

等离子喷涂铝电解可湿润 TiB_2 阴极涂层研究进展

彭如振¹, 李荣兴¹, 俞小花¹, 侯彦青¹, 谢刚²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 云南冶金集团昆明冶金研究院, 昆明 650031)

摘要: 铝电解工业越来越多的采用石墨阴极, 石墨阴极具有良好的导电性能, 但石墨不被铝液湿润且和铝液形成 Al_4C_3 , 导致铝电解槽运行寿命短。可湿润 TiB_2 涂层阴极因节能和延长槽寿命能够给铝电解工业带来显著效益。等离子喷涂是一种高效、灵活的沉积涂层的方法, 能够在形状复杂或大表面积的基体上沉积金属间化合物、陶瓷或复合材料, 涂层厚度可从数微米到数毫米。等离子喷涂制备可湿润性 TiB_2 涂层阴极是可行有效的方法, 本文评述了等离子喷涂制备可湿润 TiB_2 阴极涂层的研究进展, 简述了等离子喷涂工艺受到的影响因素(包括粉末性质、基体表面形貌和熔流性质)和涂层与基体材料结合的机制(包括机械结合、冶金结合和物理结合), 分析和讨论了 TiB_2 粉末制备、基体预处理、等离子喷涂工艺参数、涂层显微结构和性能等。最后, 指出了等离子喷涂制备可湿润性 TiB_2 涂层阴极工艺将来研究需要解决的几个关键问题。

关键词: 等离子喷涂; 可湿润阴极; TiB_2 涂层; 结合机制; 氧化; 导电性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)04-0116-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.020

Research Progress in Plasma Spraying TiB_2 Coating of Wettable Cathodes for Aluminum Electrolisis

PENG Ru-zhen¹, LI Rong-xing¹, YU Xiao-hua¹, HOU Yan-qing¹, XIE Gang²

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Kunming Metallurgical Research Institute of Yunan Metallurgy Group Co., Kunming 650031, China)

ABSTRACT: Graphite is used increasingly as cathode for aluminium electrolysis cell, which shows a better electrical conductivity and less energy loss in the process. Liquid aluminum does not wet graphite, and react with graphite to form aluminium carbide (Al_4C_3), which is the cause that limits the lifespan of cathodes. The TiB_2 coating of wettable cathodes has the potential to give enormous benefits to the aluminum electrolysis industry in terms of energy cost saving and prolonged cell life. Plasma spraying is a cost-effective and highly flexible method for depositing coatings including intermetallics, ceramics and composites with a thickness from several micrometers to millimeters on substrates of complicated shapes and with a large area. Plasma Sprayed TiB_2 coating of

收稿日期: 2015-11-08; 修订日期: 2016-02-18

Received: 2015-11-08; Revised: 2016-02-18

基金项目: 横向科技开发(KKK0201352107)

Fund: Supported by Scientific and Technologic Exploiture of Crosswise Project (KKK0201352107)

作者简介: 彭如振(1984—), 男, 博士, 主要研究方向为热喷涂与熔盐电解。

Biography: PENG Ru-zhen(1984—), Male, Ph. D., Research focus: plasma spraying and molten salt electrolysis.

通讯作者: 谢刚(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为有色金属冶金。

Corresponding author: XIE Gang(1961—), Male, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: nonferrous metallurgy.

wettable cathodes is a known technique. This review covers the development of plasma sprayed TiB_2 coatings of wettable cathodes for aluminum electrolysis. This article outlined the influencing factors of plasma spraying (including the powder properties, the surface morphology of substrate material and the flame flow properties), and the binding mechanism between coatings materials and substrate materials (including mechanical bonding, metallurgical bonding and physical bonding). The TiB_2 powder preparation, pretreatment of carbon blocks and plasma spraying process were reviewed, and then the microstructure and properties of plasma spraying TiB_2 coatings were discussed. At the end, some key problems in the future researches of plasma spraying TiB_2 coating of wettable cathodes were also outlined.

KEY WORDS: plasma spraying; wettable cathodes; TiB_2 ; bonding mechanism; oxidation; electrical conductivity

铝电解工业中应用可湿润性阴极(Aluminum wettable cathode)能够节约能源和延长槽寿命,给铝电解工业带来显著效益。 TiB_2 是最理想的可湿润性阴极材料,大量文献^[1-6]对 TiB_2 作为可湿润阴极材料的实验室研究和工业应用做了报道。由于致密的 TiB_2 块体阴极材料制备条件苛刻^[7],且 TiB_2 材料价格昂贵, TiB_2 块体材料所需 TiB_2 材料量较多,所以获得致密的 TiB_2 块体阴极材料生产成本较高。 TiB_2 涂层易于致密化,且所需 TiB_2 材料量少,价格成本较低,因此 TiB_2 涂层技术是最理想的制备可湿润涂层阴极的方法。除了常用的 TiB_2 -碳胶涂层,还有电化学沉积 TiB_2 镀层^[8-11]、振动成型法涂覆 TiB_2/C 层^[12-13]、 TiB_2 -胶体 Al_2O_3 涂层^[14-16]、气相化学沉积 TiB_2 涂层^[17]、等离子喷涂 TiB_2 涂层^[18-21]等。

等离子喷涂技术能够沉积金属间化合物、陶瓷和复合材料涂层,且成本效益好和灵活度高,可以在复杂形状和大面积基板上沉积厚度从几微米到数毫米的涂层。近些年等离子喷涂技术得到了很大的发展^[22-26],同时等离子喷涂制备 TiB_2 可湿润涂层技术也取得了较大进展,本文主要阐述了该技术的研究进展、存在的问题和未来发展。

1 等离子喷涂制备可湿润 TiB_2 阴极

等离子喷涂是指以等离子喷枪产生的等离子焰流作为热源和动力源,材料粒子(包括粉体、液滴)注入射流后经加热、加速达到熔化或半熔化高速飞行状态,喷射到经预处理的基体表面上,在极短时间内发生铺展、凝固形成扁平状粒子堆叠且形成牢固的涂层,基体受热较小保持未熔状态。等离子喷涂采用的是低温等离子体中热等离子体,是近局域热力学平衡等离子体,是通过高强度直流电弧放电或高频感应耦合放电以及脉冲放电、交流电弧、激波放电、爆炸丝等方法产生的等离子体。与其他热喷涂方法相比,等离子喷涂具有以下优势:功能多,用途广泛,且成本效益

好^[22];焰流能量密度高,热流密度高,能量集中,能熔化高熔点材料^[27];焰流速度高,颗粒动能大,涂层致密度高。

1.1 等离子喷涂制备 TiB_2 涂层的影响因素

在等离子喷涂工艺中, TiB_2 涂层最终的质量受许多因素的制约,主要包括喷涂粉末性质(颗粒大小及分布、形状、杂质)、基体(表面粗糙度、预热温度、热传导性能、热膨胀系数)、等离子体性质(电压、电流、离子气体种类、喷涂气氛、喷嘴形状)、焰流性质(喂料速率、送粉流量、焰流速度、温度、焰流斑点大小、喷涂距离、喷涂角度)和喷枪移动参数(步长、速度、次数、距离)等。

1.1.1 TiB_2 粉末性质的影响

为了得到加热加速均匀的焰流,粉末的粒度分布必须控制在很窄的范围内才能得到质量较好的涂层。一般粉末颗粒较小时加热加速更快,易于得到致密的涂层,但也带来涂层内应力大、氧化严重和难以操作等不利因素,同时颗粒的大小也影响粉末的流动性。圆形颗粒具有较好的流动性,粗糙或其他结构表面的颗粒具有较好的预热性能,在实践中应综合考虑这两方面因素的影响。颗粒中的杂质对 TiB_2 阴极涂层的质量影响较大,特别是氧的存在,因此要求 TiB_2 粉末有较高的纯度。

1.1.2 基体材料性能和表面形貌

基体材料热膨胀系数以及表面清洁度、粗糙度直接关系着涂层与基体的结合强度。基体表面清洁能使熔融颗粒更好地浸润基体表面,表面粗糙能为涂层提供更好的机械镶嵌,减少涂层自身收缩应力,提高结合强度。基体表面粗糙度和温度对熔融颗粒的铺展程度、几何形状和冷却速度也有影响^[28-30]。

1.1.3 焰流性质的影响

喷涂颗粒与等离子体射流间的热量和动量的交换是影响涂层质量的关键因素。在焰流主轴上运动的颗粒温度和速度最高,对应的颗粒直径较小^[31]。Bisson JF^[32-33]研究了等离子射流波动、高温区大小、

温度梯度和速度梯度对颗粒飞行轨迹的影响,等离子弧的波动对焰流中颗粒的温度和速度影响强烈,可达 $\Delta T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\Delta v=200\text{ m/s}$ 。不太稳定等离子弧制备的涂层和稳定等离子弧制备的涂层相比,具有较多的空隙和未熔化的颗粒,且沉积效率低。

1.2 涂层与基体及涂层自身的结合机制

涂层与基体间的结合受基体表面、温度、速度、冷却速度、环境气氛以及物理化学相互作用等诸多因素的影响,涂层与基体表面的结合机制主要有以下三种。

1.2.1 机械结合

机械结合是指具有一定动能的熔融微粒与经过粗糙化预处理的基体表面相撞时,与基体表面的凸起和凹陷处形成机械啮合。涂层中的微粒与微粒之间相互折叠并连在一起。在喷涂较大粗糙度表面(如沟槽、螺纹、经粗砂粒喷砂)时,机械结合具有重要作用。机械结合是涂层与基体结合的主要方式^[34]。图 1 是等离子喷涂 TiB_2 涂层与碳基体界面的结构图。

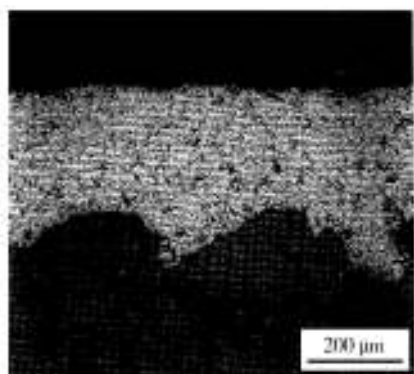


图 1 真空等离子喷涂 TiB_2 涂层与碳阴极基体界面结构^[35]

Fig.1 Typical microstructure of an interface carbon substrate and TiB_2 coating formed by VPS

1.2.2 冶金结合

冶金结合是指颗粒与基体界面通过熔炼反应形成原子间的结合。冶金结合区的深度尺寸很小,一般在 $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,最大也不超过 $25\text{ }\mu\text{m}$ ^[36],但对提高结合强度具有很大影响,是机械结合和物理结合所不能比拟的。

1.2.3 物理结合

物理结合是指涂层与基体或涂层之间借助分子、原子间的范德华力而实现的结合。范德华力比较弱小,但在喷涂技术中是提高结合强度不可忽视的作用因素。在喷涂颗粒飞行速度高、微粒塑性好的情况下,当材料晶格尺寸相近的微粒与基体结合时,会产生范德华力。

2 等离子喷涂可湿润 TiB_2 阴极研究现状

2.1 大气等离子喷涂

大气等离子喷涂 (Atmospheric plasma spraying, 简称 APS) 是指在 1 个大气压下、敞开式环境中进行的等离子喷涂过程。大气等离子喷涂工艺简单,设备较少,投资成本低,但在喷涂易氧化粉末时,涂层容易被污染。Mullendore AW^[37] 采用大气等离子喷涂技术在铜和不锈钢表面制备 TiB_2 涂层,涂层厚度为 0.16 mm ,孔隙率为 33.4% ,平均孔径为 $4.7\text{ }\mu\text{m}$,直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的孔占比 94.7% ,该涂层具有良好的抗热振性能。

Ananthapadmanabhan PV^[35,38-39] 等利用 40 kW 等离子喷涂系统在氧化铝基板上沉积了厚度为 $50\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ 的 TiB_2 涂层,等离子喷涂工艺参数见表 1。该涂层孔隙率为 $10\%\sim 15\%$,密度为 $3.9\sim 4.1\text{ g/cm}^3$,总

表 1 等离子喷涂工艺参数优化
Tab.1 Plasma spraying parameters

Parameter	Value I (APS) ^[38]	Value II (VPS) ^[18]	Value IV (VPS) ^[20]	Value V (APS) ^[21]
Power/kW	12	50 ~ 60	80	80
Powder	TiB_2	TiB_2	$\text{TiB}_2\text{-MoSi}_2$	TiB_2
Powder size/ μm		10 ~ 50	$D_{50}=46.4$	10 ~ 50
Plasma gas	Ar- N_2	Ar- H_2	Ar- N_2	Ar- H_2
Atmosphere	Air/Shield gas	Vacuum Argon	Argon	Air
Chamber pressure/kPa	100	20 ~ 90	30 ~ 100	100
Powder carrier gas/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	2 ~ 4	2 ~ 4	3 ~ 5	2 ~ 8
Powder feed rate/($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	20	28	40	15 ~ 50
Spray distance/mm	100	50 ~ 190	50 ~ 100	80 ~ 150
Thickness/ μm	50 ~ 600	300 ~ 500	200 ~ 500	800 ± 100

氧杂质质量分数为 14%。TiB₂ 涂层导电性受温度的影响较大,见图 2,在 300 ~ 1000 K 范围内,与烧结相 TiB₂ 相比该涂层导电性下降约 1000 倍,在喷涂过程中采用 Ar 做保护气氛,可显著提高涂层导电性。

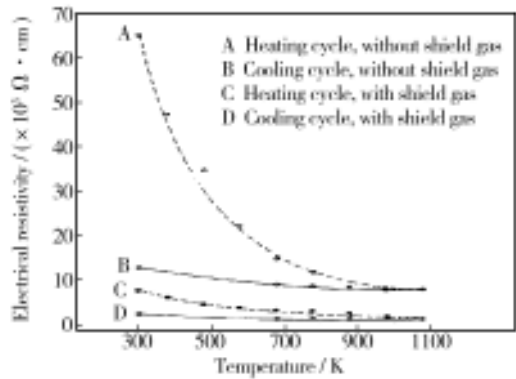


图 2 等离子喷涂 TiB₂ 涂层电阻率随温度变化^[39]

Fig. 2 Variation of electrical resistivity with temperature of plasma sprayed TiB₂ coating

Liu JH^[37] 等应用 X 射线光电子能谱(XPS)对大气等离子喷涂 TiB₂ 涂层进行了研究,发现在涂层表面存在硼、碳、氮、氧和钛等 5 种元素。涂层中的氧导致形成硼、钛氧化物,碳主要来自污染物。在涂层中,氮以 N-Ti 和 O-N-Ti 形式存在;硼主要以一硼化物(TiB 等)和二硼化物(TiB₂ 和 B₂O₃ 等)形式存在,还以氧-硼异常结合形式(B_xO_y)存在;钛以氧化钛、氮化钛和硼化钛形式存在,还存在 Ti³⁺ 化合物;氧除了以硼和钛氧化物中的晶格氧存在,可能还存在溶解的 O 原子。

Peng RZ^[21] 等应用大气等离子喷涂在碳阴极上沉积 TiB₂ 可湿润阴极涂层的结构和性能,工艺参数见表 1。涂层除 TiB₂ 主相成分外,还包含 Ti_{1.86}O₃、TiO₂、B₂O₃、C 等成分,其中氧化成分来自工艺过程中 TiB₂ 被氧化,C 来自炭阴极的污染。图 3 显示了 TiB₂ 涂层和碳基体结合良好,无缝隙,具有较强的结合强度。

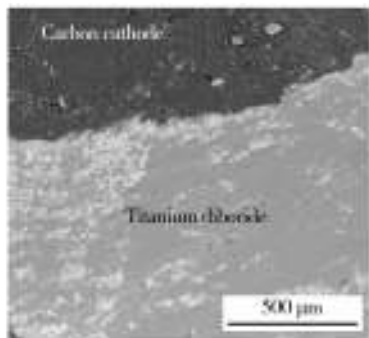


图 3 大气等离子喷涂 TiB₂ 涂层横断面微观结构^[21]

Fig. 3 Polished cross-sectional micrograph of the as-sprayed TiB₂ ceramic coating

2.2 真空等离子喷涂

真空等离子喷涂(Vacuum Plasma Spraying,简称 VPS)是指在特定气氛可控的负压密闭室中完成的等离子喷涂。与大气等离子喷涂相比,真空等离子喷涂具有一些优势:焰流变长(大气等离子喷涂焰流长度约 40 ~ 50 mm,真空等离子喷涂焰流长度为 400 ~ 500 mm),高温区域变宽,受热均匀,颗粒温度和速度均明显提高,结合强度提高,孔隙率降低;可提高基体预热温度,促使表面活化与界面扩散,提高结合强度;淬火速率降低,残余应力低,涂层不易开裂;能保护活性喷涂材料和基体不受氧化^[36]。但也有一些劣势:设备复杂、成本高,操作条件苛刻,工件尺寸受到限制。

Seitz K^[18] 和 Hiltmann F^[19] 采用真空等离子喷涂在多种碳阴极上制备了 TiB₂ 层,等离子喷涂工艺参数见表 1。采用颗粒大小不同的三种粉末,见表 2,粉末 A 是商业化 TiB₂ 质量标准,颗粒大小分布宽,细粉占量多,喷涂性能差,容易堵塞喷嘴;粉末 B 颗粒大流动性好,但沉积效率差,涂层孔隙率大,存在大颗粒熔化不充分的问题;粉末 C 颗粒大小(10 ~ 50 μm)分布窄,可得到质量较好的涂层。在喷嘴形状和其他喷涂参数不变的情况下,喷涂效率随仓内压力增加而增加,见图 4。仓内压力较低时,降低了焰流压缩度,导致热传递降低,大量的高熔点 TiB₂ 颗粒熔化不充分未能在基体上沉积,所以喷涂效率降低。TiB₂ 涂层孔隙率随仓内压力增加逐渐增加,见图 5。飞行颗粒的温度和速度对涂层孔隙率影响较大,仓内压力高颗粒飞行速度降低,因此孔隙率大。致密涂层相对于多孔涂层和没有涂层的无烟煤炭块具有更好的抗钠膨胀性能,见图 6。图 7 显示多孔涂层 Rapoport 测试后的微观分析,部分孔径大于 0.5 μm 空隙或晶界充满铝液,铝液渗透主要在涂层表面,渗透不到涂层厚度的一半,铝液渗透对致密 TiB₂ 涂层的影响更小。对 TiB₂ 涂层磨损性能测试,没有发现 TiB₂ 涂层有明显的体积损失,采用同样方法对无烟煤炭块和半石墨阴极磨损性进行测试,其体积损失分别是 0.21% 和 0.50%。

表 2 TiB₂ 颗粒大小分布^[18]

Tab. 2 TiB₂ particle size distribution of spray powders

Distri- bution	D_{10} / μm	D_{50} / μm	D_{90} / μm	D_{100} / μm	Apparent density / $(\text{kg}\cdot\text{L}^{-1})$
A	6.2	14.5	26.2	<80	1.6
B	25.0	43.0	72.0	<125.0	1.98
C	11.0	21.0	35.0	<51.0	1.99

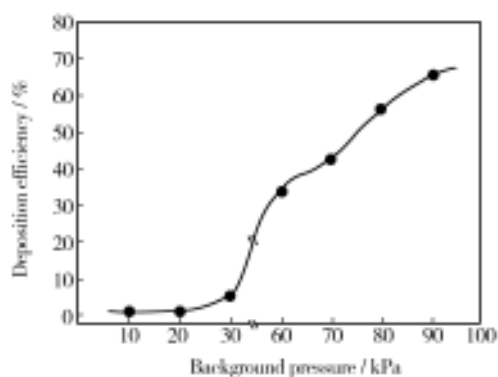
图4 仓内压力对喷涂效率的影响^[18]

Fig. 4 Influence of the chamber pressure on the deposition efficiency

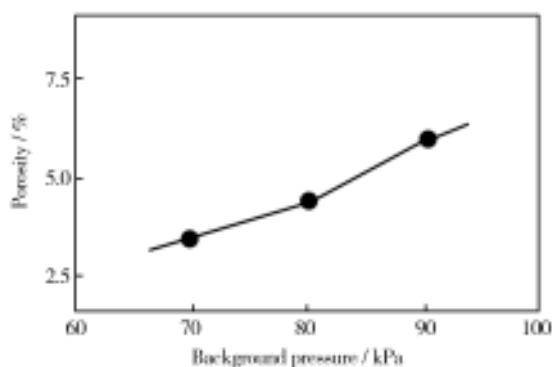
图5 仓内压力对涂层孔隙率的影响^[18]

Fig. 5 Influence of the background pressure on the porosity of the coating

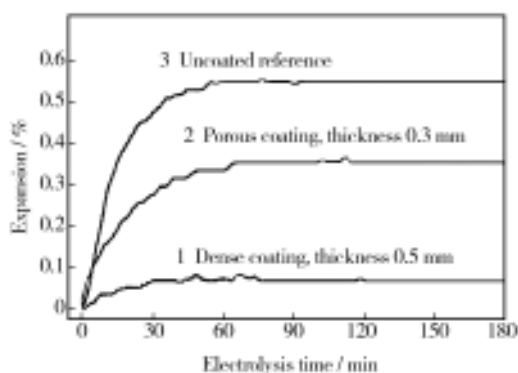
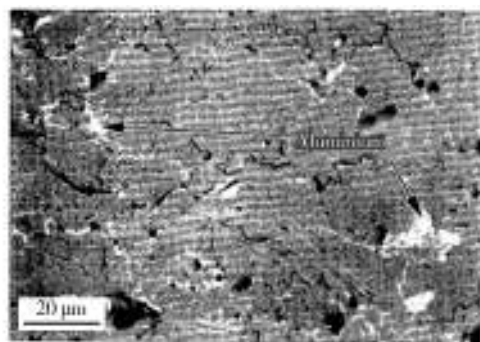
图6 Rapoport测试无烟煤炭块抗钠膨胀曲线^[19]

Fig. 6 Expansion curve examples from Rapoport tests of anthracitic cathode samples

在感应炉中加热无烟煤-TiB₂涂层至1200℃(120℃/min),然后在感应炉中降至室温,未发现TiB₂涂层和炭块之间及涂层自身产生裂纹,涂层抗热震性能良好。TiB₂涂层在950℃的铝液和电解液中浸泡4

图7 Rapoport测试后铝液对多孔TiB₂涂层的渗透^[19]Fig. 7 Filling of pores in TiB₂ layer of porous sample with liquid aluminium after Rapoport test

天,未发现铝中钛元素的存在。从热力学模型分析TiB₂在铝液中溶解达到平衡时,铝液中钛的质量分数为0.004%^[15],由于真空等离子喷涂得到的TiB₂涂层比较致密,机械磨损对涂层的影响很小。

Wielage B^[41]等在软钢基体表面采用真空等离子喷涂技术制备MoSi₂-15%(体积分数)TiB₂涂层,分别在500、1000、1500℃进行了涂层的氧化行为测试表征,同时研究了MoSi₂-TiB₂粉末及其喷涂涂层的微观结构。Lu H^[20]等采用等离子喷涂技术在炭块表面沉积TiB₂-MoSi₂复合涂层,工艺参数见表1。TiB₂质量分数分别为85%、90%、95%的TiB₂-MoSi₂复合材料均被铝液湿润,湿润角均为0°^[20]。电解实验后观察到铝液能够完全铺展在涂有TiB₂-MoSi₂材料的阴极表面,表明TiB₂-MoSi₂材料能够被铝液良好湿润。邱竹贤^[42]等研究了TiB₂-碳胶涂层中TiB₂含量对湿润性能的影响,TiB₂质量分数在40%以上时铝液就能够在涂层表面完全铺展,在工业电解槽上应用时,TiB₂质量分数在30%以上的涂层就能满足改善铝液湿润性的要求。当MoSi₂质量分数为0%、2%、5%、10%时,涂层的孔隙率分别为8%、6.2%、4.3%、2%,随MoSi₂含量的增加涂层孔隙率逐渐减少,涂层与碳阴极基体结合强度达5 MPa,说明MoSi₂能够增加TiB₂颗粒之间的粘结。图8显示了TiB₂-5%(质量分数)MoSi₂涂层材料的热膨胀系数随温度变化的情况,在20~1000℃范围内测定了涂层和碳基体的线膨胀系数分别是5.8×10⁻⁶℃⁻¹和4×10⁻⁶℃⁻¹,说明涂层材料和碳基体材料相匹配。图9显示了TiB₂-5%(质量分数)MoSi₂涂层电阻率随温度升高逐渐降低,900℃时电阻率为7.5 μΩ·m。同等条件下测定碳阴极和涂层阴极的抗钠侵蚀性能,视觉观察碳阴极电解2 h后破损,而涂层阴极在10 h后没有观察到阴极

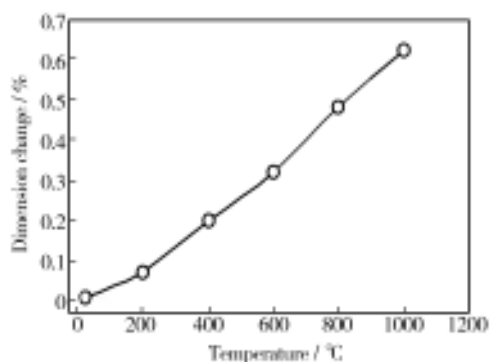


图8 TiB₂-5% MoSi₂ 涂层热膨胀随温度变化(加热速率为 1.2 °C/min)^[20]

Fig. 8 The thermal expansion curve of the TiB₂-MoSi₂ 5 wt. % composite as a function of temperature (rate of heating, 1.2 °C/min)

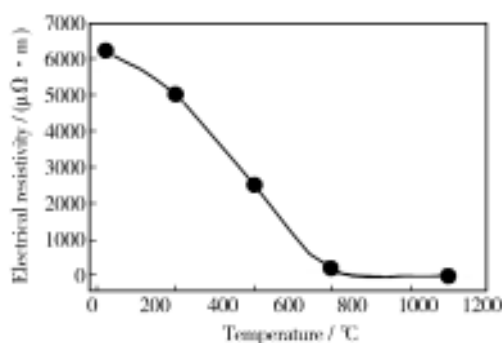


图9 TiB₂-5% MoSi₂ 涂层电阻率随温度变化^[20]

Fig. 9 The electrical resistivity of the TiB₂-MoSi₂ 5 wt. % composite as a function of the sintering temperature

尺寸变化,涂层阴极具有良好的抗钠侵蚀性能。应用 TiB₂-MoSi₂ 复合涂层阴极电解 6 h 后,检测铝液中 Ti 质量分数为 0.0038%,初始铝液中 Ti 质量分数为 0.0026%,据此推算 180 kA,电流效率 92% 的工业电解槽涂层的寿命可达 8 年,等离子喷涂制备 TiB₂ 阴极涂层具有较好的经济效益和社会效益。

3 亟待解决的问题

由图 9 可知,纯 TiB₂ 材料电阻率是正温度系数,而真空等离子喷涂技术制备的 TiB₂ 涂层电阻率不是正温度系数,可见真空等离子喷涂仍未能完全阻止 TiB₂ 的氧化。真空等离子喷涂在经济效益、产品尺寸等诸多方面还受到限制,因此在可润湿阴极 TiB₂ 涂层中难以推广应用。等离子制备铝电解可湿润 TiB₂ 阴极涂层还面临着诸多挑战。

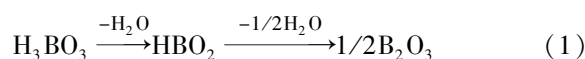
3.1 TiB₂ 涂层的氧化

当温度高于 700 K 时,等离子喷涂 TiB₂ 涂层在空气中易于氧化^[38]。氧化产物 B₂O₃ 熔点为 350 °C,在电解槽正常操作温度下不稳定,挥发在涂层中产生空隙。特别是在 APS 过程中,TiB₂ 粉末很容易被氧化,为阻止 TiB₂ 在等离子喷涂中氧化,Ananthapadmanabhan PV^[35] 采用无保护气氛,Ar 气氛保护,TiB₂+10% 石墨,TiB₂+20% 石墨粉末预混合石墨等几种不同方案作对比,TiB₂ 涂层中氧质量分数分别为 14.0%、9.0%、11.0%、10.0%、7.0% (原始 TiB₂ 粉末氧质量分数为 2.0%)。在 TiB₂ 粉末中预混石墨对阻止涂层氧化效果并不明显,采用 Ar-H₂ 在一定程度上能够阻止 TiB₂ 氧化,但未能完全避免。

通常认为喷涂粉末的氧化主要发生在粒子飞行过程中和形成涂层后^[43-44],这与喷涂设备、粉末性能和操作参数有关^[45]。高速等离子射流就像一个吸气器,从周围环境中吸入大量空气^[46]。氧化机制可分为对流氧化和扩散氧化^[47-48]。有 TiB₂ 粉末被空气中的氧氧化成氧化硼(B₂O₃)和氧化钛(TiO₂),B₂O₃ 随后吸收空气中的水份转变成 H₃BO₃、B₂O₃、H₃BO₃ 和 TiO₂,对喷涂 TiB₂ 涂层试样的导电性产生严重不良影响。

3.2 TiB₂ 涂层电阻率

纯 TiB₂ 电阻率是正温度系数,而等离子喷涂 TiB₂ 涂层电阻率却随温度升高逐渐降低,在 25 ~ 427 °C 范围内随温度升高而急剧降低,见图 2。主要因为 TiB₂ 涂层导电性受 TiB₂ 氧化的影响较大,在喷涂过程中 TiB₂ 氧化成 B₂O₃,随后吸水转变为 H₃BO₃,H₃BO₃ 导致涂层的电阻率提高 2 ~ 3 个数量级^[39]。在 TiB₂ 涂层受热过程中 H₃BO₃ 是分步式分解的,按式(1)步骤进行^[39,50],在 55 °C 以下 H₃BO₃ 稳定存在,在 55 °C 以上开始失水形成偏硼酸(HBO₂)。在 135 ~ 168 °C 范围内 HBO₂ 稳定存在,继续加热进一步失水形成 B₂O₃,B₂O₃ 在 443 °C 以上稳定存在。再进一步加热 B₂O₃ 挥发,提高涂层洁净度,涂层具有稳定的良好导电性。在冷却过程中部分 B₂O₃ 冷凝导致涂层电阻率略微增加。



3.3 TiB₂ 涂层中的杂质

杂质对 TiB₂ 涂层性能的影响是多方面的。TiB₂

涂层中氧化硼以及 Fe、Ca 和 Si 等低熔点相存在,使涂层在铝电解槽高温环境中极不稳定。涂层表面化学性质对金属熔体的湿润性影响也很大,几个单分子层的氧化层也能在宏观尺度上影响湿润性^[51],在 970℃ 工业铝电解槽中, TiB₂ 的表面化学层显著影响其在铝液中的行为^[52]。

Voitovich V^[53] 等研究了杂质对 TiB₂ 氧化性能的影响,杂质能够增强 TiB₂ 粉末和压块的抗氧化性,不能溶于 TiB₂ 的杂质能够减弱粉末与氧的相互作用。TiB₂ 压块的氧化能够引起杂质元素重新分布,铁、镍和铝等杂质富集在硼化物-氧化物界面上,铁、镍等杂质富集在外部的氧化物-氧气边界上,具有降低 TiB₂ 氧化速率的作用。

4 结语

等离子喷涂技术是一种先进的工业技术,近些年在制备铝电解用 TiB₂ 或 TiB₂ 基复合阴极涂层方面取得了一些研究成果。等离子喷涂 TiB₂ 阴极涂层能够满足应用于工业铝电解生产的条件,且在铝电解工业节能和延长槽寿命方面具有很大的潜力。但在铝电解工业化中推广应用还面临极大挑战,还需科研工作者在等离子喷涂过程中防止 TiB₂ 粉末氧化、提高 TiB₂ 涂层导电性、经济效益、时间效益等诸多方面继续努力。

参考文献

- [1] BILLEHAUG K, ØYE HA. Inert Cathodes for Aluminum Electrolysis in Hall-Héroult Cells Pt I [J]. Aluminium, 1980, 56(10): 642—648.
- [2] BILLEHAUG K, ØYE HA. Inert Cathodes for Aluminum Electrolysis in Hall-Héroult Cells Pt II [J]. Aluminium, 1980, 56(11): 713—718.
- [3] PAWLEK R P. Aluminium Wettable Cathodes: An Update [J]. Light Metals, 2000, 2000: 447—452.
- [4] 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 [J]. 轻金属, 2001(5): 26—29.
LIU Ye-xiang. Research and Development of Inert Anode and Wettable Cathode for Aluminum Electrolysis [J]. Light Metal, 2001(5): 26—29.
- [5] LI Jie, LYU Xiao-jun, LAI Yan-qing, et al. Research Progress in TiB₂ Wettable Cathode for Aluminum Reduction [J]. JOM, 2008, 60(8): 32—37.
- [6] PAWLEK R P. Wettable Cathodes: An Update [J]. Light Metals, 2010(4): 1185—1192.
- [7] BASU B, RAJU G, SURI A. Processing and Properties of Monolithic TiB₂ Based Materials [J]. International Materials Reviews, 2006, 51(6): 352—374.
- [8] MAKYTA M, DANĚK V, HAARBERG G, et al. Electrodeposition of Titanium Diboride from Fused Salts [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(3): 319—324.
- [9] 李冰, 邱竹贤, 李军, 等. 在石墨基体上电沉积 TiB₂ 镀层的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 764—767.
LI Bing, QIU Zhu-xian, LI Jun, et al. Study on Electrodeposition of TiB₂ Coating on Graphite Substrate [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 764—767.
- [10] BAN Yun-gang, WANG Zhao-wen, SHI Zhong-ning, et al. Preparation of TiB₂ Inert Cathode on Graphite by Electrodeposition Process for Aluminum Electrolysis [J]. Light Metals 2007, 2007: 1055—1059.
- [11] SIMAKOV D, VASSILIEV S, TURSUNOV P, et al. Electrodeposition of TiB₂ from Cryolite-Alumina Melts [C]//Light Metals Warrendale Proceedings, 2008: 1019—1022.
- [12] REN B, XU J, SHI Z. Application of TiB₂ Coating Cathode Blocks Made by Vibration Molding for 300 kA Aluminum Reduction Cells [J]. Light Metals, 2007: 1047—1050.
- [13] WANG Zhao-wen, BAN Yun-gang, SHI Zhong-ning, et al. Penetration of Sodium and Electrolyte to Vibratory Compaction TiB₂ Cathode [C]//Light Metals Warrendale Proceedings, 2008: 1029—1032.
- [14] COOKE A V, BUCHTA W M. Use of TiB₂ Cathode Material: Demonstrated Energy Conservation in VSS Cells [J]. Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, 1985(4): 1153—1163.
- [15] ØYE H A, DENORA V, DURUZ J J, et al. Properties of a Colloidal Alumina Bonded TiB₂ Coating on Cathode Carbon Materials [J]. Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, 1997, 4: 1071—1178.
- [16] SEKHAR J A, DENORA V, LIU J, et al. TiB₂/Colloidal Alumina Carbon Cathode Coatings in Hall-Héroult and Drained Cells [J]. Light Metals Warrendale, 1998: 605—620.
- [17] 孙彩云, 何庆兵, 李立, 等. 化学气相沉积法制备 TiB₂ 涂层工艺的研究 [J]. 表面技术, 2013, 42(1): 81—84.
SUN Cai-yun, HE Qing-bing, LI Li, et al. Study on Chemical Vapor Deposition Process for TiB₂ Coating [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 81—84.
- [18] SEITZ K, HILTMANN F. Titanium Diboride Plasma Coating of Carbon Cathode Materials I-Coating Process and Micro-

- structure[J]. *Light Metals* 1998,1998:379—383.
- [19] HILTMANN F, SEITZ K. Titanium Diboride Plasma Coating of Carbon Cathode Materials II-Characterization[J]. *Light Metals*, 1998, 1998:385—390.
- [20] LU Hui-min, JIA W, MA Rui-xin, et al. Titanium Diboride and Molybdenum Silicide Composite Coating on Cathode Carbon Blocks in Aluminum Electrolysis Cells by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Light Metals*, 2005, 2005:785—788.
- [21] PENG Ru-zhen, XIE Gang, HOU Yan-Qing, et al. Micro-structure and Property of Plasma Sprayed TiB_2 Wettable Coatings on Carbon Cathodes[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 881:1580—1583.
- [22] FAUCHAIS P. Understanding Plasma Spraying[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, 37(9):86.
- [23] FAUCHAIS P, MONTAVON G, VARDELLE M, et al. Developments in Direct Current Plasma Spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(5):1908—1921.
- [24] HEIMANN R B. Plasma-spray Coating: Principles and Applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [25] FAUCHAIS P, VARDELLE A. Innovative and Emerging Processes in Plasma Spraying: from Micro-to Nano-structured Coatings[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(19):194011.
- [26] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东. 等离子喷涂技术的新进展[J]. *表面技术*, 2005, 34(6):7—10.
YANG Hong-wei, LUAN Wei-ling, TU Shan-dong. The Developments in the Technology of Plasma Spraying[J]. *Surface Technology*, 2005, 34(6):7—10.
- [27] 邢亚哲, 王强, 李文鹏, 等. 等离子喷涂灰铸铁涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(2):90—96.
XING Ya-zhe, WANG Qiang, LI Wen-peng, et al. Research Progress of Gray Cast Iron Coating Prepared by Plasma Spraying[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(2):90—96.
- [28] FAUCHAIS P, VARDELLE A, VARDELLE M, et al. Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13(3):337—360.
- [29] CEDELLE J, VARDELLE M, FAUCHAIS P. Influence of Stainless Steel Substrate Preheating on Surface Topography and on Millimeter-and Micrometer-sized Splat Formation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(3):1373—1382.
- [30] FUKUMOTO M, YANG K, TANAKA K, et al. Effect of Substrate Temperature and Ambient Pressure on Heat Transfer at Interface Between Molten Droplet and Substrate Surface[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1/2):48—58.
- [31] PLANCHE M, BOLOT R, CODDET C. In-flight Characteristics of Plasma Sprayed Alumina Particles: Measurements, Modeling, and Comparison[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, 12(1):101—111.
- [32] BISSON J F, GAUTHIER B, MOREAU C. Effect of Plasma Fluctuations on In-flight Particle Parameters[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, 12(1):38—43.
- [33] BISSON J F, MOREAU C. Effect of Direct-current Plasma Fluctuations on In-flight Particle Parameters: Part II[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, 12(2):258—264.
- [34] DORFMAN M R. Thermal Spray Basics[J]. *Advanced Materials & Processes*, 2002, 160(7):47—50.
- [35] ANANTHAPADMANABHAN P V, SREEKUMAR K P, RAVINDRAN P V, et al. Effect of Oxygen Pickup on the Properties of Plasma Sprayed Titanium Diboride Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 224(2):148—152.
- [36] 孙家枢, 郝荣亮. 热喷涂科学与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
SUN JIA-shu, HAO Rong-liang. Science and Technology of Thermal Spray[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [37] MULLENDORE A W, MATTOX D M, WHITLEY J B, et al. Plasma-Sprayed Coatings for Fusion Reactor Applications[R]. Sandia Albuquerque. USA: 1979.
- [38] ANANTHAPADMANABHAN P V, SREEKUMAR K P, RAVINDRAN E V, et al. Characterisation of Plasma Sprayed Titanium Diboride Coatings[J]. *Power*, 1991, 8(15):12.
- [39] ANANTHAPADMANABHAN P V, SREEKUMAR K P, RAVINDRAN P V, et al. Electrical Resistivity of Plasma-sprayed Titanium Diboride Coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(6):1655—1658.
- [40] LIU Jun-hu, BLANPAIN B, WOLLANTS P. A XPS Study of Atmospheric Plasma Sprayed TiB_2 Coatings[J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368:1347—1350.
- [41] WIELAGE B, REISEL G, STEINHÄUSER S, et al. Oxidation Behavior of Vacuum Plasma Sprayed MoSi_2 - Tib_2 Coatings[J]. *Internationales Wissenschaftliches Kolloquium-Technische Universitaet Ilmenau*, 2003, 48:217—224.
- [42] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 第3版. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
QIU Zhu-xian. Pre-baked Anode Aluminum[M]. 3rd. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [43] CHENG K, CHEN X, WANG H, et al. Modeling Study of Shrouding Gas Effects on a Laminar Argon Plasma Jet Impinging up-on a Flat Substrate in Air Surroundings[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506/507:724—728.

参考文献

- [1] 满一新. 船机维修技术[M]. 大连:大连海事大学出版社,1999.
- MAN Yi-xin. Ship Machine Maintenance Technology[M]. Dalian:Dalian Marine University Press,1999.
- [2] 王虹斌,李美栓,韩忠. 舰船高温排烟管腐蚀机理分析及高温腐蚀研究[J]. 内燃机,2009,35(9):7—9.
- WANG Hong-bin, LI Mei-shuan, HAN Zhong. High Temperature Corrosion Mechanism for Exhaust Pipe of Ship[J]. Internal-combustion Engine, 2009, 35(9): 7—9.
- [3] 陈光章,吴建华,许立坤,等. 舰船腐蚀与防护[J]. 舰船科学技术,2001(2):38—43.
- CHEN Guang-zhang, WU Jian-hua, XU Li-kun, et al. Ship Corrosion and Protection[J]. Ship Science and Technology, 2001(2): 38—43.
- [4] BENE L, BONORA P L, BORELLO A. Wear Corrosion Properties of Nano-structured SiC-nickel Composite Coatings Obtained by Electroplating[J]. Wear, 2001, 249(10/11):995—1003.
- [5] BEWLAY B P, JACKSON M R, SUBRAMANIAN P R, et al. A Review of Very-high-temperature Nb-silicide-based Composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003(10):73—76.
- [6] GUO Zhong-cheng, LIU Hong-kang. Properties and Process of Electroless Plating RE-Ni-B-SiC Composite Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 8(2):118—122.
- [7] XU R D, WANG J L, HE L F, et al. Study on the Characteristics of Ni-W-P Composite Coatings Containing Nano-SiO₂ and Nano-CeO₂ Particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202:1574—1579.
- [8] 刘桂香,沈雁. 海洋平台结构件表面脉冲纳米复合镀层的制备[J]. 船舶工程,2014,36(6):81—84.
- LIU Gui-xiang, SHEN Yan. Preparation of Nano Composite Coatings for Offshore Platform Structure Surface[J]. Ship Engineering, 2014, 36(6): 81—84.
- [9] HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng. Effects of Nano α -Al₂O₃ Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):43—47.
- [10] ARUNA S T, BINDU C N, EZHILSELVI V, et al. Synthesis and Properties of Electro Deposited Ni/Ceria Nano Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24):6871—6880.
- [11] 国洪建,李建国,巩天浩,等. 纳米 WC 与 CeO₂ 对陶瓷涂层组织和性能的影响[J]. 表面技术,2008,37(6):39—40.
- GUO Hong-jian, LI Jian-guo, GONG Tian-hao, et al. Effect of Nano Meter WC and CeO₂ Powder on the Structure and Properties of Ceramic Coating[J]. Surface Technology, 2008, 37(6): 39—40.
- [12] 姚敬. Zn/纳米 CeO₂ 复合镀层的制备及电化学性能研究[J]. 表面技术,2009,38(4):32—35.
- YAO Jing. Research on Preparation of Zn/CeO₂ Nano Composite Deposit and Its Electrochemical Behavior[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 32—35.
- ~~~~~
- (上接第123页)
- [44] SYED A A, DENOIRJEAN T A, FAUCHAIS P, et al. On the Oxidation of Stainless Steel Particles in the Plasma Jet[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200:4368—4382.
- [45] 张林伟. 大气等离子喷涂粒子氧化及其对热障涂层性能影响研究[D]. 北京:北京工业大学,2009.
- ZHANG Lin-wei. Atmospheric Spraying and Its Effect on Thermal Barrier Coating[D]. Beijing:Beijing University of Technology, 2009.
- [46] GERDEMAN D, HECHT N. Arc Plasma Technology in Materials Science[M]. New York:Springer Verlag, 1972.
- [47] 张林伟,魏琪,李辉,等. 热喷涂粒子氧化机理分析及其保护方法概述[J]. 材料工程, 2009(6):78—81.
- ZHANG Lin-wei, WEI Qi, LI Hui, et al. Oxidization Behavior of Thermally Sprayed Particles and the Relevant Protective Technique[J]. Materials Engineering, 2009(6): 78—81.
- [48] DESHPANDE S, SAMPATH S, ZHANG H, et al. Mechanisms of Oxidation and Its Role in Microstructure Evolution of Metallic Thermal Spray Coatings Case Study for Ni-Al[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5395—5406.
- [49] FAUCHAIS P, VARDELLE A, DUSSOUBS B. Quo Vadis Thermal Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10:44—66.
- [50] DUVAL C. Inorganic Thermogravimetric Analysis[M]. Amsterdam:Elsevier, 1963.
- [51] SOBCZAK N, KUDYBA A, NOWAK R, et al. Factors Affecting Wettability and Bond Strength of Solder Joint Couples[J]. Pure and Applied Chemistry, 2007, 79(10): 1755—69.
- [52] WALKER J, SAHA C K. Formation of a Surface Carbide Layer during Sintering of Titanium Diboride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(4):207.
- [53] VOITOVICH V, LAVRENKO V, ADEJEV V. High-temperature Oxidation of Titanium Diboride of Different Purity[J]. Oxidation of Metals, 1994, 42(1/2):145—61.