = \frac{N_{сл.расч.}}{\overline{N}_{сл.эксп.}} = \frac{29,4}{28,2} = 1,04 \qquad (6)$$

По теории трения контурная площадь контакта (волнистость) $S_{конт.}$– это видимая поверхность микросфер, находящихся в контакте с внутренней поверхностью матрицы. В порошковом теле $S_{конт.}$ больше $S_{ном}$ (геометрической).

$$S_{конт.} = N_{ч.общ.} \cdot \frac{S_{гр}}{2} = 2566 \cdot 0,393 = 1008,4 мм^2 \qquad (7)$$

где $N_{ч.общ}$ – количество частиц примыкающих к внутренней цилиндрической поверхности матрицы, $S_{гр}$ –поверхность гранулы

В процессе прессования гранул $S_{конт.}$ должна достигнуть $S_{ном}$ спрессованного образца. Фактическая (физическая) площадь контакта – это точка на поверхности гранул. Она будет равна числу гранул, умноженному на размер точки. Размер точки гранул циркона принимаем равной торцевой поверхности шероховатости матрицы, т.е. 1,0 мкм$^2$ (0,001·0,001=0,000001 мм$^2$).

Число контактирующих гранул, с учетом “*к*”, равно 2566 единиц. Отсюда фактическая площадь контакта будет равна:

$$S_{ср}=2566 \cdot 0,000001 = 0,003 \text{ мм}^2. \qquad (8)$$

Прессование гранул электродного материала диаметром ~ 0,1 мм отличается от уплотнения гранул циркона. Во-первых, результирующая сила (от силы веса гранул и силы трения их между собой) приводит при засыпке к возникновению арок (*на рисунке 6 арок нет*). Во-вторых, при уплотнении сегментарное смещение сопровождается отрывом частиц с поверхности гранул шероховатостью стенки прозрачного цилиндра (внешним трением). Оторванные частицы, в основном вольфрама, остаются между неровностями стенки цилиндра, что приводит к изменению интенсивности отраженного света. На рисунке 10 показан порошок после приложения к нему нагрузки 30 Н.. Видна горизонтальная граница раздела между верхними и нижними слоями (даже не смотря на то, что прессующая поверхность пуансона *не горизонтальна*).

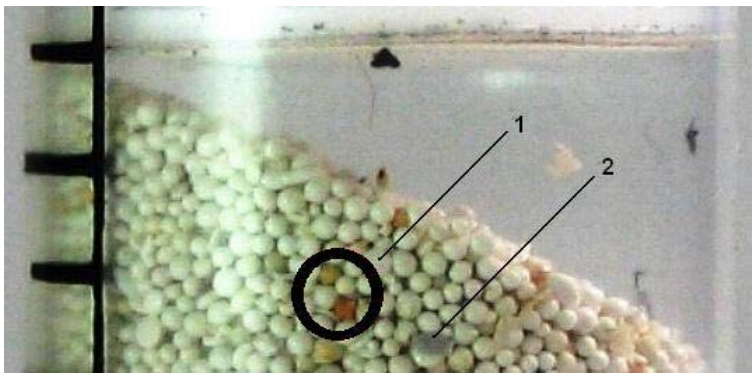



Рисунок 6.

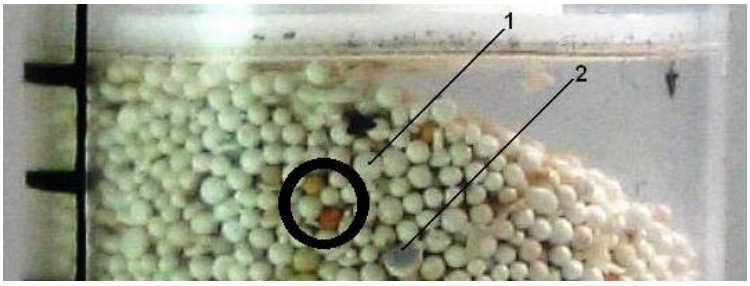



Рисунок 7.

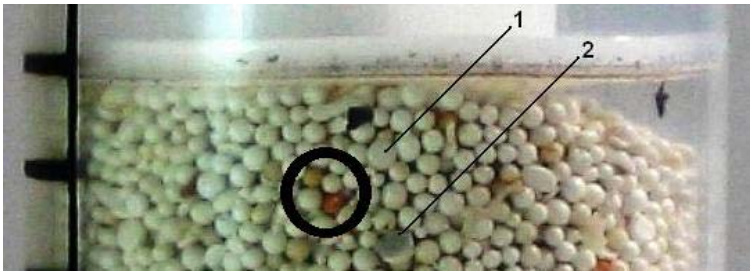



Рисунок 8.

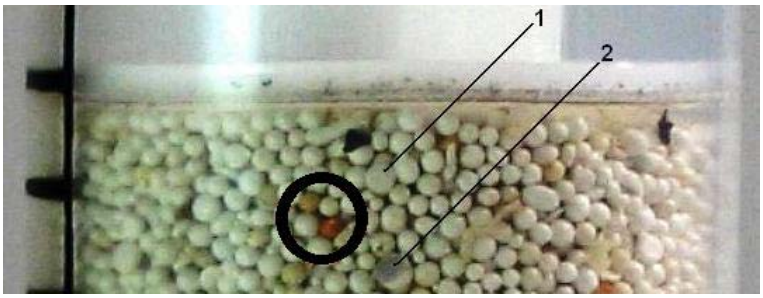



Рисунок 9.

Для гранул циркона неоднородность верхнего слоя была смоделирована засыпкой под произвольным углом.

В результате проведенных экспериментов установлено новое, неизвестное ранее физическое явление: существует определенное количество слоев ($N_{сл.\ урав.}$), которое уравновешивает приложенную нагрузку, а затем приводит к вертикальному уплотнению ниже расположенных слоев гранулированного материала.

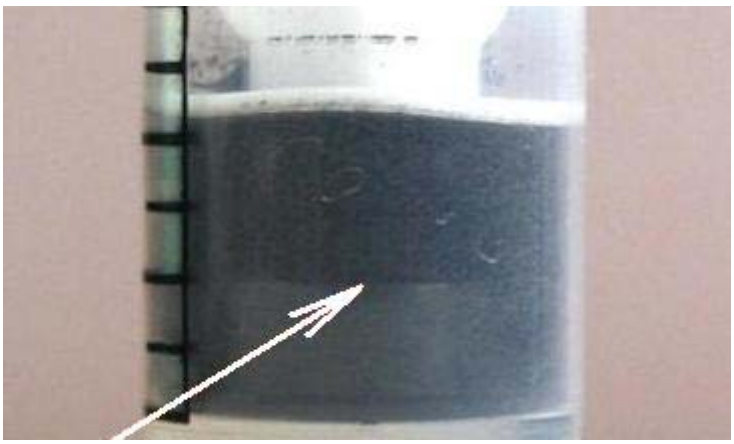


Рисунок 10.

Уменьшение высоты засыпанного порошка опускающимся пуансоном на величину, равную среднему размеру частицы материала, приведет к отрыву её от поверхности гранулы.

Из полученных результатов видно, что процесс срезания частиц с пластифицированной гранулы состоит из трех последовательных этапов.

Аналитическая зависимость для количества «срезаемых» частиц:

На первом этапе уплотнения (рисунки 6-9), при изменении высоты от $h_0$ до $h_1$ происходит увеличение площади контакта $S_м(h)$, тогда число частиц срезаемых в слое:

$$N_{ч1} = \int_{h_0}^{h_1} \frac{S_м(h)}{d_{гр} \cdot k_f} \cdot \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} dh \qquad (9)$$

где $dh$ – изменение высоты пуансона; $S_м(h)$ – изменение площади боковой поверхности матрицы; $S_{гр}(h)$ – изменение площади фактического контакта гранулы со стенкой матрицы; $d_{гр}$ – средний диаметр гранулы; $d_ч$ – средний диаметр частицы; $\kappa_f$ – коэффициент соответствия между расчетным и экспериментальным числом гранул.

На втором этапе уплотнения при изменении высоты от $h_1$ до $h_2$, рисунок 10, происходит срезание частиц с поверхности гранул по периметру, уплотняющимися слоями.

$$N_{ч2} = \pi \cdot \frac{D_м - d_{гр}}{d_{гр} \cdot k_f} \int_{h_1}^{h_2} \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} dh \qquad (10)$$

Окончание процесса уплотнения слоев приводит к установлению контактов всех гранул в объеме. Третий этап – деформация гранул, происходит при изменении высоты от $h_2$ до $h_3$. При этом $S_{гр}(h)$ на каждом этапе изменяется по своей зависимости.

$$N_{ч3} = \pi \cdot \frac{D_м - d_{гр}}{d_{гр} \cdot k_f} \int_{h_2}^{h_3} \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} dh \qquad (11)$$

Общее число срезанных гранул:

$$N_ч = \int_{h_0}^{h_1} \frac{S_м(h)}{d_{гр} \cdot k_f} \cdot \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} \cdot dh + \pi \cdot \frac{D_м - d_{гр}}{d_{гр} \cdot k_f} \int_{h_1}^{h_2} \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} dh + \pi \cdot \frac{D_м - d_{гр}}{d_{гр} \cdot k_f} \int_{h_2}^{h_3} \frac{S_{гр}(h)}{d_ч} dh \qquad (12)$$

Зная вес прессовки ($G$) и насыпную плотность ($\gamma_{нас}$), можно определить объем гранул в матрице ($V$). Зная диаметр матрицы ($D_м$) можно найти: номинальную площадь контакта:

$$S_{ном} = \frac{4 \cdot G}{\gamma_{нас} \cdot \pi \cdot D_м^2} \cdot \pi \cdot D_м = \frac{4 \cdot G}{\gamma_{нас} \cdot D_м} \quad (13)$$

Количество частиц в периметре:

$$N_{пер} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_м}{2} - \frac{d_{гр}}{2} \right)}{d_{гр}} \quad (14)$$

Контурная площадь контакта – это сумма половин поверхностей гранул, находящихся в контакте с внутренней поверхностью матрицы:

$$S_{конт} = \frac{4 \cdot G}{\gamma_{нас} \cdot \pi \cdot D_м^2 \cdot d_{гр} \cdot к} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_м}{2} - \frac{d_{гр}}{2} \right)}{d_{гр}} \cdot \frac{\pi \cdot d_{гр}^2}{2} = \frac{4 \cdot G \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_м}{2} - \frac{d_{гр}}{2} \right)}{\gamma_{нас} \cdot D_м^2 \cdot к} \quad (15)$$

Фактическая площадь контакта – это площадь, равная площади грани частицы материала ($S_{гран}$). Общая фактическая площадь контакта равна сумме всех площадей:

$$S_{факт} = \frac{4 \cdot G}{\gamma_{нас} \cdot \pi \cdot D_м^2 \cdot d_{гр} \cdot к} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{D_м}{2} - \frac{d_{гр}}{2} \right)}{d_{гр}} \cdot S_{гран} \quad (16)$$

где $d_{гр.}$ – средний диаметр гранул, $к$ – коэффициент пересчета, определяют экспериментально.

$S_{конт}$ и $S_{факт}$ можно использовать для расчета напряжений и сил трения, возникающих на поверхностях контакта.

Усовершенствованная конструкция пресс-формы для удаления пластификатора. Исследования, проведенные в предыдущем разделе, позволили внести некоторые изменения в способ «мокрого» прессования и устройство для его осуществления.

На рисунке 11 а) - цилиндр (3) в виде набора конических шайб, которые позволяют упростить изготовление отверстий для подачи жидкости.

При уплотнении порошка пуансоном (7) происходит изменение проницаемости порошкового тела, что создает сопротивление движущейся жидкости. Для уменьшения сопротивления предложено вакуумирование. На рисунке 11 б) чаша (9) – это поршень для создания разряжения или постоянный объем для вакуумирования под нижним пуансоном.

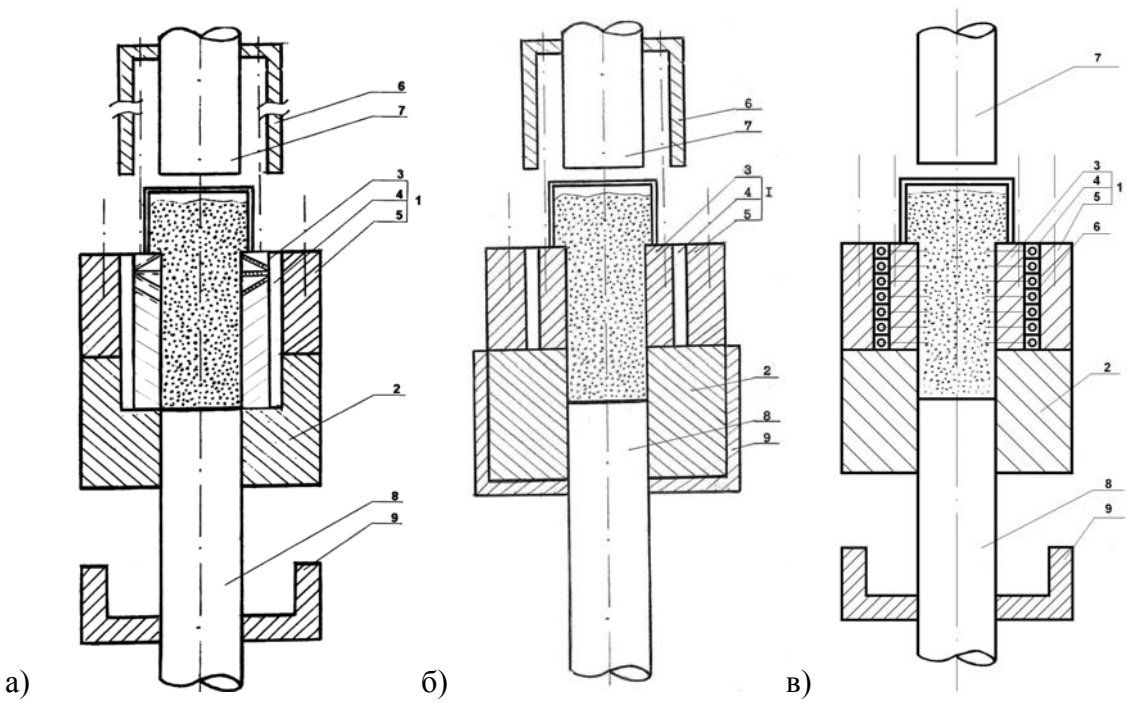



Рисунок 11. Кинематическая схема пресс-форм для «мокрого» прессования.

На рисунке 11 в) полость для подачи жидкости (4) разделена на изолированные камеры (6). Это позволяет подавать в матрицу жидкость под разным давлением и разного состава без поршня (6), который изображен на рисунках 11 а) и б). Каждая из конструкций соответствует своему способу «мокрого» прессования, что не исключает создание 4-ой, универсальной конструкции, содержащей выше описанные отличительные признаки.

**Удаление пластификатора методом конвекционной сушкой.**

Режимы сушки электродного материала после «мокрого» прессования были разработаны на базе результатов изучения механизма уплотнения гранул электродного материала, процесса «мокрого» прессования и величин межчастичных и межгранульных пор, и основных положений теории сушки капиллярно-пористых тел А.В.Лыкова. Для того чтобы растворенный пластификатор вывести из объема на поверхность прессовки, согласно теории А.В.Лыкова, необходимо исключить возникновение «зоны заглубления», т.е. испарение должно проходить на поверхности, а не внутри тела. Для этого, не позднее, чем через 3÷5 минут образец герметизируют на 30 минут для растворения пластификатора и исключения преждевременного испарения, а затем помещают в сушильный шкаф, где нагревают по предварительно построенной кривой сушки. На рисунке 12 представлен образец, на поверхности которого виден сухой пластификатор.



Рисунок 12. Выделение пластификатора на поверхности образца диаметром 16 мм.

Пластификатор выделился на поверхности в виде полусфер и пленок. Это, по теории А.В.Лыкова, определяется механизмом переноса влаги в поверхностном слое капиллярно-пористого тела. Перенос влаги зависит от протяженности капилляра, его диаметра и характера испарения. При больших количествах пластификатора образуются капли, при малых – пленки. На рисунке 13 показан характер распределения выделений вдоль диаметра.

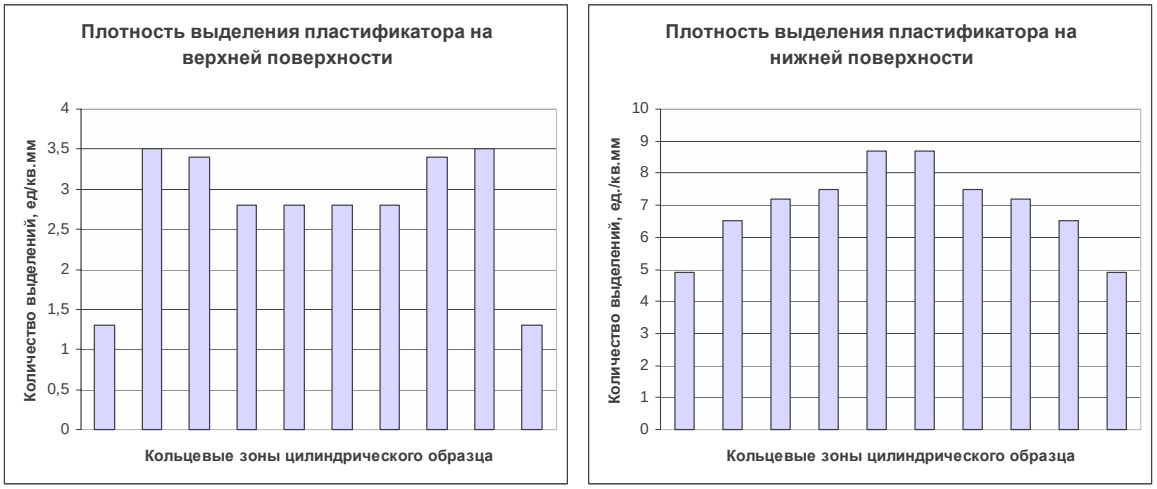



Рисунок 13. Характер распределения выделений пластификатора.

Образцы диаметром 8,0 мм, и 16,0 мм имели одинаковый характер выделений пластификатора на поверхности. Лучший результат достигнут при объеме растворителя, составляющем 40 % от объема пор.

На данный способ удаления пластификатора конвекционной сушкой получен Патент РФ.

**Четвертая глава** – спекание электродного материала.

Изучена кинетика уплотнения электродного материала. Первое спекание проводили в течение 1 часа при 1100 $^{o}$C в водороде, влажность которого соответствует точке росы не

выше -40°С. Второе (вакуумное) спекание проводили в печи СШВ 1.2,5/25-И1 при температуре 1900 ÷1950 °С (выше рекомендованной температуры эксплуатации вольфрамовых электродов с оксидами $Y_2O_3$).

На рисунках 14 и 15 приведены диаграммы «состав – плотность после спекания».

$X_1$ – 8,0 (масс) % $ZrO_2$ + 92 (масс) % W

$X_2$ – 8,0 (масс) % $Y_2O_3$ + 92 (масс) % W

$X_3$ – 100 (масс) % W

| $X_3$ \ $X_2$ | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 80,2 | 80,9 | 81,6 | 82,3 | 82,9 | 83,6 | 84,3 | 85,0 | 85,7 | 86,4 | 87,0 |
| 0,1 | 80,2 | 80,7 | 81,1 | 81,6 | 82,1 | 82,7 | 82,4 | 84,1 | 84,9 | 85,6 | |
| 0,2 | | 80,4 | 80,7 | 81,0 | 81,5 | 81,9 | 82,5 | 83,1 | 83,8 | 84,5 | |
| 0,3 | | | 80,5 | 80,9 | 81,2 | 81,6 | 82,1 | 82,5 | 83,0 | 82,5 | |
| 0,4 | | | | 80,6 | 81,1 | 81,5 | 81,9 | 82,2 | 82,5 | 82,7 | |
| 0,5 | | | | | 80,8 | 81,4 | 81,8 | 82,1 | 82,2 | 82,1 | |
| 0,6 | | | | | | 80,9 | 81,6 | 81,9 | 82,0 | 81,7 | |
| 0,7 | | | | | | 81,0 | 81,6 | 81,8 | 81,4 | | |
| 0,8 | | | | | | | 81,1 | 81,6 | 81,3 | | |
| 0,9 | | | | | | | 81,2 | 81,2 | | | |
| $X_1$ 1 | | | | | | | 81,4 | | | | |

Рисунок 14. Относительная плотность после спекания для системы W-$Y_2O_3$-$ZrO_2$.

$X_1$ – 8,0 (масс) % $Gd_2O_3$ + 92 (масс) % W

$X_2$ – 8,0 (масс) % $ZrO_2$ + 92 (масс) % W

$X_3$ – 100 (масс) % W

| $X_3$ \ $X_2$ | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 80,2 | 80,2 | 80,4 | 80,5 | 80,6 | 80,8 | 80,9 | 81,0 | 81,1 | 81,2 | 81,4 |
| 0,1 | 80,9 | 80,7 | 80,8 | 80,9 | 81,2 | 81,4 | 81,6 | 81,6 | 81,4 | 81,0 | |
| 0,2 | | 81,6 | 81,1 | 81,0 | 81,1 | 81,3 | 81,6 | 81,6 | 81,4 | 80,7 | |
| 0,3 | | | 82,3 | 81,4 | 81,0 | 81,1 | 81,2 | 81,4 | 81,2 | 80,6 | |
| 0,4 | | | | 82,8 | 81,6 | 81,0 | 81,0 | 81,1 | 81,0 | 80,7 | |
| 0,5 | | | | | 83,3 | 81,8 | 81,1 | 81,0 | 81,0 | 80,8 | |
| 0,6 | | | | | | 83,7 | 82,0 | 81,3 | 81,2 | 81,2 | |
| 0,7 | | | | | | 84,0 | 82,3 | 81,7 | 81,7 | | |
| 0,8 | | | | | | | 84,3 | 82,8 | 82,5 | | |
| 0,9 | | | | | | | 84,6 | 83,5 | | | |
| $X_1$ 1 | | | | | | | 84,9 | | | | |

Рисунок 15. Относительная плотность после спекания для системы W-$Gd_2O_3$-$ZrO_2$.

Для системы W-$Gd_2O_3$-$Y_2O_3$, наибольшая усадка 9,7 % происходит при максимальном содержании оксида иттрия, и в то же время внизу диаграммы находится область с экстремумом 8,4 %, в которой содержится 11,2 об % $Gd_2O_3$ и 5,7 об % $Y_2O_3$ (объемное отношение $Gd_2O_3$ / $Y_2O_3$ = 1,96 (~ 2)). На дифрактограмме образца W – 8 масс % $Y_2O_3$ ещё присутствуют линии $Y_2O_3$, но уже наблюдается появление линий новой фазы. Возможно, вначале образуется некоторое количество вольфрамата иттрия ($Y_2O_3 \cdot WO_3$), который вступает во взаимодействие с $Y_2O_3$.

На дифрактограмме образца W – 8 масс % $Gd_2O_3$ полностью отсутствуют линии $Gd_2O_3$ (как низкотемпературной, так и высокотемпературных форм); при этом имеет место ряд линий, не подлежащих идентификации. Это можно объяснить тем, что взаимодействие $Gd_2O_3$ с вольфрамом протекает аналогично взаимодействию $Y_2O_3$ с W.

Замена в трехкомпонентной смеси $Gd_2O_3$ на $ZrO_2$ для системы W-$Y_2O_3$-$ZrO_2$ (рисунок 14) приводит к ухудшению уплотнения. Относительная плотность после спекания для многих составов с широким диапазоном значений отношения $Y_2O_3/ZrO_2$ не превосходит 81,0÷81,7%. На дифрактограмме образца W – 8 масс % $ZrO_2$ присутствуют только линии W и $ZrO_2$ моноклинной модификации (бадделеита).

Из диаграммы видно, что усадка увеличивается по мере увеличения содержания $ZrO_2$ (бадделеита), т.к. он вступает в реакцию с $Y_2O_3$, с образованием цирконата иттрия. Существует несколько экстремумов: минимум 3,8 % (4,7 об % $ZrO_2$ + 13,8 об % $Y_2O_3$), максимум 7,1 % (18,3 об % $ZrO_2$ + 2,7 об % $Y_2O_3$). Их происхождение объясняется проявлением других факторов: формой, размером частиц, и их распределением.

Главные линии на рентгенограмме цирконата иттрия – $Y_2Zr_2O_7$ (нм): 0,2988 (10) 0,2578 (3) 0,2036 (3) 0,1838 (5) 0,1826 (9).

Поскольку исчерпывающей информации о $Y_2Zr_2O_7$ в литературе нет, то образование цирконата было исследовано на примере $CaZrO_3$. Интересовало главным образом, как будет проходить взаимодействие кристаллов бадделеита с CaO. Процесс образования цирконата кальция был исследован в режиме реального времени. Цирконат кальция образуется по реакции:

$$CaO + ZrO_2 = CaZrO_3 \qquad (17)$$

Реакция сопровождается уменьшением суммарного молярного объема исходных оксидов по сравнению с $CaZrO_3$. При 100% плотности, молярный объем уменьшается с 37,92 $см^3$ до 37,51 $см^3$.

На рисунке 16 а) изображена поверхность прессованной смеси оксидов. На рисунке 16 б) представлена поверхность цирконата кальция.

Относительная плотность смеси оксидов после прессования менее 80%, а поверхностность наблюдаемого образца (рисунок 16 а) имеет относительную плотность более 85% (определено линейным методом Розиваля). CaO растворился в кристалле бадделеита, поэтому при спекании «открылась» внутренняя структура образца. При нагреве чистого бадделеита изменений размеров не произошло.

В системе W-$Gd_2O_3$-$ZrO_2$ (рисунок 15) относительная плотность после спекания выше у смеси содержащей только оксид гадолиния (до 84,9 %), в то время как у смеси, содержащей только бадделеит – 81,4 %. Прирост относительной плотности (по сравнению с прессованием) выше у смеси, содержащей $ZrO_2$.

Реакция образования цирконата гадолиния будет:

$$2ZrO_2 + Gd_2O_3 = Gd_2Zr_2O_7 \qquad (18)$$

а)  б) 

Рисунок 16. а) поверхность смеси оксидов х 1000; б) поверхность $CaZrO_3$ х 1000.

Главные линии цирконата гадолиния - $Gd_2Zr_2O_7$ (нм): 0,2998 (10), 0,21462 (3), 0,13697 (3), 0,13275 (5), 0,12411 (6).

**Пятая глава** – свойства электродных материалов.

Измерены теплопроводность и эрозионная стойкость спеченных материалов.

По данным А.В. Лыкова передача теплоты в капиллярно-пористых и дисперсных материалах осуществляется за счет: 1) теплопроводности самих частиц материала; 2) теплопроводности газа, заполняющего поры материала; 3) теплопроводности газового микрозазора между частицами; 4) передача теплоты от одной частицы к другой в местах их соприкосновения (контактной теплопроводностью); 5) конвекции газа, в среде которого находится засыпка; 6) излучения от частицы к частице.

На основании представлений М.Ю. Бальшина о контактном сечении тела, через которое передаются направленные напряжения или процессы, была подсчитана величина относительной плотность после спекания по формуле:

$$\lambda_m/\lambda_{mк} = \upsilon^{1,5} \qquad (19)$$

где $\lambda_m$, $\lambda_{mк}$ – коэффициенты теплопроводности пористого и компактного тела,

$\upsilon$ – относительная плотность.

Коэффициенты теплопроводности, Вт/(м·К): W = 178; $Y_2O_3$ = 2,01; $Gd_2O_3$ = 2,1; $ZrO_2$ = 2,09 и воздуха – 0,034.

По формуле (19) вольфрамовая заготовка после спекания должна иметь относительную плотность 29,2 %. Экспериментальное значение относительной плотности – 80,2%. Для материала W + 8 масс % $Y_2O_3$ $\upsilon$ = 0,299 (экспериментальная величина 87,0%).

Очевидная непригодность формулы (19) объясняется тем, что М.Ю. Бальшин рассматривал однокомпонентные системы, а исследуемый электродный материал содержит около 20 об % оксидов, имеющих теплопроводность примерно в 90 раз меньшую, чем у матричного металла. Во-вторых, очевидно существует некоторый диапазон относительной плотности, в котором, кроме основного процесса (теплопроводности) действуют и другие механизмы, указанные А.В. Лыковым. Подсчитаем по теории А.В.Лыкова аддитивную теплопроводность $\lambda_{ад}$ для вольфрама с относительной плотностью 80,2 %.

$$\lambda_{ад} = 100/ (\%_W /\lambda_W + (100 – \%_W) /\lambda_{воз}) \quad (20)$$

где $\%_W$ – объемная доля металла, %; (100 - $\upsilon_W$) – объемная доля воздуха, % (численно равна пористости); $\lambda_W$ – теплопроводность вольфрама; $\lambda_{воз}$ – теплопроводность воздуха.

$$\lambda_{ад} = 100 / (80,2/ 178 + 19,8/0,034) = 0,172 \quad (21)$$

Уравнение (20), при увеличении относительной плотности W до 100% будет давать значения $\lambda_{ад}$, которые будут стремиться к $\lambda_W$, однако полученные экспериментальные данные оно описать не может, поскольку применимо только для небольшого диапазона содержания воздуха от 0 до 0,1% ($\lambda_W$ примерно в 5000 раз больше $\lambda_{воз}$). Таким образом, в случае больших пористостей следует учитывать механизмы №2 и 3 по А.В. Лыкову.

Подсчитаем аддитивную теплопроводность для беспористого материала W+8 масс % $Y_2O_3$.

$$\lambda_{ад} = 100 / (92/178 + 8/2,01) = 22,23 \quad (22)$$

Экспериментальное значение 29,1 Вт/м·К, оно больше расчетного.

Для описания экспериментальных данных по теории А.В. Лыкова получим:

$$\lambda_{эксп} = \lambda_{ад} f \quad (23)$$

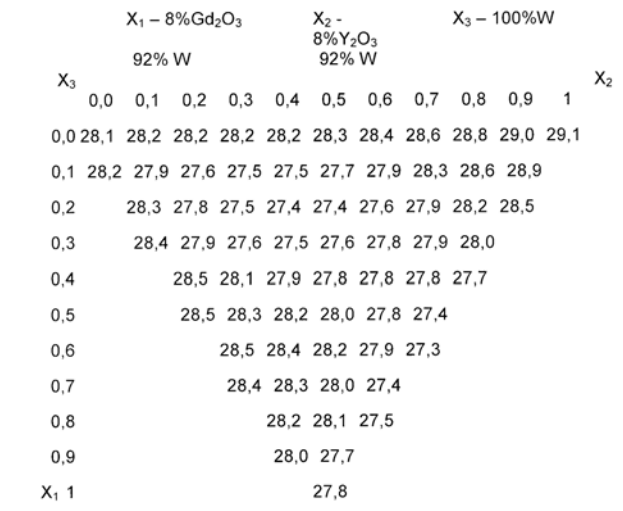
где $f \geq 1$, коэффициент, учитывающий различие структуры металла (для которого определено значение, вошедшее в таблицы) и структуру исследуемого порошкового металла.

Примем, $\upsilon^{1,5} = \theta$ – эффективное сечение электрода (при $\lambda_m = \lambda_{mк}$, $\theta = 1$).

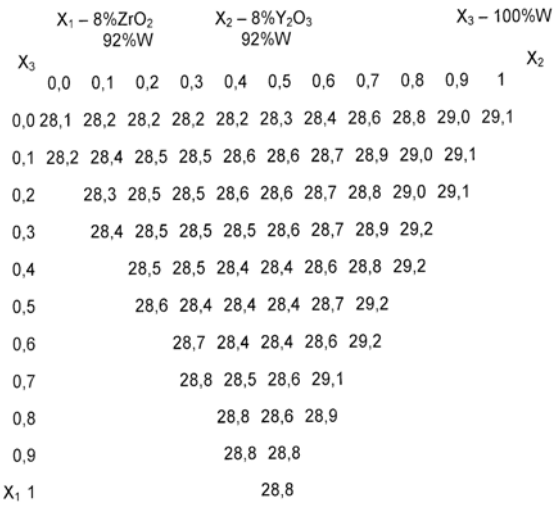
Величина $\theta$ рассчитана из экспериментальных значений, поэтому она может быть дополнительной физической характеристикой электродного материала.

Объемное содержание оксидов составляет величину близкую к 20 об %, поэтому измерение теплопроводности, расчет и построение диаграмм «теплопроводность – состав» проводили с учетом десятых долей полученных значений.

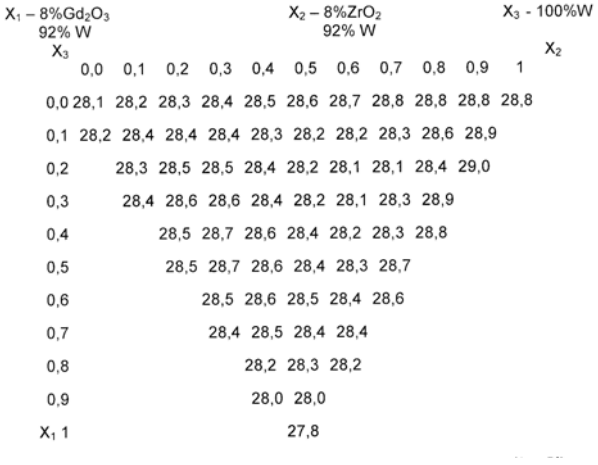
На рисунке 17 представлены диаграммы «состав – теплопроводность после спекания».




а)




б)




в)

Рисунок 17. Теплопроводность для систем а)W -$Y_2O_3$ -$Gd_2O_3$., б) W -$Y_2O_3$ - $ZrO_2$.,
в) W - $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$.

Скорость эрозионного разрушения определяли по 10 000 вспышек, частота 2 Гц, длительность импульса 2 мкс. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Эрозионная стойкость электродов

| № смеси | Содержание, масс % | Скорость эрозии, г/вспышку при энергии разряда | |
|---|---|---|---|
| | | E=1 кДж | E=20 кДж |
| 1 | W + 8,0 $Y_2O_3$ | $(1,3\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,5\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |
| 2 | W + 1,6 $Gd_2O_3$ + 6,4 $ZrO_2$ | $(1,1\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,3\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |
| 3 | W + 5,6 $Y_2O_3$ + 2,4 $ZrO_2$ | $(0,9\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,1\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |
| 4 | W + 4,2 $Y_2O_3$ + 3,8 $ZrO_2$ | $(0,8\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,2\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |
| 5 | W + 4,0 $Y_2O_3$ + 4,0 $ZrO_2$ | $(0,9\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,2\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |
| 6 | W + 3,2 $Y_2O_3$ + 4,8 $ZrO_2$ | $(0,8\pm0,08)\cdot10^{-6}$ | $(1,1\pm0,08)\cdot10^{-6}$ |

Из таблицы видно, что электрод с эмиссионной добавкой на основе бадделеита не уступает по эрозионной стойкости электроду с оксидом иттрия. Это можно объяснить тем, что в кристаллической решетке бадделеита находятся Hf, Sc, Ce, Gd, которые уменьшают работу выхода электрона из $ZrO_2$ и его соединений - цирконатов.

На рисунке 18 представлен внешний вид электродов.

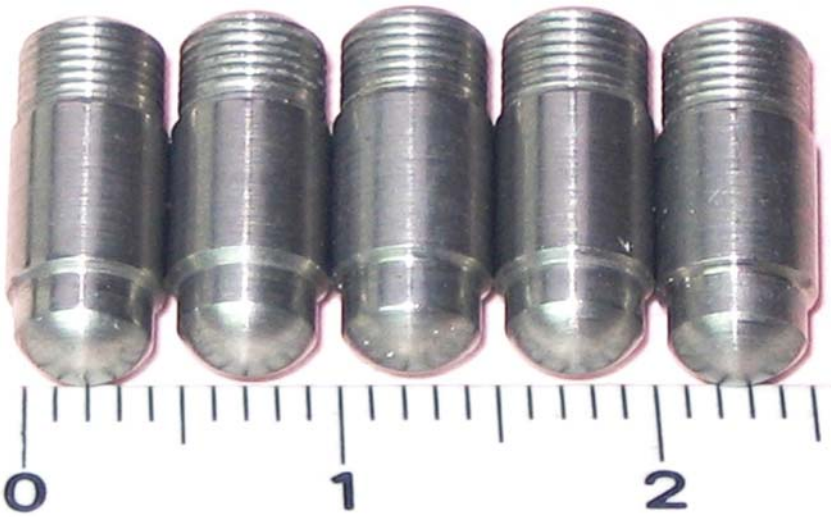



Рисунок 18. Внешний вид электродов на линейке, цифры – сантиметры.

**Выбор состава электродного материала.**

Для объективного выбора состава электродного материала был применен метод расчета обобщенного параметра оптимизации по функции Харрингтона.

Для построения обобщенного параметра оптимизации (*D)* были выбраны физические свойства спеченного материала и стоимость эмиссионных добавок: скорость эрозии (среднее значение), г/вспышка; относительная плотность после спекания, %; эффективное сечение электрода ($\theta$), %; стоимость эмиссионной добавки в 1 кг электродного материала, $/г.

Наибольшее значение *D* обеспечивает лучшее сочетание свойств материала.

В таблице 5 приведены результат построения обобщенного параметра оптимизации. В таблице под номером 7 – промышленный сплав ВИ-30 (3 масс % $Y_2O_3$). Под номером 8 – промышленный сплав ВТ-50 (5 масс % $ThO_2$). Если сравнить ВИ-30 и материал №6 по скорости эрозии и стоимости оксида, получим $D_7 = 0{,}835$ и $D_6 = 0{,}87$.

Таблица 5 – Обобщенный параметр оптимизации.

| № | Скорость эрозии, г/вспышка | Относительная плотность, % | $\theta$, % | Стоимость оксидов в 1 кг смеси, $ | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | $d_4$ | *D* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $(1{,}3\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 87,0 | 29,9 | 120,0 | 0,857 | 0,833 | 0,664 | 0,577 | 0,723 |
| 2 | $(1{,}1\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 80,7 | 29,8 | 59,65 | 0,859 | 0,709 | 0,663 | 0,849 | 0,765 |
| 3 | $(0{,}9\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 82,5 | 30,0 | 84,05 | 0,862 | 0,750 | 0,665 | 0,765 | 0,757 |
| 4 | $(0{,}8\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 82,7 | 30,0 | 72,06 | 0,863 | 0,755 | 0,665 | 0,810 | 0,770 |
| 5 | $(0{,}9\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 82,1 | 30,0 | 60,08 | 0,862 | 0,742 | 0,665 | 0,847 | 0,775 |
| 6 | $(0{,}8\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 81,7 | 30,0 | 48,1 | 0,863 | 0,733 | 0,665 | 0,878 | 0,780 |
| 7 | $(5{,}6\pm0{,}08)\cdot10^{-6}$ | 92,1 | - | 45,0 | 0,789 | - | - | 0,884 | |
| 8 | $(2{,}4\pm0{,}08)\cdot10^{-5}$ | 93,5 | - | - | 0,626 | - | - | | |

Таким значением *D* обладает состав №6 (масс %): 92 W + 3,2 $Y_2O_3$ + 4,8 $ZrO_2$. Весовое отношение бадделеита к оксиду иттрия равно 1,5. Из этого можно заключить, что в качестве эмиссионной добавки в вольфрамовом электроде будет цирконат иттрия и бадделеит, содержащий в кристаллической решетке $HfO_2$, Ce, Sc, Gd.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы свойства электродного материала: W - $Y_2O_3$ - $Gd_2O_3$, W - $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$ (бадделеит), W - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ (бадделеит). Построены зависимости плотности после прессования и спекания, а также теплопроводности от состава.

2. Разработан состав электродного материала на основе бадделеита с эрозионной стойкостью, не уступающей существующему материалу, и пониженной стоимостью эмиссионной добавки.

3. Разработан способ и конструкция пресс-формы для «мокрого» прессования, позволяющая частично удалить пластификатор и пропитать прессовку растворителем и повысить плотность после прессования.

4. Разработан способ удаления пластификатора методом конвекционной сушки до спекания, позволяющий снизить остаточную зольность.

5. На основе модельных экспериментов установлены особенности уплотнения пластифицированных гранул электродного материала: зональное сегментарное уплотнение, возникновение компенсационных слоев гранул, что позволило вывести аналитические зависимости поведения пластифицированных гранул при уплотнении в зависимости от шероховатости матрицы: фактической, контурной и номинальной площадей контакта.

6. Экспериментально подтверждена возможность использования теории капиллярно-пористого тела А.В.Лыкова в порошковой металлургии для объяснения и описания процессов уплотнения, сушки после «мокрого» прессования и теплопроводности спеченных электродных материалов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шуменко В.В, Лопатин В.Ю. и др. Способ мокрого прессования и устройство для его осуществления (варианты) // Патент RU 2 275 274 C1 от 27 апрель 2006г. Бюллетень №12 МПК B22F 3/02, B22F 3/03, B30B 15/02.

2. Шуменко В.В., Лопатин В.Ю. и др. Способ удаления пластификатора // Патент RU 2 275 547 C1 от 10 апреля 2006г. Бюллетень №10. МПК: B22F 3/02, C04B 35/638.

3. Шуменко В.В. Свойства композиционного материала W - $Y_2O_3$ - $Gd_2O_3$ // Журнал «Аспирант и соискатель», ISSN 1608-9014, №1, 2005, с 199-203.

4. Шуменко В.В. Свойства композиционного материала W - $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$ // Журнал «Аспирант и соискатель» », ISSN 1608-9014, №1, 2005, с 208-213

5. Шуменко В.В. Свойства композиционного материала W - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ // Журнал «Аспирант и соискатель» », ISSN 1608-9014, №2, 2005, с 178-182

6. Шуменко В.В., Лопатин В.Ю., Влияние пластификаторов на свойство спеченного порошка вольфрама. Мокрое прессование пластифицированных порошковых смесей // Журнал «Цветная металлургия», №8, с 28-31, 2005.

7. Заявка № 2006124437 на выдачу патента РФ. Способ мокрого прессования и устройство для его осуществления / Шуменко В.В., Лопатин В.Ю. и др. Рег.10.07.2006г.

8. Заявка № 2006129352. на выдачу патента РФ. Способ мокрого прессования и устройство для его осуществления / Шуменко В.В., Лопатин В.Ю. и др. Рег. 10.08.2006г.