

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J 9/02

C25C 3/08 C25C 3/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03140521.5

[43] 公开日 2004 年 12 月 8 日

[11] 公开号 CN 1552788A

[22] 申请日 2003.5.27 [21] 申请号 03140521.5

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市

共同申请人 中国铝业公司

[72] 发明人 赖延清 李 劫 李庆余 丁凤其

田忠良 刘宏专 李 利 张吉龙

孟 杰 刘业翔

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 袁 翔

权利要求书 6 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种铝电解用高温导电粘结材料

[57] 摘要

本发明与铝电解有关，特别涉及铝电解用的碳素阳极、碳素阴极、惰性阳极、TiB₂可润湿性阴极的连接，以及它们与金属导体连接用的高温导电粘结材料，它还适用于其他高温环境下材料间的导电连接，其特征在于：其糊料的配方包括导电功能材料粉末、树脂粘结剂、固化剂、溶剂、增强添加剂和其它添加剂。本发明制备的粘结材料实现了常温固化，具有良好的粘结强度、导电性、抗热震性和高温力学性能；能根据具体应用对象调整其热膨胀性能，保证高温使用过程中不分层、不开裂、不脱落。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种铝电解用高温导电粘结材料，其特征在于：

表 1 铝电解用高温导电粘结材料的糊料配方

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
导电功能材料粉末	$<10\mu\text{m}$	5~65
导电功能材料粉末	10~149 μm	0~15
导电功能材料粉末	149~250 μm	0~5
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	3~15
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	0~15
环氧树脂	E-51	1~8
环氧树脂	E-44	0~5
环氧树脂	E-42	0~2
乙酸丁脂	化学纯	1~5
对甲苯磺酸	化学纯	0.5~2
硫酸乙脂	化学纯	0.3~1.6
磷酸乙脂	化学纯	0.2~1.4
H ₂ SO ₄	化学纯, 95 mass%	0~1
H ₃ PO ₄	化学纯, 95 mass%	0~1

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
乙 醇	化学纯	0~8
丙 酮	化学纯	0~8
碳纤维	单根直径 6~7 μm	0.5~1
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μm	0.8~1.5
煤焦油		0~1.5
氧化沥青粉	-149 μm	0~8

上述高温导电粘结材料的糊料配方包括导电功能材料粉末、树脂粘结剂、固化剂、溶剂、增强添加剂和其它添加剂，其中

I. 导电功能材料粉末分为下述三种中的至少一种：

①金属粉末：包括 Cu、Fe、Ni、Co、Cr、Mn、Ti、Nb、Ta、W、Mo、Ti、Ag、Au、Pt 金属粉末；

②导电陶瓷粉末：包括 TiB_2 、 ZrB_2 、 TiC 、 ZrC 粉末；

③石墨粉和其它炭质粉末：包括石油焦、冶金焦、沥青焦、煅后无烟煤粉末；

且分三种不同粒度，粒径分别为：小于 10 μm 、10~149 μm 和 149~250 μm ；

II. 树脂粘结剂为呋喃树脂、酚醛树脂、 E_{51} 环氧树脂、 E_{44} 环氧树脂、 E_{42} 环氧树脂中的至少一种；

III. 固化剂为乙酸丁酯、对甲苯磺酸、磷酸乙酯、硫酸乙酯和无机酸，包括 H_2SO_4 、 H_3PO_4 中的至少一种；

IV. 溶剂为乙醇和丙酮中的至少一种；

V. 增强添加剂包括碳纤维和碳纤维粉等；

其它添加剂为煤焦油和氧化沥青粉中的至少一种。

2. 根据权利要求1铝电解用高温导电粘结材料，其特征在于：
连续式预焙阳极碳块连接用高温导电粘结材料的糊料配方如

表2 连续式预焙阳极碳块连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
金属 Cu 粉	-10 μ m	2.5
石墨粉	-10 μ m	31
石油焦	10~149 μ m	14.5
石油焦	149~250 μ m	5
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	8
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	2
环氧树脂	E-51	5
环氧树脂	E-44	3
环氧树脂	E-42	2
乙酸丁脂	化学纯	2.3
对甲苯磺酸	化学纯	1.7
硫酸乙脂	化学纯	1.0
磷酸乙脂	化学纯	1.0
H ₂ SO ₄	化学纯, 95 mass%	0.3

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
H ₃ PO ₄	化学纯, 95 mass%	0.2
乙 醇	化学纯	5
丙 酮	化学纯	5
碳纤维	单根直径 6~7μm	1
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74μm	1
煤焦油		1.5
氧化沥青粉	-149μm	7

3. 根据权利要求1铝电解用高温导电粘结材料, 其特征在于:
一种惰性阳极与金属导杆连接用高温导电粘结材料糊料配方为

表3 惰性阳极与金属导杆连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
金属 Cu 粉	-10μm	30
金属 Ni 粉	-10μm	12
金属 Cu 粉	10~149μm	14.5
金属 Cu 粉	149~250μm	4.9
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	5.0

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	10
环氧树脂	E-51	3.0
环氧树脂	E-44	2.0
环氧树脂	E-42	1.2
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	0.5
硫酸乙脂	化学纯	0.5
磷酸乙脂	化学纯	0.4
乙 醇	化学纯	3.6
丙 酮	化学纯	3.1
碳纤维	单根直径 6~7 μ m	0.5
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μ m	0.6
煤焦油		0.5
氧化沥青粉	-149 μ m	5.7

4. 根据权利要求 1 铝电解用高温导电粘结材料, 其特征在于:
一种阴极炭块与阴极钢棒连接用高温导电粘结材料糊料配方为

表 4 阴极炭块与阴极钢棒连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
石墨粉	-10 μ m	12
金属 Fe 粉	-10 μ m	8
电煨无烟煤	-10 μ m	12
电煨无烟煤	10~149 μ m	11
电煨无烟煤	149~250 μ m	4.2
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	15
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	5
环氧树脂	E-51	1
环氧树脂	E-44	5
环氧树脂	E-42	2
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	1.6
硫酸乙脂	化学纯	1.3
磷酸乙脂	化学纯	1.2
乙 醇	化学纯	3.4
丙 酮	化学纯	3.6
碳纤维	单根直径 6~7 μ m	1.0
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μ m	1.2
煤焦油		1.5
氧化沥青粉	-149 μ m	8

一种铝电解用高温导电粘结材料

技术领域：

本发明与铝电解有关，特别涉及铝电解碳素阳极、碳素阴极、惰性阳极、 TiB_2 可润湿性阴极的连接，以及它们与金属导体连接用的高温导电粘结材料，它还适用于其他高温环境下材料间的导电连接。

背景技术：

目前，铝电解采用的阴、阳极材料都是碳素材料。阳极碳块与导电钢棒间由磷生铁浇铸粘结；连续式预焙阳极间采用碳质糊料粘结；阴极炭块和阴极导电钢棒间采用炭质糊料捣固或磷生铁浇铸粘结；从而使炭块与炭块或钢棒间紧密连接并起到导电作用。

采用碳素阳极和碳素阴极的现行熔盐铝电解工艺存在能耗高、碳耗大、成本高、环境污染严重、生产不稳定等问题。采用惰性阳极和 TiB_2 可润湿性阴极的新型电解槽及其电解新工艺，可望解决上述问题，改革现有生产工艺，实现铝电解生产过程的低能耗，无污染和低成本等目标。然而惰性阳极材料主要有金属氧化物陶瓷、合金阳极和金属陶瓷三类，其中，除合金阳极外，金属氧化物陶瓷和金属陶瓷惰性阳极都存在与金属导杆连接困难的问题； TiB_2 可润湿性阴极可分为 TiB_2 涂层、 TiB_2-C 复合材料和 TiB_2 基复合陶瓷三类，其中 TiB_2-C 复合材料和 TiB_2 基复合陶瓷也存在与金属导杆连接困难这一难题。

发明内容:

本发明的目的就是开发出具有良好导电性,粘结强度高的高温导电于惰性阳极和 TiB_2 可润湿性阴极与相应金属导杆连接的高温导电粘结材料,取代目前所用的阳极炭块与阳极钢爪(棒)连接用浇铸磷生铁或炭质糊料、连续式预焙阳极炭块粘结用炭质糊料、阴极炭块与阴极炭块连接用粘结剂、阴极炭块与阴极钢棒连接用浇铸磷生铁或炭质捣固糊等;用作惰性阳极与阳极导杆的连接, TiB_2 可润湿性阴极与阴极钢棒的连接用高温导电粘结材料;用它处理的电极在铝电解工艺过程中生产稳定、能耗降低、环境污染减小。

本发明所设计的铝电解用高温导电粘结材料其特征在于:糊料配方如表1所示。

表1 铝电解用高温导电粘结材料的糊料配方

名称	规格	质量百分含量 (%)
导电功能材料粉末	$-10\mu m$	5~65
导电功能材料粉末	10~149 μm	0~15
导电功能材料粉末	149~250 μm	0~5
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	3~15
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	0~15
环氧树脂	E-51	1~8
环氧树脂	E-44	0~5
环氧树脂	E-42	0~2
乙酸丁脂	化学纯	1~5

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
对甲苯磺酸	化学纯	0.5~2
硫酸乙脂	化学纯	0.3~1.6
磷酸乙脂	化学纯	0.2~1.4
H ₂ SO ₄	化学纯, 95 mass%	0~1
H ₃ PO ₄	化学纯, 95 mass%	0~1
乙 醇	化学纯	0~8
丙 酮	化学纯	0~8
碳纤维	单根直径 6~7 μ m	0.5~1
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μ m	0.8~1.5
煤焦油		0~1.5
氧化沥青粉	-149 μ m	0~8

上述高温导电粘结材料的糊料配方包括导电功能材料粉末、树脂粘结剂、固化剂、溶剂、增强添加剂和其它添加剂等, 其中

I. 导电功能材料粉末为下述三种中的至少一种:

①金属粉末: 包括 Cu、Fe、Ni、Co、Cr、Mn、Ti、Nb、Ta、W、Mo、Ti、Ag、Au、Pt 金属粉末;

②导电陶瓷粉末: 包括 TiB₂、ZrB₂、TiC、ZrC 粉末;

③石墨粉和其它炭质粉末: 包括石油焦、冶金焦、沥青焦、煨后无烟煤粉末;

且分三种不同粒度，粒径分别为：小于 $10\mu\text{m}$ 、 $10\sim 149\mu\text{m}$ 和 $149\sim 250\mu\text{m}$ ；

Ⅱ. 树脂粘结剂为呋喃树脂、酚醛树脂、E₅₁环氧树脂、E₄₄环氧树脂、E₄₂环氧树脂中的至少一种；

Ⅲ. 固化剂为乙酸丁脂、对甲苯磺酸、磷酸乙脂、硫酸乙脂和无机酸，包括 H_2SO_4 、 H_3PO_4 中的至少一种；

Ⅳ. 溶剂为乙醇和丙酮中的至少一种；

Ⅴ. 增强添加剂包括碳纤维和碳纤维粉等；

其它添加剂为煤焦油和氧化沥青粉中的至少一种。

本发明的发明的优点和积极效果表现在：

高温导电粘结材料具备良好的粘结强度、导电性、高温力学性能和抗热冲击性能。

高温导电粘结材料实现了常温下固化，免去了高温固化所需的加热设备及人力物力，降低了应用成本，广泛应用于铝电解生产等高温条件下各种高温导电材料间的连接及其与金属导体间的连接。

高温导电粘结材料分别针对铝电解用阳极炭块、阴极炭块、金属氧化物陶瓷惰性阳极、金属陶瓷惰性阳极、TiB₂可润湿性阴极：包括TiB₂-C复合材料和TiB₂基复合陶瓷、阳极钢爪或导杆和阴极钢棒等高温导电材料的物理化学特性而配备；根据具体应用对象调整其热膨胀性能，保持良好的与被粘结高温导电材料的热匹配性，保证了粘结材料在高温使用过程中，不分层、不开裂、不脱落，生产稳定，能耗降低，环境污染减少。

具体实施方式：

实施例1：一种连续式预焙阳极炭块连接用高温导电粘结材料。高温导电粘结材料的糊料配方见表2。

表 2 连续式预焙阳极碳块连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
金属 Cu 粉	-10 μ m	2.5
石墨粉	-10 μ m	31
石油焦	10~149 μ m	14.5
石油焦	149~250 μ m	5
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	8
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	2
环氧树脂	E-51	5
环氧树脂	E-44	3
环氧树脂	E-42	2
乙酸丁脂	化学纯	2.3
对甲苯磺酸	化学纯	1.7
硫酸乙脂	化学纯	1.0
磷酸乙脂	化学纯	1.0
H ₂ SO ₄	化学纯, 95 mass%	0.3
H ₃ PO ₄	化学纯, 95 mass%	0.2
乙 醇	化学纯	5
丙 酮	化学纯	5
碳纤维	单根直径 6~7 μ m	1

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μ m	1
煤焦油		1.5
氧化沥青粉	-149 μ m	7

将表 2 中的各物料混合成糊料, 连接连续式预焙阳极炭块, 炭块间粘结强度为 3MPa, 大于铝电解用预焙阳极炭块的抗拉强度; 随着温度的升高, 粘结材料的电阻率急剧下降, 25℃下电阻率为 $5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$, 150℃下电阻率为 $3 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$, 400℃下电阻率为 $4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ (与相同条件下预焙阳极炭块的电阻率相当), 800℃下电阻率为 $1.9 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, 低于相同条件下预焙阳极炭块的电阻率; 连续式预焙阳极炭块在使用条件下的导电性能良好, 连接处无裂纹, 不脱落。

实施例 2: 一种惰性阳极与金属导杆连接用高温导电粘结材料。

表 3 惰性阳极与金属导杆连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
金属 Cu 粉	-10 μ m	30
金属 Ni 粉	-10 μ m	12
金属 Cu 粉	10~149 μ m	14.5

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
金属 Cu 粉	149~250 μ m	4.9
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	5.0
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	10
环氧树脂	E-51	3.0
环氧树脂	E-44	2.0
环氧树脂	E-42	1.2
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	0.5
硫酸乙脂	化学纯	0.5
磷酸乙脂	化学纯	0.4
乙 醇	化学纯	3.6
丙 酮	化学纯	3.1
碳纤维	单根直径 6~7 μ m	0.5
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μ m	0.6
煤焦油		0.5
氧化沥青粉	-149 μ m	5.7

将表 3 中的各物料混合成糊料, 涂抹于含 10wt%Ni 的

NiFe₂O₄/Ni 金属陶瓷惰性阳极与不锈钢导杆的连接处，室温固化 2h 后，即具备良好的粘结强度；然后将惰性阳极试样悬挂于试验铝电解槽上方，在高温电阻炉内随同试验电解槽一起升温到 970℃，在此升温过程中高温导电粘结材料的粘结剂发生炭化；待电解质融化后，将惰性阳极插入电解质，1A/cm² 下通电电解 10h，同时测试电解槽的槽电压。在整个电解过程中，槽电压基本恒定在 2.7V，说明所用高温导电粘结材料的导电性能良好。电解完成后，直接取出阳极试样在空气中冷却，结果发现金属陶瓷惰性阳极与不锈钢导杆的连接处无裂纹，不脱落，表明所用高温导电粘结材料具有良好的粘结强度、抗热震性和高温力学性能。

实施例 3：一种阴极炭块与阴极钢棒连接用高温导电粘结材料。

表 4 阴极炭块与阴极钢棒连接用高温导电粘结材料的糊料配方实例

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
石墨粉	-10μm	12
金属 Fe 粉	-10μm	8
电煨无烟煤	-10μm	12
电煨无烟煤	10~149μm	11
电煨无烟煤	149~250μm	4.2
呋喃树脂	粘均分子量 4000~8000	15
酚醛树脂	粘均分子量 1000~3000	5
环氧树脂	E-51	1

名 称	规 格	质量百分含量 (%)
环氧树脂	E-44	5
环氧树脂	E-42	2
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	1.6
硫酸乙脂	化学纯	1.3
磷酸乙脂	化学纯	1.2
乙 醇	化学纯	3.4
丙 酮	化学纯	3.6
碳纤维	单根直径 6~7 μm	1.0
	长度 3~5cm	
碳纤维粉	-74 μm	1.2
煤焦油		1.5
氧化沥青粉	-149 μm	8

将表 4 中的各物料混合成糊料,用于阴极炭块与阴极钢棒的连接,室温固化 2h 后,用于铝电解槽的砌筑。铝电解槽焙烧启动和正常生产过程中,阴极电流分布均匀,未见阴极钢棒发红,阴极钢棒与阴极母线连接处的温度为 100~250 $^{\circ}\text{C}$,表明所用高温导电粘结材料的导电性能良好,使用条件下材料内部无裂纹、分层等缺陷。