

NiFe₂O₄ 基金属陶瓷材料的制备及其耐腐蚀性能

赖延清, 秦庆伟, 段华南, 李 劼, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用传统粉末冶金技术制备了铝电解用 Cu-NiFe₂O₄ 和 Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷惰性阳极, 并对其在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的腐蚀行为进行了研究。研究表明: NiFe₂O₄ 基金属陶瓷阳极的腐蚀行为与热力学计算结果吻合; 金属 Cu 与 NiFe₂O₄ 陶瓷的润湿性能不好, Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的致密化和导电性能难以提高; 致密度过低时, 会导致金属相高温氧化和电解质浸渗, 电极肿胀、开裂; 在电解过程中, 5% Cu-NiFe₂O₄ 存在金属相聚集和在陶瓷基体中 Fe 优先溶解的现象, 但金属铜并未发生阳极溶解; 5% Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷易实现致密化烧结, 在电解过程中表现出良好的耐腐蚀性能, 会发生金属 Ni 的阳极溶解, 并存在陶瓷基体中铁优先溶解的现象。

关键词: 铝电解; 惰性阳极; 腐蚀; 金属陶瓷; NiFe₂O₄

中图分类号: TF821 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2004)06-0885-06

Materials Fabrication and Corrosion Behavior of NiFe₂O₄ Cermet Inert Anodes

LAI Yan-qing, QIN Qing-wei, DUAN Hua-nan, Li Jie, LIU Ye-xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The cermet inert anodes with the compositions of Cu-NiFe₂O₄ and Ni-NiFe₂O₄ were developed by classical powder metallurgical technique respectively. The corrosion behaviors of NiFe₂O₄-based inert anodes in Na₃AlF₆-Al₂O₃ melts were investigated. The results show that the corrosion behavior of cermet materials is consistent with thermodynamic calculations. To improve densification and electrical conductivity are difficult because copper has poor wetting characteristics to NiFe₂O₄ phase. The relative high porosity can lead to the oxidation of metals in Cu-NiFe₂O₄ cermets and electrolyte penetration into the anodes. The anode was badly swollen at the end of testing. The materials do not degrade during electrolysis via anodic dissolution of copper phase. Preliminary testing of 5% Ni-NiFe₂O₄ cermet materials show that the anodes have excellent performance in cryolite-based melts. Nickel has the tendency to anodic dissolve and ferrite has the tendency of incongruent dissolution.

Key words: aluminum electrolysis; inert anode; corrosion; cermet; NiFe₂O₄

熔盐电解是提取轻金属和部分稀有金属的主要甚至惟一的方法。其中铝电解规模最大, 在熔盐电

解中具有典型意义。据预测, 在近几十年内铝生产仍将以冰晶石-氧化铝熔盐电解这种现行方法为主,

收稿日期: 2004-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204014); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064903); 国家高技术研究发展计划项目(2001AA335013)

作者简介: 赖延清(1974-), 男, 江西石城人, 副教授, 博士后, 从事轻金属冶金及功能电极材料研究

论文联系人: 秦庆伟, 男, 博士研究生; 电话: 0731-8830474(O); E-mail: qingweiqin@yahoo.com.cn

所以,加强铝电解工业的节能降耗意义重大^[1-3]。目前,人们对于铝电解用惰性阳极的研究尽管取得了很大进展^[4-8],但仍没有达到工业应用的要求。从技术角度看^[9-12],目前存在的主要问题是:电极的耐腐蚀性还不够强,寿命不够长;适用于工业应用的大型电极的制备技术和大型电极的高温可靠连接技术有待改进。

尖晶石结构的化合物具有熔点高、稳定性强等优点,对冰晶石熔体的侵蚀有较强的抵抗能力,是用作惰性阳极的一类可选材料。在此,作者对尖晶石结构的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷材料的制备技术及其电解腐蚀的规律进行研究。

1 实验

1.1 材料制备

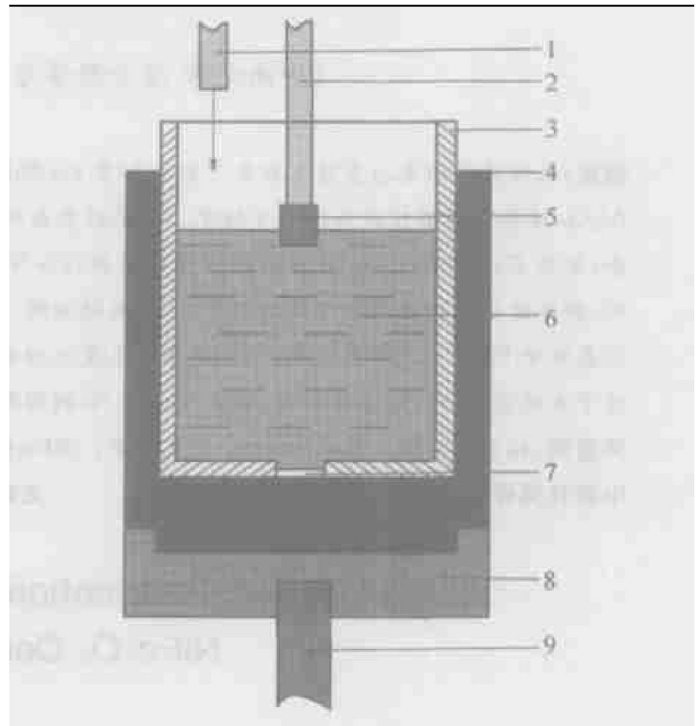
NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备采用冷压-烧结技术,烧结在可控气氛管式炉中进行。 NiFe_2O_4 粉末由高温固相合成后经球磨制得,平均粒径为 $1.5 \mu\text{m}$,球形雾化 Cu 和 Ni 粉的平均粒径为 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 。 NiFe_2O_4 , Cu 与 Ni 原料粉末经球磨混匀后模压成形,成形压力为 200 MPa ,粘结剂(聚乙烯醇)的加入量为 0.5% (质量分数),而后经冷等静压,成形压力为 250 MPa ,按一定的温度制度烧结。电极物相分析在日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺ 型 X 射线衍射仪上进行,所用射线为 $\text{CuK}\alpha$;样品的体积密度及孔隙率按 ASTM Archimedes 法测定。

1.2 电解腐蚀实验

实验所用的惰性阳极尺寸为 $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ (直径 \times 长度),所用的电解质是由分析纯 Na_3AlF_6 和 CaF_2 以及工业纯 AlF_3 和 Al_2O_3 组成。在所有实验中, CaF_2 在电解质中的含量保持为 5% ,实验温度控制在该熔体初晶温度以上 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,控温 Pt/Pt+ $10\% \text{ Rh}$ 热电偶采用冰水混合物进行冷端补偿。实验电解槽如图 1 所示,电解质置于有刚玉坩埚内衬的石墨坩埚内。为避免碳化铝的生成,在刚玉坩埚底中心钻直径为 25 mm 的孔。在实验过程中,按 85% 的电流效率,每 15 min 加 1 次料以补充电解所消耗的电解质。本研究的所有电解实验采用电化学综合测试仪(Model 273A, Perkin-Elmer Inc)保持恒电流操作,并观察槽电压的变化。电化学测量采用三电极系统,对电极为电解产生的铝,参比电极为高纯铝液,用恒电

位仪测绘极化曲线。

对电解后的电极在 JSM-5600LV 型上进行形貌和元素含量分析;金相分析在 Reichert-POLYVAR MET 光学显微镜上进行。



1—进料管; 2—刚玉套管; 3—刚玉坩埚; 4—石墨坩埚;
5—惰性阳极; 6—电解质; 7—铝液; 8—石墨垫; 9—钢棒

图 1 实验电解槽

Fig. 1 Experimental cell for corrosion tests

2 结果与讨论

2.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的致密化与导电性

为获得最优的抗腐蚀性能,就必须控制化学成分以及各相之间的分布均匀性和孔隙率。特别是避免开孔或连通孔,以免电解质和阳极气体浸渗。

为提高 NiFe_2O_4 基陶瓷的导电性,加入各种金属(主要是 Cu, Ni 和 Fe 等)以形成金属陶瓷,并提高其高温力学性能。研究表明,金属 Cu(熔点为 $1083 \text{ }^\circ\text{C}$)与 NiFe_2O_4 (熔点为 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$)陶瓷的润湿性能不好,陶瓷相的致密化慢于金属的致密化。当通过控制烧结温度来调整烧结动力学参数时,经常发现金属相溢出。在确保金属相不溢出的前提下,难以提高烧结温度,导致实现复合材料的致密化困难。采用四端电极法测定的高温导电性能也比较差,结果如表 1 所示。金属 Ni 具有比 Cu 更高的熔点,并且对 NiFe_2O_4 的烧结过程具有助烧作用,因此,可在较高温度下烧结,获得较高致密度和电导率。

表 1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的相对密度与高温导电性能

Table 1 Relative densities and electrical conductivities of NiFe_2O_4 -based cermets at high temperatures

电极成分	相对密度/ %	烧结温度/ $^{\circ}\text{C}$	电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$	82	1 100	0.76
10% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$	76	1 050	0.41
5% $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$	96	1 200	0.04
预焙碳阳极	70~75	1 200	0.005~0.006

注: 电阻率测试温度为 $1\ 000\ ^{\circ}\text{C}$ 。

通过研究还发现, 金属陶瓷试样的致密度过低会导致金属相氧化, 这对提高导电性能不利。对 17% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 样品(相对密度为 69%) 进行 XRD 分析及对 5% $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ (相对密度为 96%) 进行 SEM/EDS 分析, 其结果都说明了这一点, 结果如图 2、图 3 和表 2 所示。可见, 致密化的 5% $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ 阳极能有效防止金属相氧化。

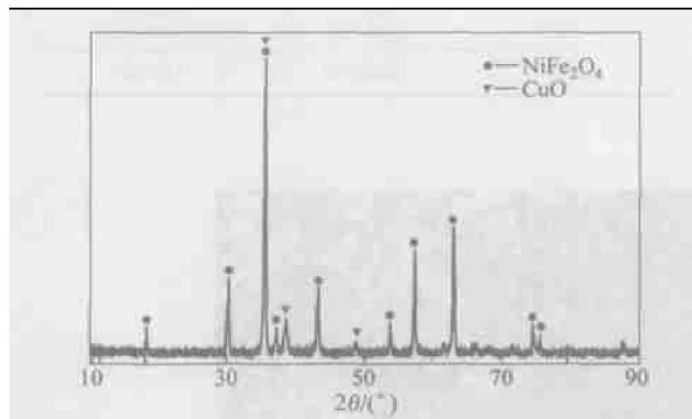


图 2 相对密度为 69% 的 17% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷在 $960\ ^{\circ}\text{C}$ 氧化 8 h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of 17% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ cermet at $960\ ^{\circ}\text{C}$ for 8 h

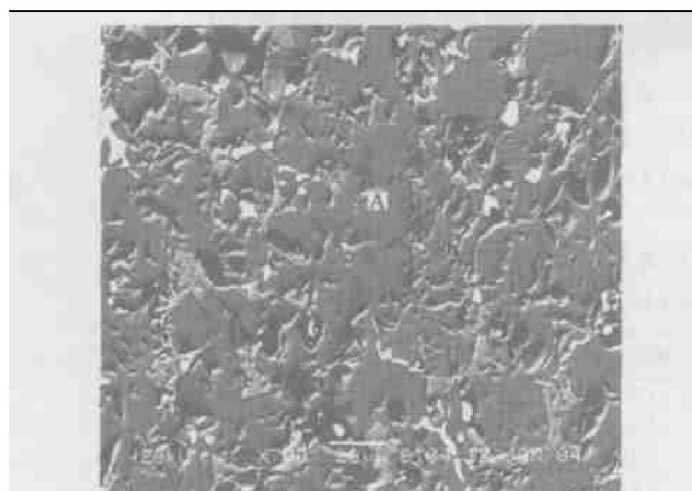


图 3 5% $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ 电极在 $960\ ^{\circ}\text{C}$ 氧化 8 h 后内部的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of 5% $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ cermet at $960\ ^{\circ}\text{C}$ for 8 h

表 2 图 3 中 A 区域 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of area A in Fig. 3

元素	$x / \%$	$w / \%$
Fe	6.58	6.28
Ni	93.33	93.66
Ca	0.07	0.05
Na	0.00	0.00
Al	0.02	0.01
F	0.00	0.00
Total	100.00	100.00

注: 电极中间 A 点的 Fe 可能源于球磨或陶瓷相的溶解。

2.2 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的电解腐蚀行为

取 5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ (相对密度为 82%) 进行电解实验, 以考察其在冰晶石-氧化铝熔体中的腐蚀行为。

实验条件: 电解质分子比为 2.22, Al_2O_3 质量分数为 11%, CaF_2 质量分数为 5%, 温度为 $960\ ^{\circ}\text{C}$ 。在实验过程中, 阳极电流密度为 $1.0\ \text{A}/\text{cm}^2$, 阳极浸入深度为 1.0 cm, 极距为 3.8 cm, 电解过程中的槽电压如图 4 所示。

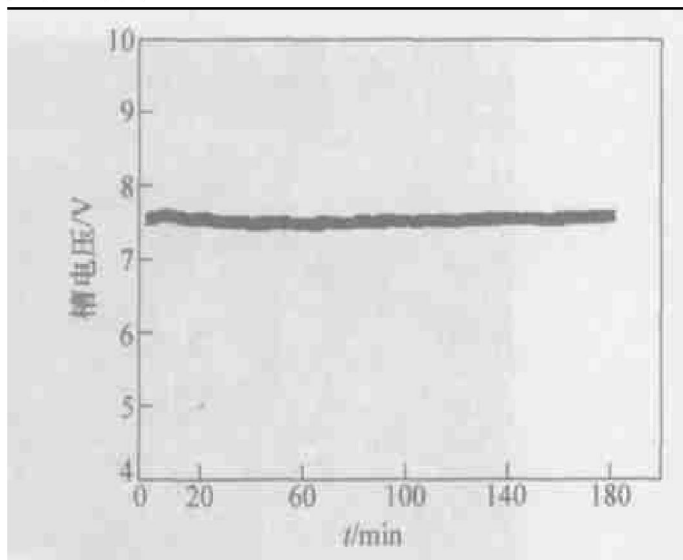


图 4 $I = 6.0\ \text{A}$ 时 5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 惰性阳极电解过程中的槽电压变化

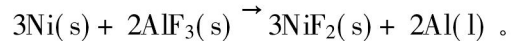
Fig. 4 Cell voltage of 5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ inert anode during electrolysis when $I = 6.0\ \text{A}$

从图 4 可以看出, 5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 的槽电压比较稳定, 与现行炭阳极相比, 槽电压有所升高, 但可通过降低极距进一步降低槽电压。对电解后的试样进行金相和 SEM/EDS 分析, 结果如图 5、图 6 和表 3、表 4 所示。其中, x 为原子数分数, w 为质量分数。研究表明, 电解 20 h 后, 5% $\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 电极肿胀, 电解质浸渗严重, 电极开裂。电极表面主要是电解质和陶瓷相, 但是铁的溶解损失较多, 金属铜有聚集

现象,组织不均匀,电解质的浸渗较少。这表明,为适应铝电解工作环境,必须有效提高 NiFe₂O₄ 基电极的致密度。进一步的热力学计算结果表明,在氧气析出之前,金属 Cu 并不发生阳极溶解,陶瓷相的溶解与其组元的分解电压直接相关,计算结果如表 5 所示(根据文献[12-14],取 $\alpha_{\text{AlF}_3} \approx 1.5 \times 10^{-3}$)。

从表 3 可以看出,陶瓷组元的 Fe₂O₃(或 FeO) 发生优先溶解的趋势较大,与电解后阳极的 SEM/EDS 分析结果一致。

对 5% Ni-NiFe₂O₄(相对密度为 96%) 电极进行了预电解研究,考察其耐腐蚀性能。实验条件:分子比为 2.8, CaF₂ 的质量分数为 5%, Al₂O₃ 饱和,温度为 960 °C,电流密度为 1 A/cm²,时间为 8 h。结果表明,5% Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷经 8 h 阳极极化后,形状规整,耐腐蚀性能良好,金属 Ni 相优先溶解,未形成有效的钝化层。陶瓷相在溶解时,其 Ni 和 Fe 组元并不以化学计量数溶解,实验结果如图 7、图 8 和表 5、表 6 所示。在这种电解条件下,实验测定的 5% Ni-NiFe₂O₄ 阳极开路电位为 1.88 V,表明金属 Ni 可能发生如下反应:



其相应的分解电压为 1.911 4 V, 2 种电压相差不大。

表 3 电极底面成分的 EDS 分析结果

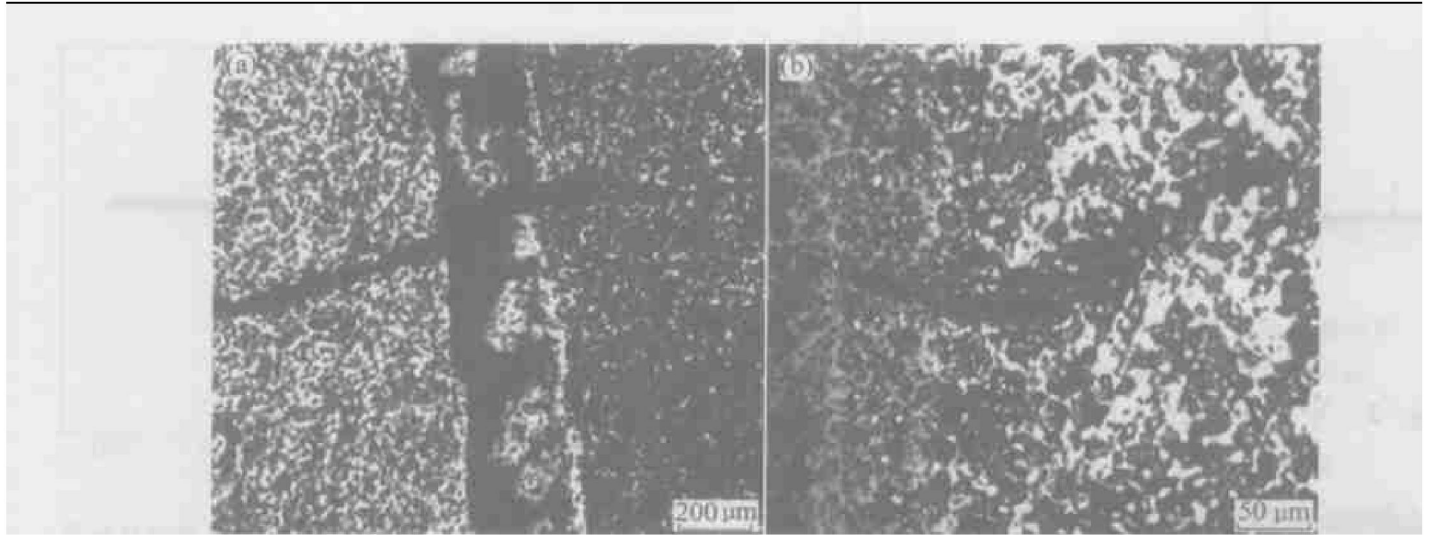
Table 3 EDS results of anode bottom

元素	x / %	w / %
Al	55.48	37.63
Ca	4.16	4.19
Fe	19.29	27.07
Ni	21.08	31.11
总数	100.00	100.00

表 4 电极内部成分的 EDS 结果

Table 4 EDS results of anode interior composition

元素	x / %	w / %
Al	4.29	2.09
Ca	0.72	0.52
Fe	66.01	66.64
Ni	28.98	30.75
总数	100.00	100.00



(a) —电极中间; (b) —电极底面

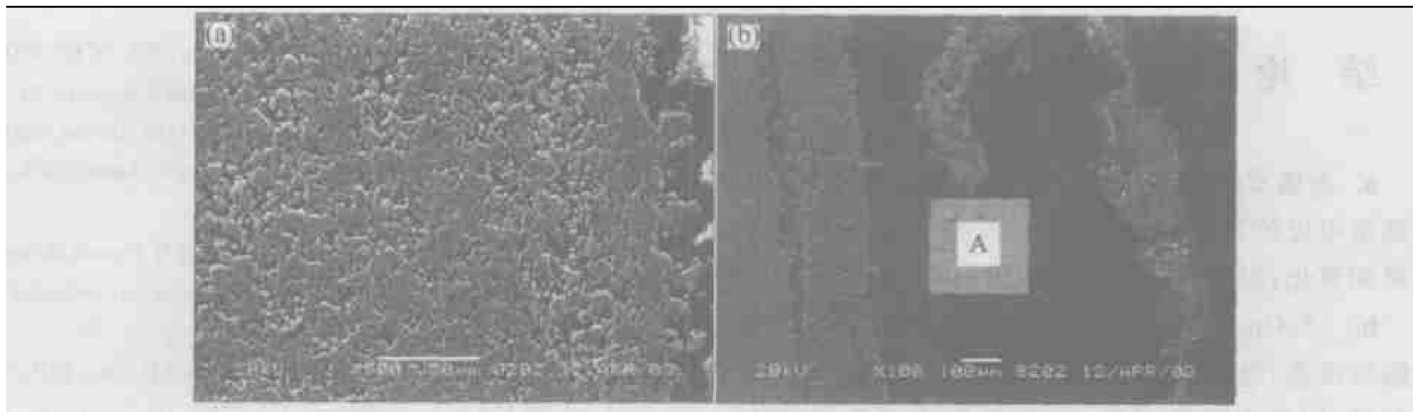
图 5 电解后 5% Cu-NiFe₂O₄ 惰性阳极微观组织

Fig. 5 Microstructures of 5% Cu-NiFe₂O₄ inert anode after electrolysis

表 5 在电解过程中 5% Cu-NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极的相关反应

Table 5 Relevant reactions of 5% Cu-NiFe₂O₄ cermet anode during electrolysis

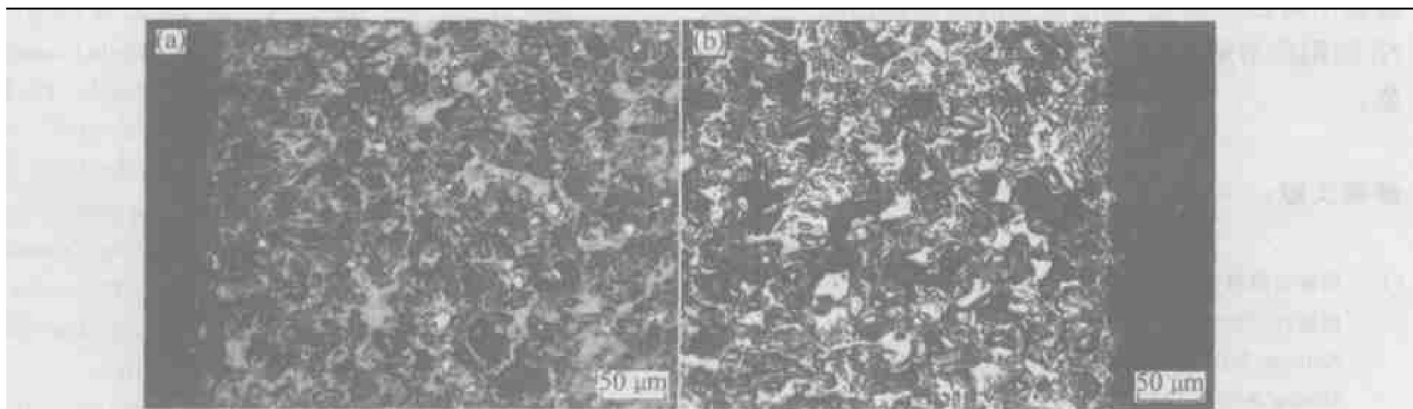
反应	电解温度/K	Al ₂ O ₃ 浓度	分解电压/V
$2\text{Al}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 4\text{Al}(l) + 3\text{O}_2$	1 233	饱和	- 2.218 7
$3\text{Cu}(s) + 2\text{AlF}_3(s) \rightarrow 3\text{CuF}_2(s) + 2\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.478 2
$6\text{Cu}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 3\text{Cu}_2\text{O}(s) + 2\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 1.807 4
$\text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) \rightarrow 2\text{CuO}(s) + \text{O}_2 + 2\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.189 4
$6\text{Cu}_2\text{O}(s) + 8\text{AlF}_3(s) \rightarrow 12\text{CuF}_2(s) + 3\text{O}_2 + 8\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.683 9
$6\text{CuO}(s) + 4\text{AlF}_3(s) \rightarrow 6\text{CuF}_2(s) + 3\text{O}_2 + 4\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.728 0
$6\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 8\text{AlF}_3(s) \rightarrow 12\text{FeF}_2(s) + 9\text{O}_2 + 8\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 1.837 1
$6\text{FeO}(s) + 4\text{AlF}_3(s) \rightarrow 6\text{FeF}_2(s) + 3\text{O}_2 + 4\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.554 6
$6\text{NiO}(s) + 4\text{AlF}_3(s) \rightarrow 6\text{NiF}_2(s) + 3\text{O}_2 + 4\text{Al}(l)$	1 233	饱和	- 2.588 5



(a) 一侧面; (b) 一底面

图 6 电解后 5% Cr-NiFe₂O₄ 惰性阳极的 SEM 照片

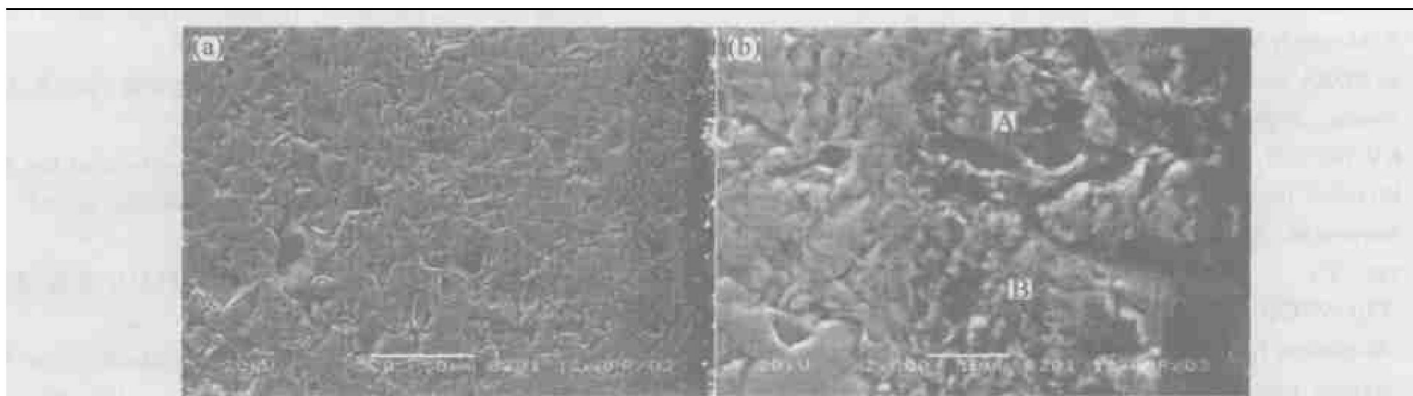
Fig. 6 SEM micrographs of 5% Cr-NiFe₂O₄ inert anode after electrolysis



(a) 一电极截面(中心)金相照片; (b) 一电极截面(侧部)金相照片

图 7 电解后 5% Ni-NiFe₂O₄ 惰性阳极的微观组织

Fig. 7 Microstructures of 5% Ni-NiFe₂O₄ inert anode after electrolysis



(a) 一低倍; (b) 一高倍

图 8 电解后 5% Ni-NiFe₂O₄ 惰性阳极侧部的 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrographs of 5% Ni-NiFe₂O₄ inert anode after electrolysis

表 6 电极侧边(图 8(b)中 A 点)的 EDS 结果

Table 6 EDS results of anode side of area A in Fig. 8(b)

元素	<i>x</i> / %	<i>w</i> / %
Al	42.33	25.71
Ca	1.67	1.50
Fe	19.00	23.89
Ni	37.00	48.89
总数	100.00	100.00

表 7 电极侧边(图 8(b)中 B 点)的 EDS 结果

Table 7 EDS results of anode side of area B in Fig. 8(b)

元素	<i>x</i> / %	<i>w</i> / %
Al	46.48	29.22
Si	1.85	1.21
Fe	16.34	21.26
Ni	35.33	48.32
总数	100.00	100.00

3 结 论

a. 金属 Cu 与 NiFe_2O_4 陶瓷的润湿性能不好, 提高该电极的致密度比较困难, 致密度过低会导致金属相氧化, 对提高电极的导电性能不利。

b. 5% Cu- NiFe_2O_4 电极的致密度过低会引起电解质浸渗, 电极肿胀和开裂。金属铜并未发生阳极溶解, 但存在聚集现象, 陶瓷基体中的铁优先溶解。

c. 5% Ni- NiFe_2O_4 电极易实现致密化, 在电解过程中腐蚀轻微, 表现出良好的耐腐蚀性能, 但金属 Ni 的阳极溶解, 也存在陶瓷基体中铁优先溶解的现象。

参考文献:

- [1] 国家自然科学基金委员会. 冶金与矿业科学[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
National Natural Science Foundation of China. Metallurgy and Mining Science [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] KVANDÉ H. Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis Cells [A]. ECKERT E C. Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Aluminum Committee at the 128th TMS Annual Meeting [C]. San Diego: The Minerals, Metals & Materials Society, 1999. 369 - 376.
- [3] de NORA V. Aluminium Electrowinning the Future [J]. Aluminium, 2000, 76(12): 998 - 999.
- [4] KVANDÉ H, THONSTAD J. Inert Anodes—An Update [A]. Eleventh International Aluminium Symposium [C]. Slovak-Norwegian: Symposium on Aluminium Electrowinning, 2001. 161 - 170.
- [5] THONSTAD J, FELLNER P, HAARBERG G M, *et al.* Aluminium Electrolysis (3rd ed): Fundamentals of the Hall Héroult process [M]. Düsseldorf: Aluminium Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2001.
- [6] de NORA Vittorio. VERONICA and TINOR 2000 New Technologies for Aluminum Production [J]. Interface, 2002, 11(4): 20 - 24.
- [7] PAWLEK R P. Inert Anodes: An Update [A]. SCHNEIDER W. Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Aluminum Committee at the 131st TMS Annual Meeting [C]. Washington: The Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 449 - 456.
- [8] WELCH B J, HYLAND M M, JAMES B J. Future Materials Requirements for the High Energy-Intensity Production of Aluminum [J]. JOM, 2001, 53(2): 13 - 18.
- [9] SADOWAY D R. Inert Anode for the Hall-Héroult Cell: The Ultimate Materials Challenge [J]. JOM, 2001, 53(5): 34 - 35.
- [10] ALCORN T R, TABEREAUX A T, RICHARDS N E, *et al.* Operational Results of Pilot Cell Test with Cemet “Inert” Anodes [A]. DAS S K. Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting [C]. Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 433 - 443.
- [11] WINDISCH C F J, STRACHAN D M, HENAGER C H J, *et al.* Materials Characterization of Cemet Anodes Tested in a Pilot Cell [A]. DAS S K. Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Light Metals Committee at the 122nd TMS Annual Meeting [C]. Colorado: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. 445 - 454.
- [12] RAY S P. Effect of Cell Operating Parameters on Performance of Inert Anodes in Hall-Héroult Cells [A]. ZABREZNIK R D. Proceedings of the Technical Sessions Sponsored by the TMS Light Metal Committee at the 116th Annual Meeting [C]. Colorado: The Metallurgical Society, 1987. 367 - 380.
- [13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
YE Da lun, HU Jian hua. Practical Handbook of the Thermodynamic Data for Inorganic Substances (2nd ed) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [14] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying jiao, CHE Yin chang. Handbook of the Thermodynamic Data for Inorganic Substances [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.