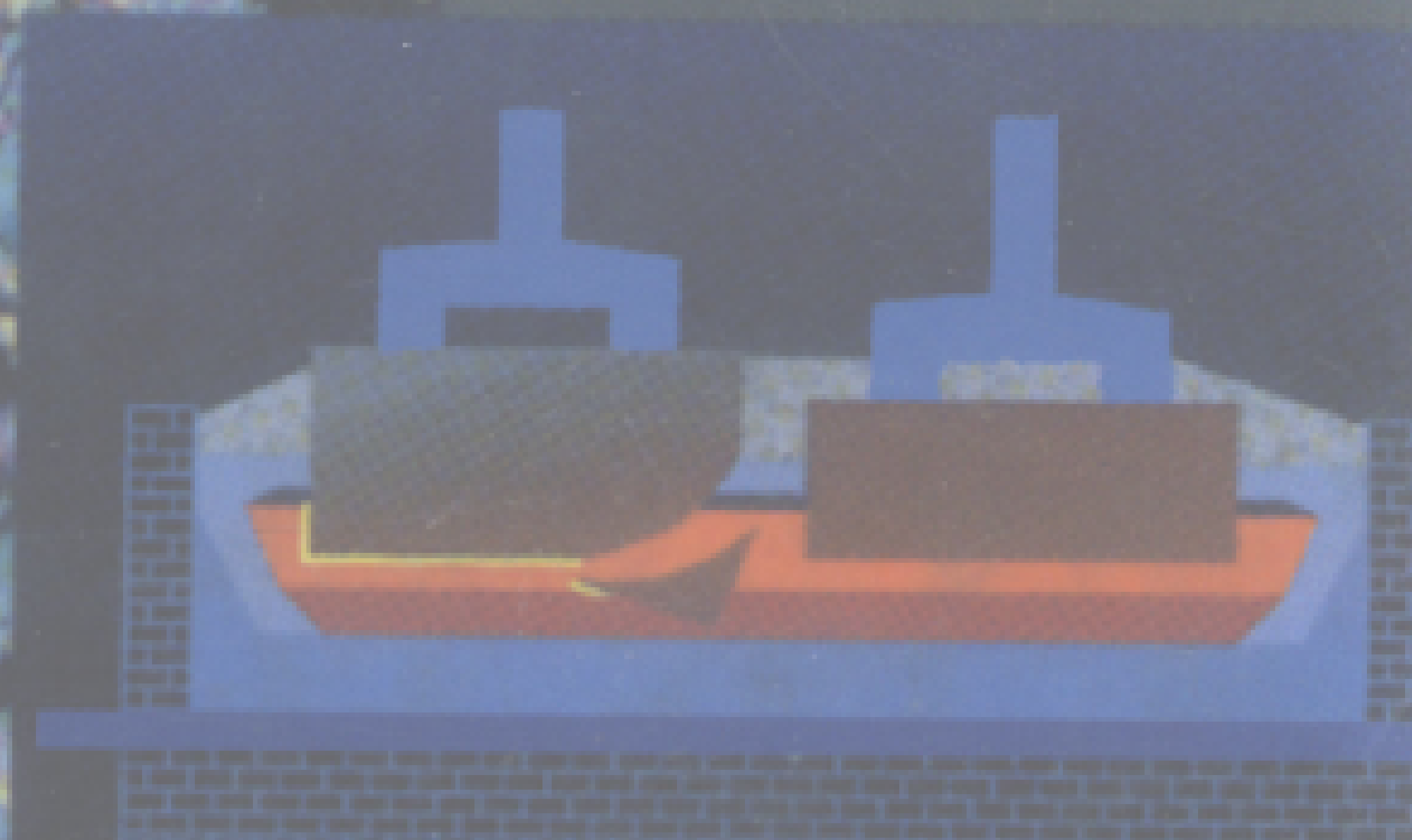


炭阳极的裂纹性能

Cracking



Cracking Behaviour of Anodes

R&D

Carbon Ltd.

Markus W. Meier

李庆义 贾鲁宁 刘改云 译 王平甫 宫 振 谭芝运 审校

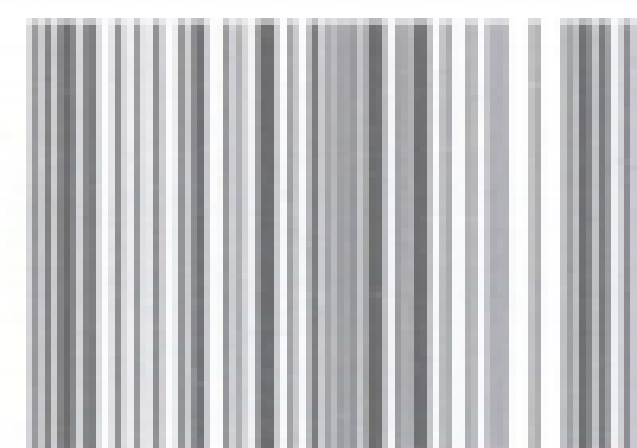


冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>



ISBN 978-7-5024-4763-2



9 787502 447632 >

定价38.00元

销售分类建议：冶金工程/炭素材料

炭阳极的裂纹性能

Cracking Behaviour of Anodes

R&D Carbon Ltd.

Markus W.Meier



李庆义 贾鲁宁 刘改云 译
王平甫 宫 振 谭芝运 审校

北 京

冶金工业出版社

2009

序 言

我国铝工业的持续快速发展,促进了铝用炭素工业的技术进步和产业升级。近些年来,铝用炭素产量迅速增长,产品质量显著提高,出口量大幅增加,受到了国外厂商的充分肯定。山东济宁炭素工业总公司非常重视科技创新和人才培养,多年来,与瑞士 R&D 炭素有限公司一直保持了友好合作的关系。

瑞士 R&D 炭素有限公司 (R&D Carbon Ltd.) 在国际铝用炭素界久负盛名。该公司与我国铝业界交往已有 20 多年历史。我国中铝郑州轻金属研究院、山东济宁炭素工业总公司、中铝河南分公司等是他们的亲密合作伙伴。该公司先进的检测仪器和控制技术,被包括我国在内的世界上许多国家铝厂采用。

2000 年以来,瑞士 R&D 炭素有限公司赠给其在中国的合作伙伴——山东济宁炭素工业总公司编印的《炭阳极的裂纹性能》。该书收录了当代国际先进水平的 R&D 炭素有限公司的技术资料、国际铝用炭素技术和在 R&D 炭素有限公司从事专题研究的博士论文中的研究成果等。为及时消化吸收国外先进技术,在征得 R&D 炭素有限公司同意后,济宁炭素工业总公司的宫振、王平甫、李庆义、贾鲁宁先生从 2002 年开始,组织对此书的翻译并就技术问题进行研讨。

在 R&D 炭素有限公司的支持下,本书由冶金工业出版社出版。对宫振、王平甫、李庆义、贾鲁宁等先生和济宁炭素工业总公司为翻译出版本书所做的工作表示感谢。相信此书的出版,能为中国铝用炭素工业技术进步与技术交流做出贡献。希望此书能为我国铝工业和铝用炭素工业在培养高素质科技队伍中发挥出积极作用。祝中国铝工业和铝用炭素工业做大做强,健康发展。

中国有色金属工业协会会长



2008 年 9 月

序 言

《炭阳极的裂纹性能》一书，包含 Markus 博士在瑞士苏黎世联邦技术学院 (ETH) 攻读博士学位时，他的博士论文中的研究成果。论文的研究得到了 R&D 炭素有限责任公司非金属材料部主任 L. J. Gauckler 教授的指导。

炭阳极的质量对铝生产有重要的影响。电解过程中炭的消耗量受阳极反应及其裂纹性能的影响。在很多出版物中，对空气和二氧化碳反应性现象都已经作过大量的报道。我们已在去年出版的《铝用炭阳极技术》一书中对其中大部分内容进行了总结，这本书在工业范围内发现了大家普遍感兴趣的问题，但是对炭阳极断裂机理的理解强调得还不够。由于大家对这一特殊领域缺乏理解，因此对阳极裂纹这一普遍存在的问题作进一步的讨论，是本书的出发点。

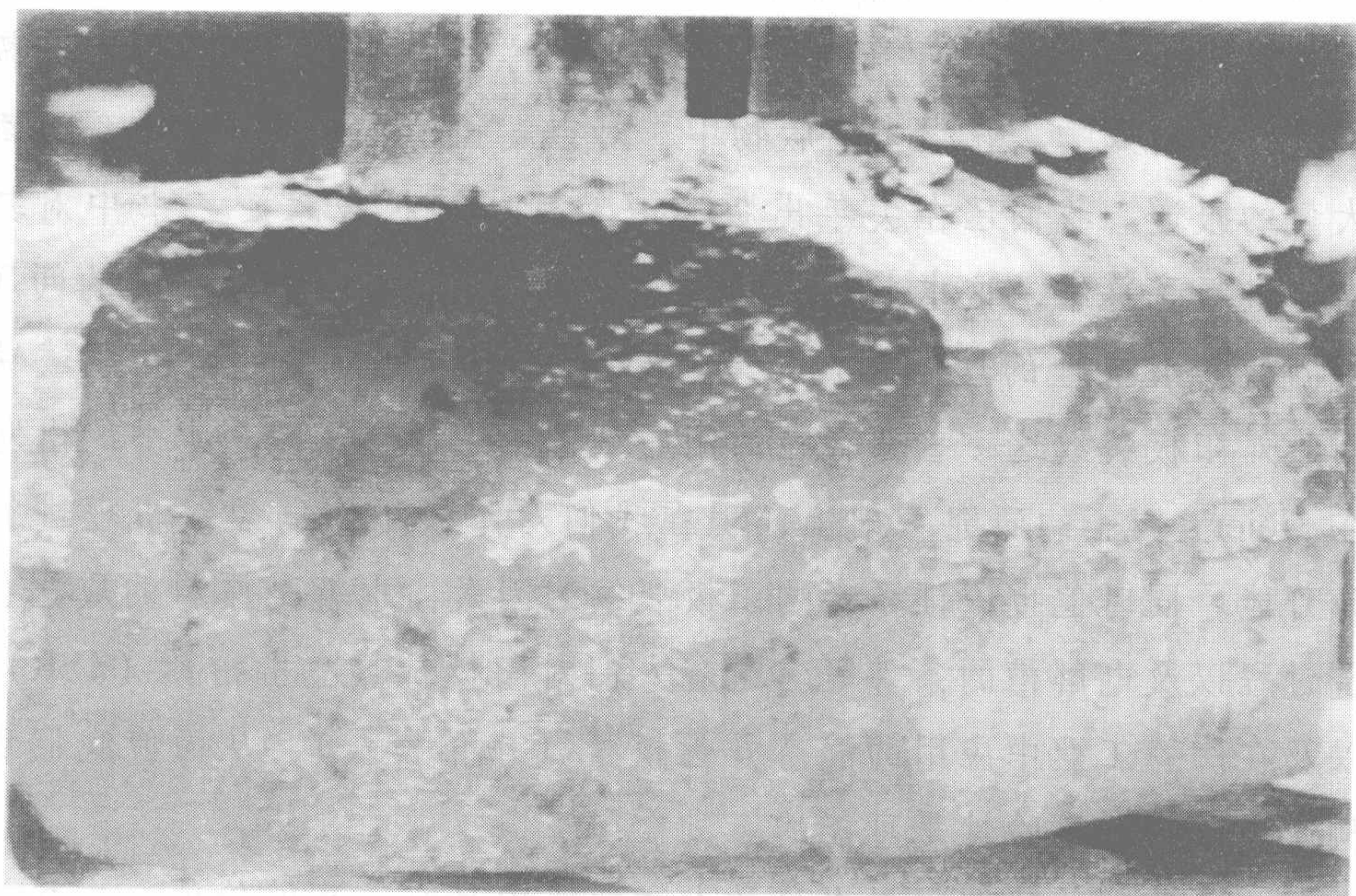
在 Meier's 博士的研究基础上，现在我们对阳极不同的裂纹机理进行区分已成为可能。同时他也论证了影响阳极裂纹的因素，也就是原料的质量、炭阳极制造过程以及电解槽的条件等。随着人们对阳极抗热冲击指标 (TSR) 的研究，以及在陶瓷工业中应用的静态弹性模量 (韦伯模量)，从而使我们现在了解材料遭到破坏的风险性是可能的。

本书总结的一些研究成果在科学上和实践中具有较高的价值。在科学研究和工业应用中如何能以最好的方式解决，对于炼铝业来说是非常重要的一个课题，塑造了一个很好的榜样。

Werner K. Fischer

R&D 炭素有限公司总裁

1996. 1. 3



阳极在电解槽内由于受到热冲击造成裂纹

前 言

铝作为一种应用范围非常广泛，可循环利用的轻金属，其重要性正在不断提高，在地壳中铝的含量居第三位，人们仅发现它的氧化物即以 Al_2O_3 的形式存在于矾土中。通过拜耳法，将氧化铝从矾土中萃取出来，然后用霍尔-埃鲁特法电解出铝，预焙炭块作为阳极用于这种电解工艺将铝从它的氧化物中提取出来。

炭阳极的质量对电解铝的生产影响非常显著。在电解过程中，炭阳极的消耗还受到阳极反应性及其裂纹行为的影响。由于将炭阳极放入电解槽中使用时，阳极要承受严重的热冲击，因此阳极的抗裂纹性能非常重要。并且阳极在电解槽使用时会由于裂纹而导致各种不希望出现的负面影响，带来经济上的严重损失。

1994 年全球预焙阳极需求量已超过 800 万 t。尽管需求如此巨大，但是人们对阳极断裂机理的认识却非常浅显。当工厂内出现阳极裂纹问题时，他们常常花费大量的时间和金钱进行试验以及提出各种错误的方案进行解决。所以基于人们对这一特殊领域缺乏理解以及对阳极裂纹这一普遍存在的问题作进一步的了解，成为本书的出发点。本书的主要目的包括两方面：

- (1) 对不同的阳极裂纹机理进行区分以及探讨它们产生的根源；
- (2) 发展描述阳极裂纹行为特征的测量方法，并最终避免阳极在电解槽内使用前出现任何力学上的破坏。

本书里的研究成果都是在 R&D（也称为 RDC 公司）炭素公司的实验室里并与瑞士苏黎世联邦技术研究所合作完成的。R&D 公司在国际上有很好的声誉。它是一家独立的公司，不附属于任何铝厂、石油焦或沥青生产厂家，这使得它有可能从很多公司获得大量样品，否则这些公司不会心甘情愿提供样品。这种合作是在保证不公布样品提供者的情况下进行的，而只是提供样品的性能。

RDC 公司也非常友好，允许把一些机密的报告提供给客户。至于本书参考的某些报告，其观点的正确性读者可以毋庸置疑地去接受。

本书第 1 章描述了霍尔-埃鲁特电解法生产铝的过程。从生产使用的原料开始，详细讨论了阳极的生产过程。接着对炭消耗数据进行分析，揭示了它对电解铝生产成本的影响以及生产高质量阳极的重要性。

第2章把重点放在阳极理化性能指标的测定方面,包括对所有检测方法进行说明,从而说明了阳极性能是如何受原料质量以及阳极制造过程影响的。

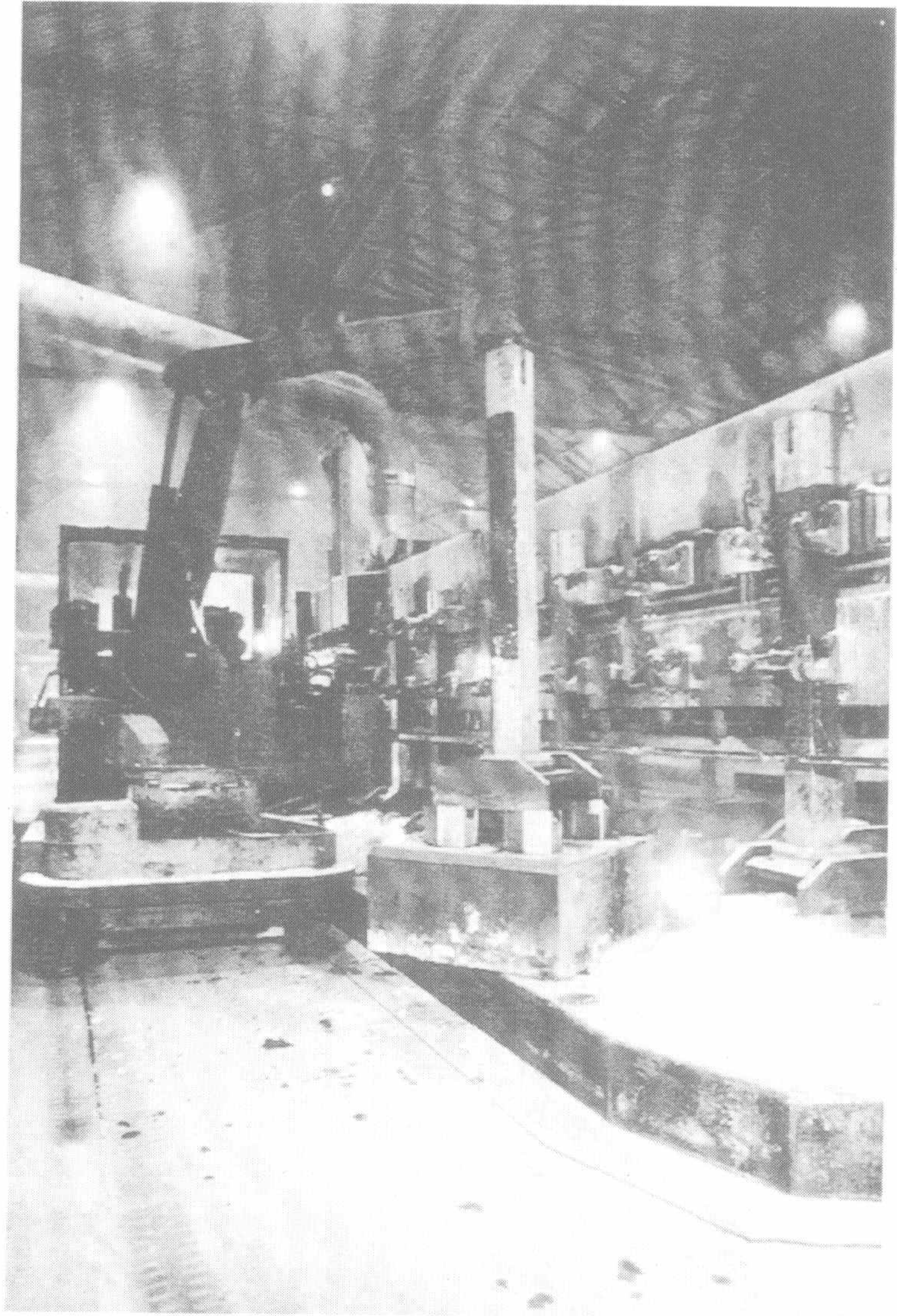
第3章对炭阳极的断裂力学问题进行了处理,同时说明了如何应用陶瓷业中研究发展而来的不同方法进行分析。本章着重对断裂试验数据进行统计处理以及解释。

第4章涉及阳极在电解槽中使用时的抗热冲击性问题。为了定量分析在电解槽内放入阳极时完好阳极的概率,本章从资金方面和阳极对环境污染方面考虑,推导出一个半经验公式。

第5章对前几章的研究发现进行了总结,并且为了对这些理论逐一地加以验证,并在本章将它们应用于实际工厂内,讨论实践中的阳极开裂问题。

第6章对未来铝用预焙阳极相关的问题进行了探讨。

本书的主要目的是为了提出一些工业中切实可行的方法来解决即将出现的或已经出现的阳极裂纹问题,因此在优化与阳极裂纹有关的性能时,也考虑了其潜在的负面影响。



阳极在电解槽中的变化

致 谢：

本书介绍的一些调查研究成果是 R&D 炭素有限公司与瑞士苏黎世联邦技术研究院非金属材料研究院合作取得的成果，同时本书的完成也得到了很多人的帮助。我衷心感谢以下帮助过我的人们：

Gauckler 教授：作为我的课题导师，他首先提出并支持了这项研究工作。非常感谢 Gauckler 教授对我充满信心，给了我在工作中完成论文的机会，并且在研究过程中给予我充分的主动权。

W. Fischer，瑞士 R&D 炭素有限公司的总裁。他同 Gauckler 教授一样对我很信任，并接纳我为公司的“新的一员”，而且在整个调研过程中甘愿积极主动配合。他的轻而易举解决问题的能力，以及他所表现出的耐心都给了我很大的动力。

R. Perruchoud，R&D 公司研究所副所长，作为我的良师益友，引导我的研究工作沿着在工业实践需要的方向前进。能和 Raymond 一起工作，我感到非常幸运。在炭素研究这一广博的领域，他是一位真正的专家。

Wege 博士，在炭素工艺方面有丰富的经验，他很乐意别人分享他的知识，所有这些使得他成为最合意的导师。感谢他们卓有成效的讨论以及对我发表刊物的评论。

R. Pawlek，瑞士 TS + C 总裁，通过给我提供关于这一课题最新出版刊物，他怀着极大的兴趣关注着我的研究，对此我非常感谢。

我还要感谢 W. Schmidt-Hatting. F. Keller 博士，U. Mannweiler 博士以及 U. Bühler 博士、St. Oderbolz 博士等人对特定课题的有价值的讨论。此外，非常感谢 B. Zuber（微孔分析）、P. Eichenberger（样品准备）和 P. Kocher（样品在 ETH 中的测定检测）在技术上给予我的帮助，同时也感谢 H. Friedli 为我提供了大量的照片，最后还要感谢 R&D 炭素公司所有的同事。感谢他们的支持与厚爱使本书得以出版。

作 者

译者说明

济宁炭素工业总公司和瑞士 R&D 炭素有限公司 (R&D Carbon Ltd.) 有着亲密的合作关系。2002 年,李庆义、贾鲁宁和王平甫等同志到瑞士 R&D 炭素有限公司学习考察。2005 年宫振、王平甫、于易如等同志到瑞士 R&D 炭素有限公司考察。近年来,每年都有多位 R&D 炭素有限公司专家到济宁炭素工业总公司访问和工作,双方技术合作紧密,交流不断。在交流过程中,R&D 炭素有限公司赠送给济宁炭素工业总公司的技术文献资料和研究成果,济宁炭素工业总公司也回赠了济宁炭素研究所的研究报告等。为及时消化吸收国外先进的炭阳极技术,自 2002 年以来,宫振、王平甫、李庆义、贾鲁宁组织并参加了对此书的翻译、讨论和消化吸收。从粗译到精译,从技术讨论到图表完善,除以上四位同志之外,前后参加此项工作的还有刘改云、于易如、杜桂玲、罗英涛、李兆阳等同志,刘改云同志完成了绝大部分精译任务,杜桂玲同志完成了图表修改工作。王平甫、贾鲁宁、于易如同志对全书进行文字和技术审改,在此特作说明并表示感谢。消化吸收并采用国内外先进技术,加上科学的企业理念和严格的管理,20 年来济宁炭素工业总公司由小到大逐步做强,成为中国铝用炭阳极主要出口厂之一,炭阳极产品享誉欧美。

相信此书的出版,能有利于中国铝用炭阳极工业科技进步和技术交流。

由于时间短促,加之译者水平所限,书中不足之处,希望读者予以批评指正。

济宁炭素工业总公司 宫 振 王平甫

2008 年 9 月

目 录

1	铝用炭阳极生产	1
1.1	电解铝生产	1
1.1.1	简介	1
1.1.2	拜耳法生产氧化铝	1
1.1.3	霍尔-埃鲁特法电解铝	2
1.2	阳极原料	4
1.2.1	制造阳极的原料	4
1.2.2	石油焦	5
1.2.3	煤沥青黏结剂	7
1.3	阳极的生产工艺过程	8
1.3.1	简介	8
1.3.2	生产阳极糊料	9
1.3.3	阳极糊料成型	12
1.3.4	阳极焙烧	13
1.3.5	阳极浇铸	16
1.4	电解铝生产和阳极消耗	17
1.4.1	简介	17
1.4.2	阳极电化学消耗	19
1.4.3	阳极化学消耗	19
1.4.4	阳极物理消耗	21
1.4.5	阳极消耗总量	22
1.4.6	经济方面的考虑	23
2	阳极描述	27
2.1	阳极采样与测试	27
2.2	阳极的微观结构	28
2.2.1	炭晶体和光学结构测定	28
2.2.2	气孔率	32
2.3	阳极的理化性能	34
2.3.1	体积密度	34
2.3.2	比电阻	34
2.3.3	抗折强度	35
2.3.4	抗压强度	37

2.3.5	静态弹性模量	38
2.3.6	动态弹性模量	39
2.3.7	断裂能	40
2.3.8	热膨胀	42
2.3.9	热导率	43
2.3.10	用二甲苯法测量密度	44
2.3.11	气体渗透性	45
2.3.12	二氧化碳反应性	47
2.3.13	空气反应性	48
2.4	原料的质量对阳极性能的影响	49
2.4.1	用实验室生产的电极对焦子进行评估	49
2.4.2	混合优化实验	52
2.5	阳极制造过程参数对阳极性能的影响	57
2.5.1	阳极制造过程的优化	57
2.5.2	阳极配方和加工参数的影响	59
2.5.3	阳极最终焙烧温度的影响	63
2.5.4	优化参数的选择	64
3	断裂力学	66
3.1	脆性材料断裂性能基本知识	66
3.2	能量法	67
3.2.1	裂纹应力集中的影响	67
3.2.2	Griffith 能量平衡法	68
3.2.3	线弹性特性: 能量释放速率	70
3.2.4	非线性弹性性能: J 积分轮廓线	71
3.2.5	非弹性特性: 不稳定性和 R 曲线 (抗裂纹曲线)	72
3.3	应力集中方法	73
3.3.1	Irwin 的分析方法	73
3.3.2	裂纹顶点开口位移	76
3.4	增韧机理	76
3.4.1	裂纹发生偏转与弯曲	77
3.4.2	微裂纹	77
3.4.3	裂纹构架 (桥键)	78
3.5	在实践中测定断裂参数	80
3.6	断裂实验数据统计分析	80
3.6.1	缺陷大小对材料强度的影响	80
3.6.2	韦伯分布函数的原理及应用	81
4	抗热冲击性	87

4.1	热应力的来源	87
4.2	Kingery 设计的热弹性模型	89
4.3	Hasselman 提出的能量法	91
4.4	阳极的抗热冲击性	96
4.4.1	关于电解槽中阳极抗热冲击的基础知识	96
4.4.2	抗热冲击能指标	98
4.4.3	物理推导阳极抗热冲击指数 <i>TSR</i>	99
4.4.4	实践中测定 <i>TSR</i> 指标	101
5	阳极开裂	105
5.1	裂纹构造类型	105
5.1.1	角部裂纹	105
5.1.2	垂直裂纹	106
5.1.3	水平裂纹	107
5.1.4	热冲击的影响	107
5.2	由生阳极制造产生的破裂	107
5.2.1	干骨料制备和混捏	107
5.2.2	糊料成型	109
5.2.3	生块冷却	110
5.3	焙烧过程中产生的裂纹	111
5.3.1	第一阶段: 释放产生的应力	111
5.3.2	第二阶段: 沥青液化挥发应力释放引起的裂纹	112
5.3.3	最终焙烧温度	114
5.4	由阳极浇铸和钢爪设计引起的破裂	115
5.4.1	阳极的几何形状	115
5.4.2	浇铸参数	116
5.4.3	钢爪连接架的热膨胀	120
5.5	由电解槽热冲击产生的破裂	122
5.5.1	电解槽与阳极的温差	123
5.5.2	由于磁场效应和对流影响引起金属和电解质运动	123
5.5.3	阳极的浸入深度与阳极尺寸	125
6	结论与展望	127
6.1	两个主要目标	127
6.2	未来发展趋势	128
6.3	改善阳极抗热冲击性的方法	128
附 录		130
1	计算	130

1.1	炭碗上的弯曲应力 (见第 5 章 5.4.1 节)	130
1.2	炭碗周围的张应力 (第 5 章 5.4.2 节)	131
1.3	炭碗之间的张应力 (第 5 章 5.4.3 节)	134
1.4	影响抗热冲击性的因素 (TSR)	135
2	在全世界范围内对阳极的热冲击性进行调查的结果	140
2.1	工厂 A: 批号 1 号和批号 2 号	140
2.2	工厂 B: 批号 3 号和批号 4 号	141
2.3	工厂 C: 批号 5 号和批号 6 号	141
2.4	工厂 D: 批号 7 号	142
2.5	工厂 E: 批号 8 号	142
2.6	工厂 F: 批号 9 号	142
2.7	工厂 G: 批号 7 号	142
2.8	工厂 H	143
2.9	数据单	145
	主题索引	155
	Subject Index	159
	参考文献	163

1 铝用炭阳极生产

1.1 电解铝生产

1.1.1 简介

铝是地壳中含量最丰富的元素之一，占 8%，位于氧 47%，硅 26% 之后，处于第三位。然而由于铝的化学性质活泼，人们在自然界中从未发现过铝的纯净物，而是以 Al_2O_3 这种氧化物存在于铝土矿或硅酸盐中（比如黏土、高岭土）化合物中。

铝土矿被开采出来以后，还要通过下面两个过程才能生产出工业用铝：

(1) 使用拜耳法从铝土矿中萃取氧化铝。

(2) 将氧化铝加入电解槽内，通过霍尔 - 埃鲁特法从氧化铝中电离出铝。

1991 年，全球铝年产量达到 2000 万 t（凯勒、佛切 1992），与 20 世纪初铝年产量 6000t 相比，说明铝产量和需求量都有了很大的提高。由于铝质量轻并且还有其他特征，因此铝的应用越来越广泛。铝的密度是 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，大约是铁密度的 $1/3$ 。尽管铝的密度小，但铝与其他金属材料相比，强度非常高。由于铝和氧发生化学反应时在铝的表面形成一层氧化物薄膜，因而具有很高的抗氧化性。另外，铝容易加工，熔点低只有 660°C （钢的熔点大约为 1500°C ）。因此铝同其他金属相比，无论在加工、应用和回收利用方面都能节约大量的能源，优势显著。从而使得铝在建筑业、交通运输业、工具制造业、集装箱制造业和包装业生产中被广泛应用。

铝的另一个具有吸引力的性能是它具有良好的导电性，而且它密度小，仅此一点就已优越于其他金属。由于铝不能被磁化，因此被广泛应用于电解和电子工业中。另外，铝还具有良好的导热性，因此成为制造发动机和热交换器的理想材料。

1.1.2 拜耳法生产氧化铝

铝工业最初的原料铝土矿是以法国南郊“莱斯·坝克斯”村庄命名的。1822 年，法国人伯赛尔发现了一种红色的矿物质，它大约包含 50% 铝的氧化物（氧化铝），而且在每个大洲都能发现这种矿物质，但绝大部分分布在热带地区，靠近地层的表面。而储量最丰富、经济价值最好的铝土矿分布在刚果和澳大利亚。如果每年铝土矿的开采量保持 8000 万到 1 亿 t，那么就目前所知的储藏量大约可以维持铝用工业 400 年。

铝土矿中含有 30% ~ 65% 的氧化铝，此外还含有少量的氧化铁、氧化硅和氧化钛，同时还有其他的杂质。如果铝土矿中氧化铝的含量超过 30%（适当的加工工艺）或 50%（加工前需要长途运输），从铝土矿中提炼铝才能获得收益（Weber, 1990）。

1888 年, 意大利化学家杰斯芬·拜耳找到了一种从铝土矿中提取氧化铝的方法(图 1-1), 但是直到 1904 年拜耳去世时, 他的发明才在工业中得到认可。

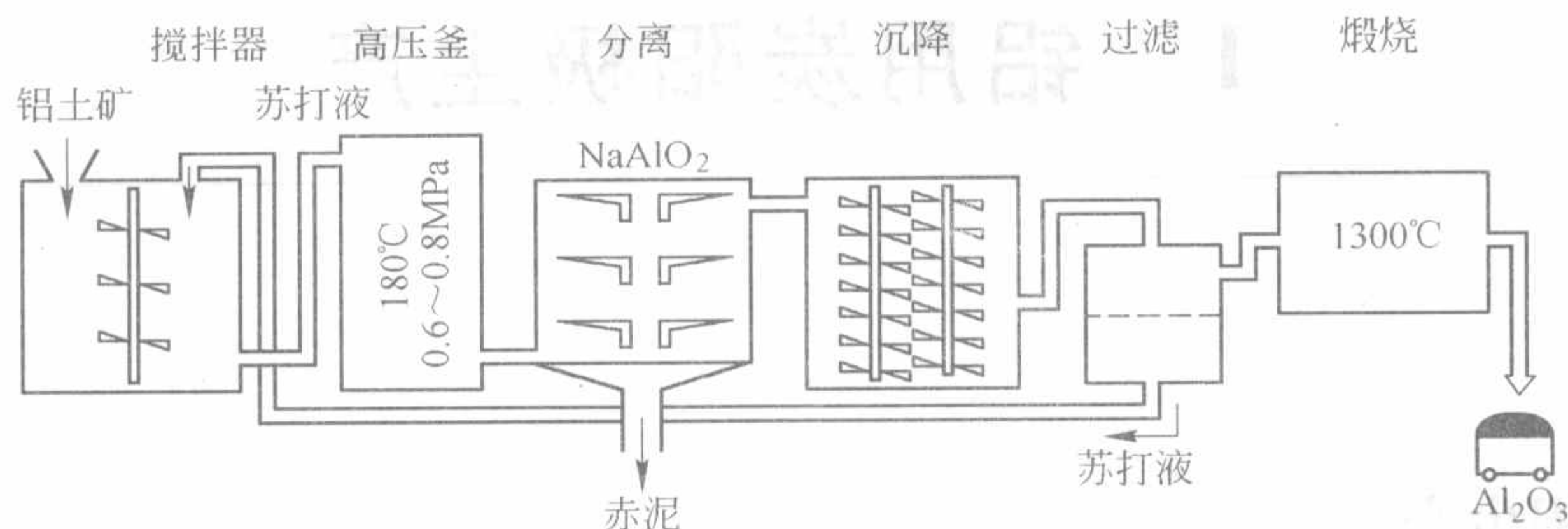
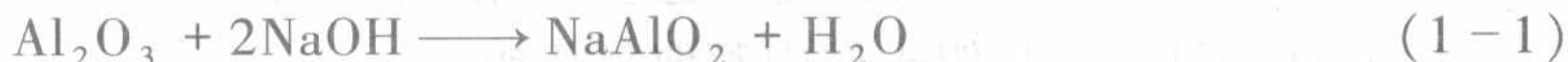


图 1-1 拜耳法生产氧化铝工艺流程图

(1 bar = 10^5 Pa)

今天, 拜耳法是氧化铝生产采用最广泛、最重要的一种方法。拜耳法主要包括 4 个阶段:

(1) 萃取。首先将铝土矿研磨成细粉, 然后在压力为 0.6 ~ 0.8 MPa, 温度大约 180°C 下与氢氧化钠混合反应数小时, 这样苏打碱液从铝土矿中将氧化铝萃取出来。下面是生产铝酸钠的过程:



铝土矿中的其他成分不溶解, 因此沉淀在容器底部即赤泥。

(2) 分离赤泥。赤泥上面的碱液经过滤后用泵打入分解器中。

(3) 分解。将碱液冷却到大约 60°C, 并且不停地搅拌, 从而氧化铝晶体就沉淀出来:



(4) 煅烧。在流态化煅烧炉内, 氧化铝晶体悬浮在压缩空气中。为了提炼适用于铝工业, 杂质少于 0.1% 的氧化铝, 在 1300°C 时煅烧除去氧化铝晶体水溶液。

煅烧过程能耗高, 每生产 1t 氧化铝需要 15 ~ 25 GJ 的能量, 这意味着产生热能而燃烧的油燃料成本约等于生产成本的一半。而且能量效率还受到氧化铝厂规模增大的影响。

1.1.3 霍尔-埃鲁特法电解铝

1859 年, 法国化学家戴维尔发表了《De l'aluminium》一书, 在这本书中他提出了一种从氧化铝中提取铝的电解方法。美国化学家霍尔和法国工程师埃鲁特 (1863 ~ 1914 年, 他和霍尔同年出生并且同年去世) 各自单独继续发展了这种方法, 而且两人互不相识。1886 年, 他们同时申请了专利: 在 975°C 的高温下, 将氧化铝溶解在熔融电解质进行电解铝的方法。

霍尔最终在美国获得了专利权, 并于 1888 年在美国建立了“Pittsburgh Reduction 公司”, 1907 年公司更名为美铝公司。二战前美铝公司是美国唯一的一家铝业公司。而埃鲁特除美国之外, 在其他各国都获得了专利。1887 年瑞士政府发布第一号令, 以埃鲁特为首在 Neuhausen (地名) 创办铝厂, 开始称为“AG 铝厂”, 后来更名为“Alusuisse”。

霍尔和埃鲁特的专利同贝尔与当时使这项技术在商业上的生产得以实现的电能的产生和发展完全是一种巧合。在过去的 90 年里, 为了提高生产率和能源利用效率, 电解槽的电流强度从开始的 600 A 增加到超过 300 kA, 同时电解槽的设计也不断得到成功改进。但是电解铝生产的基本原理没有发生变化。