**YS/T 63.6-201X**

**铝用炭素材料检测方法**

**第6部分 开气孔率的测定**

（审定稿）

**编 制 说 明**

中国铝业郑州有色金属研究院有限公司

二О一八年十月

编制说明

1、任务来源

根据国家工业和信息化部办公厅印发的2017年第一批有色金属行业标准制修订计划的安排，有色金属行业标准YS/T 63.6-201X《铝用炭素材料检测方法 第6部分：开气孔率的测定》（项目计划编号为：工信厅科[2017]40号 2017-0172T-YS）由中国铝业郑州有色金属研究院有限公司负责起草。2017年7月全国有色金属标准化技术委员会在天津讨论会上确定，济南澳海炭素有限公司、索通发展有限公司、济南华阳炭素有限公司、肥城昌盛特种石墨有限公司和河南省有色金属地质勘查总院等参与标准的起草工作。

2、铝用炭素检测方法概况

铝用炭素材料检测方法总共分为27个部分，涵盖了预焙阳极、阴极炭块和铝用耐火材料的性能检测与成分分析。本部分为铝用炭素材料开气孔率的测定方法。

随着电解槽容量的大幅提高，铝电解工业对预焙阳极和阴极炭块的要求越来越严格。预焙阳极的开气孔率性能，对阳极空气与二氧化碳反应损失关系重大。开气孔率大，表明阳极在与气体反应时的接触面积加大，容易增加反应的速度，电解碳耗加大，企业成本增加且环境污染加重。阴极炭块的开气孔率性能，在铝电解过程中，会影响电解质和铝液在炭块中的渗透性能，从而影响电解工艺的稳定和电解槽寿命。

测定炭块开气孔率的方法目前主要采用的是静力学天平法，该方法需要将试样放在水中充分煮沸，以保证水能够充分填充试样的开气孔。由于水存在较大的表面张力，对于炭块中那些极其微小的气孔，很难有效地填充其中。而且炭素试样与水的浸润性往往不是很好，导致试样表面的一些较大孔隙也不能有效的湿润和填充。

当采用气体介质来进行炭块开气孔的填充时，能很好地克服水或其它液体介质的缺点。特别是氦气，分子小，容易穿透炭块中的亚微米级孔隙，而且不存在表面张力，也能很好的与炭块试样“浸润”，从而更好地反映炭块开气孔率的真实情况。所以，我们根据实验研究和借鉴相关文献资料，提出了采用氦比重计来测定铝用炭素材料开气孔率的方法。

3、标准负责起草单位简况

中国铝业郑州有色金属研究院有限公司是国内唯一的从事铝、镁轻金属研究的专业性机构，其前身是郑州轻金属研究院，成立于1965年，一直致力于行业重大、关键、共性技术的开发研究，包括大型预焙铝电解槽、皮江法炼镁、氧化铝的砂状化、选矿拜耳法等国家重点科技攻关项目的研究。拥有铝土矿处理、氧化铝工艺、铝用炭素和电解铝工艺、镁冶炼工艺、化学品氧化铝和轻金属材料工艺、轻金属检测等技术领域的研究实验室，具有完善的铝、镁基础理论研究技术平台，包括TEM、SEM、EDS、XRD、XRF、IC等在内的大型仪器设备50余套，建有世界上最大的氧化铝中间试验厂和电解铝中间试验厂，以及铝土矿综合利用试验基地，同时依托郑州研究院设立了国家铝冶炼工程技术研究中心、国家轻金属质量监督检验中心和中国铝业股份有限公司博士后科研工作站。郑州研究院也是国际标准化组织ISO/TC79、ISO/TC129、ISO/TC226在 国内的主要技术支撑单位，在全国有色金属标准化技术委员会的直接领导下，承担了轻金属行业大部分分析检测方法标准的起草或修订工作，近今年来，作为负责起草单位，完成了《铝土矿石化学分析方法》、《镁及镁合金化学分析方法》、《铝用炭素材料检测方法》等多个系列230项国家或有色金属行业标准的起草或修订。

4、主要工作过程

郑州研究院接受任务后立即成立标准编制小组，确定工作方案，目前已经完成了以下工作：

（1）组织起草人员查阅和检索了国内外有关技术标准和资料，初步确定标准修订的内容。

（2）组织测试人员对铝用炭素材料开气孔率新测定方法进行初步的试验分析，探索测试条件和试样要求。

（3）组织标准编制人员，对本标准进行原有文本和新增方法二的规范性编辑，形成标准的讨论稿。

（4）2017年天津会议讨论，确定试验所需样品的采集、加工、测试和数据处理等工作计划。

（5）2017年11月完成了方法二试验报告，确定了方法的精密度，形成标准预审稿。

（6）2018年4月，全国有色标准化技术委员会在陕西省汉中市组织了对标准的预审。

（7）2018年5月-9月，编制组完善整理标准文本，形成审定稿。

5、标准编制的情况

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分包括2个测定方法，其中YS/T 63.6-2006原来的方法作为新标准中的方法一，新增方法二。

方法一是对YS/T 63.6-2006的修订，主要是文字语句的编辑性修订，对计算结果的数值修改为保留至小数点后一位，使之更加符合GB/T8170的要求。其余技术要求保持不变。

方法二是新增的方法，该方法是自主研究开发。通过试验，标准起草组确定铝用炭素材料开气孔率测定采用直径20mm～30mm，长度30mm～40mm的圆柱状试样。

5.1、方法二重复性分析

试验采用的比重计为广东中山美迪分析仪器厂制造的真密度测定仪，采用氦气作为填充介质。试样有效体积的测定方法采用YS/T63.9-2012。

由于试验设备样品室的尺寸限制，圆柱试样的直径不大于27，长度不大于45。因此，本重复性试验将样品加工成Φ25×40。试样来源于国内主要铝用炭素材料生产企业。

5.1.1阴极炭块（GS-5和SM）的开气孔率试验数据分析（单位%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 测试次数 | 平均 | 标准偏差 | 极差 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| GS-5  | 16.74  | 16.68  | 16.65  | 16.76  | 16.69  | 16.65  | 16.70  | 0.05 | 0.11 |
| SM  | 20.17  | 20.13  | 20.12  | 20.19  | 20.17  | 20.15  | 20.16  | 0.03 | 0.07 |

5.1.2 预焙阳极的开气孔率试验数据分析（单位%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 测试次数 | 平均 | 标准偏差 | 极差 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| BL | 24.88 | 24.81 | 24.80 | 24.89 | 24.84 | 24.82 | 24.84 | 0.04 | 0.09 |
| STO | 21.44 | 21.38 | 21.36 | 21.37 | 21.36 | 21.34 | 21.38 | 0.03 | 0.10 |
| WJ | 21.30 | 21.29 | 21.28 | 21.30 | 21.27 | 21.25 | 21.28 | 0.02 | 0.05 |
| AH | 20.91 | 20.88 | 20.88 | 20.89 | 20.87 | 20.85 | 20.88 | 0.02 | 0.06 |

由上阴极炭块和预焙阳极试样开气孔率的重复测试可知，当对同一试样棒在重复性条件下进行测试时，测量标准偏差不大于0.05%，在置信度不小于95%的概率下，平行测定结果之差不超过0.2%（实测中平行测定结果最大偏差为0.11%），重复测量结果明显优于方法一（液体静力学法）的重复性限要求。

5.2 方法二再现性分析

5.2.1 炭块均匀性问题

同一炭块不同部位样品的开气孔率测试结果如下表（单位%），结果保留至小数点后一位（后续同样处理）。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 炭块编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 平均值 | 标准偏差 |
| GS-5 | 16.7  | 18.3  | 20.0  | 16.4  | 17.0  | 16.7  | 17.5  | 1.39  |
| SM | 20.2  | 19.8  | 15.4  | 20.1  | 20.0  | 19.5 | 19.2  | 1.86  |
| BL | 24.8  | 23.5  | 24.8  | 22.5  | 23.4  | 24.8  | 24.0  | 0.98  |
| STO | 21.4  | 21.5  | 22.2  | 21.8  | 20.3  | 21.3  | 21.4  | 0.64  |
| WJ | 21.3  | 21.5  | 20.2  | 21.3  | 22.1  | 22.2  | 21.4  | 0.72  |
| AH | 20.9 | 20.1 | 21.2 | 20.9 | 21.2 | 20.2 | 20.8  | 0.48  |

同一样品不同部位测定标准偏差为同一试样棒标准偏差的8倍以上，表明炭块不均匀性可能会造成测试结果的偏差过大。

5.2.2不同尺寸间的差异

鉴于氦比重计样品池的尺寸限制，同时为了减少根据炭块均匀性不良导致测试偏差较大的问题，试验对各炭块的不同部位都进行了测试，采用同一部位试样加工成Φ25×40和Φ25×30两种尺寸来进行结果比对，以确定尺寸对结果偏差的影响程度。

Φ25×40与Φ25×30尺寸下的结果如下表所示：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 炭块编号 | 尺寸 | 开气孔率（%） | 平均值 | 标准偏差 |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# |
| GS-5 | Φ25×40 | 16.7 | 18.3 | 20.0 | 16.4 | 17.0 | 16.7 | 17.5 | 1.39 |
| Φ25×30 | 17.1 | 18.1 | 20.0 | 16.4 | 16.1 | 16.3 | 17.3 | 1.50 |
| 偏差 | -0.4 | +0.2 | 0.0 | 0.0 | +0.9 | +0.4 | +0.2 |  |
| SM | Φ25×40 | 20.2 | 19.8 | 15.4 | 20.1 | 20.0 | 19.5 | 19.2 | 1.86 |
| Φ25×30 | 19.5 | 19.4 | 17.8 | 19.8 | 19.9 | 19.7 | 19.5 | 0.84 |
| 偏差 | +0.1 | +0.4 | -2.4 | +0.3 | +0.1 | -0.2 | -0.3 |  |
| STO | Φ25×40 | 21.8 | 21.5 | 22.2 | 21.4 | 20.3 | 21.3 | 21.4 | 0.64 |
| Φ25×30 | 22.1 | 20.6 | 21.3 | 21.3 | 20.7 | 20.0 | 21.0 | 0.73 |
| 偏差 | -0.3 | -0.1 | +0.8 | +0.1 | -0.4 | +1.3 | +0.4 |  |

由上表可知，尺寸差异导致的结果偏差要明显小于不同部位，当然，也有个别数据由于样品的不均匀出现严重偏差，如SM的3#样品，其开气孔率比平均值要低近4.0%。

5.2.3 方法二实验室间结果比对

将编号为WJ-1、WJ-2、WJ-3和SM-4、SM-5、SM-6的试样（尺寸Φ25×40），分别由郑州轻金属研究院（rilm）、索通发展(stfz)和济南澳海炭素（jnah）进行同一试样的实验室间比对测试。测试结果如下表所示:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样编号 | 实验室 | V1 | V2 | 开气孔率 |
| N1 | stfz | 19.70  | 15.58  | 20.9  |
| rilm | 19.65  | 15.47  | 21.3  |
| 偏差 | 0.05  | 0.11  | -0.4  |
| N2 | stfz | 19.55  | 15.44  | 21.0  |
| rilm | 19.52  | 15.32  | 21.5  |
| 偏差 | 0.03  | 0.12  | -0.5  |
| N3 | stfz | 19.84  | 15.65  | 21.1  |
| rilm | 19.79  | 15.78  | 20.2  |
| 偏差 | 0.05  | -0.13  | 0.9  |
| N4 | jnah | 19.63  | 15.83  | 19.4  |
| rilm | 19.81  | 15.82  | 20.1  |
| 偏差 | -0.18  | 0.01  | -0.7  |
| N5 | jnah | 19.49  | 15.70  | 19.4  |
| rilm | 19.59  | 15.68  | 20.0  |
| 偏差 | -0.10  | 0.02  | -0.5  |
| N6 | jnah | 19.45  | 15.63  | 19.6  |
| rilm | 19.58  | 15.63  | 20.2  |
| 偏差 | -0.13  | 0.00  | -0.6  |

表中V1表示表观体积，V2表示氦比重计测定的体积

上表结果表明，同一试样在不同实验室间的测量偏差要明显优于炭块不均匀、尺寸差异造成的偏差。

5. 3 方法一与方法二结果比对分析

为了确定两种方法之间的差异，本试验先将每根炭块加工成Φ50×50进行方法一的开气孔率测试，彻底干燥后加工成Φ25×40的试样进行方法二的开气孔率测试。测试结果如下表所示：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 炭块编号 |  | 开气孔率（%） |
| 方法 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 平均值 | 标准偏差 |
| GS-5 | 方法二 | 16.7  | 18.3  | 20.0  | 16.4  | 17.0  | 16.7  | 17.5  | 1.39  |
| 方法一 | 15.3 | 16.2 | 18.8 | 15.1 | 15.0 | 15.5 | 16.0  | 1.44  |
| SM | 方法二 | 20.2  | 19.8  | 15.4  | 20.1  | 20.0  | 19.5  | 19.2  | 1.86  |
| 方法一 | 17.6 | 18.0 | 13.3 | 18.5 | 18.1 | 17.4 | 17.2  | 1.93  |
| STO | 方法二 | 21.4  | 21.5  | 22.2  | 21.8 | 20.3  | 21.3  | 21.4  | 0.64  |
| 方法一 | 19.1 | 19.1 | 19.6 | 19.5 | 19.4 | 19.3 | 19.3  | 0.21  |
| WJ | 方法二 | 21.3  | 21.5  | 20.2  | 21.3  | 22.1  | 22.2  | 21.4  | 0.72  |
| 方法一 | 19.0 | 18.6 | 19.2 | 19.2 | 19.5 | 19.9 | 19.2  | 0.44  |
| AH | 方法二 | 20.9 | 20.1 | 21.2 | 20.9 | 21.2 | 20.2 | 20.8  | 0.48  |
| 方法一 | 19.3 | 18.3 | 19.2 | 19.1 | 19.5 | 19.2 | 19.1  | 0.41  |

从上表比对结果可明显看出，方法二与方法一测试平均值之间相差在1.3-2.2%，两者之间的差异如下图所示。

由于测试采用的炭块均匀性存在较大的问题，测量的标准偏差较大，但两种方法间的离散程度是一致的。

综上讨论，考虑到铝用炭素材料的均匀性质量现状，方法一和方法二在重复性限和再现性限上均保持一致。

6、标准水平分析

本部分标准包括2个方法，在方法精密度等主要技术指标方面达到了国际先进水平。

7、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本部分所规定的内容，完全满足国家法规要求。

8、重大分歧意见的处理经过和依据

没有重大分歧。

9、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为推荐性行业标准。

10、贯彻标准的要求和措施建议

本部分为标准修订，没有特殊要求，与其它年份发布的26个部分，共同组成了较为完善的铝用炭素材料检测方法标准体系，在适当时期，可以组织相关的宣贯和培训。

11、废止现行有关标准的建议

无。

12、其他应予说明的事项

无。

13、预期效果

本部分的制定，将为中国的铝用炭素材料生产及出口贸易等提供技术支持，为铝用炭素行业制订既符合实际又先进可靠的产品指标标准提供参考。

 标准编制组

 2018年10月