

TiB₂ 涂层熔盐电沉积制备与表征

郭不拘¹, 薛正铨¹, 张元坤¹, 牛子儒¹, 刘爱民¹, 李松³, 雷以柱³, 石忠宁²

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(3. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553000)

摘要: 炭阴极在铝电解槽中受熔盐和铝液腐蚀而影响寿命, 而 TiB₂ 涂层是铝电解槽理想的阴极材料。本实验以石墨为基体, 在 KF-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ 熔盐中以电流密度 0.4~0.7 A cm⁻²、温度 700~800 °C 电沉积 TiB₂ 涂层, 通过 XRD 衍射仪、SEM-EDS、表面粗糙度测量仪及附着力测试仪对不同电流密度和温度下制备的涂层进行表征。结果表明: 在石墨基体上可以得到均匀连贯的 TiB₂ 涂层; 增大电流密度、降低电解温度可以细化涂层晶粒, 提高涂层致密性; 在 0.6 A cm⁻²、750 °C 最优电沉积条件下制得的 TiB₂ 涂层的厚度为 239 μm, 择优取向为 <110>, 表面粗糙度为 14.85 μm, 涂层与石墨基体的结合力为 6.39 MPa。

关键词: 熔盐; 电沉积; TiB₂; 涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0449-08

TiB₂ 具有良好的导电性、铝液润湿性, 耐冰晶石熔盐和铝液腐蚀, 而且与石墨等碳质阴极具有相近的热膨胀性, 因而被视为理想的铝电解阴极内衬材料^[1-2]。

20 世纪 80 年代, 美国马丁铝业公司应用了 TiB₂ 涂层阴极, 此涂层在电解实验中呈现了较好的稳定性^[3]。澳大利亚 Comalco 公司将 TiB₂ 涂层应用到可倾斜式阴极, 在 25 台铝电解导流槽实验中可将能耗减少至 4.752 × 10⁷ kJ/t^[4]。冯乃祥等设计了新型泄流式 TiB₂/G 阴极电解槽, 并进行了 140 h 的高电流密度电解实验, 电解过程稳定, 平均电流效率为 86.5%^[5]。任必军等将常温固化 TiB₂/C 复合阴极涂层技术应用于 300 kA 预焙铝电解槽上并进行了工业试验, 试验槽较同步启动的普通阴极碳块对比槽炉底压降低了 50 mV^[6]。工业试验应用表明, 尽管常温固化法取得较好的节能效果, 但是由于涂层与基体结合较弱, 在使用过程中会发生脱落现象, 因而制备一种能够与基体材料结合牢固的 TiB₂ 涂层是铝工业研究的重点之一。

TiB₂ 涂层的制备方法主要有常温固化法、喷涂法、气相沉积法、熔盐电沉积法等^[7-8]。熔盐电沉积法的成本低, 可在复杂且不规则几何表面沉积出光滑、均匀且平整的涂层, 涂层与基体实现化学复合镶嵌, 结合牢固, 具有较好的应用前景^[9-10]。熔盐电沉积 TiB₂ 常用的原料是 KBF₄ 和 K₂TiF₆, 电解质为碱金属卤化物^[11]。

Makya^[12]、Fastner^[13]、Gerhard^[14] 分别采用 KF-KCl、NaCl-KCl-NaF、LiF-NaF-KF 电解质, 电沉积制得与基体材料结合良好的均匀平整的 TiB₂ 涂层。此外, Rybakova^[15] 研究了 LiF-NaF-KF 电解质中 TaCl₅ 对 TiB₂ 涂层性能的影响, 结果表明: 电解液中低浓度的 TaCl₅ 可以减小 TiB₂ 涂层晶粒尺寸、提高涂层的光滑度。班允刚^[16] 对 TiB₂ 涂层耐腐蚀性进行了研究, 结果表明: TiB₂ 涂层在一定程度上减缓了 Na 渗透速率。李冰^[17] 考察了预电解条件和电活性组分的含量对 TiB₂ 涂层性能的影响, 结果表明: 在大气中低温、长时间的预电解可以改善涂层性能。

虽然 TiB₂ 电沉积技术的实验研究日趋成熟, 也在工业化上有所尝试, 但至今尚未实现大规模工业应用, 主要原因如下: (1) 电镀工艺成本及效率需要优化; (2) 涂层与基底材料的结合力差; (3) 在电解槽阴极炭块表面大面积制备涂层难度较大。为寻求大规模制备优质 TiB₂ 涂层的最佳条件, 本研究在 KF-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ 熔盐体系中电沉积 TiB₂ 涂层, 研究电流密度和电解温度对 TiB₂ 涂层组织结构、微观形貌、厚度、粗糙度和结合力的影响。

1 实验

实验所用 KF (质量分数 ≥ 99%)、KCl (质量分数

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (52074084)

作者简介: 郭不拘, 男, 1998 年生, 硕士, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 2001528@stu.neu.edu.cn

≥99%)、K₂TiF₆ (质量分数≥99.5%)、KBF₄ (质量分

数≥99%) 购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

上述试剂使用前在 180 °C 下干燥 48 h, 分别按照摩尔分数 45%KF、35%KCl、5%K₂TiF₆、15%KBF₄ 配置电解质。电沉积实验的阳极... 实验装置示意图如图 1 所示。

电沉积实验后, 用无水丙酮清洗阴极, 以去除附着在阴极表面的熔盐, 干燥后进行表征。使用扫描电子显微镜和能量色散光谱仪 (SEM/EDS, Quanta250FEG) 分析电沉积产物的微观形貌和组成; 使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE) 确定电沉积产物的物相结构; 采用表面粗糙度测量仪 (TR260) 测量电沉积产物的表面粗糙度; 利用拉开法附着力测试仪 (DeFelsko, PosiTest AT-A) 测试涂层与基体间的结合力。其工作原理为将传感器锭子与样品粘接, 利用液压施加均匀的拉拔力使被测基体表面一定直径的涂层脱离来测定涂层与基体间的结合力。

2 结果与讨论

2.1 阴极电流密度对 TiB₂ 涂层的影响

电解温度 750 °C 在石墨基底上电沉积 3 h 制备 TiB₂ 涂层, 电解稳定后测得槽电压与时间的关系如图 2 所示。由图 2 可知, 电沉积过程槽电压较平稳, 波动幅度不超过 0.1 V。在 60 及 120 min 左右时, 补充电解质, 槽电压短暂升高。随着阴极电流密度增大, 槽电压不断升高。

电沉积实验结束后, 在石墨基底表面制得具有银白

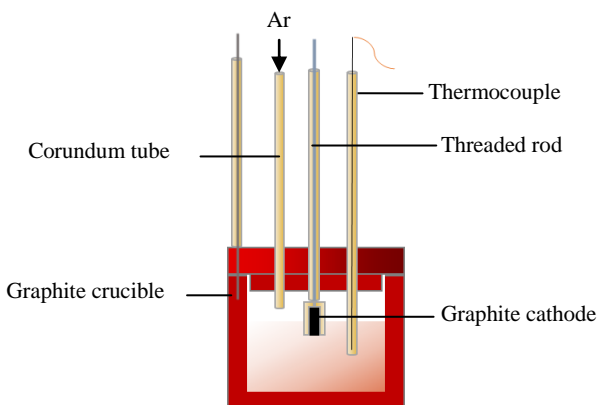


图 1 熔盐电沉积实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrodeposition experimental device for molten salt

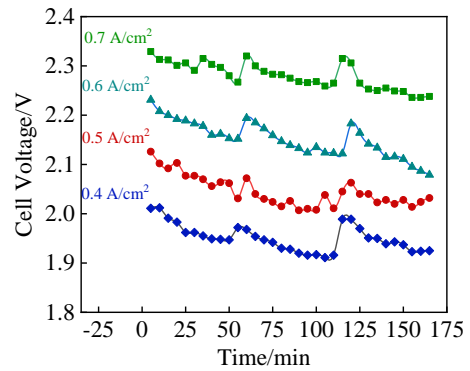


图 2 不同电流密度电沉积过程的槽电压随时间变化曲线
Fig.2 Curves of cell voltage versus time during electrodeposition with different current densities

色金属光泽的涂层。对电沉积产物进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在 2θ 约为 27.6°(<001>)、34.2°(<100>)、44.5°(<101>)、57.0°(<002>)、61.1°(<110>)、68.4°(<111>)、71.9°(<200>)、78.7°(<201>)、88.45°(<112>) 位置处发现 TiB₂ 的衍射峰, 说明在 0.4~0.7 A cm⁻² 电流密度下电沉积均可得到 TiB₂。由 XRD 分析可得, 涂层的主要物相为 TiB₂ 和基体材料 C, 未检测到其它杂质。

随着电流密度增大, 各衍射峰的峰宽呈增大趋势, 说明晶粒尺寸随电流密度的增大而减小。此外, 从 XRD 图谱可以看出 TiB₂ 的生长呈现明显的择优取向。采用织构公式^[18]计算其晶面取向指数 P_{hkl}, 如表 1 所示, 当电流密度为 0.4 A cm⁻² 时涂层生长的择优取向为<100>, 当电流密度为 0.5、0.6 和 0.7 A cm⁻² 时, 涂层生长的择优取向为<110>。

图 4 为不同电流密度下电沉积得到的 TiB₂ 涂层表面的 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 面扫描。当电流密度为 0.4 A cm⁻² 时, TiB₂ 涂层生长的择优取向为<100>, 此时涂层平整光滑、连续致密, 呈片层状结构生长, 部分区

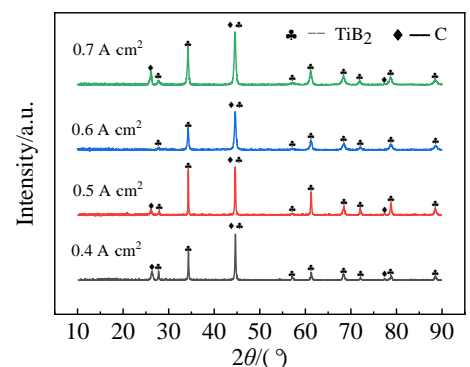


图 3 不同电流密度下制得 TiB₂ 涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of TiB₂ coatings prepared at different current densities

表 1 不同电流密度下制得的 TiB₂ 涂层的取向指数

Table 1 Orientation index of TiB₂ coatings prepared under different current densities

Orientation index	Current density/A cm ⁻²			
	0.4	0.5	0.6	0.7
<i>P</i> ₀₀₁	1.262	0.329	0.398	0.477
<i>P</i> ₁₀₀	1.289	1.223	1.075	1.315
<i>P</i> ₁₀₁	1.275	0.779	1.140	1.112
<i>P</i> ₀₀₂	0.579	0.208	0.340	0.354
<i>P</i> ₁₁₀	1.080	1.862	1.495	1.479
<i>P</i> ₁₁₁	0.994	0.918	1.281	1.188
<i>P</i> ₂₀₀	0.801	1.343	0.966	1.003
<i>P</i> ₂₀₁	0.874	1.405	1.180	1.167
<i>P</i> ₁₁₂	0.843	0.956	1.127	0.906

域略有凸起。当电流密度从 0.4 A cm⁻² 增大到 0.5~0.7 A cm⁻² 时, 涂层生长的择优取向从<100>变为<110>, 此时 TiB₂ 涂层均呈球状生长, 但涂层形貌和平

整度有所变化。当电流密度为 0.5 A cm⁻² 时, 球状晶粒彼此粘结生长, 但晶粒之间存在缝隙, EDS 谱图显示此时涂层并不致密。当电流密度为 0.6 A cm⁻² 时, 球状晶粒尺寸缩小, 在单位面积内更加密集, 涂层致密性良好。当电流密度为 0.7 A cm⁻² 时, 晶粒尺寸继续缩小, 晶粒边缘锐化, 形成一些尺寸不同的不规则球状结构。

阴极电流密度对 TiB₂ 涂层表面微观形貌的影响可用阴极过电位理论解释。随着电流密度的变化, 阴极过电位和阴极表面电活性物质的浓度分布受到影响, 从而影响 TiB₂ 的形核与生长。随着电流密度增大, 阴极过电位升高。而阴极过电位会影响晶粒形核能, 阴极过电位越高, 晶粒形核能越小, 形核密度(即单位面积上的形核数目)越大, 晶粒长大的速率较慢, 晶粒尺寸变小^[19]。电流密度还会影响阴极附近电活性物质的浓度分布, 当电流密度增大到某一范围时, 阴极表面附近电活性物质的消耗速率大于传输速率, 导致其浓度下降, 诱发浓差极化的发生^[20-21], 导致阴极表面某些位置晶粒的生长速

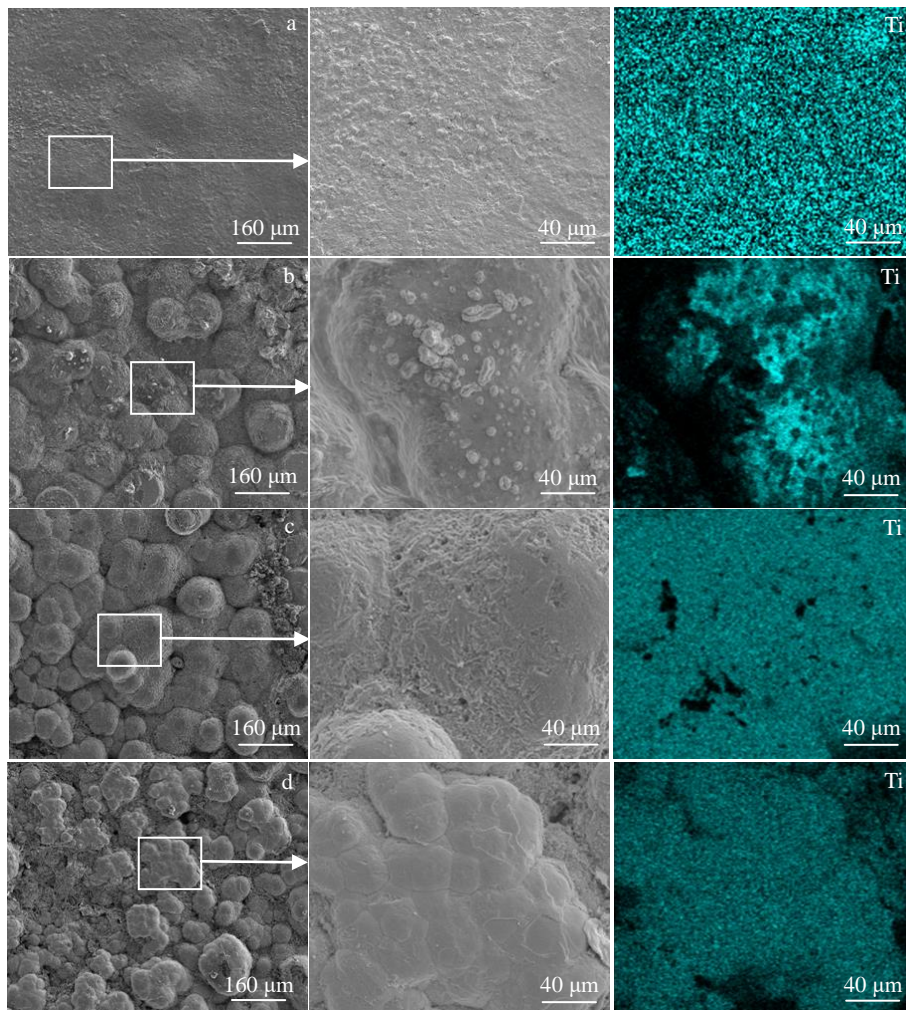


图 4 不同电流密度下制得的 TiB₂ 涂层表面 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 元素面扫描

Fig.4 Surface SEM images and EDS element mappings of Ti element of TiB₂ coatings prepared at different current densities: (a) 0.4 A cm⁻², (b) 0.5 A cm⁻², (c) 0.6 A cm⁻², and (d) 0.7 A cm⁻²

率要远超其他位置，这些位置的晶粒优先长大，最终导致图 4d 所示的尺寸不同的不规则球状结构的形成。

如图 5 所示，在 0.4、0.5、0.6 和 0.7 A cm⁻² 电流密度下电沉积制备的 TiB₂ 涂层的粗糙度分别为 6.54、14.36、14.85 和 21.18 μm。当电流密度从 0.4 A cm⁻² 增大到 0.5 A cm⁻² 时，涂层呈球状生长，涂层的粗糙度从 6.54 μm 增大至 14.36 μm；当电流密度增大到 0.7 A cm⁻² 时，涂层表面形成一些尺寸不同的不规则球状结构，涂层的粗糙度进一步增大至 21.18 μm。随着电流密度的增大，涂层表面平整度和均匀性逐渐下降。

图 6 为不同电流密度下制备的 TiB₂ 涂层截面的 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 面扫描。SEM 结果表明，在 0.4、0.5、0.6 和 0.7 A cm⁻² 电流密度下电沉积制备的 TiB₂ 涂层的厚度分别约为 155、203、239 和 267 μm，即随着电流密度增大，涂层的厚度逐渐增大。不同电流密度下制备的 TiB₂ 涂层均与石墨基体有一定的结合力。

如图 7 所示，在 0.4、0.5、0.6 和 0.7 A cm⁻² 电流密度下电沉积制备的 TiB₂ 涂层与石墨基体的结合力分别为 5.41、3.55、6.39 和 3.24 MPa。电流密度为 0.5 A cm⁻² 时，TiB₂ 涂层表面开始呈球状生长时，涂层与基体的结合力较电流密度为 0.4 A cm⁻² 时有所下降；电流密度为 0.6 A cm⁻² 时，TiB₂ 涂层与石墨基体结合最好，直到石墨基底破碎，涂层也未与石墨基底分离；电流密度为 0.7 A cm⁻² 时，由图 6d 可知，由于沉积速率过大，涂层不均匀，导致涂层与石墨基体的结合力下降。根据 NORSOK M501^[22]，防腐蚀涂层的结合力至少要达到 5.0 MPa，电流密度为 0.4 和 0.6 A cm⁻² 时制备的 TiB₂ 涂层达到了上述要求。

综上所述，电流密度过高或过低都不利于 TiB₂ 涂层的制备。当电流密度过小时，虽然涂层粗糙度小，但是涂层较薄，致密性较差。当电流密度过大，虽然涂层较

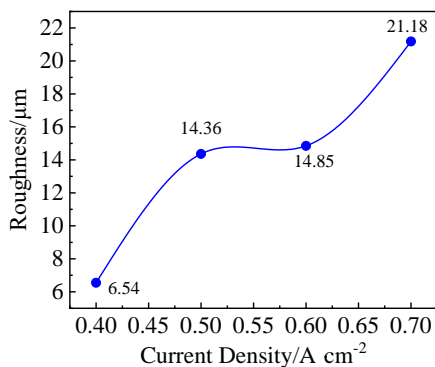


图 5 不同电流密度下制得的 TiB₂ 涂层粗糙度随电流密度变化曲线
Fig.5 Variation of roughness for TiB₂ coatings prepared at different current densities

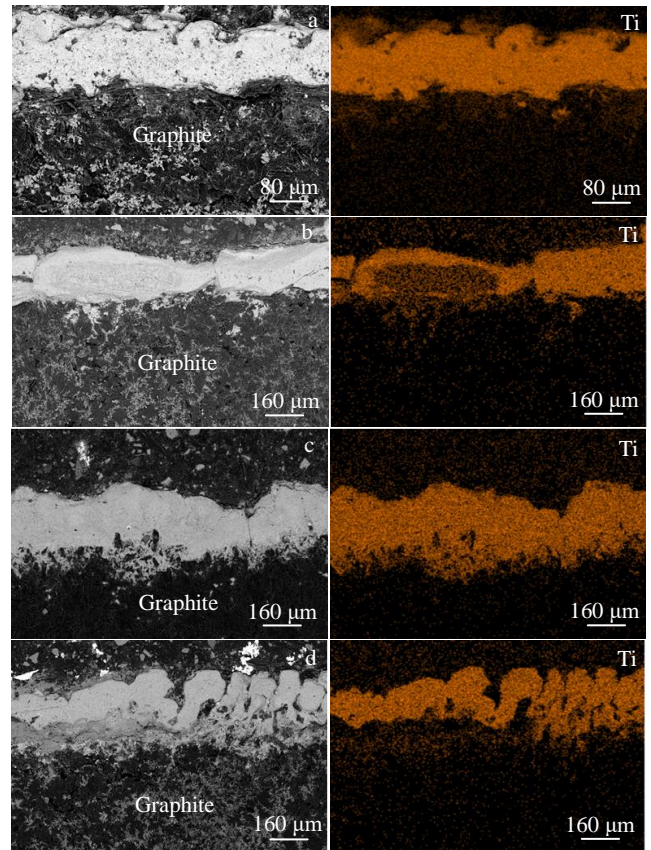


图 6 不同电流密度下制得 TiB₂ 涂层截面的 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 面扫描

Fig.6 Cross-sectional SEM images and Ti element EDS mappings of TiB₂ coatings prepared at different current densities: (a) 0.4 A cm⁻², (b) 0.5 A cm⁻², (c) 0.6 A cm⁻², and (d) 0.7 A cm⁻²

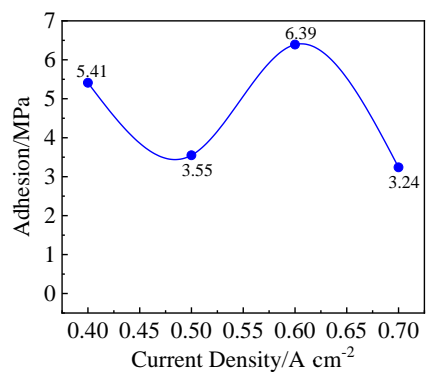


图 7 不同电流密度下制得的 TiB₂ 涂层与基体结合力随电流密度变化曲线

Fig.7 Variation of adhesion between substrate and TiB₂ coatings at prepared different current densities

厚，但是涂层的粗糙度较大，涂层与石墨基体的结合力较小。因此，在本实验条件下，在 0.6 A cm⁻² 电流密度下电沉积制备的 TiB₂ 涂层性能较好。

2.2 温度对 TiB₂ 涂层的影响

为研究电沉积温度对 TiB₂ 涂层影响, 分别在 700、750、800 °C 下电沉积 3 h 制备 TiB₂ 涂层。基底为石墨, 电流密度为 0.6 A cm⁻², 极距为 25 mm。沉积实验结束后, 在石墨基底表面制得具有银白色金属光泽的涂层。图 8 为不同温度下电沉积产物的 XRD 图谱。由 XRD 分析可得, 涂层的主要物相为 TiB₂。

根据 XRD 数据可以计算出不同温度下电沉积得到的 TiB₂ 涂层的取向指数, 如表 2 所示。当温度为 700、750、800 °C 时, 涂层生长的择优取向均为 <110>。由此

表 2 不同温度下制得的 TiB₂ 涂层的取向指数

Table 2 Orientation index of TiB₂ coatings prepared at different temperatures

Orientation index	Temperature/°C		
	700	750	800
<i>P</i> ₀₀₁	0.677	0.398	0.951
<i>P</i> ₁₀₀	1.837	1.075	1.202
<i>P</i> ₁₀₁	0.775	1.140	1.201
<i>P</i> ₀₀₂	0.320	0.340	0.801
<i>P</i> ₁₁₀	2.483	1.495	1.263
<i>P</i> ₁₁₁	0.720	1.281	1.234
<i>P</i> ₂₀₀	0.979	0.966	0.667
<i>P</i> ₂₀₁	0.831	1.180	0.874
<i>P</i> ₁₁₂	0.380	1.127	0.808

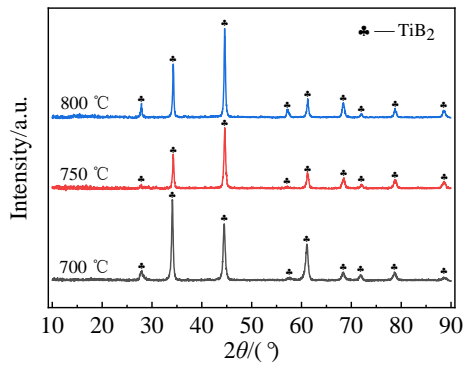


图 8 不同温度下制得 TiB₂ 涂层的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of TiB₂ coatings prepared at different temperatures

可见, 温度对涂层生长的择优取向没有影响。

图 9 为不同温度下制备的 TiB₂ 涂层表面的 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 元素面扫描。随着温度升高, 熔盐中离子迁移速率加快、离子活性增强, 阴极极化降低, 阴极反应速度加快, 涂层晶粒尺寸逐渐增大^[23]。温度为 700 °C 时, 表面平整, 涂层分布均匀、致密, 在部分区域有球状晶粒凸起, 晶粒尺寸较小; 温度为 750 °C 时, 球状晶粒尺寸增大, 且更为密集, 但球状晶粒的尺寸较为均匀, 涂层致密; 温度为 800 °C 时, 随着温度的进一步升高, 形核过程受限, 晶粒长大过程占优, 涂层颗粒尺寸

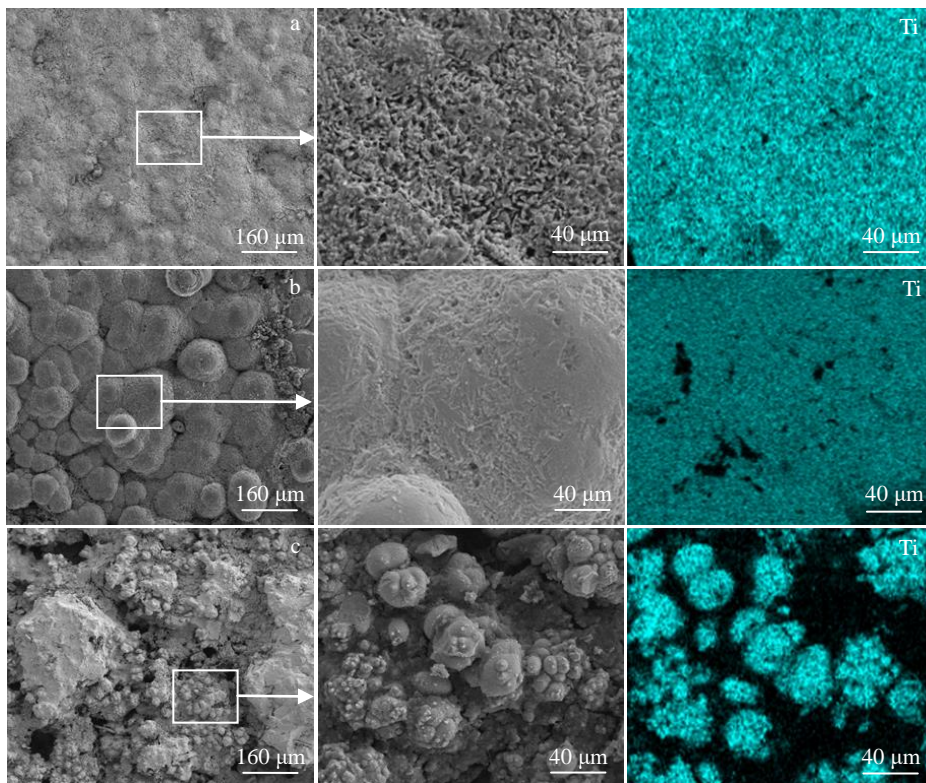


图 9 不同温度下制得的 TiB₂ 涂层表面 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 元素面扫描

Fig.9 Surface SEM images and EDS mappings of Ti element of TiB₂ coatings prepared at different temperatures: (a) 700 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C

明显增大，出现尺寸更大的不规则球状晶粒，但仍存在尺寸较小的晶粒。涂层表面球状晶粒尺寸差距过大，导致出现大量孔隙，涂层表面疏松，致密性下降。

图 10 为不同温度下制得的 TiB₂ 涂层粗糙度曲线，如

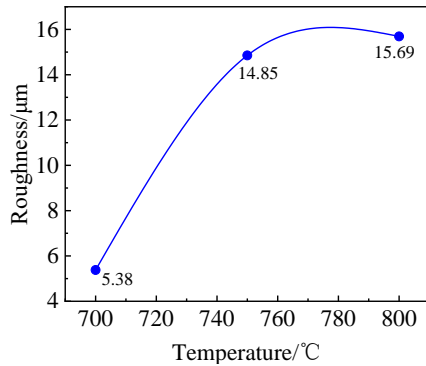


图 10 不同温度下制得的 TiB₂ 涂层粗糙度曲线

Fig.10 Variation of roughness for TiB₂ coatings prepared at different temperatures

图所示，当电流密度为 0.6 A cm⁻²，在 700、750 和 800 °C 下电沉积制备的 TiB₂ 涂层的粗糙度分别为 5.38、14.85 和 15.69 μm。当温度为 700 °C 时，涂层表面形成球状晶体，晶粒尺寸较小，粗糙度较小；当温度为 750 和 800 °C 时，晶粒尺寸增大，球状晶粒堆叠生长，粗糙度也随之增大。

图 11 为 700 和 800 °C 制得的 TiB₂ 涂层裂纹及丝状结构 SEM 照片。如图 11a 所示，温度为 700 °C 时在涂层表面发现细小的裂纹。温度较低时，由于离子扩散速率和活性的下降，沉积速率也随之下降，导致涂层脆性降低，易产生宏观上的裂纹。如图 11b 所示，温度为 800 °C 时，晶粒堆积紧密度下降，晶粒之间开始出现丝状结构，导致涂层的致密性大大降低。

图 12 为不同温度下制备的 TiB₂ 涂层截面的 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 面扫描。SEM 分析表明，在 700、750 和 800 °C 温度下电沉积制备的 TiB₂ 涂层的厚度分别约为 189、239 和 287 μm，即随着温度的升高，涂层的厚度逐渐增大。

图 13 为不同温度下制得的 TiB₂ 涂层基体结合力曲

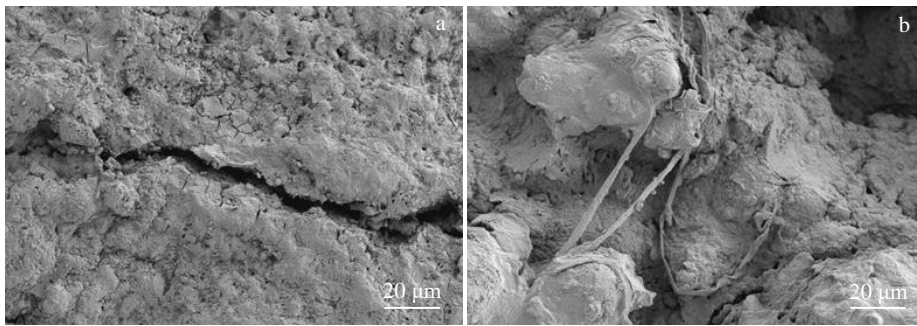


图 11 700 °C 制得的 TiB₂ 涂层裂纹及 800 °C 制得的 TiB₂ 涂层丝状结构 SEM 照片

Fig.11 SEM images of cracks in TiB₂ coating prepared at 700 °C (a) and filamentous structure of TiB₂ coating prepared at 800 °C (b)

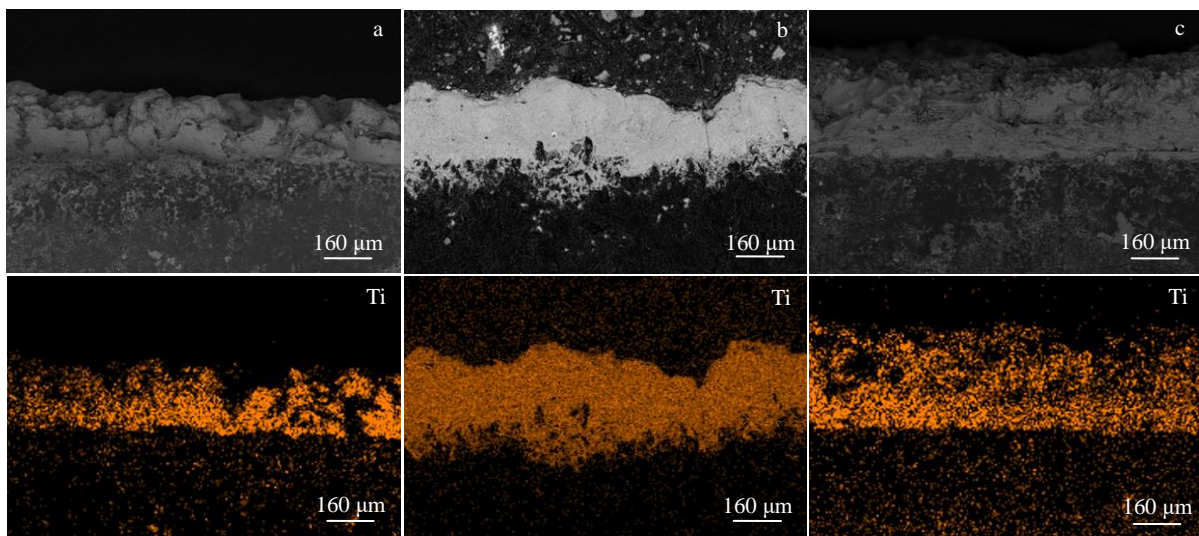


图 12 不同温度下制得的 TiB₂ 涂层的截面 SEM 照片及 Ti 元素 EDS 面扫描

Fig.12 Cross-sectional SEM images and EDS mappings of Ti element of TiB₂ coatings prepared at different temperatures: (a) 700 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C

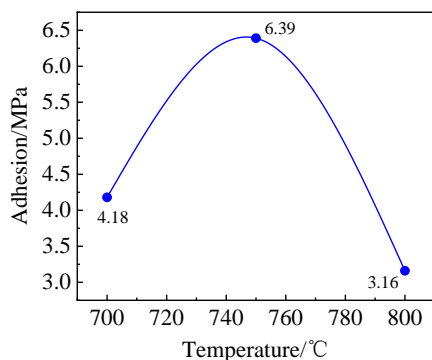


图13 不同温度下制得的TiB₂涂层基体结合力曲线

Fig.13 Curve of adhesion between substrate and TiB₂ coatings prepared at different temperatures

线, 如图所示, 当电流密度为 0.6 A cm^{-2} , 在 700、750 和 800 °C 下电沉积制备的 TiB₂ 涂层与石墨基体的结合力分别为 4.18、6.39 和 3.16 MPa。温度为 750 °C 时, 涂层与石墨基体的结合力最好。涂层凝固时因收缩产生残余应力, 残余应力随涂层厚度增加而增大。而温度升高会使电沉积速率增大, 涂层增厚, 当涂层过厚时会使涂层结合力下降。因此, 当温度提高到 800 °C 时, 涂层与石墨基体的结合力下降。

综上所述, 温度过高或过低均不利于 TiB₂ 涂层的制备。当温度过低, 电沉积速率小, 涂层较薄, 易产生裂纹。当温度过高, 涂层致密性较差, 粗糙度较大, 且涂层与石墨基体的结合力较小。此外, 温度过高会加剧熔盐的挥发, 改变熔盐体系组成, 腐蚀设备。因此, 在本实验条件下, 最适宜的电沉积温度为 750 °C。

3 结论

1) 在 KF-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ 熔盐中电沉积得到的涂层的主要物相为 TiB₂; 当电流密度为 0.4 A cm^{-2} 时, 涂层生长的择优取向为 <100>; 当电流密度大于 0.4 A cm^{-2} 时, 涂层生长的择优取向为 <110>。当电流密度过低, 涂层粗糙度小, 但是厚度薄, 致密性较差; 当电流密度过大, 涂层较厚, 但是粗糙度较大, 涂层与石墨基体的结合力较小。

2) 电沉积温度为 700、750、800 °C 时, 涂层生长的择优取向均为 <110>。当温度过低, 电沉积速率小, 涂层较薄, 易产生裂纹; 当温度过高, 涂层致密性较差, 粗糙度较大, 且涂层与石墨基体的结合力较小。

3) 在石墨基体上熔盐电沉积 TiB₂ 涂层的最佳条件为电流密度 0.6 A cm^{-2} , 电沉积温度 750 °C, 此条件下电沉积 3 h 制备的 TiB₂ 涂层厚度为 239 μm, 择优取向为

<110>, 表面粗糙度为 14.85 μm, 涂层与石墨基体的结合力为 6.39 MPa。

参考文献 References

- [1] Magnuson M, Hultman L, Högberg H. *Vacuum*[J], 2022, 196: 110567
- [2] Ma Aiqiong(马爱琼), Jiang Mingxue(蒋明学). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(6): 1409
- [3] Qiu Zhuxian(邱竹贤). *Light Metals*(轻金属)[J], 2001(9): 30
- [4] Øye H A, Welch B J. *JOM*[J], 1998, 50(2): 18
- [5] Peng Jianping(彭建平), Feng Naixiang(冯乃祥), Jiang Yanli(姜艳丽) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(4): 738
- [6] Ren Bijun(任必军), Shi Zhongning(石忠宁), Ban Yungang(班允刚) et al. *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2006(4): 263
- [7] Zhang J, Chu S, Jin W et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 18: 2451
- [8] Huang Xiaoxiao(黄小晓), Tu Ganfeng(涂赣峰), Wang Shuxin(王术新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1087
- [9] Padamata S K, Singh K, Haarberg G M et al. *Journal of Sustainable Metallurgy*[J], 2022, 8(2): 613
- [10] Li Jun(李军), Li Bing(李冰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(5): 832
- [11] Assunção J R. *Thesis for Master*[D]. Lisbon: Lisbon University of Technology, 2008
- [12] Makyta M, Daněk V, Haarberg G M et al. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1996, 26(3): 319
- [13] Fastner U, Steck T, Pascual A et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 452(1): 32
- [14] Gerhard E, Pessine E J. *Electrochimica Acta*[J], 1999, 44(17): 2859
- [15] Rybakova N. *Thesis for Doctorate*[D]. Vienna: University of Vienna, 2011
- [16] Ban Yungang(班允刚), Yang Shaohua(杨少华), Kan Hongmin(阚洪敏) et al. *Journal of Northeastern University, Nature Science Edition*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2007(12): 1729
- [17] Li Bing(李冰), Qiu Zhuxian(邱竹贤), Li Jun(李军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 764
- [18] Wang Qian(王茜). *Electrochemical Synthesis Mechanism of Zirconium Diboride Coating in Molten Salt and its Corrosion*

- Resistance to Molten Metals*(二硼化锆涂层的熔盐电沉积机制及耐熔融金属腐蚀性能研究)[D]. Shenyang: University of Science and Technology of China, 2017
- [19] Yvenou E, Davis B, Guay D *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2021, 104(3): 1247
- [20] Wu Wangping(吴王平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4319
- [21] Wang Wenchao(汪文超), Yang Jianguang(杨建广), Chen Bing(陈冰) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(1): 180
- [22] Chen Weijun(陈伟军), Guo Hai(郭海), Xu Xiaobo(许小波) *et al.* *Petro-Chemical Equipment*(石油和化工设备)[J], 2020, 23(9): 92
- [23] Hu S P, Bai S X, Zhu L A *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(11): 3650
- [21] Wang Wenchao(汪文超), Yang Jianguang(杨建广), Chen

Preparation and Characterization of TiB₂ Coating by Molten Salt Electrodeposition

Guo Bujun¹, Xue Zhengduo¹, Zhang Yuankun¹, Niu Zirui¹, Liu Aimin¹, Li Song³, Lei Yizhu³, Shi Zhongning²

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),

Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Stay Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(3. School of Chemical and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China)

Abstract: The lifespan of carbon cathode is affected by the corrosion of molten salt and molten aluminum in aluminum reduction cell, and TiB₂ coating is an ideal cathode material for aluminum reduction cells. In this study, TiB₂ coatings were electrodeposited on graphite in KF-KCl-K₂TiF₆-KBF₄ molten salt at 700–800 °C with the current density of 0.4–0.7A cm⁻². The coatings prepared at different current densities and temperatures were analyzed by XRD, SEM-EDS, surface roughness tester and adhesion tester. The results show that the obtained TiB₂ coating is uniform and coherent well to the graphite substrate. Increasing the current density and the electrolysis temperature can refine the grain size of the coating and improve the compactness of the coating. A TiB₂ coating with 239 μm in thickness preferred orientation of <110>, and surface roughness of 14.85 μm is achieved, and the adhesion under the optimum condition of 0.6 A cm⁻² and 750 °C between the coating and graphite substrate is 6.39 MPa.

Key words: molten salt; electrodeposition; TiB₂; coating

Corresponding author: Shi Zhongning, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83686381, E-mail: shizn@smm.neu.edu.cn