

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目 导流槽用大厚度可润湿性TiB<sub>2</sub>

涂层阴极的制备与性能研究

学科、专业 有色金属冶金

研究生姓名 叶波

导师姓名及

专业技术职务 李劼（教授、博导）、李庆余（教

授）

分类号VDC\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

## 硕士学位论文

### 导流槽用大厚度可润湿性TiB<sub>2</sub>涂层 阴极的制备与性能研究

Preparation and Properties Study of Wettable Thick  
TiB<sub>2</sub> Cathode Coating for Drained  
Aluminum Reduction Cell

作者姓名: 叶 波  
学科专业: 有色金属冶金  
研究方向: 功能电极材料  
学院(系、 所): 冶金科学与工程学院  
指导教师: 李 勘教授  
副指导教师: 李庆余教授

论文答辩日期\_\_\_\_\_ 答辩委员会主席\_\_\_\_\_

中 南 大 学

年 月

## 摘要

导流型铝电解槽因能大幅降低铝电解能耗而愈来愈受到铝业界的关注。该种电解槽开发中的一个关键问题是新型阴极材料的制备。本文的目的就是研制能够满足导流型铝电解槽要求的厚度大、寿命长，同时又具有优良性能（抗热震性、与铝液润湿性、抗腐蚀性、耐磨性和抗钠渗蚀性等）的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。为此，本文针对现有TiB<sub>2</sub>涂层阴极制备技术所制备的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极的力学性能问题，提出了采用形稳粒子增强剂和颗粒级配来改进涂层力学性能的方法，并制备出性能良好的大厚度涂层。主要研究内容与成果如下：

- (1) 通过添加形稳粒子增强剂TA来提高涂层与基体的匹配性，并考查其导电性。实验结果表明，TA的加入有助于改善涂层的力学性能，但涂层导电性随着TA含量的增加而降低，因此TA的加入量控制在接近6%的范围既能提高涂层力学性能，又能保证涂层具有较理想的导电性。
- (2) 以颗粒级配思想为指导，运用正交实验研究不同颗粒级配的TiB<sub>2</sub>粉末、石油焦和阴极碎对涂层力学性能的影响。实验结果表明不同级配TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度有差异，发现密度较大的TiB<sub>2</sub>涂层阴极在经过高温碳化后不开裂、不分层、不脱落，表观形貌较好。
- (3) 在现行190kA预焙铝电解槽上进行了TiB<sub>2</sub>涂层阴极的工业生

产试验，考核在用焦粒焙烧所产生的热量制备 $TiB_2$ 涂层阴极的过程中，涂层的形变情况；测试铝液中的Ti含量以推算涂层的使用寿命；检验电解槽的电流分布、电流效率、炉底压降等工业指标。试验结果表明涂层与碳阴极内衬结合良好、能达到预期的寿命，并能使电解槽电流分布的均匀性提高、电流效率提高、炉底压降降低。工业生产试验的现场数据为在导流型铝电解槽中应用 $TiB_2$ 涂层阴极积累了经验和第一手现场数据。

**关键词：**导流型铝电解槽， $TiB_2$ 涂层阴极，电阻率，颗粒级配，工业生产试验

## ABSTRACT

The drained aluminum reduction cell (the drained cell) is attracting more and more attentions from aluminum industry for this new-type cell can markedly decrease the energy consumption of aluminum electrolytic process. A key problem in the development of the drained cell is the preparation of new-type cathode. The aim of this paper is to develop large-thickness, long-life  $TiB_2$  cathode coating that possesses excellent performances needed by the drained cell, such as thermal shock resistance, wettability of liquid aluminum, erosion resistance, antiwear property, sodium penetration resistance, etc. As the mechanical performance of  $TiB_2$  cathode coating prepared with the existing  $TiB_2$  cathode coating preparation technology is not fine, therefore, intensifier and particle grade are put forward to improve the mechanical performance of coating, and large-thickness coating was prepared successfully. Main work and achievements are as follows:

(1) Intensifier TA was added to the raw materials to improve the matching property between thick  $TiB_2$  cathode coating and carbon matrix, and its electric property was studied. The results showed that the mechanical performance of coating is improved by adding TA, but the electrical resistivity increased with TA content, so when TA content is close to 6%, it could not only improve the mechanical property of the coating but also fit for alunimum electrolysis.

(2) The effect of different partical grades of  $TiB_2$  raw materials, petroleum coke and cathodic powder on the mechanical property of coating was studied with the method of orthogonal experiment and under the direction of particle-grading idea. The results showed that the density of  $TiB_2$  cathode coating changed with its partical grade; the surface of the  $TiB_2$  cathode coating with higher density was better

after high temperature carbonization; there were no obvious cracks, no delamination and no bond failure.

(3) The  $TiB_2$  cathode coating was tested in existing 190kA prebake cells. After the  $TiB_2$  cathode coating was carbonized by the heating in coke-baking process, its distortion status was checked and then its life was calculated by testing the Ti content in the Al liquid; The industrial indexes of reduction cells such as current distribution, current efficiency, ohmic drop of cell bottom, etc. were tested. The results showed that the combination between coating and carbon cathode lining was well; expected long life could be achieved; the uniformity of current distribution was improved; current efficiency was increased and ohmic drop of cell bottom was lessened. The test on the industrial cells provided useful data and experiences for the future application of  $TiB_2$  cathode coating in drained aluminum reduction cells.

**KEY WORDS:** Drained aluminum reduction cell,  $TiB_2$  cathode coating, Electrical resistivity, Particle grade, Industrial productive test

# 目录

第一章 前言 .....	1
第二章 文献综述 .....	3
2.1 新型铝电解槽研究进展 .....	3
2.1.1 单独采用惰性阳极的铝电解槽 .....	3
2.1.2 单独采用惰性可润湿性阴极的铝电解槽 .....	4
2.1.3 惰性阳极和可润湿性阴极联合使用的铝电解槽 .....	6
2.2 铝电解用惰性可润湿性阴极的研究进展 .....	7
2.2.1 新型铝电解槽对惰性可润湿性阴极的要求 .....	7
2.2.2 铝电解用TiB <sub>2</sub> 惰性可润湿性阴极材料的研究与应用 .....	7
2.3 铝电解用阴极材料的导电性能研究 .....	10
2.4 采用颗粒级配的方法优化材料的性能 .....	11
2.5 本文实验研究内容及其方案 .....	13
第三章 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极导电性研究 .....	15
3.1 引言 .....	15
3.2 实验 .....	15
3.2.1 原料TiB <sub>2</sub> 粉末的物理、化学性能检测 .....	15
3.2.2 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样的制备 .....	16
3.2.3 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的常温固化 .....	19
3.2.4 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极电阻率测试 .....	19
3.3 结果与讨论 .....	19
3.3.1 所用原料TiB <sub>2</sub> 粉末的分析 .....	19
3.3.2 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的常温固化 .....	23
3.3.3 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极电阻率测试原理 .....	23
3.3.4 电极石墨的电阻率 .....	24
3.3.5 不同TiB <sub>2</sub> 粉末原料所制备的TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的电阻率 .....	25
3.3.6 TA(形稳粒子增强剂)含量对TiB <sub>2</sub> 涂层阴极电阻率的影响 .....	27
3.4 本章小结 .....	30
第四章 颗粒级配对TiB <sub>2</sub> 涂层阴极性能影响的研究 .....	32
4.1 引言 .....	32
4.2 实验 .....	32

---

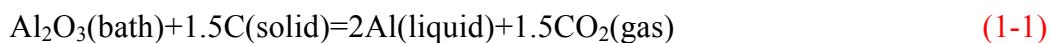
4.2.1 原料粒度的测定分析.....	32
4.2.2 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样配方的确定 .....	33
4.2.3 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样的制备 .....	33
4.2.4 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极密度测试 .....	34
4.2.5 大厚度TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样的制备 .....	34
4.3 结果与讨论 .....	35
4.3.1 原料粒度的结果与分析.....	35
4.3.2 大厚度TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样密度测试结果与分析 .....	36
4.3.3 大厚度TiB <sub>2</sub> 涂层阴极试样讨论 .....	37
4.4 本章小结 .....	40
第五章 导流槽用TiB <sub>2</sub> 涂层阴极在现行大型预焙铝电解槽上进行工业生产试验	41
5.1 引言 .....	41
5.2 试验 .....	41
5.2.1 试验配方的确定 .....	41
5.2.2 试验对象 .....	42
5.2.3 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极糊料的制备及涂抹 .....	42
5.2.4 常温固化TiB <sub>2</sub> 涂层阴极 .....	43
5.2.5 电解槽的焙烧启动及TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的炭化 .....	43
5.2.6 电解槽指标的检测.....	44
5.3 结果与讨论 .....	44
5.3.1 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的常温固化 .....	44
5.3.2 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的炭化过程及电解槽的焙烧启动 .....	45
5.3.3 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极的寿命分析 .....	48
5.3.4 电解槽电流分布 .....	49
5.3.5 电解槽炉底压降 .....	52
5.3.6 电流效率 .....	53
5.4 本章小结 .....	53
第六章 结论与展望 .....	55
6.1 结论 .....	55
6.1.1 TiB <sub>2</sub> 涂层阴极导电性研究 .....	55
6.1.2 颗粒级配对TiB <sub>2</sub> 涂层阴极性能影响的研究 .....	56
6.1.3 导流槽用TiB <sub>2</sub> 涂层阴极在现行大型预焙铝电解槽上进行工业生产试验 .....	57
6.2 展望与建议 .....	58

---

参考文献 .....	60
致谢 .....	66
攻读硕士学位期间发表的论文 .....	67

## 第一章 前言

铝是一种比重小、耐腐蚀、易导电、易延展、耐核辐射的银白色轻金属，其化合物在自然界中分布极广，地壳中铝的含量约为8%(重量)，仅次于氧和硅，居第三位。在金属品种中，仅次于钢铁，为第二大类金属，是国民经济发展的重要基础原材料。自1886年美国人Hall和法国人Héroult两位先贤发明冰晶石-氧化铝熔盐电解法炼铝以来已快一百二十年了，然而，该法仍是工业炼铝的唯一方法。其基本原理可以用式(1-1)进行简明扼要的表述<sup>[1-2]</sup>。



$\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔解在以冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )为主要成分的高温熔盐中，通入直流电在960℃左右进行电解，碳阳极氧化析出 $\text{CO}_2$ ，阴极沉积得到金属铝。通常铝电解高温电解质熔体的组成为： $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、5~12wt% $\text{AlF}_3$ 、4~6wt% $\text{CaF}_2$ ，其中 $\text{AlF}_3$ 的变化范围由不同的电解槽型和操作条件等因素来调节， $\text{CaF}_2$ 则主要来自原料氧化铝的 $\text{CaO}$ 转化而成，通常加入各种添加剂，如 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 和 $\text{LiF}_2$ 等，来改善熔体的物理化学性质<sup>[3-4]</sup>。

Hall-Héroult法发展一百多年来，无论是理论上还是工艺上都取得了长足的进步<sup>[5-7]</sup>。但是，仍然存在根本弊端：优质碳消耗大，生产一吨铝需要消耗450~600kg的优质炭素材料；电能消耗高，高达13000~15000kWh/t-Al；环境污染严重，释放大量的 $\text{CO}_2$ 温室气体和沥青烟、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CO}$ 等致癌物质和有毒气体；单位面积的产能低；成本高；生产不很稳定等<sup>[8-9]</sup>。

世界原铝产量已经逼近3000万吨/年，每年优质碳消耗为1350~1800万吨、电能消耗高达3900~4500亿kWh。来自资源和环保的压力越来越大，并对地球能源的枯竭起到了加速作用。世界各国，尤其是铝生产大国莫不对Hall-Héroult炼铝法的改进予以高度重视，纷纷探求能从根本上克服其缺点的新方法。经过几十年的探索，国内外铝工业界目前一致认同采用惰性阳极和惰性可润湿性阴极的新型铝电解槽有望替代现行的传统Hall-Héroult铝电解槽，实现铝工业的重大革新，达到节能和环保的目标<sup>[10-11]</sup>。采用惰性阳极的铝电解反应方程式见式(1-2)。



目前，国内外的铝业公司和学术研究机构都在加紧对惰性阳极和惰性可润湿性阴极以及新型铝电解槽的研究。新型铝电解槽中，导流型铝电解槽的研发最受重视。美国、澳大利亚、挪威等国都投入了大量的人力和财力研发导流型铝电解槽，并在小范围内进行了工业试验，有文献<sup>[12]</sup>报道了导流型铝电解槽技术的应用可以降低能耗20~30%，因此，每吨原铝可节省生产成本约420美元，

极具诱惑力。美国能源部2003年制定的新的“Aluminum Industry Technology Roadmap”<sup>[13]</sup>，就将导流型铝电解槽及惰性可润湿性阴极技术定为中长期(3~10年)原铝生产技术的研究开发、应用目标，并列在首位。

2004年，我国的原铝产量已达670万吨，居世界第一，远远超过其他国家。如果我国的铝电解槽均采用导流型铝电解槽技术，每年将节省电能达200亿kWh，而2004年小浪底水利枢纽电厂全年累计发电量为50亿kWh<sup>[14]</sup>，也就是说采用导流型铝电解槽技术，相当于多建了大约4个小浪底水利枢纽电厂。这将对于我国紧张的能源起到极大的缓解作用，于子孙后代都有利，是一件功德无量的事。

导流型铝电解槽的关键是惰性可润湿性阴极材料。为此，国家相继立定“国家重点基础研究发展计划”（“973”计划）和“国家高技术研究发展计划”（“863”计划）资助惰性可润湿性阴极材料的研发。

TiB<sub>2</sub>涂层阴极是最有希望的导流型铝电解槽用惰性阴极材料之一。现在已经在现行铝电解槽上进行了应用以实现延长槽寿命、提高电流效率和节能降耗的目的。然而，应用于现行铝电解槽的TiB<sub>2</sub>阴极涂层的厚度仅有3~5mm，寿命有限，不能与铝电解槽同寿，难以满足导流型铝电解槽的要求。

本文研究的目的是在确保材料具有预期功能（铝液润湿性、抗钠和电解质腐蚀等）的同时，解决涂层阴极材料厚度、导电性以及高温力学性能（涂层强度、涂层与基体间粘结强度、抗热震性等）之间的矛盾，研制出能够满足导流型铝电解槽要求的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

针对现行铝电解槽存在的问题和未来导流型铝电解槽电极系统的需要，在“国家高技术研究发展计划”（“863”计划）的支持下，着力于研制一种新型的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，探索TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响因素，在保持其它优异性能的同时增加TiB<sub>2</sub>涂层阴极厚度。并做工业生产试验，在实际铝电解工业环境下对TiB<sub>2</sub>涂层阴极材料的性能进行考查，为其能够在新型电极系统中的应用提供试验经验和依据，为在线制备导流型铝电解槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极打下基础，寻找可能存在的问题，使TiB<sub>2</sub>涂层阴极能够用于未来导流型铝电解槽，为我国铝电解工业的发展革新作贡献。

## 第二章 文献综述

### 2.1 新型铝电解槽研究进展

近半个世纪以来，人们用非消耗性的惰性阳极或可润湿性阴极取代现行炭素阳极或阴极尝试着对Hall–Héroult铝电解槽进行改进，并在此基础上设计新型铝电解槽，开发电解新工艺。

使用惰性阳极和可润湿性阴极有很多的优点。惰性阳极是不消耗性阳极，生产中完全不需要炭素阳极，也不需要碳阳极工厂，生产中不需要周期地更换阳极因而生产稳定，不会发生阳极效应；阳极排出的是氧气，基本上消除了因为电解气体排放所引起的大气污染，而且可以收集作为工业应用，不排放CO<sub>2</sub>和碳氟化合物，环境大为改善，其投资也大为减少，使铝电解槽可以在比较平稳的状态运行；阳极消耗速度极慢，减少了因为阳极生产和消耗所带来的成本投入。阴极为与铝液具有良好润湿性能的惰性阴极材料时，一方面，能显著的降低两极间的距离，降低铝液与阴极的接触电压，减少电解质对阴极表面材料的侵蚀<sup>[15-16]</sup>；另一方面，由于熔融铝与这种阴极表面能够很好地润湿，因此不需要在阴极上保存20cm左右的熔融铝层，仅仅挂上一层3~5mm厚的铝液膜即可形成平整稳定的阴极，由此消除了磁场对电解生产的巨大干扰，消除了因为铝液表面波动引起的电解不稳定，从而大幅度地节约电能<sup>[17]</sup>。最佳的选择是惰性阳极和可润湿性阴极配合使用，在消除大气污染、环境友好的同时可以大大降低极距和电解质压降，达到节能降耗的目的，可以减少能耗20~30%，成本显著降低<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.1 单独采用惰性阳极的铝电解槽

采用惰性阳极的电解槽只将Hall–Héroult铝电解槽的炭素阳极换成惰性阳极，其它部分基本不变。T.R.Alcorn等人<sup>[18]</sup>采用直径为6英寸的柱状惰性阳极进行试验，惰性阳极材料为NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cu。分析结果表明，在较低电流密度( $\leq 0.5\text{A}/\text{cm}^2$ )和较高氧化铝浓度下(饱和浓度)电解时，惰性阳极使用时间较长。这种电解槽的优点是便于从现有的Hall–Héroult铝电解槽进行改装得到，投资相对较少；它的缺点是，电解电流密度小，本来需要以增大电极有效电解面积来弥补，但是这种两极上下分布的槽型本身有效电解面积很小；而且由于电解不稳定、短路等问题的存在，这种电解槽很难通过减小极距来有效降低能耗。

还有由于采用惰性阳极电解时，电解需要在很高的氧化铝浓度下运行，氧化铝沉淀严重，影响了正常的电解过程；惰性阳极的可逆分解电压比炭素阳极的高，所以在极距相同的条件下电解时，其能耗会更大<sup>[19]</sup>。

### 2.1.2 单独采用惰性可润湿性阴极的铝电解槽

#### (1) “蘑菇状”阴极铝电解槽

Jeff Keniry<sup>[19]</sup>使用过蘑菇状的可润湿性阴极，其冠状上表面涂覆可润湿性材料并与阳极底掌平行，根部与槽底阴极导杆导通。铝液在涂层阴极表面析出，流入槽底，涂层表面只留一层很薄的铝液，这样可以适当的减小极距；而且这种阴极还可以对保持铝液稳定起到一定作用。这类铝电解槽的缺点是：阴极材料抗腐蚀性能不够，且容易被熔蚀和产生断裂<sup>[20]</sup>。实际上，这是阴极基体材料与可润湿性材料的结合问题没有解决。

#### (2) 采用炭素阳极的导流型铝电解槽

另外一种阴极表面涂覆可润湿性材料的铝电解槽是导流型铝电解槽，这种槽型多年来一直被人们普遍看好。从上个世纪70年代起到现在，出现了很多有关导流型铝电解槽的专利。阳极可以为炭素，阴极涂层主要成分为TiB<sub>2</sub>，阴极表面倾角为2°或者更大，使铝液能够沿着斜坡流入槽底的聚铝沟内，阴极对铝液润湿效果好，极距可以控制在1.2~2.5cm的范围之内，电流效率较高。

澳大利亚Comalco公司从1987年到1998年一直研究开发导流型铝电解槽，已经建立了25台电流强度为90kA的导流型铝电解槽。槽底为两侧向内倾斜的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，阴极上铝液层的厚度为3~5mm，极距为2.5cm（常规铝电解槽的极距为4~4.5cm），为了保持热平衡，电流强度从90kA提高到了120kA，阳极电流密度增至1.15A/cm<sup>2</sup>，因而产量提高了40%，能耗为13200kWh/t-Al<sup>[12]</sup>。这种导流型铝电解槽是一种典型的单聚铝沟导流型铝电解槽，其结构示意图如图2-1所示。采用相适应的倾斜底面的炭素阳极，聚铝沟位于槽底中部，其余部分与现有普通预焙铝电解槽结构基本一致。

对于这种使用炭素阳极的导流型铝电解槽，通过增加电流密度维

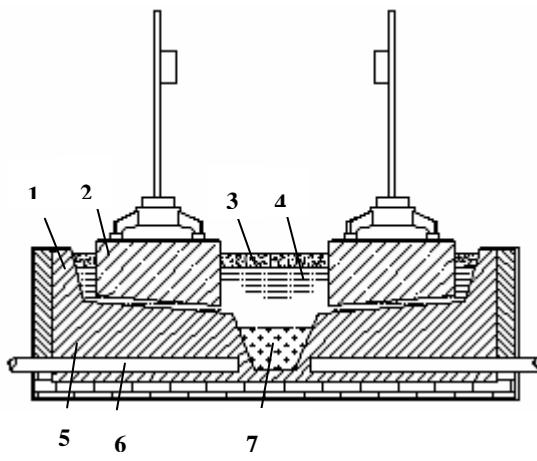


图2-1 使用炭素阳极导流型铝电解槽a

1.侧部炭块 2.炭素阳极 3.结壳

4.电解质 5.阴极炭块 6.阴极钢棒

7.聚铝沟中铝液

持热平衡，虽然没有从根本上解决环境污染的问题，但是通过采用表面倾斜的可润湿性阴极，有效降低了极距，电流密度增大，也大大增加了电解槽产能。相同电解槽，如果假设导流型铝电解槽与现有普通预焙槽寿命相同，产能增加，则相应的吨铝投资成本就降低了。可见导流型铝电解槽相比现有普通预焙槽具有明显的优势。

Vittorio de Nora<sup>[21]</sup>和Georges Berclaz<sup>[22]</sup>分别在其专利中给出了如图2-2、图2-3所示的两种结构相对复杂的使用炭素阳极的导流型铝电解槽：

### ① 单聚铝沟型导流型铝电解槽

图2-1和图2-2所示的导流型铝电解槽，阴极由两侧向内倾斜在槽底中央纵向形成一条聚铝沟，表面涂覆可润湿性材料；槽体内具有阴极的固定外壳(简称“内部槽壳”), 使用绝缘材料(如耐火砖)将其与外部槽体分离，使内部槽壳与槽体其它部分绝缘；另一方面，它还提供了一个空间，通过向里面通入加热或者冷却气体，可以控制内部槽壳的温度，尤其是在启动的时候，可以使用这种方法对槽体预热。内部槽壳也用于保证电流在阴极碳块中均匀分布，并且可以整体与铝电解槽分离，便于更换。阴极导杆可以从槽两侧插入槽体，与内部槽壳相连；也可以采用从槽底的垂直开孔引入，阴极导杆处于槽底阴极块的几何中心处，并且焊接在内部槽壳上。阳极可以为如图2-2所示的单块形式，也可以采用图2-1所示的双块排布结构。这种导流型铝电解槽虽然结构复杂，但是设计比较先进，在今后的应用中，如果是新建铝厂，它们将具有相当的吸引力。

### ② 多聚铝沟型导流型铝电解槽

图2-3所示的导流型铝电解槽的特点是：阴极块在槽底横向排列成许多凹

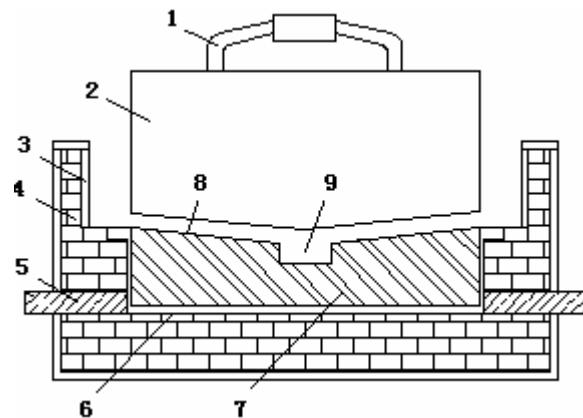


图2-2 使用炭素阳极导流型铝电解槽b

- 1.阳极钢爪 2.阳极 3.炭化硅层
- 4.耐火砖 5.阴极导杆 6.内部槽壳
- 7.阴极块 8.阴极涂层 9.聚铝沟

### ② 多聚铝沟型导流型铝电解槽

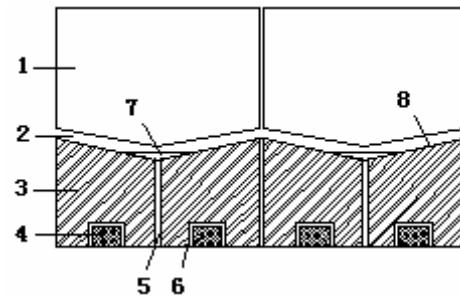


图2-3 使用炭素阳极导流型铝电解槽c

- 1.阳极 2.极间电解质 3.阴极块
- 4.阴极钢棒 5.捣固糊 6.铸铁
- 7.聚铝沟中铝液 8.TiB<sub>2</sub>涂层

槽(聚铝沟)，铝液顺着阴极斜坡流向两边的凹槽中。阴极采用炭素，并且表面涂覆可润湿性材料(如： $TiB_2$ )，使其对铝液良好润湿，阴极导杆仍为钢质材料。这种导流型铝电解槽结构比较复杂，槽底形成许多的凹槽，如果没有另外的导流沟使铝液汇集，出铝会比较麻烦；另外，异型阳极的生产和电解更换阳极时极距的调整也很费事。

$TiB_2$ 涂层阴极作为发展导流型铝电解槽的基础阴极材料。Curtis J. McMinn在文献<sup>[23]</sup>中介绍了采用斜坡式导流惰性可润湿性阴极铝电解槽以降低极距的概念。导流型铝电解槽可以实现在阴极上、阳极阴影下保持一层薄薄的铝液，减小了磁场的影响，获得稳定的铝液界面，使降低极距、节能、高电流效率的生产成为可能。Comalco Aluminum将碳胶 $TiB_2$ 阴极涂层技术应用在导流型铝电解槽进行工业试验，获得了较好的节能效果，在700天的试验时间内平均能耗为13.3kWh/kg-Al，电流密度为0.99A/cm<sup>2</sup>，极距为20mm<sup>[24]</sup>。

### 2.1.3 惰性阳极和可润湿性阴极联合使用的铝电解槽

#### ① 单聚铝沟型导流型铝电解槽

Georges Berclaz在其专利<sup>[22]</sup>中给出了另一种采用惰性阳极的导流型铝电解槽，这种导流型铝电解槽除了具有形如图2-2所示的内部结构。阳极为Ni-Fe-Al或Ni-Fe-Al-Cu的合金，表面为氧化物保护层。

#### ② 多聚铝沟型导流型铝电解槽

Vittorio de Nora<sup>[21]</sup>在他的专利中也给出了一种采用惰性阳极的导流型铝电解槽，惰性阳极可以由金属、合金或者陶瓷等制成，表面包裹陶瓷质的氟氧化物作为保护性涂层。电解气体沿着阳极中间的开口排出，其余部分同图2-3。专利还给出了聚铝沟为V形，U形、梯形和矩形的阴极块示意图，阴极碳块之间用捣固糊连接。

两个专利所给出的这两种导流型铝电解槽结构相对复杂，在现有的Hall-Héroult铝电解槽的基础上进行改装比较困难，且前期的资金投入将会很大；另外，能够满足工业生产要求的惰性阳极材料制备仍然是一个急需解决的问题；虽然这样，但随着惰性材料研究的不断发展，在不久的将来有可能使用这种结构的槽型进行铝工业生产。

#### ③ 复杂结构的导流型铝电解槽

Vittorio de Nora在其专利<sup>[25]</sup>中给出了一种结构比较复杂的使用惰性阳极和可润湿性阴极的新型铝电解槽，也可以称为导流型铝电解槽，阴极表面涂层具有较好导电性和铝液润湿性，对阴极碳块也有很好的保护作用。使用表面涂覆硼化钛的楔形阴极，阴极可以通过植入槽底的方式固定在槽底，也可以通过粘接，使其与槽底结合，或者在阴极炭块内部加入铸铁使其沉于槽底。阳极采用

惰性材料，如金属、合金或者陶瓷等；倾斜呈人字形，与阴极表面平行，并有开口，用于阳极气体排放。极距控制在15~20mm以内。电解析出的铝沿着阴极斜坡流入槽底。这种铝电解槽实际上它是对蘑菇状阴极的改进，但也同样面临着使用寿命的问题，楔形阴极在电解条件下会面临断裂和涂层剥落的问题。

## 2.2 铝电解用惰性可润湿性阴极的研究进展

新型铝电解槽的成功研发，取决于惰性阳极和可润湿性电极材料的成功研发，其中，导流型铝电解槽的成功研发，更是取决于可润湿性阴极的性质。

### 2.2.1 新型铝电解槽对惰性可润湿性阴极的要求

理想的惰性可润湿性阴极应该满足以下几点<sup>[26-28]</sup>：①这种材料要能很好的同熔融的铝液相润湿；②能耐高温和氟化物熔盐与熔铝的腐蚀和渗透；③有良好的导电性；④有高的机械强度和抗热震性；⑤容易加工成型，三维尺寸稳定，便于大型化生产；⑥成本较低，原料来源广泛。

### 2.2.2 铝电解用 $TiB_2$ 惰性可润湿性阴极材料的研究与应用

满足惰性阴极要求的材料主要是耐火硬质金属材料RHM(refractory hard metals)<sup>[29]</sup>。通常是指元素周期表中第4~6副族过渡金属元素的硼化物、碳化物、硅化物和氮化物，它们一般都具有高熔点，高硬度，良好的导电性和导热性，与熔融金属具有良好的润湿性，能抵挡熔融金属铝和氧化铝冰晶石熔盐的腐蚀与渗透。其中 $TiB_2$ 是最为理想的铝电解用可润湿性阴极材料<sup>[30-31]</sup>。

铝电解用 $TiB_2$ 阴极材料大致可分为 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料、 $TiB_2$ 复合阴极材料、 $TiB_2$ 涂层阴极材料等。美国、澳大利亚等许多国家对 $TiB_2$ 阴极材料进行了深入地研究，我国的研究主要集中在中南大学、东北大学等高校及科研院所<sup>[32]</sup>。

#### （1） $TiB_2$ 陶瓷阴极材料

$TiB_2$ 的烧结性能一般都较差，不象氧化物陶瓷，其粉末材料很难通过加热收缩获得更高的密度和机械强度。 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料通常通过热压烧结或添加烧结助剂冷压烧结获得。热压烧结 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料的密度高，接近理论密度，相对密度达到95~100%，但是制备费用高，并且难以制备成复杂形状的材料；冷压烧结的费用相对较低，也能在一定程度上制备出形状较为复杂的材料，比表面积在3~15 $m^2g^{-1}$ 的粉体，可以制备出相对密度为98~99.5%的 $TiB_2$ 陶

瓷阴极材料。冷压烧结通常需要添加烧结助剂，烧结过程中，在小范围内形成液相，促进固相粒子间的反应，并在冷却后起到粘结剂的作用。 $TiB_2$ 陶瓷阴极的烧结助剂有 $TiC$ 、 $WC$ 、 $B_4C$ 和 $CrB_2$ 等<sup>[33]</sup>。

1957年美国的Norton Company为Reynolds Metals Company(RMC) 生产出热压烧结 $TiB_2$ 棒材。Reynolds将这种 $TiB_2$ 棒与阴极钢棒连接，由电解槽底部穿过内衬伸入电解槽中，并与铝液接触，以降低炉底压降。在68kA电解槽上试验6个月后，检测发现，热压烧结 $TiB_2$ 棒材破裂较为严重，并且伴随着晶间腐蚀。碳热法生产的 $TiB_2$ 粉末含有少量的C、O及Fe等杂质，这些杂质大部分集中在晶界上，随着铝电解的进行，电解质、钠及铝液就渗透进入用这种 $TiB_2$ 粉末制备的阴极材料的晶间，慢慢地导致 $TiB_2$ 阴极材料破裂<sup>[23]</sup>。

上世纪70年代，Pittsburgh Plate Glass Corporation(PPG)开发出一种非碳热法生产的高纯 $TiB_2$ 粉末<sup>[23]</sup>，由此制备出的 $TiB_2$ 材料具有完好的晶粒结构，晶界上没有杂质，被认为是上等的铝电解用惰性材料，但是制备费用太高，而且也没有解决 $TiB_2$ 阴极材料脆性大、抗热震性差的问题。

Kaiser公司的Payne在其申请的专利<sup>[34]</sup>上说，一般来讲， $TiB_2$ 等RHM陶瓷材料的温度梯度达到200°C就会破损。为了克服脆性，提高抗热震性及其它机械性能， $TiB_2$ 复合物成为了研究对象。文献<sup>[35]</sup>提到了 $TiB_2/BN-B$ ；文献<sup>[36]</sup>叙及 $TiB_2/AlN-Al$ 、 $TiB_2/AlN$ 等等。但是，非导电化合物与 $TiB_2$ 形成复合物，导电性大大的降低，逐渐破裂的问题却没有完全解决<sup>[23]</sup>。

即使材料制备问题得以解决，RHM陶瓷材料与碳素基体材料的结合则是另一个难以解决的问题。文献<sup>[37-38]</sup>提出了固定方案。但是在实际应用中，却未能解决问题。美国Reynolds公司的McMinn<sup>[23]</sup>指出解决 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料在碳基上固定的问题是一项艰巨的任务，各种努力尚未成功，始终存在着材料的破损问题。

## (2) $TiB_2$ 复合阴极材料

针对 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料抗热震性差、脆性大等问题，人们提出了 $TiB_2$ 复合阴极材料的构想，即用 $TiB_2$ 与其它陶瓷、金属、碳等物相复合形成复合材料，以克服 $TiB_2$ 陶瓷阴极材料的不足。 $TiB_2$ 复合阴极材料是当前热点研究方向之一。一类主要集中在对 $TiB_2$ -金属、陶瓷复合材料的研究上。C.B.Finch和V.J. Tennery研究了不同Ni含量对 $TiB_2$ 性能的影响<sup>[39]</sup>。他们认为一定量的Ni可明显改善 $TiB_2$ 的烧结性能，但其抗铝液侵蚀的能力下降，易使电极因断裂、膨胀、扭曲而失效。Wieslaw A、Zdaniewski博士则研究了 $TiB_2-TiC$ 材料于铝液中侵蚀后的性能<sup>[40]</sup>，他发现虽然 $TiC$ 的引入阻碍了晶粒的长大，改善了抗断裂性能，但晶界处 $TiC_x$ 的存在使材料的抗铝液侵蚀能力下降，易生成 $Al_4C_3$ 。他还研究了 $TiB_2-45\%AlN$ 、 $TiB_2-(Ti, W)C$ 材料的抗铝液腐蚀性能，结果发现前者的抗蚀能力远远强于后者。王化章等研究了多种 $TiB_2$ 基阴极材料， $TiB_2-SiC$ 、

$TiB_2$ - $TiC$ 、 $TiB_2$ - $TiC$ - $AlN$ 等<sup>[41]</sup>。他发现复合材料制成的电极的腐蚀速度还很高,  $AlN$  尽管明显地提高了阴极的抗腐蚀能力, 却也增大了电极的电阻率。王兆文等研究了 $TiB_2$ - $MoSi_2$ 阴极材料的组织结构及性能<sup>[42]</sup>。他们先制成二硼化钛阴极试样(成分为 $TiB_2$ 93 %、 $MoSi_2$ 7 %), 于1750℃烧结, 然后进行动态腐蚀实验, 于石墨坩埚中进行24 小时电解, 发现铝紧紧包裹在惰性阴极周围, 电解质并未渗透到其间, 此电极的抗腐蚀能力较好。另一类集中在对 $TiB_2$ -C 复合材料的研究上。中国长城铝业公司的成庚等研究人员经研究认为: 一般工业槽上采用 $TiB_2$ -C复合材料时,  $TiB_2$ 的质量分数在30 %以上就足以满足铝液润湿性的要求, 他们利用一体化成型复合技术, 用含有32 %的 $TiB_2$ 、厚约10mm的复合材料与碳素结合成一体的阴极材料, 并在其铝厂进行了试验, 认为电流效率可提高1.19%, 电耗可降低96kWh/t-Al<sup>[43]</sup>。李庆余等人<sup>[44]</sup>在中低温下(<1000 ℃)烧结成 $TiB_2$ -炭素复合阴极材料, 他们认为1000℃以下能够烧结出适合于铝电解用的 $TiB_2$ -炭素复合阴极材料, 且 $TiB_2$ 的含量越高, 其电阻率也越低, 当 $TiB_2$ 的含量为70.9%时的复合阴极材料各项指标均满足要求, 可用作新型铝电解槽润湿性阴极材料。然而,  $TiB_2$ 复合阴极材料仍没有解决与基体阴极材料的连接问题。

### (3) $TiB_2$ 阴极涂层材料

$TiB_2$ 涂层的概念最早由美国Martin Marietta公司于80年代初提出, 即利用 $TiB_2$ 材料与铝液优良的润湿性能, 以树脂或无机物溶胶作粘接剂, 涂敷于现行工业铝电解槽碳阴极表面并加热固化。它既能够解决涂层与基体之间的连接问题, 又能够发挥功能材料 $TiB_2$ 的可润湿性能。美国、澳大利亚、瑞典、挪威、加拿大等国家对此种 $TiB_2$ 涂层的研究相当深入。我国的研究主要集中于中南大学、东北大学等高校, 与国外水平相近。

$TiB_2$ 涂层技术已渐趋成熟, 技术性能好, 制备过程简单, 因而在现行铝电解槽上得到了应用。目前 $TiB_2$ 阴极涂层的配方主要有两类, 一类是 $TiB_2$ +碳质结合剂+树脂等。东北大学邱竹贤院士等人<sup>[45]</sup>在实验室内对涂层配方: 30% $TiB_2$ 、20%树脂胶、50%碳粉的 $TiB_2$ -碳胶涂层的性能进行了研究, 认为其粘结强度达15.4kg/mm<sup>2</sup>, 粘结良好, 热膨胀率与炭素基体接近, 碳化后的涂层的电阻率远小于炭素基体的电阻率, 且对铝液润湿性好, 此配方已经在工业铝电解槽上进行了试验, 但因为涂层与基体材料的热膨胀匹配仍然存在问题, 在现行铝电解槽上推广应用受到限制。美国马丁铝业公司<sup>[46-47]</sup>的 $TiB_2$ 阴极涂层配方为: 34%碳素粘合剂、36% $TiB_2$ 、20%树脂等混合液、10%石墨或碳纤维, 在12台插棒阴极电解槽上应用了涂有 $TiB_2$ 涂层的惰性阴极, 此涂层在电解试验中呈现较大的稳定性。另一类是 $TiB_2$ +氧化铝熔胶+树脂等。美国最近公开的最新专利<sup>[48]</sup>是用胶体 $Al_2O_3$ 少量有机物黏结 $TiB_2$ 后涂敷于阴极炭块上, 然后烧结固化。Alcoa公司<sup>[49]</sup>于1999起就在试验一种装有 $NiO$ - $NiFe_2O_4$ - $Cu$ 阳极和 $TiB_2$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 阴极的新型电解槽,如果试验成功,此项目计划在2005年就实现商业化。北京科技大学的卢惠民等人<sup>[50]</sup>对 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层进行了较深入的研究,测试了其有关的性能,认为适合工业化应用,但此涂层的缺点是电阻较大。 $\text{TiB}_2$ 涂层是 $\text{TiB}_2$ 阴极材料在现行电解槽上应用的主要方式,美国Moltech公司的 $\text{TiB}_2$ 涂层已进入工业化试验;澳大利亚Comalco公司也已经建立了25台导流型铝电解槽,槽底为两侧向内倾斜的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极,但是试验后他们认为 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极还有待改进;荷兰的Hoogovens公司<sup>[51]</sup>也已经采用 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极。我国的山东铝厂、合肥铝厂、抚顺铝厂等已在工业自焙铝电解槽上成功的进行了 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层试验。但是受到 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层价格过高以及在 $\text{TiB}_2$ 涂层制备过程中需要大型加热设备加热固化等问题的困扰,限制了其大规模工业化推广应用。李庆余等人<sup>[52]</sup>将常温固化 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层技术成功应用于工业预焙铝电解槽,省去了高温加热设备,试验结果表明常温固化 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层比普通预焙铝电解槽具有更好的电流分布、更低的炉底压降,并具有较高的电流效率。

然而,现有的 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层技术所制备的 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层材料的厚度都较小、涂层寿命不长,用于导流型铝电解槽还有待进一步研究。

### 2.3 铝电解用阴极材料的导电性能研究

良好的导电性对铝电解用阴极材料非常重要,它直接关系到电解铝的能耗问题。

导电率是 $\text{TiB}_2$ 陶瓷阴极材料、 $\text{TiB}_2$ 复合阴极材料、 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极材料检测和考查的主要性能指标之一。国内外学者对此都进行了研究。

韩欢庆等人<sup>[53]</sup>利用自蔓延高温合成技术(SHS法)制备了等离子喷涂性能好的 $\text{TiB}_2$ 复合粉末,如 $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 等,并在石墨基体上进行了等离子喷涂实验,现已制备出涂层阴极。测得其制备涂层的室温电阻率为 $1000\text{--}2000\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ 。

李庆余等人<sup>[54]</sup>发现 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层与阴极炭块电阻率随温度变化的趋势是一致的,即随着温度的升高电阻率下降。所测定的 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层随温度的变化是测定涂层糊料电阻率随温度的变化,实际上反映了 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层加热固化、炭化过程的电阻率变化,这对于 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层电解槽的焙烧启动,具有很好的指导意义。室温时, $\text{TiB}_2$ 阴极涂层的电阻率较大,比阴极碳块大 $50\text{--}350\ \mu\Omega\cdot\text{m}$ ,高温时, $\text{TiB}_2$ 阴极涂层的电阻率比阴极碳块的低。 $\text{TiB}_2$ 含量越低,室温电阻率就越大;温度稍微升高, $\text{TiB}_2$ 涂层的电阻率就迅猛减小; $\text{TiB}_2$ 含量越高,涂层的电阻率降低就越迅速; $400^\circ\text{C}$ 时,各 $\text{TiB}_2$ 涂层样品的电阻率趋于一致,之后的变化变得缓慢。 $\text{TiB}_2$ 含量为30mass%的阴极涂层室温电阻率最大,降低速率较慢,直到 $300^\circ\text{C}$ 才完全降下来; $\text{TiB}_2$ 含量为60mass%的阴极涂层室温

电阻率最小，而且降低速率快，100℃的电阻率已经非常低了； $TiB_2$ 含量在30~60mass%的阴极涂层的电阻率变化介于两者之间。还发现 $TiB_2$ 阴极涂层能使基体阴极碳块的电阻率在一定程度上变小，从而较为合理地解释了 $TiB_2$ 阴极涂层铝电解槽的工业现象。

王晶等人<sup>[55]</sup>发现涂层材料的导电性能比炭素材料好，960℃时涂层材料的电阻率为 $0.4\sim0.6\ \mu\Omega\cdot m$ ，而炭素材料的电阻率却为 $33\sim35\ \mu\Omega\cdot m$ 。并发现涂层材料在320℃以前的电阻率很高，而在320~500℃之间的电阻率下降的非常快，这一点与涂层材料中的粘接剂的热分解有关，粘接剂在未分解前不导电因而降低了涂层材料中的炭素材料及 $TiB_2$ 的导电性能。发生分解后导电性能显著提高。

黄永忠等人<sup>[56]</sup>在兰州连城铝厂做工业试验发现 $TiB_2$ 涂层的导电性优于普通碳块，槽底电压降有所降低。

廖贤安等人<sup>[57]</sup>用四探针技术测定了 $TiB_2$ -C复合涂层的导电性，结果表明，经1000℃焙烧的 $TiB_2$ -C复合涂层，其导电性介于石墨与普通无烟煤基碳块之间，与半石墨化/质碳块的导电性相当。

李冰等人<sup>[58]</sup>发现在900℃下随着涂层中 $TiB_2$ 含量的增加，涂层的电阻率增大，认为可能是由于 $TiB_2$ 中存在晶格缺陷的缘故。当涂层中 $TiB_2$ 含量为30%时，900℃时的涂层电阻率为 $53.4\ \mu\Omega\cdot m$ 。

## 2.4 采用颗粒级配的方法优化材料的性能

颗粒级配<sup>[59]</sup>是指各种大小颗粒占总量的百分比，通常也可称作粒度分布。颗粒级配实际上是一种“钻空隙”理论。按最紧密排列理论，在大尺寸颗粒堆积的体系中，加入粒径较小的颗粒填充在大颗粒空隙中，再在大、小颗粒之间余下的空隙中，填充粒径更小的颗粒……直至颗粒间的空隙率达到最小，体系的堆积密度为最大。这是一种连续级配方式，其排列的平面示意图如图2-4。显然颗粒级配问题就是要求出大小粒径的颗粒分数之和为1的最佳粒级组合，包括最佳级配数、颗粒的尺寸比和体积分数（即级配比例）。

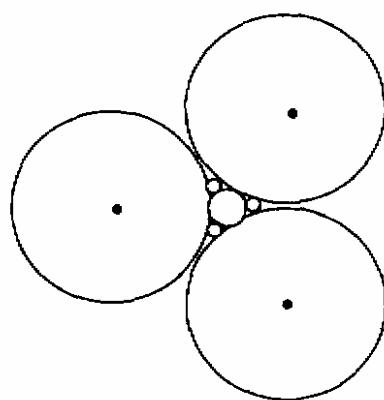


图2-4 颗粒紧密排列示意图

颗粒级配分为双级配模型和多级配模型<sup>[60]</sup>。

一般情况下，采用双级配模型最为简单，即采用大、小两种尺寸的颗粒进

行级配。对理想的均一球形颗粒，堆积主要有两种排列模型，即正方体型和三角体型，理论计算可得到均一球形颗粒堆积的空隙率 $\epsilon_0$ ，在紧密排列时 $\epsilon_0 = 25.95\%$ 。自由排列时 $\epsilon'_0 = 47.64\%$ ，对应固体颗粒的体积分数 $V_0$ 分别为74.05%和52.36%。

双级配模型虽然较单一颗粒填充排列更紧密，但体系仍存在较大的空隙率，欲进一步减小空隙率，则需采用多级配模型。多级配颗粒模型的理论求解十分复杂，一般采用实验法确定，可用下面模型式2-1来表示：

$$\begin{cases} 0 \leq x_i \leq 1 \\ \sum_{i=1}^n x_i = 1 \\ \rho_{\text{堆}} = \rho_{\text{max}} \end{cases}$$

(2-1)

式中， $x_i$  为第*i*粒级颗粒的体积分数；*n*为级配数， $\rho_{\text{堆}}$  为颗粒级配后的堆积密度。

颗粒级配通过合理调配原料组分从而可以制备出性能优异的材料。

席锦会等人<sup>[61]</sup>为了保证尖晶石基惰性阳极制品具有较高的体积密度和较低的气孔率，从原料粒度组成入手，在球列理论的基础上，通过实验对尖晶石颗粒级配进行了研究。实验中根据不同的产品规格，设定了4种不同的主颗粒，通过测量振实密度以寻求最佳的粒度级配。实验先确定主颗粒与填充颗粒的质量分数和直径比，在此基础上加入不同含量的细粉以得到最佳的粒度级配。实验结果表明，主颗粒与填充颗粒的实际堆积方式与理论上球体的体心立方或密排六方堆积比较吻合，且当主颗粒、填充颗粒、细粉的质量分数分别为42%，18%，40%时，振实密度最大。

攀统江<sup>[62]</sup>对比研究了三种SMA混合料和一种AC混合料的力学性能和路用性能。结果表明，在其它条件相同的情况下，集料混合料级配的不同，沥青混合料的力学性能和路用性能呈现显著的差异。当集料混合料级配达到最佳组成时，沥青混合料的各项力学性能和路用性能将显著提高。这不仅说明进行沥青混合料级配优化设计的重要性，同时也说明了在沥青路面工程施工中严格控制沥青混合料级配的重要性。

衡朝阳等人<sup>[63]</sup>通过对含蒙脱石粘粒砂土进行不同粗颗粒级配、不同粘粒含量重塑土样的室内动三轴试验、X光衍射试验和电镜扫描，对含粘粒砂土的抗液化性能进行了研究。结果表明：随着其粗颗粒由大变小，含粘粒砂土的抗液化能力逐渐降低；液化应力比与粘粒含量并非呈单调增加的关系，而呈抛物线关系，并给出了回归方程；含粘粒砂土抗液化能力的最低点总是在粘粒含量8.5~9.5%之间。

王倩等人<sup>[64]</sup>通过分析氧化物结合碳化硅复合材料中加入的不同氧化物，以

及碳化硅粗、中、细颗粒间的粒度级配，对该材料的组成进行合理的设计，使其既保证一定的抗弯强度，又具有良好的抗氧化性能。得出氧化钙的加入有利于材料强度的提高；粗粉质量分数一定，细粉质量分数不超过45%时，材料的强度随细粉含量的增加而提高；粗粉、细粉质量比为1:1，中粉质量分数不超过35%时，强度随中粉质量分数增加而提高。

然而，将颗粒级配的方法应用于TiB<sub>2</sub>阴极涂层材料的性能优化却未见报道。

## 2.5 本文实验研究内容及其方案

导流型铝电解槽具有产能高、能耗低和生产稳定的优点，引起了国际铝业界的广泛重视，2003年美国将其列为中国、长期（3~10年）的首要研发目标；而澳大利亚早在1998年就已经建立起了拥有25台导流型铝电解槽的电解槽系列，对其进行工业试验。中国是一个铝工业大国，工厂众多，年铝产量居世界第一，然而相比国外先进铝电解行业具有能耗高、电流效率低的缺点，在未来铝工业生产的竞争中，中国要想立于不败之地，成为一个铝工业强国，就必须在这方面有所突破，导流型铝电解槽的研发则是目前技术条件下最有效和最具有长远意义的选择，其中材料的研发至关重要。

从上个世纪80年代起，中南大学就对TiB<sub>2</sub>复合阴极材料的制备和应用进行研究，取得了突破性进展，特别是2001~2002年开发出的常温固化TiB<sub>2</sub>阴极涂层技术，经部级成果鉴定为“国际首创”，目前多家铝厂工业应用的结果表明，该涂层具有优良的抗热震强度和与碳块本体的粘结强度，在电解过程中不开裂、不分层、不脱落；并且起到了减缓钠及电解质渗透速度的作用，有利于保持电解槽内衬的完整、完好，减少电解槽早期破损的可能性；通过试验槽与对比槽对比的结果表明，试验槽具有较低的槽压和电压波动幅度以及较高的电流效率。从而为导流型铝电解槽的开发奠定了扎实基础。

为了满足导流型铝电解槽的需要，还必须开发出可涂覆较大厚度的TiB<sub>2</sub>涂层阴极材料，如按10年的槽设计寿命，涂层的磨损率为1.5mm/a计算，则TiB<sub>2</sub>涂层阴极厚度必须在12~15mm左右，而且要求涂层与基体碳块结合良好；涂层本体完整无缺陷；涂层的热变形性小；与基体碳块的热膨胀/收缩的匹配性良好。全面提高现有TiB<sub>2</sub>阴极材料的性能与寿命。

本文在常温固化炭胶粘结TiB<sub>2</sub>阴极涂层配方的基础上，研发厚度大、寿命长，同时又具有优良性能（抗热震性、与铝液润湿性、抗腐蚀性、耐磨性和抗钠渗透性等）的TiB<sub>2</sub>阴极涂层材料。从两个方面来实现涂层加厚的目的，一是寻找加入糊料中能提高TiB<sub>2</sub>涂层阴极力学性能的增强剂，制备出TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极材料，并考查其主要指标导电性；二是从物料粒度分布的角度出发，研究

粒子分布对于涂层与基体热匹配等性能的影响，找出合适的颗粒级配优化 $TiB_2$ 阴极涂层的性能。并在190kA大型预焙铝电解槽上对大厚度 $TiB_2$ 阴极涂层进行工业试验考查，发现可能出现的问题，为研发导流型铝电解槽技术奠定工业基础。

## 第三章 $TiB_2$ 涂层阴极导电性研究

### 3.1 引言

复合材料导电性能的主要影响因素包括三个方面：一是基体和增强体(或功能体)的导电性能；二是复合材料的结构和成型技术；三是复合材料中增强体或功能体与基体的结合状态(物理的或化学的)及由此产生的复合效应<sup>[65]</sup>。

电阻率对于铝电解用阴极材料来说，是一个非常重要的物理参数，它直接关系到铝电解的能耗等问题，电阻率越小越好。复合材料的导电性取决于组成复合材料的各组分材料的导电性<sup>[66]</sup>。 $TiB_2$ 材料具有可与金属相比拟的导电性、优良的与铝液润湿性能、较强的耐金属铝液和氟化盐熔体腐蚀性能<sup>[67-68]</sup>。多年来，铝业界一直以 $TiB_2$ 为基材，致力发展各类可润湿性惰性阴极材料<sup>[28]</sup>。 $TiB_2$ 阴极涂层是 $TiB_2$ 材料应用于现行铝电解槽中最主要的方式<sup>[69]</sup>，而且也是最有希望成为用于基于惰性电极系统的新型铝电解槽的惰性可润湿性阴极材料。在现行铝电解槽上应用 $TiB_2$ 涂层阴极，可以改善铝电解槽的工作状况，降低炉底压降，提高电流效率，延长槽寿命<sup>[55-56,70-71]</sup>。电阻率是 $TiB_2$ 涂层阴极重要的性能指标之一，尤其是高温电阻率，直接影响 $TiB_2$ 涂层阴极的应用效果。

$TiB_2$ 涂层阴极应用于现行铝电解槽，取得了良好的效果。但要用于导流型铝电解槽，还必须得提高 $TiB_2$ 涂层阴极厚度，厚度的增加使得 $TiB_2$ 涂层与基体阴极碳块的热膨胀/收缩不匹配的矛盾变得突出，本章针对这一矛盾，在保持具有优良性能的 $TiB_2$ 阴极涂层基本配方不变的情况下，添加形稳粒子增强剂来改善 $TiB_2$ 涂层阴极的力学性能，同时考核其主要指标导电性，使增强剂的添加能够在提高 $TiB_2$ 涂层阴极力学性能的同时具有良好的导电性能。

### 3.2 实验

#### 3.2.1 原料 $TiB_2$ 粉末的物理、化学性能检测

##### (1) 物相分析

利用X射线研究晶体结构中的各类问题，主要是通过X射线在晶体中所产生的衍射现象进行的。衍射仪法与计算机相结合，具有高稳定、高分辨率、多功能和全自动等性能，并且可以自动地给出大多数衍射结果<sup>[72]</sup>。

本文用XRD对原料 $TiB_2$ 粉末进行物相分析。仪器：D/max-rA自动X-射线衍

射仪（日本理学电机公司）。测定条件：射线： $Cu\text{ K}\alpha 1, 1.5406$ ；滤波片：石墨单色器；管电流、管电压： $50kV, 100mA$ ；狭缝： $D 1, RS 0.32, SS 1$ ；扫描速度：4度/分；步宽：0.01度。

### （2）元素含量分析

用TC-436型氮氧分析仪（美国leco）测硼化钛原料的氧含量；CS-444型碳硫分析仪（美国leco）测碳含量；ARL8410X射线荧光光谱仪（XRL，瑞士）测钛含量。

### （3）粒度分析

利用英国 MALVERN公司 MICRO-PLUS型激光衍射粒度分析仪测试原料粒度。该法完全符合ISO 13320国际标准。可在0.05至550微米范围内对液体，固体和乳化液的粒度进行分析。其原理为：颗粒在激光光束照射下，会产生衍射。其衍射光的角度与颗粒的粒度相关，颗粒越大，其衍射光的角度越小；颗粒越小，其衍射的角度越大。即不同的粒径的粒子所衍射的光会落在不同的位置，反过来说，衍射光的位置反映出粒径大小。通过适当的光路配置，同样大的粒子所衍射的光会落在同样的位置，所以叠加后的衍射光的强度反映出粒子所占的相对多少。因此，只要能测出衍射光的位置信息，就可以通过计算知道粒子的粒度分布。

## 3.2.2 $TiB_2$ 涂层阴极试样的制备

### （1）基本配方

现对 $TiB_2$ 涂层阴极所用主要原料进行简单介绍。

$TiB_2$ 是一种高性能RHM材料，它的熔点高（ $2980^{\circ}C$ ），导电率高（室温电阻率为 $1.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ），致密性能好（密度 $4.45g/cm^3$ ），硬度大（莫氏硬度大于9）； $TiB_2$ 是一种六方晶系的准金属化合物，晶格常数 $a=0.3028nm, c=0.3228nm$ ，其晶体结构如图3-1所示<sup>[56]</sup>。

石油焦是石油渣油、石油沥青经焦化后得到的可燃性固体产物。

主要元素为碳，灰分含量很低，一般在0.5%以下；其外观为黑色或暗灰色的蜂窝状结构，焦块内气孔呈椭圆形，且互相贯通。石油焦属于易石墨化炭一类，石油焦的微晶与冶金焦比较，碳网格片状体之间的叠合比较整齐，片状体之间距离较小；在石墨化的高温下，碳

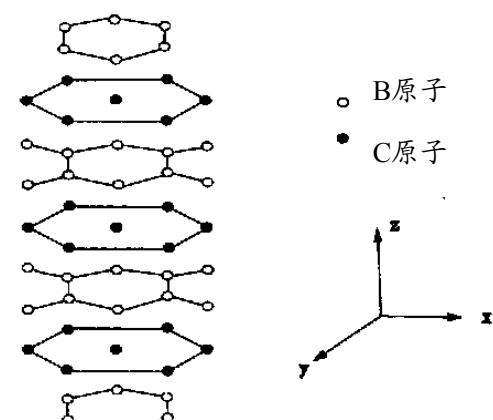


图3-1  $TiB_2$ 的晶体结构

网格片状体的晶粒平均厚度和平均宽度增大，片状体层面间距缩小；晶格常数接近天然石墨，电阻率显著降低。所以使用石油焦为原料可以制造电阻率较低的TiB<sub>2</sub>涂层阴极<sup>[73]</sup>。

碳纤维具有微晶和无序炭的两相结构。其微晶结构是乱层结构，微晶沿纤维轴取向。碳纤维的密度为1.74~1.86g/cm<sup>3</sup>，微晶密度为2.03~2.21g/cm<sup>3</sup>，碳纤维含有约16%~18%的孔率。大多数孔隙的边界明确，是直径很小的针状孔。微晶相是对纤维导电性能做贡献的<sup>[74]</sup>。

环氧树脂是一种环氧低聚物，当与固化剂反应便可形成三维网状的热固性塑料。作为一种液态体系的环氧树脂具有在固化反应过程中收缩率小，其固化物的粘接性、耐热性、耐化学药品性以及机械性能和电气性能优良的特点。本文采用双酚A环氧树脂，其环氧值（当量/100g）为0.41~0.47，软化点为12~20℃，无机氧（当量/100g）为≤0.001，有机氧（当量/100g）为≤0.02。

呋喃树脂与许多热塑性和热固性树脂、天然合成橡胶等有很好的混溶性能，可以与环氧树脂或酚醛树脂等树脂进行共混改性<sup>[75-76]</sup>，得到性能优良的共混树脂体系。加之，呋喃树脂与一般有机溶剂也有良好的相溶性，可溶于丙酮、乙醇等无毒（或毒性小）的溶剂，所以本研究制备TiB<sub>2</sub>涂层时采用以呋喃树脂为基本树脂的共混树脂体系。

混合有机溶剂主要起到溶解各种树脂的作用。

本人所在研究所的研究<sup>[77-78]</sup>认为TiB<sub>2</sub>涂层与铝液的润湿性好（TiB<sub>2</sub>含量为60mass%时，铝液完全润湿），导电性与半石墨阴极碳块相似，本章在研究所已有研究基础上确定TiB<sub>2</sub>涂层阴极的基本配方见表3-1。

表3-1 TiB<sub>2</sub>涂层阴极的基本配方

原料	质量分数 (mass%)
TiB <sub>2</sub> 粉末	30~65
碳素粉末	3~15
短碳纤维	0.5~4.0
其它增强剂	2~8
呋喃树脂	6~15
其它树脂	5~15
混合有机溶剂	10~30
复合固化剂	0.5~3

## （2）使用设备

制备过程中所使用主要设备有：

- ① 三维运动混合机 (XPD1, 郑州轻金属研究院设备制造厂) ;
- ② 搅拌反应釜 (自制) ;
- ③ 刮刀、钢杯;
- ④ 高温电阻测试仪 (自制) 。

### (3) $TiB_2$ 涂层阴极测试试样制备

将碳纤维浸入已溶解在混合溶剂的呋喃树脂及其它树脂的溶液中, 放置2h; 碳素粉末、 $TiB_2$ 粉末及其它增强剂等放入三维运动固体混料机中充分混合, 然后用搅拌反应釜将所有物料均匀混合, 制成 $TiB_2$ 涂层糊料。

将电极石墨材料机械加工为 $\phi 20mm \times 20mm$ (直径×长度)的圆柱体。打磨石墨圆柱体表面, 并用丙酮对其表面进行表面处理, 用不锈钢刮刀将 $TiB_2$ 涂层糊料涂覆于石墨圆柱体表面, 然后用 $TiB_2$ 涂层糊料粘接两个石墨圆柱体, 厚度为2~3mm, 制备成 $TiB_2$ 涂层阴极测试试样, 试样实物见图3-2。

整个制备工艺流程可由图3-3直观的表示。

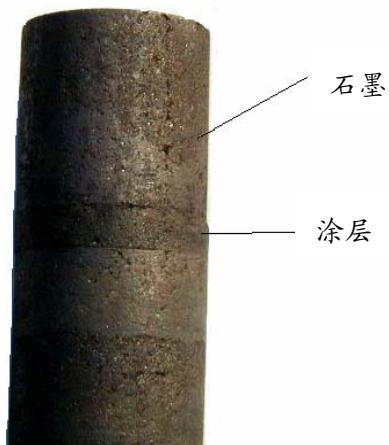


图3-2  $TiB_2$ 涂层电阻率测试试样

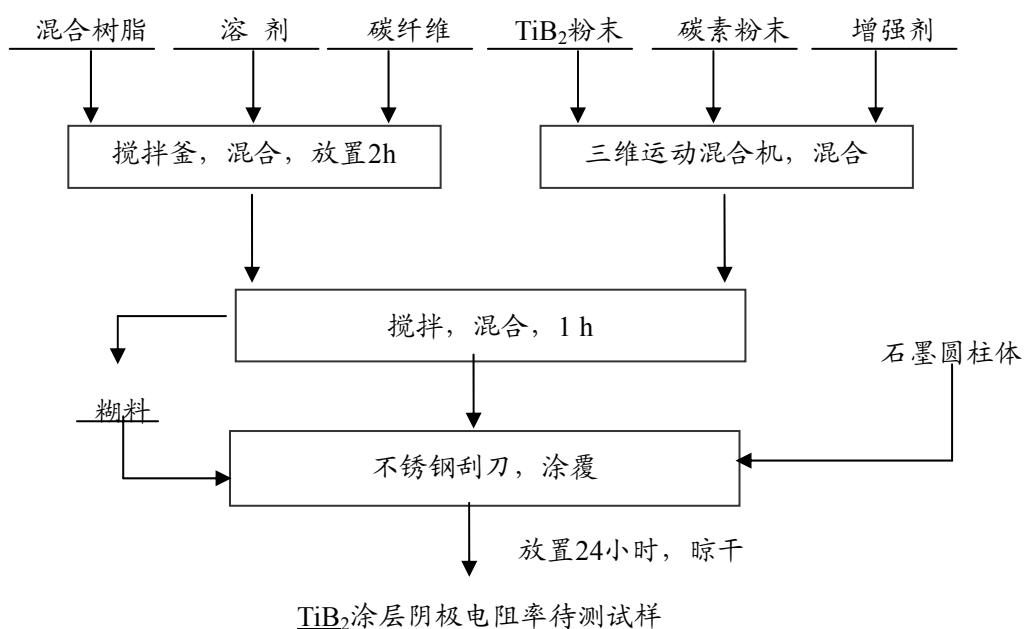


图3-3  $TiB_2$ 涂层阴极试样制备工艺流程

### 3.2.3 $TiB_2$ 涂层阴极的常温固化

将已涂抹好糊料，制备好的 $TiB_2$ 涂层阴极测试试样在常温下放置24h，常温固化，待 $TiB_2$ 涂层固化后再用高温电阻测试仪测试其电阻率。

### 3.2.4 $TiB_2$ 涂层阴极电阻率测试

用自行研制的以伏安法为基本原理的四端引线结构高温电阻测试仪(参照GB6717-86)测定不同温度下的 $TiB_2$ 涂层阴极样品的电阻率。测试装置示意图见图3-4。在Ar气保护气氛中进行测试，测试温度范围为室温~960℃。

本文首先测试了石墨的电阻率，验证自行研制高温电阻测试仪的可靠性，并得出计算 $TiB_2$ 涂层阴极电阻率的有关数据；然后在不添加增强剂的情况下测试了几个厂家用SHS法和碳热还原法生产的四种 $TiB_2$ 制备的 $TiB_2$ 涂层阴极电阻率，以选择合适的 $TiB_2$ 粉末原料作为后面实验的基本功能材料；最后考查了不同TA(形稳粒子增强剂)含量对 $TiB_2$ 涂层阴极电阻率的影响，并制作加厚 $TiB_2$ 涂层阴极试样验证其在经过高温炭化后的抵抗热膨胀/收缩性能以及与炭素基体的匹配性能。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 所用原料 $TiB_2$ 粉末的分析

#### (1) 不同 $TiB_2$ 粉末原料的物相分析

$TiB_2$ 是 $TiB_2$ 涂层阴极材料的功能材料，也是最主要的原料，其性能将直接影响 $TiB_2$ 涂层阴极材料的性能。采用直接合成法、非金属热还原法、金属热还原法、碳热还原法、高温自蔓延法(SHS)、熔盐电解法和气相沉积法等均能合成 $TiB_2$ <sup>[79]</sup>，然而，商业 $TiB_2$ 粉末一般采用两种方法生产，一种是碳热还原

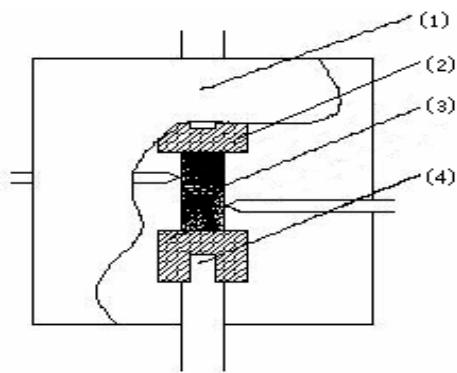


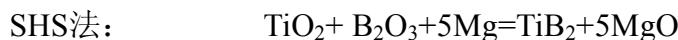
图3-4  $TiB_2$ 涂层阴极试样

电阻率测试装置示意图

1.管式气氛炉 2.石墨件

3. $TiB_2$ 涂层阴极 4.高温不锈钢

法，另一种是高温自蔓延法（SHS）。采用碳热还原法所生产的TiB<sub>2</sub>，一般成本较低，但纯度较低、颗粒大，必须进一步碾磨才能商业应用，而碾磨过程中难免会有碳化钨或碳化钴污染，另外，与SHS工艺相比，碳热法反应温度低，游离碳元素残留下来会导致新的污染。反应过程中碳化钛沉积在晶粒边界上会严重影响材料特性。碳热法生产的TiB<sub>2</sub>不容易加工成型，必须添加其它材料帮助烧结。SHS法生产的TiB<sub>2</sub>粉末的价格远远高于碳热法生产的TiB<sub>2</sub>粉末，通常为一倍左右。SHS生产的TiB<sub>2</sub>粉末以及采用B<sub>4</sub>C和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>硼源碳热法生产的TiB<sub>2</sub>粉末三者者的化学反应方程式为<sup>[80]</sup>：



(3-1)



(3-2)



(3-3)

本研究对采用不同硼源的三种碳热法和一种SHS法所生产的TiB<sub>2</sub>粉末进行了物相分析。由式 (3-2)、(3-3) 生产TiB<sub>2</sub>粉末样品编号分别为C-1 (邦德)、C-2 (锦州)、C-3 (青州)，由式 (3-1) 生产TiB<sub>2</sub>粉末样品编号为SHS-1，四者的XRD谱图分别见图3-5~3-8。

将图3-5~3-8对照标准卡片得知，图3-8上的衍射峰均为TiB<sub>2</sub>的衍射峰，无杂质物相衍射峰；图3-5~3-7上除了TiB<sub>2</sub>的衍射峰外，还有一个弱的碳衍射峰，也就是说，样品SHS-1只有TiB<sub>2</sub>相，原料SHS-1基本为纯TiB<sub>2</sub>粉末；样品C-1、C-2、C-3中主要为TiB<sub>2</sub>相，极少的C相和O相，原料C-1、C-2、C-3中含有少量的碳和氧等杂质。从相分析来看，原料SHS-1、C-1、C-2、C-3都能作为TiB<sub>2</sub>涂层阴极的功能材料。

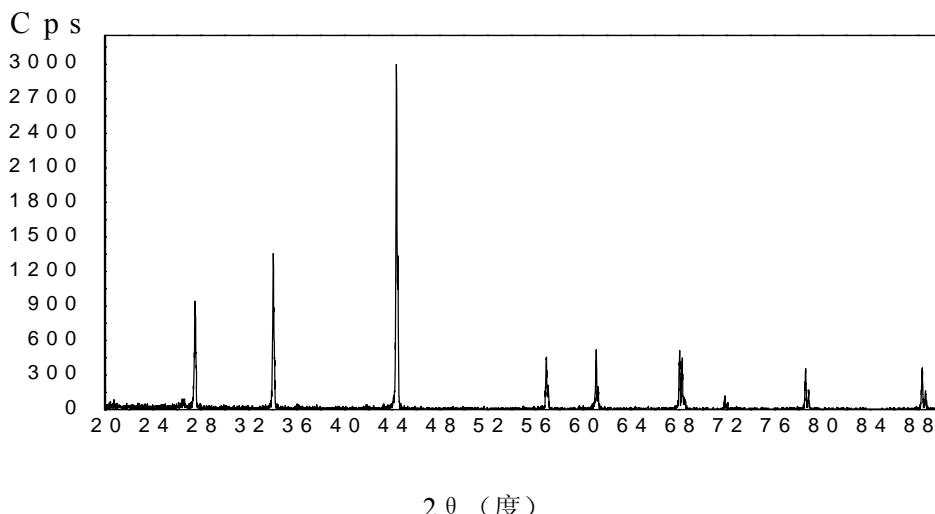


图3-5 样品C1的XRD谱图

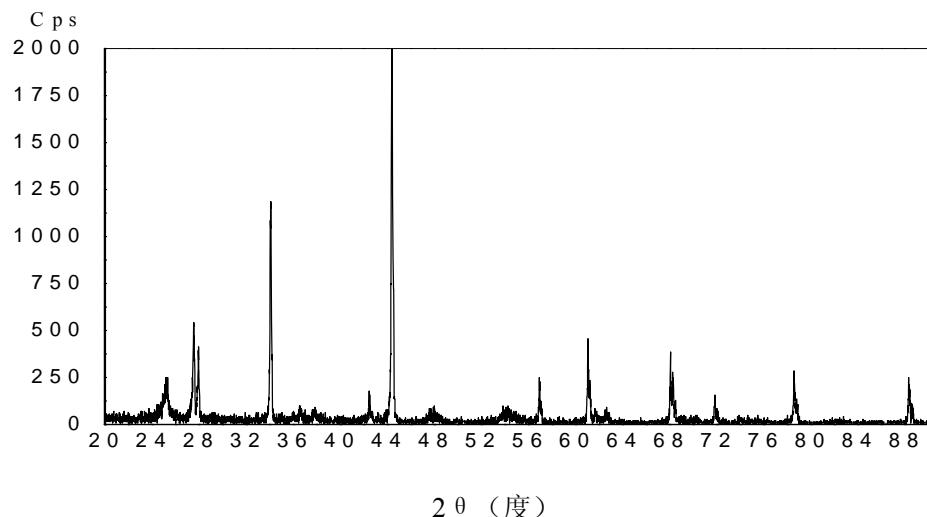


图3-6 样品C2的XRD谱图

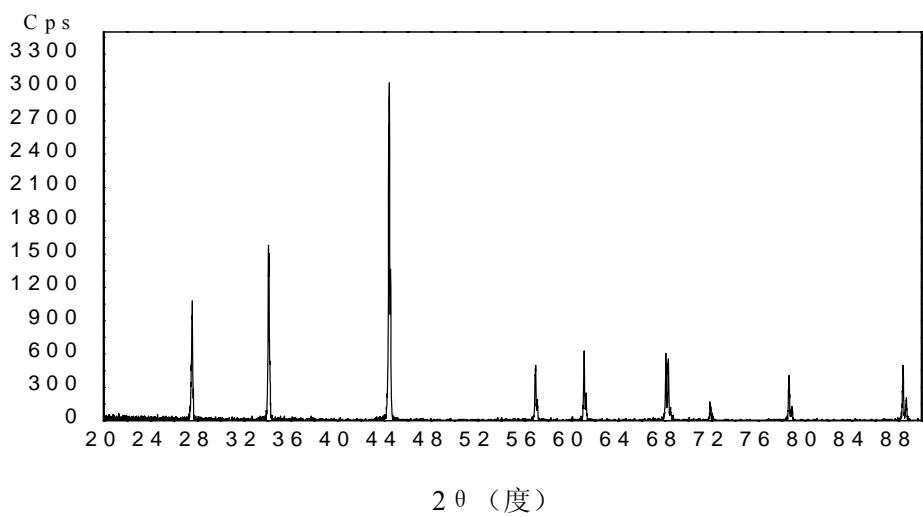


图3-7 样品C3的XRD谱图

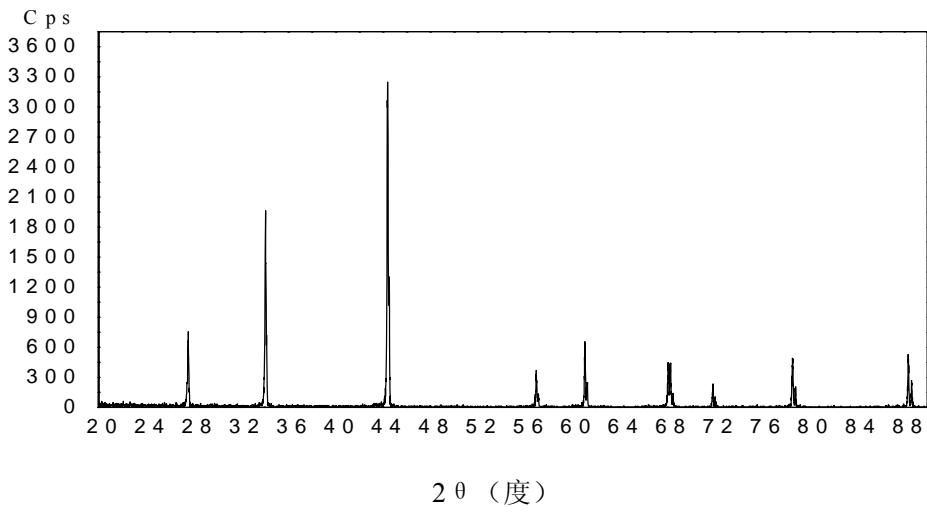


图3-8 样品SHS-1的XRD谱图

### (2) 不同TiB<sub>2</sub>粉末原料的元素含量分析

对TiB<sub>2</sub>粉末原料样品SHS-1、C-1、C-2、C-3进行元素分析。表3-2列出了样品SHS-1、C-1、C-2、C-3的元素含量。

表3-2 TiB<sub>2</sub>原料的元素含量

试样编号	Ti /mass %	O /mass %	C /mass %
SHS-1	67.93	0.64	0.50
C-1	67.16	0.79	0.86
C-2	65.60	1.20	3.95
C-3	66.70	0.87	1.53

元素Ti、B基本以TiB<sub>2</sub>形式存在，C以单质形式，理论上讲，O应该以TiO<sub>2</sub>的形式存在，据此推算出原料中的TiB<sub>2</sub>含量。经计算，原料SHS-1、C-1、C-2、C-3的TiB<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>含量列于表3-3。TiO<sub>2</sub>导电性差，不与熔融金属铝润湿，TiB<sub>2</sub>粉末中的TiO<sub>2</sub>在一定的程度上会影响TiB<sub>2</sub>涂层阴极的导电性、与熔融金属铝的润湿性等性能，TiO<sub>2</sub>的含量越大，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的导电性、与熔融金属铝的润湿性越差。

表3-3 TiB<sub>2</sub>原料中TiB<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>的含量

试样编号	TiB <sub>2</sub> /mass %	TiO <sub>2</sub> /mass %
SHS-1	97.04	1.07
C-1	95.94	1.32
C-2	93.71	2.00
C-3	95.29	1.45

表3-4 TiB<sub>2</sub>粉末原料的粒度分析

试样编号	粒度范围/μm	平均粒径/μm
SHS-1	0.80~22.49	6.63
C-1	0.67~31.09	8.87
C-2	1.06~140.58	67.70
C-3	1.25~66.26	46.50

### (3) 不同TiB<sub>2</sub>粉末原料的粒度分布

表3-4列出了TiB<sub>2</sub>粉末原料SHS-1、C-1、C-2、C-3的粒度范围和平均粒径。原料C-1的粒度分布范围窄，粒径小，原料C-2、C-3粒度分布范围宽，粒径大。原料的粒度小、分布范围窄，有利于提高TiB<sub>2</sub>涂层阴极的成型性和烧结

后的抗变形性，以及耐磨性等性能<sup>[81]</sup>。

### 3.3.2 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的常温固化

已应用于工业铝电解槽的 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层大多是以有机高分子碳胶为粘结剂的涂层。以往国内外的碳胶 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层，在制备过程中，均需要加热固化、炭化。涂层炭化可在铝电解槽焙烧启动过程中完成，涂层固化却需要在电解槽焙烧启动前，另外增加特殊的加热装置提供热量才能完成。另加热源高温固化涂层，不仅固化成本高、难度大、时间长，而且给 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层的施工带来极大的麻烦，严重障碍 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层的推广应用。针对以往 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层存在的这些问题，中南大学李庆余博士<sup>[54]</sup>率先提出 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层常温固化的概念和思路，即在常温下完成涂层固化，无须高温固化，不再另加热源，只需要将 $\text{TiB}_2$ 涂层涂覆于碳阴极表面，常温下放置一定的时间后，即可按正常工艺进行电解槽的焙烧、启动与生产。这一概念在简化 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层施工工艺的同时大大降低应用成本，从而促进 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层技术的大面积推广应用，使具有优异性能的 $\text{TiB}_2$ 阴极涂层材料能真正为铝电解工业的发展作贡献。

$\text{TiB}_2$ 阴极涂层主要由功能材料 $\text{TiB}_2$ ，共混树脂粘胶，增韧剂，增强剂，溶剂和固化剂组成。其中的树脂主要起粘接功能材料等原料的作用，固化剂则起到加速树脂固化的作用<sup>[54]</sup>，在本涂层中则能达到常温固化的效果。

本文采用的混合树脂中包含双酚A型环氧树脂，双酚A型环氧树脂本身很稳定，即使加热到200℃也不变化。但它的反应活性却很大，一般环氧树脂均能在酸或碱等固化剂作用下固化。有的固化过程在很低的温度或常温下就可初步完成；有的固化反应却只能在高温下进行。固化过程往往伴随有放热，放热反过来又促进固化。由于固化过程不放出小分子化合物，所以环氧树脂在热固化过程中不会产生气泡和收缩缺陷，因而不必加压固化，固化产物主要取决于固化剂和促进剂的种类。未固化环氧树脂是粘性液体或脆性固体，没有什么实用价值，只有与固化剂进行固化生成三维交联网状结构才能实现最终用途。固化剂种类很多，由于环氧树脂对固化剂的依赖性很大，所以根据用途来选择固化剂是十分重要的。环氧树脂与固化剂反应一般都需要在较高的温度下经过较长的时间才能发生固化交联反应。为了降低固化温度，使用促进剂是必要的。

### 3.3.3 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极电阻率测试原理

图3-9所示为伏安法测定 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极电阻率的原理图。根据欧姆定律，图3-9中a、b两点之间的电阻 $R_{ab}$ 等于a、b两点间的电压 $V_{ab}$ 除以通过 $R_{ab}$ 的电流强度I，即：

$$R_{ab} = \frac{V_{ab}}{I}$$

(3-4)

测定出电流I和电压 $V_{ab}$  就能求算出 $R_{ab}$ 。为了减小测量误差, 提高测量精度, 测定不同电流下所对应的a、b两点之间的电压, 作电流、电压曲线, 取其斜率为 $R_{ab}$ 的测定值。由图3-9可知, 如果不考虑界面的因素, 电极石墨的电阻 $R_2$ 、 $R_3$ 与 $TiB_2$ 涂层的电阻 $R_1$ 之和等于 $R_{ab}$ , 用等式表示为:

$$R_{ab} = R_1 + R_2 + R_3$$

(3-5)

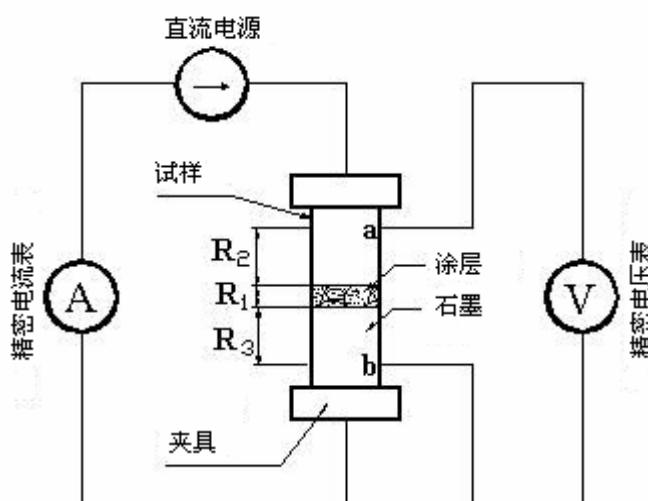
根据电阻率的定义:

$$\rho = R \frac{S}{L}$$

(3-6)

式(3-6)中 $\rho$ 为导体的电阻率,  $R$ 为导体的电阻,  $S$ 为导体的截面积,  $L$ 为导体的长度。

预先测定出电极石墨的电阻率、试样中石墨圆柱体的截面积和各部分的长度( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ), 可由式(3-6)计算出 $R_2$ 、 $R_3$ , 通过式(3-5)计算出 $TiB_2$ 涂层的电阻 $R_1$ , 再利用式(3-6)就可以计算出 $TiB_2$ 涂层阴极试样的电阻率。

图3-9 伏安法测定 $TiB_2$ 涂层

阴极电阻率的原理图

### 3.3.4 电极石墨的电阻率

石墨电极是采用优质石油焦、沥青为主要原料, 经成型、焙烧、石墨化和加工制成。导电性好, 具有一定的机械强度。表3-5列出了所测定的不同温度下的电极

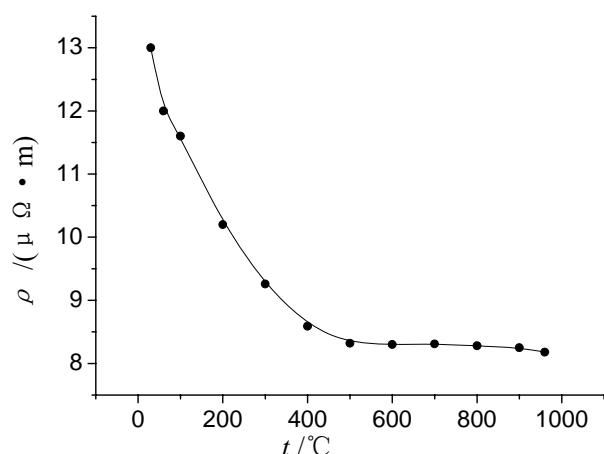


图3-10 石墨电极试样的电阻率随温度变化曲线

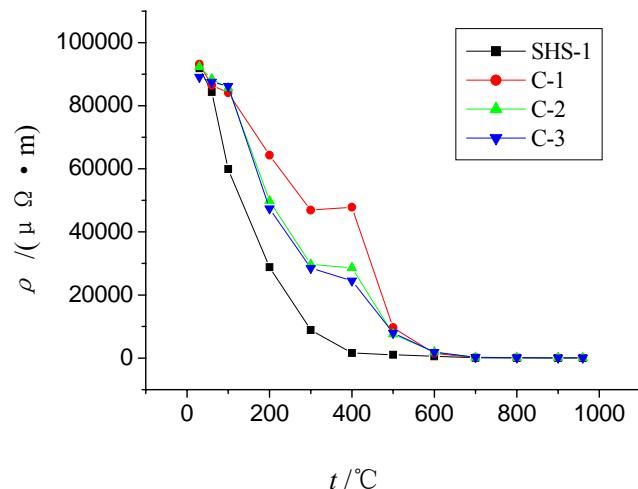
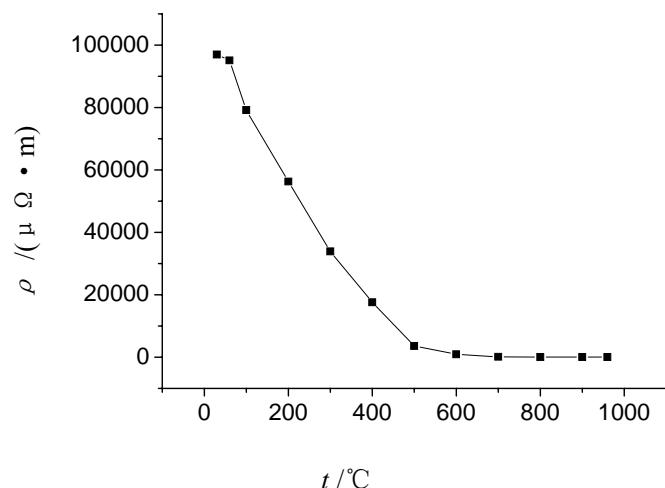
石墨的电阻率。其电阻率随温度的升高而降低, 如图3-10所示。电极石墨的电阻率值与文献<sup>[82]</sup>所给出石墨电阻率值基本一致, 说明笔者所研制的高温电阻测试仪测定的结果是准确的。测试石墨电极的电阻率是为计算后面的涂层试样电阻率做准备。实验所测得的电阻率为涂层的电阻率与石墨电极电阻率的加权和。

表3-5 不同温度下电极石墨的电阻率值 ( $\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$ )

T / °C	30	60	100	200	300	400
$\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$	13.0	12.0	11.6	10.2	9.26	8.59
T / °C	500	600	700	800	900	960
$\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$	8.32	8.30	8.31	8.28	8.25	8.18

### 3.3.5 不同 $\text{TiB}_2$ 粉末原料所制备的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率

表3-6列出了所测定的不同温度下不同种类的 $\text{TiB}_2$ 所制备的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率, 其电阻率随温度变化的曲线见图3-11。960°C时, SHS法生产的 $\text{TiB}_2$ 制备的涂层阴极电阻率为 $30.3 \mu \Omega \cdot \text{m}$ 。GB8744-88“铝电解用半石墨阴极碳块”规定, 铝电解用半石墨阴极碳块(牌号为: BSL-1)的电阻率不大于 $42 \mu \Omega \cdot \text{m}$ <sup>[83]</sup>, 该 $\text{TiB}_2$ 复合涂层阴极试样在铝电解温度

图3-11 不同 $\text{TiB}_2$ 所制备涂层阴极试样的电阻率随温度变化曲线图3-12 混合 $\text{TiB}_2$  (SHS-1和C-1) 所制备涂层阴极试样的电阻率随温度变化曲线

(960℃) 的电阻率值优于国家标准对BSL-1的要求, 可以用于实际铝电解生产。其他三种用碳热法生产的 $\text{TiB}_2$ 制备的涂层阴极电阻率高于铝电解用半石墨阴极碳块电阻率的要求, 这主要是由于其他三种用碳热法生产的 $\text{TiB}_2$ 的杂质含量较SHS法生产的 $\text{TiB}_2$ 的杂质含量要高的原因。所以本文在后面的实验中均采用SHS法生产的 $\text{TiB}_2$ 作为 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的功能材料。但由于碳热法生产的 $\text{TiB}_2$ 价格明显低于SHS法生产的 $\text{TiB}_2$ , 所以考查作为功能材料的 $\text{TiB}_2$ 为两种方法所生产的 $\text{TiB}_2$ 涂层的电阻率, 测得在不同温度下该 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率如表3-7, 其电阻率随温度变化的曲线见图3-12。可以得到满足铝电解对半石墨阴极碳块电阻率要求的涂层, 高温电阻率为 $42 \mu \Omega \cdot \text{m}$ 。

表3-6 不同温度下不同 $\text{TiB}_2$ 粉末所制备 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率值 ( $\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$ )

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{SHS-1}}$	$\rho_{\text{C-1}}$	$\rho_{\text{C-2}}$	$\rho_{\text{C-3}}$
30	$9.19 \times 10^4$	$9.32 \times 10^4$	$9.23 \times 10^4$	$8.91 \times 10^4$
60	$8.44 \times 10^4$	$8.65 \times 10^4$	$8.85 \times 10^4$	$8.75 \times 10^4$
100	$5.99 \times 10^4$	$8.41 \times 10^4$	$8.56 \times 10^4$	$8.62 \times 10^4$
200	$2.88 \times 10^4$	$6.43 \times 10^4$	$4.98 \times 10^4$	$4.74 \times 10^4$
300	$8.87 \times 10^3$	$4.69 \times 10^4$	$2.97 \times 10^4$	$2.85 \times 10^4$
400	$1.58 \times 10^3$	$4.78 \times 10^4$	$2.86 \times 10^4$	$2.45 \times 10^4$
500	$1.04 \times 10^3$	$9.66 \times 10^3$	$7.56 \times 10^3$	$7.93 \times 10^3$
600	535	$1.45 \times 10^3$	$1.92 \times 10^3$	$1.89 \times 10^3$
700	88.7	149	208	219
800	48.8	71.4	101	109
900	36.3	59.0	82.1	80.0
960	30.3	49.4	70.5	75.2

注: 表中 $\rho_{\text{SHS-1}}$ 代表功能材料 $\text{TiB}_2$ 用SHS法生产的 $\text{TiB}_2$ 涂层的电阻率;  $\rho_{\text{C-1}}\text{、}\rho_{\text{C-2}}\text{、}\rho_{\text{C-3}}$ 分别代表碳热法制备的不同的 $\text{TiB}_2$ 所得的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率。

表3-7 不同温度下混合 $\text{TiB}_2$  (SHS法和C-1法制备) 涂层阴极的电阻率值 ( $\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$ )

$T / ^\circ\text{C}$	30	60	100	200	300	400
$\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$	$9.70 \times 10^4$	$9.51 \times 10^4$	$7.92 \times 10^4$	$5.63 \times 10^4$	$3.39 \times 10^4$	$1.76 \times 10^4$
$T / ^\circ\text{C}$	500	600	700	800	900	960
$\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$	$3.58 \times 10^3$	921	140	70	51	42

### 3.3.6 TA (形稳粒子增强剂) 含量对 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极电阻率的影响

为了提高 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的力学性能, 使其在增加厚度的同时还能够满足高温铝电解的要求, 高温炭化后不分层、不脱落、不开裂。本章通过加入形稳粒子增强剂来改善其结构, 但由于增强剂的导电性能不及功能材料 $\text{TiB}_2$ , 所以本章就这一矛盾通过实验找出合适的增强剂含量。使其在提高涂层力学性能的同时满足铝电解对导电性的要求。

TA是一种高效陶瓷, 图3-13为其颗粒形貌图, 图3-14为TA陶瓷断口的SEM像。断口分析表明: TA复相陶瓷的晶粒都很细小, 且分布比较均匀, 这主要是由于陶瓷晶粒长大过程中, 不同的晶粒间起到相互抑制的作用。

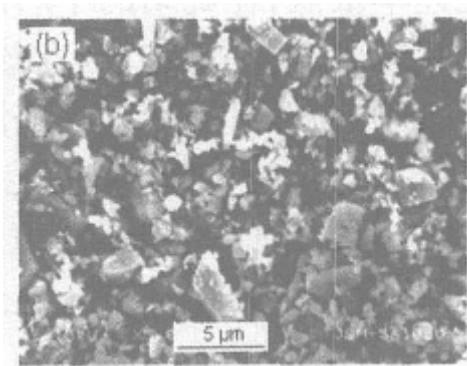


图3-13 TA颗粒形貌

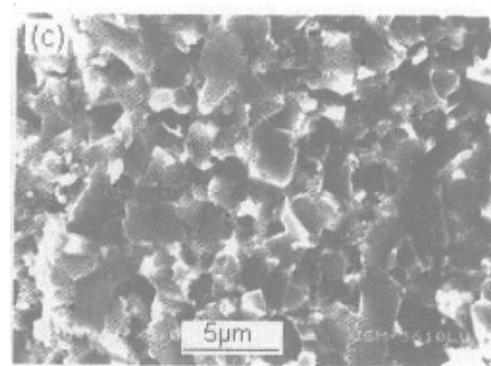


图3-14 TA陶瓷的断口SEM像

表3-8 不同温度下不同TA含量的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极样品的电阻率值 ( $\rho / \mu \Omega \cdot \text{m}$ )

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{TA}0}$	$\rho_{\text{TA}3}$	$\rho_{\text{TA}6}$	$\rho_{\text{TA}9}$	$\rho_{\text{TA}12}$	$\rho_{\text{TA}15}$	$\rho_{\text{TA}30}$
30	$9.19 \times 10^4$	$5.70 \times 10^5$	$8.92 \times 10^5$	$4.02 \times 10^5$	$2.33 \times 10^5$	$3.40 \times 10^5$	$5.86 \times 10^5$
60	$8.44 \times 10^4$	$3.48 \times 10^5$	$7.84 \times 10^5$	$3.89 \times 10^5$	$2.37 \times 10^5$	$3.66 \times 10^5$	$4.90 \times 10^5$
100	$5.99 \times 10^4$	$2.69 \times 10^5$	$3.84 \times 10^5$	$2.14 \times 10^5$	$1.95 \times 10^5$	$2.75 \times 10^5$	$3.29 \times 10^5$
200	$2.88 \times 10^4$	$1.45 \times 10^5$	$1.20 \times 10^5$	$1.24 \times 10^5$	$1.14 \times 10^5$	$1.42 \times 10^5$	$2.10 \times 10^5$
300	$8.87 \times 10^3$	$6.25 \times 10^4$	$6.35 \times 10^4$	$6.03 \times 10^4$	$4.15 \times 10^4$	$7.00 \times 10^4$	$1.48 \times 10^5$
400	$1.58 \times 10^3$	$6.30 \times 10^3$	$1.01 \times 10^4$	$7.88 \times 10^3$	$1.06 \times 10^4$	$2.02 \times 10^4$	$1.03 \times 10^5$
500	$1.04 \times 10^3$	$3.50 \times 10^3$	$4.86 \times 10^3$	$3.40 \times 10^3$	$5.59 \times 10^3$	$1.05 \times 10^4$	$7.66 \times 10^4$
600	535	903	$1.29 \times 10^3$	$1.16 \times 10^3$	$1.67 \times 10^3$	$2.90 \times 10^3$	$4.09 \times 10^4$
700	88.7	146	183	211	295	344	$4.78 \times 10^3$
800	48.8	80.0	76.9	99.8	100	125	385
900	36.3	52.6	52.6	70.5	65.2	95	232
960	30.3	43.2	43.2	57.7	56.9	87	200

注: 表中  $\rho_{\text{TA}0-\text{TA}30}$  分别代表TA的添加量为0~30%的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率。

表3-8列出了所测定的不同温度下不同TA含量的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率。

图3-15所示为不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试样的电阻率随温度变化曲线,由表3-8的数据作图而得。从图中可以直观的发现不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试样的电阻率随温度变化的规律。低温时,电阻率较大,随着温度的升高,电阻率急剧下降。当温度达到400℃时,电阻率的下降趋势变缓;之后,逐渐变小。960℃时,电阻率降至 $30.3 \mu \Omega \cdot \text{m}$ 。GB8744-88“铝电解用半石墨阴极碳块”规定,铝电解用半石墨阴极碳块(牌号为:BSL-1)的电阻率不大于 $42 \mu \Omega \cdot \text{m}$ ,不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层试样在铝电解温度(960℃)的电阻率值优于国家标准对BSL-1的要求,可以用于实际铝电解生产。

$\text{TiB}_2$ 是类石墨结构材料,具有良好的导电性,纯 $\text{TiB}_2$ 陶瓷材料在25℃时的电阻率为 $0.15 \mu \Omega \cdot \text{m}$ ,1000℃时的电阻率也仅为 $0.60 \mu \Omega \cdot \text{m}$ <sup>[84]</sup>。然而,复合材料的导电性取决于组成复合材料的各化合物的导电性<sup>[85]</sup>, $\text{TiB}_2$ 涂层的导电性除了受 $\text{TiB}_2$ 的导电性的影响外,还与增强剂、树脂和有机溶剂等其它涂层组分的导电性有关。室温下,导电性良好的 $\text{TiB}_2$ 粒子为不导电的复合树脂和有机溶剂所“包裹”,因而 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极显示出较差的导电性。随着温度的升高,复合树脂发生固化、炭化反应,有机溶剂、 $\text{H}_2\text{O}$ 及树脂小分子碎片逸出,导电性逐渐增强;功能材料 $\text{TiB}_2$ 粒子的堆积也变得越来越紧密;故而, $\text{TiB}_2$ 涂层的导电性逐渐增强。复合树脂发生固化、炭化反应,有机溶剂、 $\text{H}_2\text{O}$ 及树脂小分子碎片逸出,主要发生在400℃以下<sup>[86]</sup>,所以,在400℃以下,随着温度的升高, $\text{TiB}_2$ 涂层阴极电阻率的减小速度迅速。实际上,作者所测定的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率随温度变化曲线是 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率在 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极糊料随着温度的升高发生固化、炭化反应,形成 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极,直至铝电解温度全过程的反映。这对于采用焦粒焙烧启动工艺的预焙铝电解 $\text{TiB}_2$ 复合涂层阴极槽,确定合理的焙烧启动工艺条件以及在线制备大厚度导流型铝电解槽用 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极有着重要的指导意义。

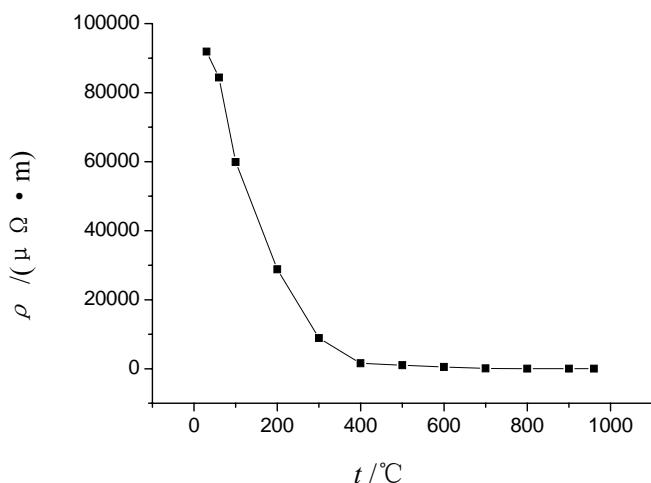


图3-15 不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试样的电阻率随温度变化曲线

不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极具有良好的导电性，但是，在高温尺寸稳定性方面还存在改进的空间，涂层厚度有限，只能在现行铝电解槽上应用。为了研制适合作为惰性可润湿性阴极材料用于导流型铝电解槽的大厚度 $\text{TiB}_2$ 复合涂层阴极，作者采用添加形稳粒子增强剂TA的措施，改善 $\text{TiB}_2$ 复合涂层阴极的高温成形性能。

图3-16所示为形稳粒子增强剂TA含量不同的各种 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率随温度的变化曲线。是以表3-8的数据作图而得。结合表3-8的数据，观察图3-16可知，不同TA添加量的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率随温度变化的趋势与不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的相同。室温时，不同TA含量的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率值均在同一个数量级，明显大于不添加TA的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率值。TA是一种氧化物陶瓷粉末，导电性较差，添加TA会使 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率增大。然而， $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的室温电阻率对铝电解生产的影响不大，只有电解温度下的电阻率才会对正常铝电解生产产生较大的影响。

图3-17所示为在960℃时，不同TA含量的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的高温电阻率曲线，数据同样源于表3-8。由图中可知，960℃时，各种 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率存在差别，随着TA的添加量的增大，电阻率逐渐升高；TA添加量从3%增加至6%时，电阻率基本未变，为 $43.2 \mu \Omega \cdot \text{m}$ ，符合于GB8744-88的要求；

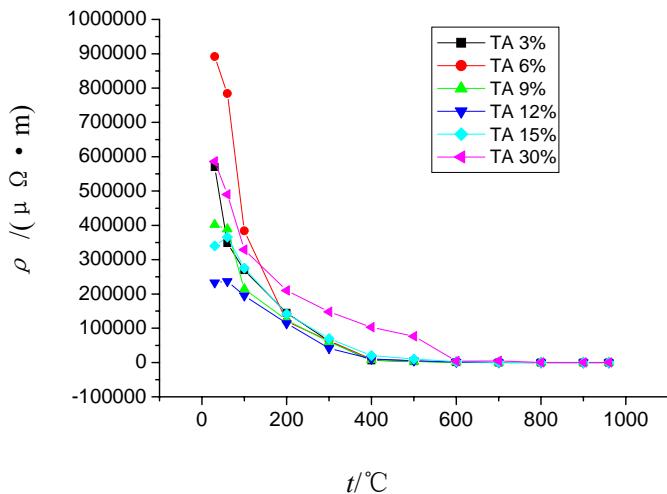


图3-16 TA含量不同的各种 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极  
电阻率随温度的变化曲线

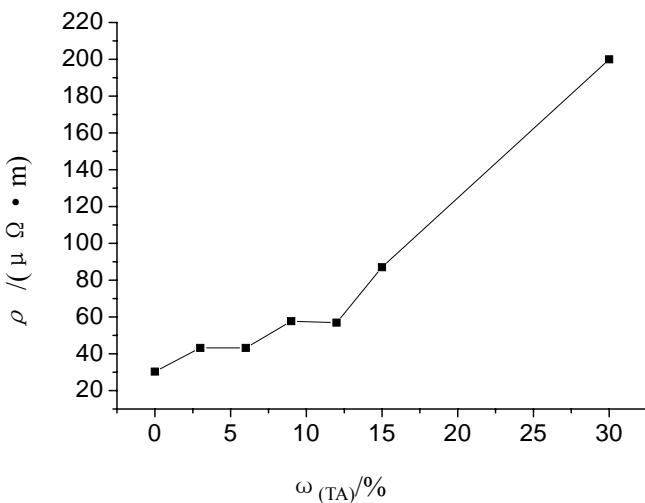


图3-17 960 °C时不同TA含量的  
 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的电阻率曲线

继续增加TA的添加量，电阻率大幅升高，超过GB8744-88的要求。TA的添加量最多不能超过6%。

由前面的实验和分析可以知道，要满足铝电解对导电性的要求，TA的添加量应该低于6%，但添加TA的目的是要提高 $TiB_2$ 涂层阴极的力学性能。TA增强剂是一种 $TiB_2$ 基细小粉末材料，导电性能虽然不及 $TiB_2$ ，但是相差不大，也具有较好的导电性，并且它能够降低 $TiB_2$ 涂层阴极的线性膨胀系数和收缩率，消除 $TiB_2$ 涂层阴极内部缺陷，从而提高 $TiB_2$ 涂层阴极的力学性能，但是由于 $TiB_2$ 涂层阴极对导电性的要求以及粉末增强材料的过量添加会使 $TiB_2$ 涂层阴极中起粘附作用的粘接剂比重减少，而影响 $TiB_2$ 涂层阴极与基体的粘接性能<sup>[87]</sup>。

故本文从 $TiB_2$ 涂层阴极导电性和粉末增强剂对粘接性能影响两个方面综合考虑，选择TA的添加量在糊料中的质量比重为6%。把6%作为导电性和力学性能的交叉点，确定一个 $TiB_2$ 涂层阴极配方来制备加厚 $TiB_2$ 涂层阴极，在常温固化后再在室温到960℃进行高温炭化。得到了不分层、不脱落、不开裂，表观形貌较好的 $TiB_2$ 涂层阴极试样，并且保持了其优良的导电性和与铝液良好润湿等优异性能。成功地制备出了具备优越性能的大厚度（15mm） $TiB_2$ 复合涂层阴极材料。

### 3.4 本章小结

电阻率对于铝电解用阴极材料来说，是一个非常重要的物理参数，它直接关系到铝电解能耗等问题，电阻率越小越好。 $TiB_2$ 复合涂层阴极的导电性能与糊料中基体和功能体密切相关。研究所先前的 $TiB_2$ 阴极涂层已经具有很好的与铝液润湿性和优良的导电性等性能，但该 $TiB_2$ 阴极涂层线性膨胀系数和收缩率以及与炭素基体的匹配性能还不够，不能制备出大厚度的 $TiB_2$ 涂层阴极。导流型铝电解槽要求能制备出不开裂、不分层、不脱落的大厚度（12~15mm） $TiB_2$ 阴极涂层，同时又保持原有优良导电性等性能，显然，现有的 $TiB_2$ 阴极涂层无法满足这一要求，本文的目标就是针对这一不足研发能够满足导流型铝电解槽用的 $TiB_2$ 涂层阴极。

$TiB_2$ 涂层的力学性能与粉末原料、粘接剂和固化剂等因素有关，本章从粉末原料的角度着手，选择一种形稳粒子增强剂TA来改善 $TiB_2$ 涂层阴极的力学性能，并测试 $TiB_2$ 涂层阴极的导电性，得到了如下结论：

（1）首先测试分析了不同方法生产的 $TiB_2$ 粉末的物理化学性质，并分别制备 $TiB_2$ 涂层阴极测试其电阻率。得出用自蔓延高温合成法（SHS法）生产的 $TiB_2$ 粉末具有更优良的物理化学性质，该粉末的杂质含量较低，C、O的含量仅为0.50mass%和0.64mass%；并测试了用该 $TiB_2$ 粉末所制备的 $TiB_2$ 涂层阴极的电阻率，发现电阻率随温度的变化在低温时较大，随着温度的升高，电阻率急

剧下降, 960℃时, 电阻率降至 $30.3 \mu \Omega \cdot m$ 。不添加TA的 $TiB_2$ 复合涂层阴极的电阻率优于国标铝电解用半石墨阴极碳块的要求, 可以用于实际铝电解生产。所以本文后面的试样原料的主要 $TiB_2$ 粉末均选用SHS法生产的。

(2) 由于碳热法生产的 $TiB_2$ 粉末的价格远远低于SHS法生产的 $TiB_2$ 粉末, 测试了混合合适含量的两种方法生产 $TiB_2$ 粉末的 $TiB_2$ 涂层阴极高温电阻率, 960℃时为 $42 \mu \Omega \cdot m$ , 这也能够满足实际铝电解生产要求, 同时降低了 $TiB_2$ 涂层阴极的成本。

(3) 添加形稳粒子增强剂TA的 $TiB_2$ 复合涂层阴极的电阻率随温度变化的趋势与不添加TA的 $TiB_2$ 复合涂层阴极相同。添加TA会使 $TiB_2$ 复合涂层阴极的电阻率增大, 室温电阻率增大, 对铝电解生产影响不大; 高温(960℃)电阻率增大会直接影响正常铝电解生产。形稳粒子增强剂TA的添加量小于6%时,  $TiB_2$ 复合涂层阴极的电阻率均符合于GB8744-88的要求; 大于6%时, 电阻率大幅升高; TA的添加量最多不能超过6%。

(4) 通过测试分析TA含量对 $TiB_2$ 复合涂层阴极电阻率的影响, 最后选择既能够增强 $TiB_2$ 涂层阴极力学性能又能满足铝电解要求的 $TiB_2$ 涂层阴极配方为:  $TiB_2$ 粉末: 24~60 mass%; TA: 6 mass%; 碳素粉末: 3~15 mass%; 短碳纤维: 0.5~4.0 mass%; 其它增强剂: 2~8 mass%; 呋喃树脂: 6~15 mass%; 其它树脂: 5~15 mass%; 混合有机溶剂: 10~30 mass%; 复合固化剂: 0.5~3 mass%。并用该配方成功制备出了大厚度(12~15mm)  $TiB_2$ 复合涂层阴极, 经过高温炭化后, 涂层试样不开裂、不分层、不脱落, 表观形貌较好。

## 第四章 颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能影响的研究

### 4.1 引言

固体填料颗粒级配研究是一个十分重要的课题。在涉及固体颗粒填充的体系中，存在颗粒的堆积（或排列）问题。颗粒形状、尺寸及粒径分布对颗粒的堆积有直接影响。为了获得最紧密的颗粒排列，通常采用颗粒级配，即小尺寸的颗粒填充到大尺寸颗粒的空隙中。

早期的颗粒级配研究主要有最紧密排列理论，它建立在球形颗粒的基础上，是一种连续级配方式。后来有人提出一些半经验法，对理想模型进行适当修正，但仍与实际情况有较大差异。常用级配方式主要采用间断级配法，一般是通过实验方法来确定，工作量较大<sup>[60]</sup>。

颗粒级配问题就是要求出大小粒径的颗粒分数之和为1的最佳组合。

本章研究TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料中物料颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响，通过测试TiB<sub>2</sub>涂层阴极密度，找出颗粒级配与TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的关系。从而优化原料颗粒的粒度分布，制备性能优良的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

### 4.2 实验

#### 4.2.1 原料粒度的测定分析

利用英国 MALVERN公司 MICRO-PLUS型激光衍射粒度分析仪测试原料粒度。该法完全符合ISO 13320国际标准。可在0.05至550微米范围内对液体，固体和乳化液的粒度进行分析。其原理为：颗粒在激光光束照射下，会产生衍射。其衍射光的角度与颗粒的粒度相关，颗粒越大，其衍射光的角度越小；颗粒越小，其衍射的角度越大。即不同的粒径的粒子所衍射的光会落在不同的位置，反过来说，衍射光的位置反映出粒径大小。通过适当的光路配置，同样大的粒子所衍射的光会落在同样的位置，所以叠加后的衍射光的强度反映出粒子所占的相对多少。因此，只要能测出衍射光的位置信息，就可以通过计算知道粒子的粒度分布。

本文测定分析了TiB<sub>2</sub>（宁夏SHS法生产）、TiB<sub>2</sub>（邦德）、石油焦、阴极碎的粒度分布。

#### 4.2.2 TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样配方的确定

本文在表3-1基本配方的基础上主要考查了原料TiB<sub>2</sub>（宁夏SHS法生产）、TiB<sub>2</sub>（邦德）、石油焦、阴极碎对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响。实验试样配方为基本配方中的TiB<sub>2</sub>由两种方法生产的TiB<sub>2</sub>按不同比例混合而成，石油焦由石油焦与阴极碎按不同比例混合而成。

本实验考察的因素为以上两个，选取了四个水平为两组分比例分别为1：4、2：3、3：2和4：1通过正交设计来确定TiB<sub>2</sub>涂层阴极的配方，选取L<sub>16</sub>（4<sup>5</sup>）正交表<sup>[88]</sup>。

#### 4.2.3 TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的制备

TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的前部分制备工艺过程同3.2.2节，本实验所做试样尺寸约为 $\phi 20\text{mm} \times 15\text{mm}$ （直径×长度）的圆柱体。常温固化12小时以上，再通过程序控制（708P）箱式高温炉（长沙电炉厂）进行碳化。

TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料在各温度段所发生的反应是不相同的，升温速率在各温度段也应该不同。TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料在固化、炭化过程中，所发生的反应都伴随着质量和能量的变化，反应速率的快慢对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响很大。TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的配方确定后，尤其是固化剂的添加量确定以后，固化、炭化过程的反应速率就取决于升温制度。升温速率越快，反应速率的变化就越大。温度快速升高，反应速率过快，复合树脂的流动性迅速变差，大量的气体逸出，致使TiB<sub>2</sub>涂层阴极呈发泡状，导致TiB<sub>2</sub>涂层阴极炭化后强度降低，在铝电解过程中容易呈块状掉落；再者，TiB<sub>2</sub>涂层阴极表面会迅速形成硬化膜，小分子化合物来不及扩散，滞留在TiB<sub>2</sub>涂层阴极内部，使TiB<sub>2</sub>涂层阴极的气孔率增大，表观密度减小，同样导致炭化后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极强度降低。另一方面，缩聚、热解等反应过快，热量和气体的释放过于集中和剧烈，就会在TiB<sub>2</sub>涂层阴极中产生裂纹和缺陷，甚至与阴极碳块局部分离，影响TiB<sub>2</sub>涂层阴极的粘接强度等性能。反应速率过慢，又会造成能源和时间的浪费。因此，必须确定适当的固化、炭化升温制度，控制反应速率，以获得性能好的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。本文所采取的升温制度如表4-1。

依照上述升温制度加热固化、炭化阴极涂层约需耗时85h。

表4-1 涂层的升温制度

温度段/°C	升温速率/°C/h	温度段/°C	升温速率/°C/h
25~55	10	180~220	3

55~90	6	220~360	12
90~120	4	360~570	20
120~140	2	570~620	15
140~160	3	620~900	30
160~180	5		

#### 4.2.4 TiB<sub>2</sub>涂层阴极密度测试

体积密度是TiB<sub>2</sub>涂层阴极的质量与其总体积的比值。依照国家标准GB6154-85“炭素材料体积密度测定方法”测定TiB<sub>2</sub>涂层阴极的体积密度。经过高温炭化后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，首先用刷子清扫干净TiB<sub>2</sub>涂层阴极表面并称量其初始重量，然后用水充分浸泡TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样24h，再取出试样用饱和湿毛巾轻轻擦去试样表面的水滴并称量此时TiB<sub>2</sub>涂层阴极的重量，最后称量饱和TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样悬浮于水浴中排水的重量，就可以计算出TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的体积密度。本文依照标准测试了按4.2.2节确定的正交实验的十六个试样的体积密度。

#### 4.2.5 大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的制备

研究导流型铝电解槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极的重大意义在于它可以取代目前工业铝电解槽的液体铝阴极，从而使极距减小到2~2.5cm，实现吨铝节电1800~2400kWh的目的。对于新型导流型铝电解槽，要求TiB<sub>2</sub>涂层阴极与铝电解槽同寿，但由于TiB<sub>2</sub>涂层阴极的耗损，必须有大厚度的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，而增加厚度后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极要不开裂，不分层，不脱落，则要求TiB<sub>2</sub>涂层阴极与基体要有较好的匹配性能。本文从原料粒度的角度来优化制备大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的前期制备工艺过程同3.2.2节，本实验所选用的大碳块尺寸约为125mm×125mm×50mm (长度×宽度×高度)的方块，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的厚度在12~15 mm之间。常温固化12小时以上，再通过程序控制(708P)箱式高温炉(长沙电炉厂)进行碳化，碳化升温制度同4.2.3节。分析涂层在阴极大碳块上的界面结合情况和开裂情况、表面形貌等情况，以能为在工厂的TiB<sub>2</sub>涂层阴极在线生产成型提供参考，并对试样进行数码拍照。试样配方同为4.2.2节确定的正交实验的十六个试样配方，研究TiB<sub>2</sub>涂层阴极密度与TiB<sub>2</sub>涂层阴极和碳块的热匹配/收缩性能的关系。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 原料粒度的结果与分析

通过MICRO-PLUS型激光衍射粒度分析仪测试得到原料粒度分布如表4-2，各原料的粒度分布图如图4-1~4-4。

表4-2 各原料的粒度分布(%)

粒度范围	TiB <sub>2</sub> (宁夏)	TiB <sub>2</sub> (邦德)	石油焦	阴极碎
< 555μm	100	100	100	100
< 259μm	100	100	92	94
< 121μm	100	100	64	87
< 56μm	100	99	39	82
< 26μm	99	94	23	76
< 12μm	83	79	14	64
< 5.7μm	51	39	8.2	38
< 2.7μm	22	12	3.9	15
< 1.2μm	9	4.8	1.7	4.8
< 0.6μm	4.8	2.9	0.37	0.74
< 0.1μm	0.70	0.37	0	0

从表4-2及图4-1~4-4可以得出TiB<sub>2</sub> (宁夏) 的粒度范围为0.05~35.5μm、TiB<sub>2</sub> (邦德) 的粒度范围为0.05~88.9μm、石油焦的粒度范围为0.36~477μm、阴极碎的粒度范围为0.36~555.7μm、，总体上TiB<sub>2</sub> (邦德) 颗粒比TiB<sub>2</sub> (宁夏) 颗粒粗大，阴极碎颗粒要比石油焦颗粒粗大。TiB<sub>2</sub> (宁夏) 的粒度范围集中在3~12μm，TiB<sub>2</sub> (邦德) 的粒度范围集中在6~20μm，即TiB<sub>2</sub> (邦德) 的粒度大致为TiB<sub>2</sub> (宁夏) 的两倍；石油焦的粒度范围集中在20~260μm，阴极碎范围集中在2~120μm，即石油焦的粒度大致为阴极碎的两倍。从以上分析可以看出，所用原料的粒度相差较大，给颗粒级配设计提供了条件，可以通过较小的粒子与较大的粒子的合理搭配，研究不同颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极抗热膨胀/收缩性能的影响，本文通过这几种原料的不同配比来考查TiB<sub>2</sub>涂层阴极的一些力学性能。

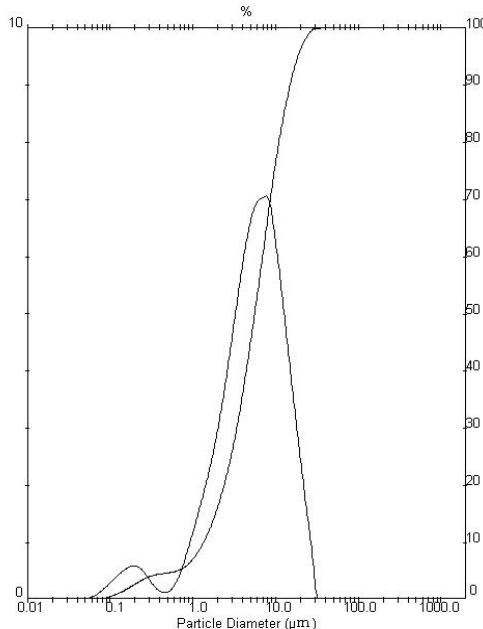
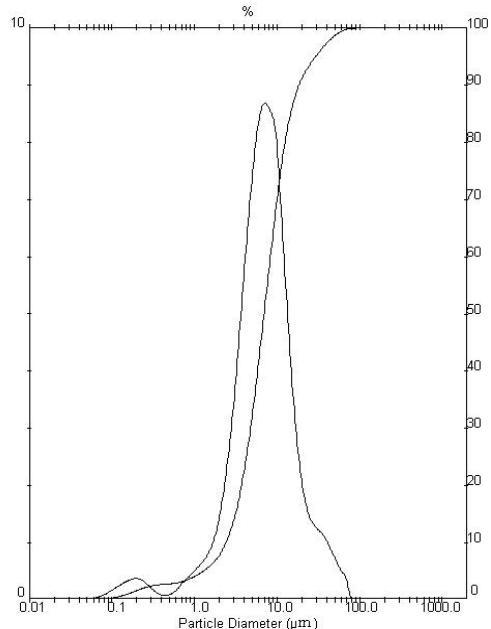
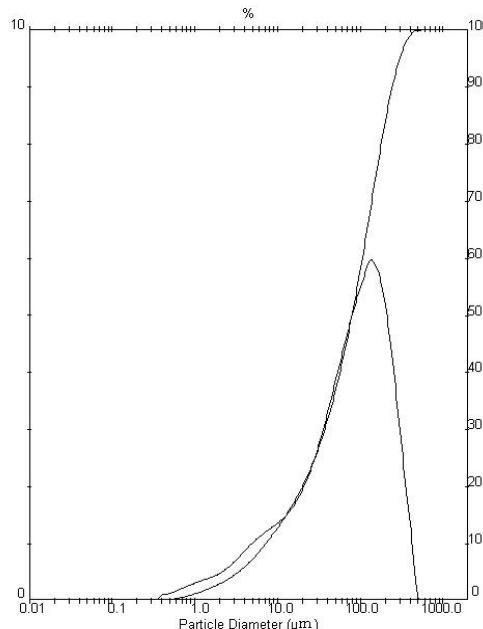
图4-1 TiB<sub>2</sub> (宁夏) 的粒度分布图4-2 TiB<sub>2</sub> (邦德) 的粒度分布

图4-3 石油焦的粒度分布

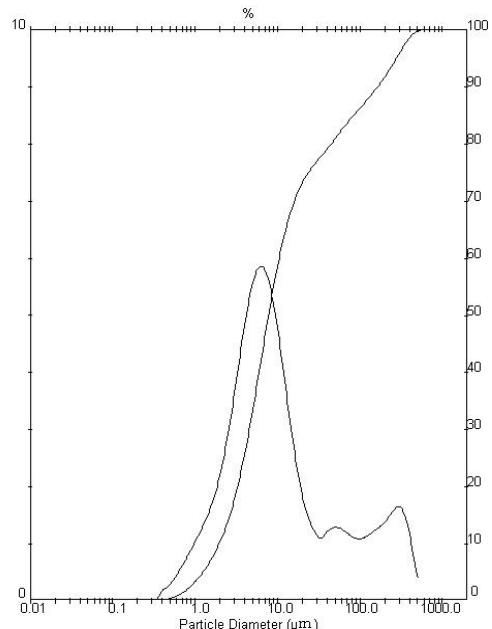


图4-4 阴极碎的粒度分布

### 4.3.2 大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样密度测试结果与分析

各TiB<sub>2</sub>涂层阴极的体积密度及其极差分析列于表4-3。有两个因素，16次实验，每个实验重复三次，共有48个实验结果。A为两种TiB<sub>2</sub>粉末组合，B为阴极碎与石油焦的组合，对TiB<sub>2</sub>涂层阴极的体积密度的影响A因素大于B因

素,这说明TiB<sub>2</sub>粉末对TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度是主要影响因素,通过两种颗粒的恰当比例能够得到密度较大的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。A以二水平最好,B以三水平最好,二与三水平都不是单一的一种粉末材料,而是两种粉末原料的混合,这一点可以说明不同粒度大小的原料,小颗粒可以嵌到大颗粒的空隙之间达到更为致密的试样,从而提高了TiB<sub>2</sub>涂层阴极的体积密度。通过实验得到最优条件为A2,B3。

那么这个配方是不是对密度影响最大呢,从表4-3可以看出配方七就是条件为A2,B3的配方,此时TiB<sub>2</sub>涂层阴极的体积密度为1.97g/cm<sup>3</sup>,满足要求,说明两种TiB<sub>2</sub>比例为2:3,石油焦与阴极碎比例为3:2时TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度最大。

#### 4.3.3 大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样讨论

本实验共制备了十六个配方的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样。通过比较经过高温炭化后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极,发现其中配方四和七较好,其数码相片见图4-5和4-6,TiB<sub>2</sub>涂层阴极与碳块的界面肉眼看不见开裂,表面裂纹也不是很明显,但也有细微的小支状开裂,这还是可以用于铝电解做TiB<sub>2</sub>涂层阴极用。配方七是密度最大的配方,说明密度大的TiB<sub>2</sub>涂层阴极与炭素基体的粘接和界面结合力强,TiB<sub>2</sub>涂层阴极与碳块基体的热膨胀/收缩性能好。配方四和七都是各种原料的适当配比,这样各种不同粒径的原料混合在一起,颗粒小的粒子就会溶入大颗粒所组成的结构的间隙中间,就可以构成更为致密的材料结构,提高TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度,特别是体积密度,使得TiB<sub>2</sub>涂层阴极更为致密。再者,不同粒径的原料混合在一起,由于各原料的热膨胀系数不是完全相同,两者良好的结合与热膨胀系数的线性相加复合使得TiB<sub>2</sub>涂层阴极的热膨胀系数与阴极炭素基体的热膨胀系数更为接近,就更有可能制备出界面结合状态好、粘接性能优良的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

相反,配方一和十六的界面结合和粘接状况就不理想,其数码相片见图4-7和4-8,碳块与TiB<sub>2</sub>涂层阴极的界面有明显的上翘开裂,这是不能用于铝电解槽做TiB<sub>2</sub>涂层阴极的。说明原料的粒度分布单一,糊料中粒子与粒子间的间隙空间会增加,使得TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度相对较低,并且由于没有了热膨胀系数的相抵消,TiB<sub>2</sub>涂层阴极与碳素基体的热膨胀系数相比就相对较不匹配,导致TiB<sub>2</sub>涂层阴极与碳素基体之间的严重界面开裂。

表4-3 TiB<sub>2</sub>涂层阴极体积密度测试结果极差分析表

配方	因素水平				试验结果 (单位: g/cm <sup>3</sup> )
	A	宁夏:邦德	B	石油焦:阴极碎	
一	A1	1:4	B1	1:4	1.85
二	A1	1:4	B2	2:3	1.87
三	A1	1:4	B3	3:2	1.90
四	A1	1:4	B4	4:1	1.85
五	A2	2:3	B1	1:4	1.89
六	A2	2:3	B2	2:3	1.91
七	A2	2:3	B3	3:2	1.97
八	A2	2:3	B4	4:1	1.93
九	A3	3:2	B1	1:4	1.69
十	A3	3:2	B2	2:3	1.76
十一	A3	3:2	B3	3:2	1.95
十二	A3	3:2	B4	4:1	1.92
十三	A4	4:1	B1	1:4	1.81
十四	A4	4:1	B2	2:3	1.84
十五	A4	4:1	B3	3:2	1.80
十六	A4	4:1	B4	4:1	1.78
一水平和Σ(1)		7.47		7.24	
二水平和Σ(2)		7.70		7.38	
三水平和Σ(3)		7.32		7.62	
四水平和Σ(4)		7.23		7.48	
Σ(1)/4		1.87		1.81	
Σ(2)/4		1.93		1.85	
Σ(3)/4		1.83		1.91	
Σ(4)/4		1.81		1.87	
R		0.12		0.10	
最优水平		A2		B3	
因素影响顺序		A > B			

注: 表中数据为三次实验结果的平均值。



图4-5 配方四的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层数码照片



图4-6 配方七的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层数码照片



图4-7 配方一的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层数码照片

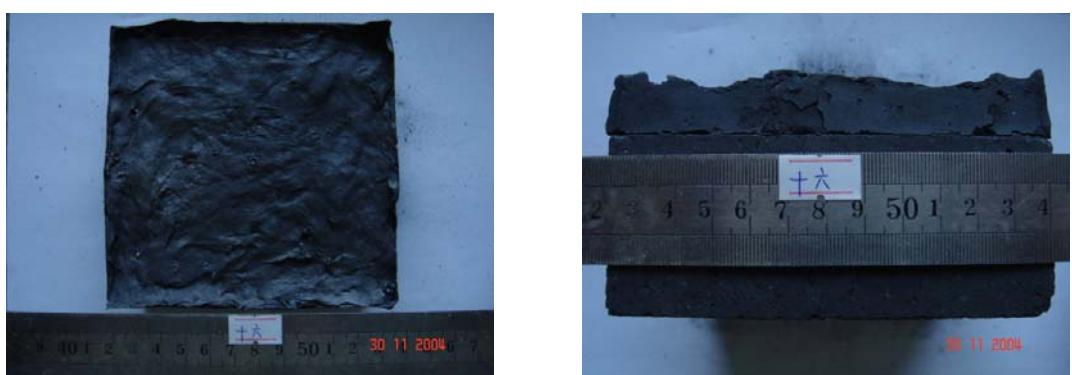


图4-8 配方十六的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层数码照片

#### 4.4 本章小结

原料的颗粒级配对材料的性能有影响，本章主要研究了TiB<sub>2</sub>（宁夏SHS法生产）、TiB<sub>2</sub>（邦德）、石油焦、阴极碎四种原料对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响。通过正交实验设计了不同级配的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方，为了探求颗粒级配与TiB<sub>2</sub>涂层阴极热匹配性和抵抗热膨胀/收缩性等性能的关系，以各TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的密度为颗粒级配考查指标，测试了各试样的体积密度，并在大碳块上制备了不同颗粒级配大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极。研究颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响，得出如下结论：

（1）测试并分析了四种原料的粒度分布。得出TiB<sub>2</sub>（宁夏）的粒度范围为0.05~35.5μm、TiB<sub>2</sub>（邦德）的粒度范围为0.05~88.9μm、石油焦的粒度范围为0.36~477μm、阴极碎的粒度范围为0.36~555.7μm，，总体上TiB<sub>2</sub>（邦德）颗粒比TiB<sub>2</sub>（宁夏）颗粒粗大，石油焦颗粒要比阴极碎颗粒粗大。TiB<sub>2</sub>（宁夏）的粒度范围集中在3~12μm，TiB<sub>2</sub>（邦德）的粒度范围集中在6~20μm；石油焦的粒度范围集中在20~260μm，阴极碎的粒度范围集中在2~120μm。

（2）通过正交实验来考查颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极体积密度的影响，发现两种TiB<sub>2</sub>组合对TiB<sub>2</sub>涂层阴极密度的影响大于石油焦和阴极碎组合对TiB<sub>2</sub>涂层阴极密度的影响。最大密度配方为配方七，此时TiB<sub>2</sub>涂层阴极的密度为1.97g/cm<sup>3</sup>，配方七是TiB<sub>2</sub>比例为2：3，石油焦与阴极碎比例为3：2。

（3）在大碳块上制备了十六种配方的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极，发现密度大，颗粒级配好的配方四和七的界面结合情况较其它配方好，没有明显的开裂和裂纹出现。相反，颗粒粒度单一的配方一和配方十六开裂严重，界面全部上翘开裂。本章从物料颗粒级配的角度出发，以密度为表征，发现密度与TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的热匹配性能有关系，密度大热匹配性能好；而密度大的TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样是颗粒级配合适的配方，从而，在本章的研究范围内得出合适的颗粒级配有利于提高TiB<sub>2</sub>涂层阴极的热匹配性和抵抗热膨胀/收缩性等性能。

（4）由于基本配方的不变，TiB<sub>2</sub>涂层阴极仍具有良好的其它优异性能，通过测试分析，最后颗粒级配好、力学性能好的配方七为最佳的配方。该配方为：TiB<sub>2</sub>（SHS法）粉末：12~25 mass%；TiB<sub>2</sub>（邦德）粉末：18~40mass%；石油焦：3 mass%；阴极碎：2 mass%；其它碳素粉末：1~10 mass%；短碳纤维：0.5~4.0 mass%；其它增强剂：2~8 mass%；呋喃树脂：6~15 mass%；其它树脂：5~15 mass%；混合有机溶剂：10~30 mass%；复合固化剂：0.5~3 mass%。

# 第五章 导流槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极在现行大型预焙铝电解槽上进行工业生产试验

## 5.1 引言

TiB<sub>2</sub>涂层阴极是一种正在开发的具有优良性能和特殊性能的新材料，它研制的最终目的在于应用。TiB<sub>2</sub>涂层阴极不仅需要通过实验室检测，证明其具备优异的性能，而且还需要进行工业生产试验，结合实际生产工艺，形成TiB<sub>2</sub>涂层阴极技术，通过各项指标考核，才能真正应用于铝电解工业。

由于铝电解生产是在高温、强腐蚀熔融冰晶石电解质中等严酷的环境下进行，因此，将本文研制的导流型铝电解槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极应用于现行大型预焙铝电解槽进行工业生产试验，寻找可能存在的问题，为在导流型铝电解槽制备TiB<sub>2</sub>涂层阴极打下基础，积累工业生产经验，做试验性验证，显得非常必要。

本章应用前面经过优化后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方在山西关铝股份有限公司大型预焙铝电解槽上做工业生产试验，考核在用焦粒焙烧所产生的热量制备TiB<sub>2</sub>涂层阴极的过程中，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的形变情况；实际生产环境下的热冲击，焙烧启动初期的剧烈Na和电解质渗透所引起的Na膨胀对TiB<sub>2</sub>涂层阴极完整性的影响；以及考核TiB<sub>2</sub>涂层阴极铝电解槽和对比槽的电流效率、槽寿命、炉底压降等工业指标。

## 5.2 试验

### 5.2.1 试验配方的确定

第三章测试了添加形稳粒子增强剂TA的TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的电阻率，并在实验室成功制备出了大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样；第四章研究了颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极力学性能的影响。均得到了较好的TiB<sub>2</sub>涂层



图5-1 高温炭化后的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极材料

阴极试样。本章综合这两方面，设计出工业试验配方，并用该配方在实验室制备大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样，该试样经过高温炭化后TiB<sub>2</sub>涂层阴极与基体结合良好，不脱落，TiB<sub>2</sub>涂层阴极表面不分层、不开裂，成功制备出满足导流型铝电解槽要求的大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样，如图5-1。其原料配方见表5-1。

表5-1 TiB<sub>2</sub>涂层阴极工厂试验原料配方

原 料	质量分数 ( mass%)
TiB <sub>2</sub> 粉末 ( SHS法 )	10~24
TiB <sub>2</sub> 粉末 ( 邦德 )	14~36
TA ( 形稳粒子增强剂 )	6
石油焦	3
阴极碎	2
其它碳素粉末	1~10
短碳纤维	0.5~4.0
其它增强剂	2~8
呋喃树脂	6~15
其它树脂	5~15
混合有机溶剂	10~30
复合固化剂	0.5~3

### 5.2.2 试验对象

铝电解槽：山西关铝股份有限公司解州铝厂的190kA预焙铝电解槽3台，其中1台为试验槽，2台为对比槽。试验电解槽的槽号为515#，设定同时启动的512#和712#电解槽为对比槽。

### 5.2.3 TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的制备及涂抹

TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的前期制备工艺见3.2.2节，将混合好的固体原料倒入搅拌机，再加入溶剂及固化剂搅拌15分钟即制得TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料。

阴极碳内衬表面处理：用扫把和压缩空气清扫干净阴极内衬表面的杂物和灰尘；用丙酮清除掉阴极碳块表



图5-2 预焙铝电解槽涂层涂抹施工

面的油污。

涂抹TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料：先用刷子在阴极内衬表面涂刷丙酮，然后用泥工刀在阴极内衬表面涂抹TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料，涂抹的TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料要求均匀、平整，厚度为4~7mm，人造伸腿不用涂刷。图5-2为关铝股份有限公司解州铝厂190kA预焙铝电解槽现场施工的场景。

#### 5.2.4 常温固化TiB<sub>2</sub>涂层阴极

涂抹好的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，放置24小时，实现常温固化。有关常温固化的分析见3.3.2节。

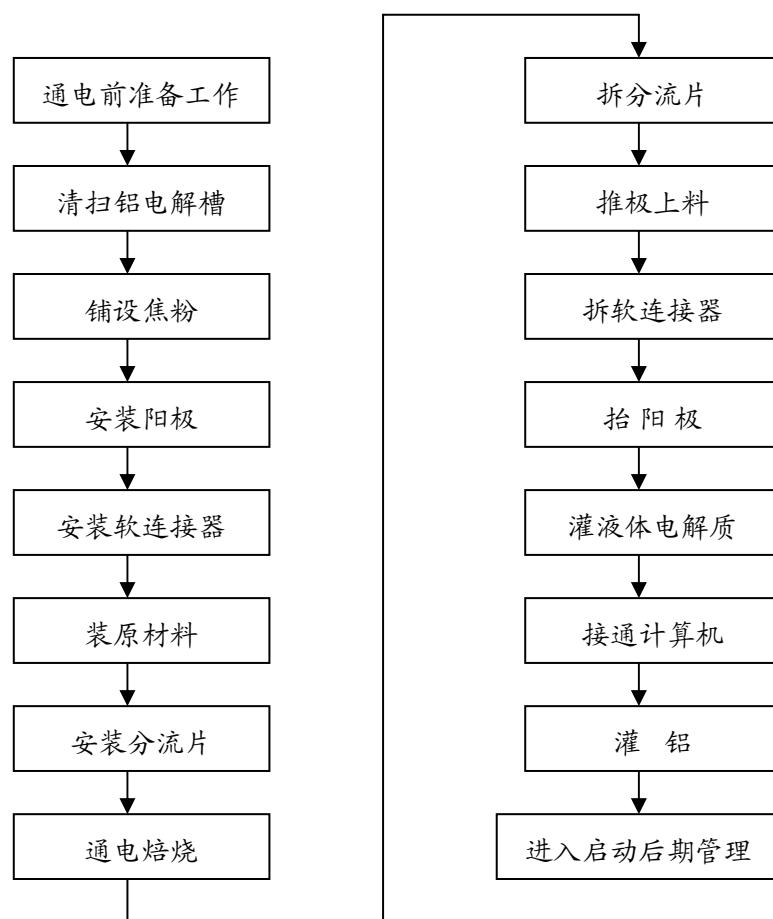


图5-3 焙烧启动工艺流程图

#### 5.2.5 电解槽的焙烧启动及TiB<sub>2</sub>涂层阴极的炭化

山西关铝股份有限公司所采用的190kA预焙铝电解槽在本试验中采取焦粒全电流焙烧方法焙烧铝电解槽。其焙烧启动工艺流程图见图5-3。在要安装阳极及相应的投影正1cm区域摆好围栏，再将焦粉倒入围栏内，用直尺沿围栏的

长度方向刮平焦粉。再进行阳极安放、投入原材料、安装分流片等，检查确认无误后进行停电断开短路口作业，短路口操作完后系列送电。

装炉时少加约700kgNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，其它与正常的焦粒焙烧湿法无效应启动工艺相同，在此过程中，炉温由室温升至约960℃的电解温度（约72小时），TiB<sub>2</sub>涂层得以炭化形成TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

### 5.2.6 电解槽指标的检测

本试验主要考核如下指标：

- ①、考核用焦粒焙烧所产生的热量在线制备TiB<sub>2</sub>涂层阴极的过程中，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的形变情况；实际生产环境下的热冲击、焙烧启动初期的剧烈Na和电解质渗透所引起的Na膨胀对TiB<sub>2</sub>涂层阴极完整性的影响，考查TiB<sub>2</sub>涂层阴极是否与基体碳块脱落等；
- ②、单槽技术台帐，每天正常进行统计，山西关铝股份有限公司解州铝厂的单槽技术台帐包括指标出铝量、实际出铝量及原铝质量等项目；
- ③、炉底压降，用毫伏表按常规方法测定炉底压降，每月测定一次，每次测定四个点；
- ④、原铝中的钛含量，用贝尔德DV-5光电直读光谱仪分析原铝中Ti的含量，每月测定两次。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 TiB<sub>2</sub>涂层阴极的常温固化

工业试验在常温下完成TiB<sub>2</sub>涂层阴极的固化，无须高温固化，不再另加热源，只需要将TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料涂覆于碳基体表面，常温下放置一定的时间后，即可按正常工艺进行铝电解槽的焙烧、启动与生产。常温固化TiB<sub>2</sub>涂层阴极不需要另外增加高温加热固化设备、省去了有关高温固化TiB<sub>2</sub>涂层阴极的工艺，施工容易，方便快捷，省时、省力、省钱。常温固化TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料涂抹4h后开始变硬，24h后就能达到较高的强度，在焦粒焙烧时，能承受得住阳极的压强，表面无裂纹，无气泡。铝电解槽焙烧启动过程中，清除炭渣时，未发现TiB<sub>2</sub>涂层阴极呈块状掉落；TiB<sub>2</sub>涂层阴极与炭块热匹配性能优秀，界面结合好，牢固，无形变，粘接强度达到要求。

### 5.3.2 TiB<sub>2</sub>涂层阴极的炭化过程及电解槽的焙烧启动

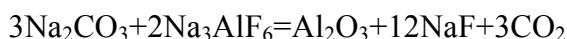
新铝电解槽在进入生产之前，必须经过预热与启动这一重要过程。电解槽预热的目的在于通过一定时间的缓慢加热，使电解槽的内衬得以烘干，阴、阳极温度接近或达到电解槽正常生产温度，阴极碳块间和槽周边的扎糊进行烧结焦化，以减少在后续的启动中发生“热震”，造成阴极破损。

铝电解槽预热到900~950℃时，便可以进行启动。启动的任务是在槽内熔化足量的液体电解质，以适应电解生产需要。

试验槽的槽号为515#，设定同时启动的512#和712#槽为对比槽。

装炉时，试验槽所加的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>比对比槽少，即515#比512#和712#槽少加700kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，然后，根据分子比的分析结果，逐步添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，分子比与对比槽一样维持在1.4左右。启动7天后，515#补充加完700kgNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。也就是说，少加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，分子比仍能维持不变，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极确实起到减缓钠渗透速率的作用。

一般的铝电解槽在焙烧启动初期，大量钠要渗透进入碳阴极内衬内部，从而消耗NaF而降低冰晶石熔盐分子比。为了保持在一定的分子比范围内（1.4左右）进行生产，装炉时，要加入过量的碱。为了更有效的提高分子比，很多厂家采用添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，而不是直接添加NaF。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>加入熔盐电解质中发生下列反应<sup>[89]</sup>：



(5-1)

由式 (5-1) 可知，3mol的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>可以得到12mol的NaF。反之，少加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，对降低分子比也很有效，依式 (5-1) 计算得知，少加700kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，相当于少加了1109kgNaF。少加了这么多的碱，分子比仍维持正常生产水平，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极起到了积极的效果。

启动初期，钠及电解质渗透速度最快。此时期，钠及电解质渗透对槽碳内衬的破坏最大，极易造成电解槽早期破损。TiB<sub>2</sub>涂层阴极减缓钠渗透速度，钠膨胀速度减慢，钠膨胀的危害减小，有利于形成完整、完好的槽内衬，减少了电解槽早期破损的可能性，起到延长槽寿命的作用。

焦粒焙烧后，清除铝电解槽内炭渣时，未发现TiB<sub>2</sub>涂层阴极呈块状掉落，TiB<sub>2</sub>涂层阴极与炭块界面结合好，牢固，粘接强度达到实际生产要求。

试验槽515#与对比槽512#和712#在通电、启动期间阴极和阳极电流分布（平均值、偏差）见表5-2，其阳极电流分布平均值和偏差变化曲线分别见图5-4, 5-5；阴极电流分布（平均值、偏差）见表5-3，其阴极电流分布平均值和偏差变化曲线分别见图5-6, 5-7。通电、启动共需7天，这期间属电解槽预热过

程, 预热的好坏不仅直接影响电解槽的成功启动, 而且关系到电解槽的使用寿命, 从表5-2、5-3和图5-4~5-7可以看出试验槽的阳极和阴极电流分布都要比对比槽均匀, 偏差要小, 说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极发挥了作用, 起到了稳定电流的作用。

表5-2 通电、启动期间阳极电流分布 (平均值、偏差) /mV

	512#		712#		515#	
	平均值	偏 差	平均值	偏 差	平均值	偏 差
第一天	6.95	5.34	7.17	5.92	7.07	2.84
第二天	7.24	4.02	7.15	5.49	6.98	5.39
第三天	7.04	4.52	6.73	3.27	6.54	3.45
第四天	7.39	7.48	7.03	3.31	6.50	3.26
第五天	7.05	0.96	6.99	0.70	6.85	0.16
第六天	7.32	1.24	6.51	0.40	6.61	0.19
第七天	7.22	0.73	6.51	0.40	6.60	0.13
平均值	7.17	3.47	6.87	2.78	6.74	2.20
偏 差	0.03	6.63	0.08	5.56	0.05	4.29

注: 电流分布测量采取测量导杆等距离电压降的方法, 其原理为设铝导杆等距离的电阻恒定, 这样一定电阻的电压变化可以反映电流的变化, 可用普通毫伏表测量, 下同。

表5-3 通电、启动期间阴极电流分布 (平均值、偏差) /mV

	512#		712#		515#	
	平均值	偏 差	平均值	偏 差	平均值	偏 差
第一天	4.99	2.57	4.85	1.92	5.23	1.41
第二天	5.33	1.23	5.15	1.49	5.26	0.87
第三天	5.22	1.07	5.33	1.27	4.99	0.55
第四天	5.33	1.52	5.03	1.31	4.99	0.39
第五天	5.21	0.03	5.49	0.04	4.94	0.06
第六天	5.32	0.03	5.51	0.03	4.95	0.05
第七天	5.30	0.02	5.51	0.03	4.95	0.05
平均值	5.24	0.92	5.27	0.78	5.04	0.48
偏 差	0.01	0.93	0.02	0.56	0.02	0.26

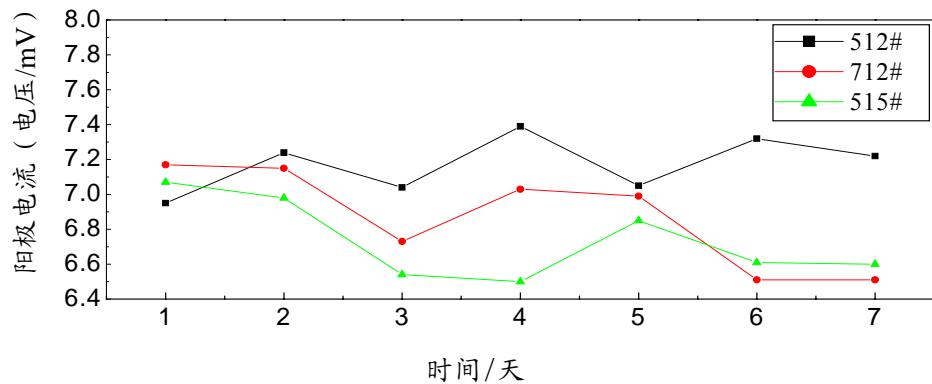


图5-4 阳极电流分布平均值变化曲线

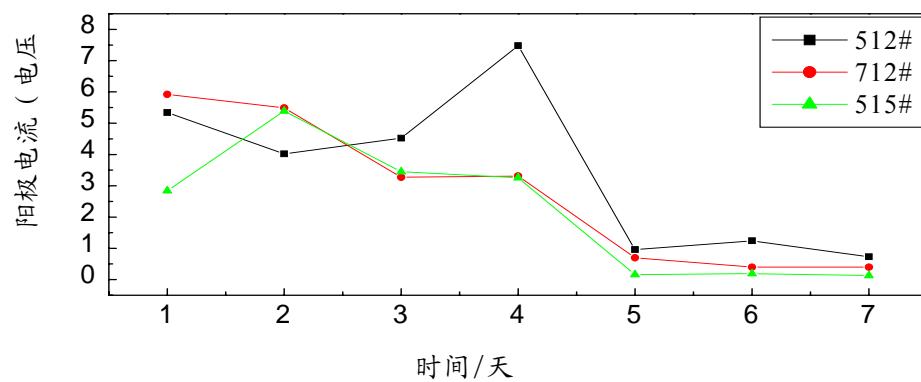


图5-5 阳极电流分布偏差变化曲线

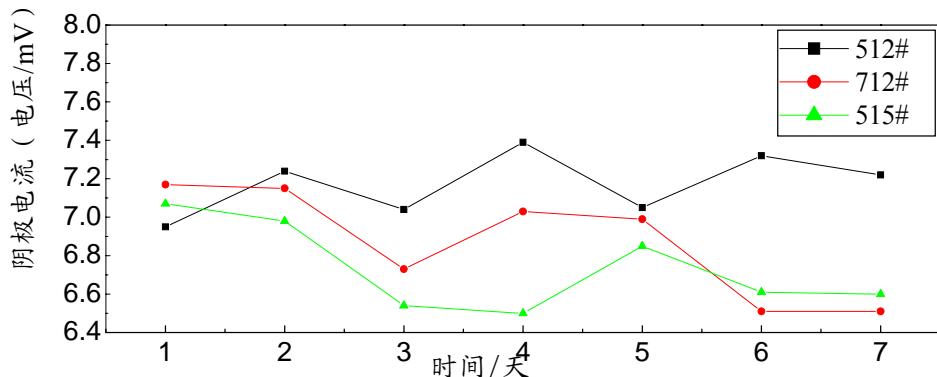


图5-6 阴极电流分布平均值变化曲线

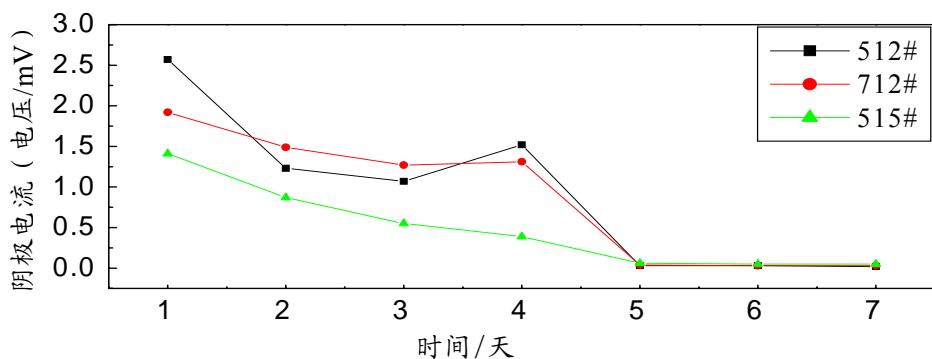


图5-7 阴极电流分布偏差变化曲线

### 5.3.3 TiB<sub>2</sub>涂层阴极的寿命分析

统计铝液中的Ti含量，计算出平均值；计算出铝总量，就可以算出TiB<sub>2</sub>的损失率，从而推算出TiB<sub>2</sub>涂层阴极在电解槽中存在的时间。

$$\rho = \frac{1.46 \times \Delta W_{Ti} \% \times W_{Al}}{W_{TiB_2}} \times 100\%$$

(5-2)

式 (5-2) 中： $\rho$  为涂层中TiB<sub>2</sub>的损失率；1.46为TiB<sub>2</sub>分子中TiB<sub>2</sub>质量与Ti质量之比值； $\Delta W_{Ti} \%$ 为涂层磨损进入铝液而引起铝液中Ti含量的增加量，应为试验槽铝液中的Ti含量减去对比槽铝液中的Ti含量； $W_{Al}$ 为出铝量； $W_{TiB_2}$ 为涂层中TiB<sub>2</sub>的含量。

表5-4, 5-5分别列出了试验槽和对比槽在不同生产时间的出铝量及铝液中的Ti含量，数据取自“电解车间原铝计量报告单”；Ti含量是每月测定值的平均值。根据表5-4, 5-5中的数据，用式 (5-2) 进行计算，得到表5-6中的数据。

表5-4 515#试验槽与对比槽512#出铝量统计记录 (单位: kg)

时间	512#	515#
2003年8月	42349	—
2003年9月	42534	42949
2003年10月	40268	37841
2003年11月	40872	43297
2003年12月	34663	38855
2004年1月	46273	44142
2004年2月	41595	42179
2004年3月	40257	40515
2004年4月	41205	42748
2004年5月	42098	42666
2004年6月	42465	46429
平均值	38714.32	38777.55
总计	425857.54	387775.49

表5-5 515#试验槽与512#对比槽的Ti含量分析 (wt%  $\times 10^{-4}$ )

时间	515#	512#	$\Delta W_{Ti}$
2003年9月	76	48	28

2003年10月	50	35	15
2003年11月	30	36	-6
2003年12月	36	30	6
2004年1月	33	23	10
2004年2月	27	25	2
2004年3月	20	19	1
2004年4月	20	16	4
2004年5月	30	23	7
2004年6月	27	25	2

表5-6 515#试验槽TiB<sub>2</sub>涂层的损失率随生产时间的变化

时间/月	1	2	3	4	5	6	7	8	9
涂层损失率	4.60	2.23	-0.998	0.988	1.70	0.324	0.62	1.15	0.357

从表5-6中可以看出，515# TiB<sub>2</sub>涂层阴极试验槽的在运行了近一年的时间内，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的损失一直很小，平均为每月1.22%，最大仅为4.60%，可见TiB<sub>2</sub>涂层粘结程度很强，将表5-10中的数据转换为图5-8更为直观。说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极具有较长的寿命，可以达到五年以上，完整并具有较好的耐磨性，在现行槽上起到延长槽寿命的作用，有望用于导流型铝电解槽。

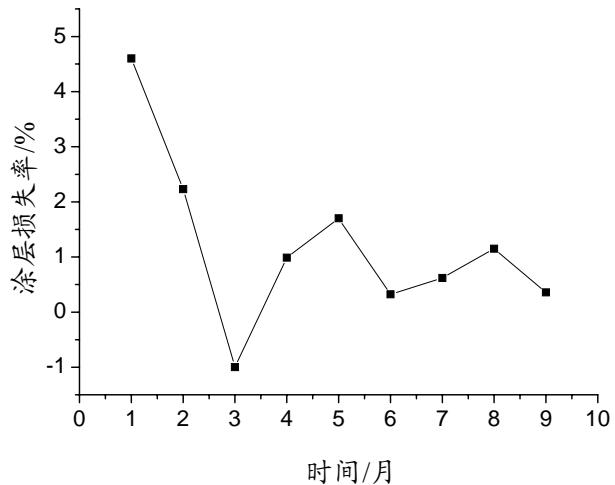


图5-8 515#槽涂层损失率随时间变化曲线

### 5.3.4 电解槽电流分布

正常生产后，阳极投影区下，阴极表面干净、光洁，无沉淀或结壳，炉膛规整，阴极、阳极电流分布均匀。表5-7~5-9分别列出了试验槽和对比槽的阴极电流分布。从表上可以很清楚的看出，阴极电流分布试验槽比对比槽均匀。

表5-7 512#对比槽正常期阴极电流分布记录 (单位: mV)

钢棒 年 月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
03	A	7	20	19	22	15	23	22	20	23	20	18	20	21	17	19	15
	B	12	15	20	19	21	22	22	26	25	20	21	20	14	16	18	20
03	A	6	11	16	22	19	21	18	24	23	21	19	18	20	18	18	18
	B	11	14	19	20	20	21	23	23	22	20	20	18	15	10	14	18
03	A	10	11	18	19	20	20	23	27	23	22	21	20	19	14	15	17
	B	9	20	19	22	18	17	20	23	24	22	18	21	18	16	21	20
03	A	13	18	28	21	19	21	26	22	26	21	20	18	18	23	18	15
	B	13	13	18	19	17	20	22	24	22	21	20	21	16	13	13	20
03	A	11	13	18	20	18	23	20	25	24	20	20	21	20	18	18	19
	B	13	15	19	22	20	23	23	26	24	23	21	20	20	19	20	20
04	A	11	13	21	22	20	21	19	25	24	21	18	19	20	16	18	19
	B	12	13	19	21	20	18	23	23	21	20	21	19	18	17	15	16
04	A	12	14	17	18	18	18	23	25	23	21	19	21	19	21	16	18
	B	11	14	19	21	19	20	24	23	21	20	21	17	16	16	14	16
04	A	23	21	11	12	7	7	9	8	7	7	7	7	10	6	6	5
	B	20	21	21	18	20	18	22	22	22	21	17	22	18	19	18	17
04	A	21	19	10	13	8	8	10	6	9	10	7	8	10	7	8	7
	B	19	22	20	18	19	17	23	23	20	23	21	20	17	19	17	18
04	A	20	20	13	12	6	9	11	8	10	11	8	9	10	10	10	8
	B	20	20	24	18	19	19	21	24	19	23	19	22	17	19	18	19
04	A	20	7	11	11	5	7	6	4	5	7	6	7	5	7	6	4
	B	21	21	24	24	23	20	24	24	26	24	10	25	22	20	26	

表5-8 712#对比槽正常期阴极电流分布记录 (单位: mV)

钢棒 年 月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
03	A	13	12	23	18	18	19	24	20	22	20	22	23	25	23	21	23

08	B	20	13	22	17	18	17	17	14	20	21	19	21	21	24	21	21
03	A	7	21	20	23	23	16	19	15	14	23	18	24	21	19	18	15
09	B	9	14	17	26	21	20	11	15	13	20	20	21	22	15	17	18
03	A	16	18	18	19	23	18	15	17	20	23	18	20	16	21	20	19
10	B	9	20	20	24	22	17	15	20	21	19	23	20	18	13	19	18
03	A	14	17	20	23	20	16	20	19	23	20	21	22	24	20	21	20
11	B	8	15	17	18	16	18	14	17	17	20	19	21	17	16	17	18
03	A	14	17	18	20	20	18	20	18	20	22	20	25	24	23	19	19
12	B	7	15	18	18	22	17	15	17	14	19	21	20	15	20	20	20
04	A	15	18	20	23	22	17	20	20	22	18	23	19	24	20	20	21
01	B	8	15	18	22	21	19	17	17	20	20	20	21	16	15	17	17
04	A	14	13	20	24	23	18	20	21	22	22	22	19	23	21	18	22
02	B	10	16	18	17	17	16	15	19	18	19	20	21	18	15	16	19
04	A	7	10	6	10	7	14	6	8	14	2	4	12	14	10	13	14
03	B	10	14	16	19	18	18	20	20	17	19	20	16	18	19	18	18
04	A	7	6	8	7	8	4	9	10	13	7	9	12	12	9	15	15
04	B	13	13	18	17	22	23	22	25	17	20	17	19	15	20	22	17
04	A	6	9	5	7	9	8	8	11	16	10	13	10	14	11	14	15
05	B	16	18	24	25	23	23	24	21	24	26	21	22	24	25	25	25
04	A	7	7	9	7	5	5	5	7	4	7	6	7	6	7	8	7
06	B	17	20	25	25	24	26	24	23	25	24	25	21	25	26	24	24

表5-9 515#涂层阴极试验槽正常期阴极电流分布记录 (单位: mV)

钢棒 年 月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
03	A	12	6	19	17	12	9	13	10	16	9	14	13	14	19	16	8
08	B	12	5	16	13	12	10	15	19	8	13	15	14	15	9	8	10
03	A	13	5	18	16	12	7	14	9	14	8	14	13	14	13	14	8
09	B	10	5	15	14	12	11	15	20	9	13	16	14	16	10	8	10
03	A	8	18	25	28	24	18	17	11	22	23	19	15	19	18	17	13
10	B	15	14	20	19	14	16	25	28	14	18	22	20	17	10	13	19
03	A	5	7	9	8	6	10	8	10	12	14	10	8	12	11	15	13

11	B	8	9	10	11	15	17	17	17	20	22	17	15	18	17	15	15	16
03	A	10	11	14	16	18	17	19	19	16	19	17	17	22	25	20	16	
12	B	8	6	9	5	11	10	9	16	16	15	17	16	15	15	12	10	
04	A	6	9	10	10	12	15	14	16	11	13	15	13	10	15	16	12	
01	B	9	10	6	13	15	15	17	19	19	22	25	21	20	18	13	11	
04	A	7	8	12	10	16	18	19	21	24	24	22	22	19	18	17	14	
02	B	6	9	10	11	13	16	16	15	17	16	20	23	20	18	16	13	
04	A	10	8	10	8	6	6	8	7	5	5	5	6	7	5	4	5	
03	B	19	19	20	19	20	20	19	20	19	19	20	16	17	19	19	11	
04	A	11	7	12	6	9	11	8	6	11	14	8	10	7	6	6	7	
04	B	18	14	19	16	15	18	18	18	22	18	18	18	21	25	27	21	
04	A	12	8	10	8	9	9	8	7	9	8	8	8	6	6	7	8	
05	B	23	21	23	20	16	18	18	17	20	19	18	19	21	23	21	21	
04	A	7	7	9	7	5	5	5	7	4	7	6	7	6	7	8	7	
06	B	17	20	25	25	24	26	24	23	25	24	25	21	25	26	24	24	

### 5.3.5 电解槽炉底压降

电解槽随着时间的延长，阴极碳块的性质会发生变化，使阴极压降大幅度增加。测定炉底压降，既可以了解炉底变化情况，为正确调整技术条件提供依据，也可以为改进电解槽砌筑安装积累资料。

表5-10列出了启动后不同生产时期试验槽和对比槽的炉底压降，它是由每月测定的四个点的炉底压降值平均而得。

由于TiB<sub>2</sub>涂层阴极与铝液的良好润湿性，阻止或减缓了钠和熔盐电解质的渗透，降低了阴极材料的平衡钠膨胀率，减小了钠和熔盐电解质渗透对阴极内衬造成破坏的几率，在阴极钢棒和碳阴极之间的界面区域的沉积物减少，阴极内衬内部的裂纹、缺陷减少；TiB<sub>2</sub>涂层阴极的表面的毛细孔为铝液所占据，沉淀难以生成，并促使阴极电流分布趋均匀，所以TiB<sub>2</sub>涂层阴极槽炉底压降较低。试验槽的炉底压降比对比槽的炉底压降约低10mV左右，特别是后期更多，达50mV左右，这一试验事实充分说明了这一点。

表5-10 试验槽和对比槽在不同生产时期的炉底压降 (单位: mV)

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
512#	351	362	365	366	357	363	402	481	355	374
712#	351	362	357	355	359	364	362	405	367	387

515#	350	356	355	358	354	358	344	336	318	330
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

### 5.3.6 电流效率

电流效率是铝电解生产过程中的一项非常重要的技术经济指标。它在一定程度上反映着铝电解生产的技术和管理水平。电流效率的大小是实际产铝量和理论产铝量之比。通过计算得试验槽和对比槽的电流效率, 见表5-11。

表5-11 515#试验槽与512#对比槽的电流效率

时间	512#	515#
2003年9月	48.60	56.51
2003年10月	91.19	89.68
2003年11月	88.83	85.67
2003年12月	91.17	96.82
2004年1月	91.40	89.58
2004年2月	79.92	93.79
2004年3月	98.31	92.66
2004年4月	90.14	91.37
平均值	84.95	87.01

经计算, TiB<sub>2</sub>涂层阴极试验槽的平均电流效率比对比槽高了2.06%, 说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极起到了提高电解槽电流效率的作用。试验槽和对比槽的电解条件基本一致, 造成试验槽和对比槽电流效率的差异主要是铝液与熔盐电解质之间界面的稳定性。

## 5.4 本章小结

本章主要是对实验室优化后的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方进行工业试验考核, 试验对象为山西关铝股份有限公司的三台预焙铝电解槽, 考核在用焦粒焙烧所产生的热量制备TiB<sub>2</sub>涂层阴极的过程中, TiB<sub>2</sub>涂层阴极的形变情况; 实际生产环境下的热冲击, 焙烧启动初期的剧烈Na和电解质渗透所引起的Na膨胀对TiB<sub>2</sub>涂层阴极完整性的影响; 以及考核TiB<sub>2</sub>涂层阴极寿命, 检验TiB<sub>2</sub>涂层阴极铝电解槽和对比槽的电流效率、炉底压降等工业指标。得出如下结果:

(1) 实验室优化后的导流型铝电解槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极应用于现行大型预焙铝电解槽, 涂层不开裂、不分层、不脱落, 表观形貌好。

(2) 检测了TiB<sub>2</sub>涂层阴极试验槽515#与对比槽512#和712#在通电、启动期间阴极和阳极电流分布(平均值、偏差)，通电、启动共需7天，这期间属电解槽预热过程，预热的好坏不仅直接影响电解槽的成功启动，而且关系到电解槽的使用寿命，得出试验槽的阳极和阴极电流分布都要比对比槽均匀，偏差要小，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极发挥了作用，起到了稳定电流的作用。

(3) 515#试验槽的在运行了近一年的时间内，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的损失率一直很小，平均为每月1.22%，最大仅为4.60%，可见TiB<sub>2</sub>涂层阴极粘结程度很强，TiB<sub>2</sub>涂层阴极具有较长的寿命，可以达到五年以上，完整并具有较好的耐磨性，可望用于导流型铝电解槽。

(4) 正常生产后，阳极投影区下，阴极表面干净、光洁，无沉淀或结壳，炉膛规整，电流分布试验槽比对比槽均匀。

(5) TiB<sub>2</sub>涂层阴极试验槽炉底压降较低。试验槽的炉底压降比对比槽的炉底压降约低10mV左右，特别是后期更多，达到50mV左右。

(6) 试验槽的平均电流效率比对比槽高2.06%，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极起到了提高电解槽电流效率的作用。实验槽和对比槽的电解条件基本一致，造成试验槽和对比槽电流效率的差异主要是铝液与熔盐电解质之间界面的稳定性。炉底压降降低、电流效率提高等说明作者所研制的TiB<sub>2</sub>涂层阴极具有前人有研制TiB<sub>2</sub>阴极涂层的优异性能。

(7) 工业生产试验的现场数据为在导流型铝电解槽中应用TiB<sub>2</sub>涂层阴极积累了经验和第一手现场数据。工业生产试验的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方为：TiB<sub>2</sub>(SHS法)粉末：10~24 mass%；TiB<sub>2</sub>(邦德)粉末：14~36mass%；TA(形稳粒子增强剂)：6 mass%；石油焦：3 mass%；阴极碎：2 mass%；其它碳素粉末：1~10 mass%；短碳纤维：0.5~4.0 mass%；其它增强剂：2~8 mass%；呋喃树脂：6~15 mass%；其它树脂：5~15 mass%；混合有机溶剂：10~30 mass%；复合固化剂：0.5~3 mass%。

## 第六章 结论与展望

### 6.1 结论

作者所在研究所从上世纪八十年代开始研究TiB<sub>2</sub>阴极涂层以来取得了很大的成绩，为后来者的研究奠定了坚实的基础。鉴于现行铝电解槽能耗高、电流效率低等缺点，导流型铝电解槽的研发成为目前技术条件下最有效和最具有长远意义的选择，是最有可能取代现行预焙槽的候选新型铝电解槽之一。新型铝电解槽的开发，材料研制至关重要，导流型铝电解槽阴极斜坡上的TiB<sub>2</sub>涂层阴极要求有大厚度的TiB<sub>2</sub>涂层阴极并保持其与铝液良好润湿、优异的导电性等性能。本文的主要任务就是在广泛的文献查阅和前人工作基础上，就保持TiB<sub>2</sub>涂层阴极其它优良性能的前提下对导流型铝电解槽用大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极的制备和性能进行研究，一方面通过添加形稳粒子增强剂TA来提高TiB<sub>2</sub>涂层阴极与基体的热匹配性能及其抵抗热膨胀/收缩的能力，同时考查其导电性，找到同时满足两条件的交叉点；另一方面从原料的粒度出发，研究颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响，并以密度为颗粒级配的表征参数。从两方面都得到了性能良好的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，并综合两方面结果设计TiB<sub>2</sub>涂层阴极工业试验配方，主要研究内容与成果如下：

#### 6.1.1 TiB<sub>2</sub>涂层阴极导电性研究

电阻率对于铝电解用阴极材料来说，是一个非常重要的物理参数，它直接关系到铝电解能耗等问题，电阻率越小越好。TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极的导电性能与糊料中基体和功能体密切相关。研究所先前的TiB<sub>2</sub>阴极涂层已经具有很好的与铝液润湿性和优良的导电性等性能，但该TiB<sub>2</sub>阴极涂层线性膨胀系数和收缩率以及与炭素基体的匹配性能还不够，不能制备出大厚度的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。导流型铝电解槽要求能制备出不开裂、不分层、不脱落的大厚度（12 ~15mm）TiB<sub>2</sub>阴极涂层，同时又保持原有优良导电性等性能，显然，现有的TiB<sub>2</sub>阴极涂层无法满足这一要求，本文的目标就是针对这一不足研发能够满足导流型铝电解槽用的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

TiB<sub>2</sub>涂层的力学性能与粉末原料、粘接剂和固化剂等因素有关，本章从粉末原料的角度着手，选择一种形稳粒子增强剂TA来改善TiB<sub>2</sub>涂层阴极的力学性能，并测试TiB<sub>2</sub>涂层阴极的导电性，得到了如下结论：

(1) 首先测试分析了不同方法生产的TiB<sub>2</sub>粉末的物理化学性质，并分别制备TiB<sub>2</sub>涂层阴极测试其电阻率。得出用自蔓延高温合成法（SHS法）生产的TiB<sub>2</sub>粉末具有更优良的物理化学性质，该粉末的杂质含量较低，C、O的含量仅为0.50mass%和0.64mass%；并测试了用该TiB<sub>2</sub>粉末所制备的TiB<sub>2</sub>涂层阴极的电阻率，发现电阻率随温度的变化在低温时较大，随着温度的升高，电阻率急剧下降，960℃时，电阻率降至30.3  $\mu\Omega \cdot m$ 。不添加TA的TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极的电阻率优于国标铝电解用半石墨阴极碳块的要求，可以用于实际铝电解生产。所以本文后面的试样原料的主要TiB<sub>2</sub>粉末均选用SHS法生产的。

(2) 由于碳热法生产的TiB<sub>2</sub>粉末的价格远远低于SHS法生产的TiB<sub>2</sub>粉末，测试了混合合适含量的两种方法生产TiB<sub>2</sub>粉末的TiB<sub>2</sub>涂层阴极高温电阻率，960℃时为42  $\mu\Omega \cdot m$ ，这也能够满足实际铝电解生产要求，同时降低了TiB<sub>2</sub>涂层阴极的成本。

(3) 添加形稳粒子增强剂TA的TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极的电阻率随温度变化的趋势与不添加TA的TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极相同。添加TA会使TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极的电阻率增大，室温电阻率增大，对铝电解生产影响不大；高温（960℃）电阻率增大会直接影响正常铝电解生产。形稳粒子增强剂TA的添加量小于6%时，TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极的电阻率均符合于GB8744-88的要求；大于6%时，电阻率大幅升高；TA的添加量最多不能超过6%。

(4) 通过测试分析TA含量对TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极电阻率的影响，最后选择既能够增强TiB<sub>2</sub>涂层阴极力学性能又能满足铝电解要求的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方为：TiB<sub>2</sub>粉末：24~60 mass%；TA：6 mass%；碳素粉末：3~15 mass%；短碳纤维：0.5~4.0 mass%；其它增强剂：2~8 mass%；呋喃树脂：6~15 mass%；其它树脂：5~15 mass%；混合有机溶剂：10~30 mass%；复合固化剂：0.5~3 mass%。并用该配方成功制备出了大厚度（12~15mm）TiB<sub>2</sub>复合涂层阴极，经过高温炭化后，涂层试样不开裂、不分层、不脱落，表观形貌较好。

### 6.1.2 颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能影响的研究

原料的颗粒级配对材料的性能有影响，本章主要研究了TiB<sub>2</sub>（宁夏SHS法生产）、TiB<sub>2</sub>（邦德）、石油焦、阴极碎四种原料对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响。通过正交实验设计了不同级配的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方，为了探求颗粒级配与TiB<sub>2</sub>涂层阴极热匹配性和抵抗热膨胀/收缩性等性能的关系，以各TiB<sub>2</sub>涂层阴极试样的密度为颗粒级配考查指标，测试了各试样的体积密度，并在大碳块上制备了不同颗粒级配大厚度TiB<sub>2</sub>涂层阴极。研究颗粒级配对TiB<sub>2</sub>涂层阴极性能的影响，得出如下结论：

(1) 测试并分析了四种原料的粒度分布。得出TiB<sub>2</sub>（宁夏）的粒度范围

为0.05~35.5 $\mu\text{m}$ 、 $\text{TiB}_2$ （邦德）的粒度范围为0.05~88.9 $\mu\text{m}$ 、石油焦的粒度范围为0.36~477 $\mu\text{m}$ 、阴极碎的粒度范围为0.36~555.7 $\mu\text{m}$ ，总体上 $\text{TiB}_2$ （邦德）颗粒比 $\text{TiB}_2$ （宁夏）颗粒粗大，石油焦颗粒要比阴极碎颗粒粗大。 $\text{TiB}_2$ （宁夏）的粒度范围集中在3~12 $\mu\text{m}$ ， $\text{TiB}_2$ （邦德）的粒度范围集中在6~20 $\mu\text{m}$ ；石油焦的粒度范围集中在20~260 $\mu\text{m}$ ，阴极碎的粒度范围集中在2~120 $\mu\text{m}$ 。

（2）通过正交实验来考查颗粒级配对 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极体积密度的影响，发现两种 $\text{TiB}_2$ 组合对 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极密度的影响大于石油焦和阴极碎组合对 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极密度的影响。最大密度配方为配方七，此时 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的密度为1.97 $\text{g}/\text{cm}^3$ ，配方七是 $\text{TiB}_2$ 比例为2:3，石油焦与阴极碎比例为3:2。

（3）在大碳块上制备了十六种配方的大厚度 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极，发现密度大，颗粒级配好的配方四和七的界面结合情况较其它配方好，没有明显的开裂和裂纹出现。相反，颗粒粒度单一的配方一和配方十六开裂严重，界面全部上翘开裂。本章从物料颗粒级配的角度出发，以密度为表征，发现密度与 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试样的热匹配性能有关系，密度大热匹配性能好；而密度大的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试样是颗粒级配合适的配方，从而，在本章的研究范围内得出合适的颗粒级配有利于提高 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的热匹配性和抵抗热膨胀/收缩性等性能。

（4）由于基本配方的不变， $\text{TiB}_2$ 涂层阴极仍具有良好的其它优异性能，通过测试分析，最后颗粒级配好、力学性能好的配方七为最佳的配方。该配方为： $\text{TiB}_2$ （SHS法）粉末：12~25 mass%； $\text{TiB}_2$ （邦德）粉末：18~40mass%；石油焦：3 mass%；阴极碎：2 mass%；其它碳素粉末：1~10 mass%；短碳纤维：0.5~4.0 mass%；其它增强剂：2~8 mass%；呋喃树脂：6~15 mass%；其它树脂：5~15 mass%；混合有机溶剂：10~30 mass%；复合固化剂：0.5~3 mass%。

### 6.1.3 导流槽用 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极在现行大型预焙铝电解槽上进行工业生产试验

本章主要是对实验室优化后的 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极配方进行工业试验考核，试验对象为山西关铝股份有限公司的三台预焙铝电解槽，考核在用焦粒焙烧所产生的热量制备 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的过程中， $\text{TiB}_2$ 涂层阴极的形变情况；实际生产环境下的热冲击，焙烧启动初期的剧烈Na和电解质渗透所引起的Na膨胀对 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极完整性的影响；以及考核 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极寿命，检验 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极铝电解槽和对比槽的电流效率、炉底压降等工业指标。得出如下结果：

（1）实验室优化后的导流型铝电解槽用 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极应用于现行大型预焙铝电解槽，涂层不开裂、不分层、不脱落，表观形貌好。

（2）检测了 $\text{TiB}_2$ 涂层阴极试验槽515#与对比槽512#和712#在通电、启动期间阴极和阳极电流分布（平均值、偏差），通电、启动共需7天，这期间属

电解槽预热过程，预热的好坏不仅直接影响电解槽的成功启动，而且关系到电解槽的使用寿命，得出试验槽的阳极和阴极电流分布都要比对比槽均匀，偏差要小，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极发挥了作用，起到了稳定电流的作用。

(3) 515#试验槽的在运行了近一年的时间内，TiB<sub>2</sub>涂层阴极的损失率一直很小，平均为每月1.22%，最大仅为4.60%，可见TiB<sub>2</sub>涂层阴极粘结程度很强，TiB<sub>2</sub>涂层阴极具有较长的寿命，可以达到五年以上，完整并具有较好的耐磨性，可望用于导流型铝电解槽。

(4) 正常生产后，阳极投影区下，阴极表面干净、光洁，无沉淀或结壳，炉膛规整，电流分布试验槽比对比槽均匀。

(5) TiB<sub>2</sub>涂层阴极试验槽炉底压降较低。试验槽的炉底压降比对比槽的炉底压降约低10mV左右，特别是后期更多，达到50mV左右。

(6) 试验槽的平均电流效率比对比槽高2.06%，说明TiB<sub>2</sub>涂层阴极起到了提高电解槽电流效率的作用。实验槽和对比槽的电解条件基本一致，造成试验槽和对比槽电流效率的差异主要是铝液与熔盐电解质之间界面的稳定性。炉底压降降低、电流效率提高等说明作者所研制的TiB<sub>2</sub>涂层阴极具有前人有研制TiB<sub>2</sub>阴极涂层的优异性能。

(7) 工业生产试验的现场数据为在导流型铝电解槽中应用TiB<sub>2</sub>涂层阴极积累了经验和第一手现场数据。工业生产试验的TiB<sub>2</sub>涂层阴极配方为：TiB<sub>2</sub> (SHS法) 粉末：10~24 mass%；TiB<sub>2</sub> (邦德) 粉末：14~36mass%；TA (形稳粒子增强剂)：6 mass%；石油焦：3 mass%；阴极碎：2 mass%；其它碳素粉末：1~10 mass%；短碳纤维：0.5~4.0 mass%；其它增强剂：2~8 mass%；呋喃树脂：6~15 mass%；其它树脂：5~15 mass%；混合有机溶剂：10~30 mass%；复合固化剂：0.5~3 mass%。

## 6.2 展望与建议

(1) 本文在研制导流型铝电解槽用TiB<sub>2</sub>涂层阴极的过程中，主要是在宏观层面研究增强剂或者不同颗粒组合对涂层阴极性能的影响。建议可以进一步从微观结构上来考虑，一方面从分子层面探讨糊料从低温到高温转变过程中结构的变化，及其对转变为涂层阴极后性能的影响；另一方面，探讨TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料经过高温炭化后，涂层阴极结构对其性能的影响，以及碳素基体与涂层阴极之间的相互作用，从而得到性能优异的TiB<sub>2</sub>涂层阴极。

(2) 改进目前TiB<sub>2</sub>涂层阴极手工涂敷工艺，建议研究TiB<sub>2</sub>涂层阴极糊料的喷涂成型工艺，使糊料能够均匀分布于铝电解槽目标部位，得到均匀平整的TiB<sub>2</sub>涂层阴极，并能够提高施工的自动化程度。

(3) 进一步研究降低TiB<sub>2</sub>涂层阴极成本的方法和措施，在制备性能优

异、价格低廉的  $TiB_2$ 涂层阴极上下工夫。

## 参考文献

- [1] K. Grjotheim and H. Kvande. Introduction to Aluminium Electrolysis, 2nd Edition. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1993. 6~25
- [2] Theodore R. Beck. A Non-Consumable Metal Anode for Production of Aluminum with Low-Temperature Fluoride Melts. In: J Evans, eds. Light Metals 1995. Warrendale PA, USA: TMS, 1995. 355~360
- [3] Warren E. Haupin. Principles of Aluminum Electrolysis. In: J Evans, eds. Light Metals 1995. Warrendale PA, USA: TMS, 1995. 195~203
- [4] J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, et al. Aluminium Electrolysis, 3rd edition. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2001. 8~22
- [5] K. Grjotheim, C. Krohn and M. Malinovsky, et al. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall–Héroult Process, 2nd Edition. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. 3~21
- [6] C. Vanvoren, P. Homsi, and J. L. Basquin, et al. Ap50: The Pechiney 500kA Cell. In: J L Anjier, eds. Light Metals 2001. Warrendale PA, USA: TMS, 2001. 221~226
- [7] R. P. Pawlek. 75 Years Development of Aluminum Electrolysis Cells. Aluminium, 1999, 75(9): 734~742
- [8] R. P. Pawlek. Review of the Aluminum Reduction Sessions, Part I. Aluminium, 1999, 75 (7/8): 621~625
- [9] R. P. Pawlek. Review of the Aluminum Reduction Sessions, Part II. Aluminium, 1999, 75 (11): 1006~1009
- [10] R. Huglen, H. Kvande. Global Considerations of Aluminium Electrolysis on Energy and Environment. In: Subodh K Das, eds. Light Metals 1994. Warrendale PA, USA: TMS, 1994. 373~380
- [11] H. A. Oye, N. Mason, R. D. Peterson, et al. Aluminum: Approaching the New Millennium JOM, 1999, 51 (2): 29~42
- [12] Brown G. D., Hardie G. J., Shaw R. W., et al. TiB<sub>2</sub> Coated Aluminium Reduction Cells: Status and Future Direction of Coated Cell in Comalco. B.Welch, Aluminium Smelting Conference. Queenstown, New Zealand, Nov. 26, 1998: 529~538

- [13] Aluminum Industry Technology Roadmap [EB/OL].  
[http://www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/al\\_roadmap.pdf](http://www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/al_roadmap.pdf), 2003-4-17
- [14] 李丽静. 2004年小浪底发电首次突破50亿度大关[EB/OL].  
[http://www.ha.xinhuanet.com/fuwu/qyzc/2005-01/07/content\\_3520627.htm](http://www.ha.xinhuanet.com/fuwu/qyzc/2005-01/07/content_3520627.htm)
- [15] X. A. Liao, Y. Z. Huang, Y. X. Liu. Potline-scale application of TiB<sub>2</sub> Coating in Hefei Aluminum and Carbon Plant. In: Euel R Cutshall, eds. Light Metals 1998, Warrendale, PA, USA: TMS, 685~688
- [16] X. A. Liao, Harald A. Øye. Effects of Carbon-Coatings on Sodium Expansion of the Cathode in Aluminum electrolysis. In: J P McGeer, eds. Light Metals 1999, Warrendale, PA, USA: TMS, 1999. 629~636
- [17] Martin Dionne, Gilles L'Esperance, Amir Mirtchi. Wetting of TiB<sub>2</sub>-Carbon Material Composite. In: C Edward Eckert, eds. Light Metals 1999, Warrendale, PA, USA: TMS, 1999. 389~394
- [18] Alcorn T.R., Tabereaux A.T., Richards N.E.. Operational Results of Pilot Cell Test With Cermet Inert Anodes. In: Subodh K eds. Light Metals 1993, Warrendale, PA, USA: TMS, 1993. 433~443
- [19] Jeff Keniry. The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells. JOM, 2001, 53(5): 43~47
- [20] Alton Tabereaux, Jim Brown, Ivan Eldridge. The Operational Performance of 70kA Prebake Cells Retrofitted With TiB<sub>2</sub>-G Cathode Elements. In: Barry Welch, eds. Light Metals 1998, Warrendale, PA, USA: TMS, 1998. 257~264
- [21] Vittorio de Nora. Cell for aluminum electrowinning. US Patent, 6093304, 2000-07-25
- [22] Georges B. S. Aluminum production cell and cathode. US Patent, 6358393, 2002-03-19
- [23] Curtis J. McMinn. A Review of RHM Cathode Development. In: Euel R Cutshall, eds. Light Metals 1992. Warrendale PA, USA: TMS, 1992: 419~425
- [24] R. E. Hanneman, H. W. Hayden, W. Goodnow, et al. Report of the American society of mechanical engineers technical working group on inert anode technologies. Washington D C: The U. S. Department of Energy Office of Industrial Technologies, July 1999. 43~52
- [25] Vittorio de Nora, Nassau. B., Jainagesh A. S., et al. Method for production of aluminum using protected carbon-containing components. US Patent, 5651874, 1997-07-29

- [26] K. Billehaug, H. A. Oye. Inert Cathodes For Aluminum Electrolysis in Hall–Héroult Cells (I). *Aluminium*, 1980, 56(10): 642~648
- [27] K. Billehaug, H. A. Oye. Inert Cathodes and Anodes For Aluminum Electrolysis in Hall–Héroult Cells (II). *Aluminium*, 1980, 56(11): 713~718
- [28] Rudolf P. Pawlek. Aluminum Wettable Cathodes: An Update. *Light Metals* 2000. Warrendale PA, USA: TMS, 2000: 449~454
- [29] 邱竹贤. 铝工业应用新型电极材料的研究, 轻金属, 2001, (9): 30~34
- [30] J. L. Dewey. Refractory Lining for Alumina Reduction Cells. U S, Patent, 3093570
- [31] De Nora Vittorio, Sekhar Jainagesh. Aluminum electrolytic cell method with application of refractory protective coatings on cell components. U S, Patent, 5340448, 1994-08~23
- [32] 黄宝龙, 赵俊国, 王文武. TiB<sub>2</sub>材料的特性及其在铝工业中的应用. 轻金属, 2004, 5: 23~26
- [33] K. Billehaug and H. A. Oye. Inert Cathodes and Anodes for Aluminium Electrolysis. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1981. 1~3
- [34] J. R. Panye. Bonding of refractory hard metal. U S, Patent, 4,093,524, 1978-6-6
- [35] K. Billehaug, H. A. Oye. Inert Cathodes and Anodes For Aluminum Electrolysis in Hall–Héroult Cells (II). *Aluminium*, 1980, 56(11): 713~718
- [36] N. E. Richards. Electrolytically Conductive Cermet Compositions. U S, Patent, 3,328,280
- [37] H. I. Kaplan. Refractory surfaces for alumina reduction cell cathodes and methods for providing such surfaces. U S Patent Defensive Publication T993, 002, 1980-10-1
- [38] H. I. Kaplan. Cathodes for alumina reduction cells. U S, Patent, 4,333,813, 1982-6-8
- [39] Finch C. B., Tennery V. J.. Crack Formation and Swelling of TiB<sub>2</sub>-Ni Ceramics in liquid Aluminum. *J Am Ceram soc*, 1982, 7: c100~c101
- [40] Wieslaw A., Zdaniewski. Degradation of Hot-Press TiB<sub>2</sub>-TiC Copmosite in Liquid Aluminium. *Am Ceram Soc Bull*, 1986, 65(10): 1408~1414
- [41] 王化章, 王惠林, 刘业翔. 用于铝电解槽的TiB<sub>2</sub>基陶瓷阴极. 轻金属, 1993, 5: 28~31,50
- [42] 王兆文, 高炳亮, 邱竹贤. 改进的二硼化钛基惰性阴极耐腐蚀性的研究. 轻金属, 2001, 12: 35~37

- [43] 成庚, 吕增旭, 王醒钟, 等. 铝电解可润湿性阴极的研究开发与工业试验. 包头钢铁学院学报, 2002, 21(3): 288~292
- [44] 李庆余, 赖延清, 刘业翔, 等. 中低温烧结铝电解用TiB<sub>2</sub>-碳素复合阴极材料. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(1): 25~27
- [45] 邱竹贤. 铝电解槽惰性阴极材料的研究进展. 轻金属, 1991, 11: 28~31
- [46] C. W. Brown. Wettability of TiB<sub>2</sub>-based cathodes in low-temperature slurry-electrolyte reduction cells. J of Metals, 1998, 50(5): 38~40
- [47] J. A. Sekhar, de Nora V., Liu J., et al. TiB<sub>2</sub>/colloidal alumina carbon cathode coatings in Hall-Héroult and drained cells. In: Barry Welch, eds. Light Metals. Warrendale: TMS, 1998: 605~615
- [48] Sekhar J. A. US Patent No. 5320717
- [49] Advanced Anodes and Cathodes Utilized in Energy-Efficient Aluminum Production Cells. Project Fact Sheet. OIT, US, Department of Energy, Jan, 1999
- [50] 卢惠民, 邱竹贤. 铝冶金进展. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 58~59
- [51] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展. 轻金属, 2001, (5): 26~29
- [52] Qingyu Li, Yanqing Lai, Yonggang Liu, et al. Laboratory Test and Industrial Application of a Ambient Temperature Cured TiB<sub>2</sub> Cathode Coating for Aluminum Electrolysis. In: A T Tabereaux, eds. Light Metals 2004, Warrendale, PA: USA: TMS, 2004. 327~331
- [53] 韩欢庆, 卢惠民, 邱定藩. 铝电解阴极用TiB<sub>2</sub>基复合材料的研究现状. 轻金属, 11: 42~44
- [54] 李庆余. 铝电解用惰性可润湿性TiB<sub>2</sub>复合阴极涂层的研制与工业应用: [博士论文]. 长沙: 中南大学, 2003
- [55] 王晶, 邱竹贤, 薛济来. TiB<sub>2</sub>碳胶涂层性能的研究. 有色金属, 1998, 50(1): 60~62
- [56] 黄永忠, 刘业翔. 铝电解槽TiB<sub>2</sub>涂层阴极技术. 中国有色金属学报, 1996, 6(2): 19~122
- [57] 廖贤安, 刘业翔, 毛振萍. TiB<sub>2</sub>-C复合阴极材料的研制与应用. 材料导报, 1995, (2): 17~19
- [58] 李冰, 邱竹贤, 李庆峰. TiB<sub>2</sub>-阴极涂层性能的研究. 轻金属, 1993, (7): 23~27
- [59] 恽寿榕. RDX颗粒级配的初步研究. 火炸药, 1978, 2(3): 77~89
- [60] 黄辉. 颗粒级配技术及其在含能材料中的应用. 含能材料, 2001, 9(4):

- 159~164
- [61] 席锦会, 刘宜汉, 姚广春, 等. 尖晶石惰性阳极坯料的粒度组成. 材料与冶金学报, 2003, 2(2): 108~112
- [62] 攀统江. 不同级配对沥青混合料的力学性能和路用性能的影响. 重庆交通大学学报, 2004, 23(1): 22~25
- [63] 衡朝阳, 裴以惠. 颗粒级配对含蒙脱石砂土抗液化性能的影响. 中国矿业大学学报, 2002, 31(2): 138~141
- [64] 王倩, 金志浩, 王永兰. 氧化物结合碳化硅复合材料的粒度级配对其性能的影响. 硅酸盐通报, 2003, 12(1): 38~41
- [65] 闻荻江. 复合材料原理. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 6~8, 19
- [66] 倪礼忠, 陈麒. 复合材料科学与工程. 北京: 科学出版社, 2002. 2~3, 203
- [67] Billehaug K., Oye H. A. Inert Cathodes and Anodes for Aluminium Electrolysis. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1981.211~212
- [68] 关振铎. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992. 208~212
- [69] 杨建红, 李庆余, 王先黔, 等. 现代工艺条件下预焙铝电解槽破损原因及解决对策. 矿冶工程, 2000, 20(4): 7~9
- [70] J. A. Sekhar, V. BellO, V. Nora, et al. Cathodic Coating for Improved Cell Performance. In: J Evans, eds. Light Metals 1995. Warrendale PA, USA: TMS, 1995: 507~513
- [71] J. A. Sekhar, V. Denora, J. Liu, et al. A critical Analysis of Sodium Membranes to Prevent Carbon Cathode Damage in the Hall-Heroult Cell. In: Wayne Hale, eds. Light Metals 1996. Warrendale PA, USA: TMS, 1996: 509~512
- [72] 吴刚. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 221, 237
- [73] 李成林译. 石油焦生产. 北京: 中国石油化工出版社, 1992, 78~82
- [74] 王茂章, 贺福. 炭纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1995, 125~127
- [75] 王国建. 呋喃树脂-丙烯酸酯聚氨酯互穿网络防腐涂料的研究. 涂料工业, 1998, (3): 8~10
- [76] 管云林, 刘晓非, 付强. 聚氨脂/呋喃树脂聚合物网络性能得研究. 化学工业与工程, 1997, 14(1): 25~30
- [77] 廖贤安, 胡鹏飞. 铝电解中铝对阴极材料润湿性的初步研究. 轻金属, 1989, (12): 35~39
- [78] 廖贤安, 刘业翔, 陈维, 等. 硼化钛涂层阴极碳块性能的初步研究. 轻金属, 1989, (1): 26~28
- [79] 程继红, 曾照强, 吴崇隽.  $TiH_2-TiB_2$ 反应烧结研究. 材料工程, 2000, 7: 34~36

- 
- [80] 刘业翔, 邹忠. 导电陶瓷TiB<sub>2</sub>开发与应用的最新进展. 稀有金属, 1996, 20(6): 438~443
  - [81] 李风生. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2000, 2~9
  - [82] 海钦, 向俞, 刘松林, 等. 中国工业材料大典(非金属, 下卷). 上海: 上海科学技术文献出版社, 1999, 222~223
  - [83] 中华人民共和国国家技术监督局. GB8744-88. 铝电解用半石墨阴极碳块技术要求. 北京: 中国标准出版社, 1987-08-01
  - [84] Lynch J. F., Ruderer C. G., Duckworth W. H. Engineering Properties of Selected Ceramic Materials. Columbus Ohio US: American Ceramic Society Inc, 1966, 214~216
  - [85] 张南哲, 许素莲. 聚合物复合导电材料的导电原理. 长春光电精密机械学院学报, 1995, 18(4): 25~31
  - [86] 李庆余, 赖延清, 刘业翔, 等. 铝电解用TiB<sub>2</sub>阴极涂层固化、炭化的升温制度. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 251~253
  - [87] 翟海潮, 李印柏, 林新松. 粘接与表面粘涂技术. 北京: 化学工业出版社, 1999. 12, 71
  - [88] 汪锡孝. 试验研究方法. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1989, 118~128
  - [89] 田应甫. 大型预焙铝电解槽生产实践. 湖南, 长沙: 中南工业大学出版社, 2000. 99~100, 148~154

## 致谢

时光飞逝，三年的硕士研究工作就要结束了，此时此刻，我的心情既不是预想中论文完成后那种重荷释放的感觉，也不是那种即将毕业的激动之情，而是内心油然而生的对研究所、研究所全体老师和同学的无比留恋之情，一种泪从心涌、难舍难分的心情。这是我人生中非常难忘和宝贵的三年，在此我要深深地向全体老师和同学致以衷心的谢意和诚挚的祝愿！

本文是在导师李勘教授的悉心指导和关怀下完成的，李勘老师对事业的执著追求、渊博的知识、活跃的学术思想以及勤奋忘我的工作作风是学生终生学习的楷模，并使学生受益非浅。他给学生创造了良好的研究环境和宽松的学习氛围，在此，谨向我的导师表示衷心的感谢和崇高的敬意！

李庆余老师，谢谢您！做本科论文是您用充满慈祥的微笑把我带入课题的；实验方法和具体的操作都是您手把手的教会；与您出差是那么的愉快；您总是那样的平易近人和充满对学生的无比关怀；您对学生生活和思想的关心也绝对周到；您对学生的不足与错误总是那么的担心和耐心教育；您是那么的无私……在此，向您表示深深的敬意！

在实验室工作期间，和赖延清老师接触与交流的时间是最多的，他严谨的工作作风、求实创新的科研精神、博学的理论基础和精深的专业知识都是学生学习的典范；周末的研究工作汇报，赖老师总能给学生提出许多宝贵建议，对一周的工作做细心的指导。在此向您表示衷心的感谢！

在此，还要感谢研究所苏玉兰老师，她对我们不厌其烦，需要的实验用品总能及时满足；研究所其他老师也给予我许多帮助，在此一并表示感谢！

还要特别感谢方静师姐，感谢她的关心和指导！感谢秦庆伟博士、田忠良博士、张刚博士、孙小刚硕士、段华南硕士和吕晓军硕士，感谢研究所的全体同学，感谢你们在一起做实验时的帮助，和你们在研究所的三年兄弟姐妹般的情感是永生难忘的！感谢冶金科学与工程学院2002级研究生班的所有同学！

感谢山西关铝股份有限公司的孙志宏工程师，感谢他在工厂时对我的热心帮助。

感谢父母的养育之恩和教育之恩，您们期待的心情和赞赏的目光总能给我无限的动力和信心！

也借此机会对我的不足和一些误会之处表示歉意！

泪将夺眶，就让我再一次深深感谢所有关心和支持我的人吧！

## 攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 李庆余, 赖延清, 李劼, 杨建红, 吴智明, 叶波, 刘业翔. 铝电解用常温固化 $TiB_2$ 阴极涂层的研制[A]. 铝——21世纪基础研究与技术发展研讨会论文集, 第二分册(化学冶金部分) [C]. 长沙: 国家“973”项目《提高铝材质量基础研究》项目组, 2002. 397~401
- [2] 叶波, 李庆余, 赵恒勤. 梯度功能材料制备方法研究现状与展望[J]. 矿产保护与利用, 2004, (4): 47~51
- [3] 李庆余, 叶波, 李劼, 赖延清, 刘业翔.  $TiB_2$ 复合阴极涂层的高温电阻率[J]. 中南大学学报, 2005, (3) (已录用)

