

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1002 - 05

## 气氛对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷烧结致密化的影响<sup>①</sup>

张 雷, 周科朝, 李志友, 张晓泳  
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用不同的烧结工艺制备了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷材料, 研究了真空、大气、 $\text{N}_2$  3 种气氛对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷材料烧结致密度的影响, 解决了烧结过程中  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的离解问题。结果表明: 在制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷过程中, 烧结气氛严重影响着陶瓷的离解和致密化; 真空烧结将导致  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的离解,  $\text{N}_2$  气氛保护烧结所制备出的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷样品的密度较大气气氛烧结所制备出的样品的密度高出 14.6% ~ 32.6%。分析结果表明: 因  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷高温失氧所带来的表面能和晶体缺陷的差异是影响其致密化的关键; 无论在何种气氛下烧结, 提高烧结温度都有利于提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品的烧结密度。

**关键词:** 惰性阳极;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 陶瓷; 铝电解

中图分类号: TF 124.1

文献标识码: A

## Effect of atmosphere on densification in sintering nickel ferrite ceramic for aluminum electrolysis

ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Xiao-yong  
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effect of sintering atmosphere on the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic densification were studied, in which three kinds of sintering atmosphere, including air, vacuum and  $\text{N}_2$ , were used. High density  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic was achieved. The results show that, the sintering atmosphere plays a very important role in the densification, and the relative density of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramic obtained in  $\text{N}_2$  atmosphere is about 14.6% ~ 32.6% higher than that in air, and increasing the sintering temperature in any atmosphere is helpful to improving the relative density.

**Key words:** inert anode;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; ceramic; aluminum electrolysis

在目前铝电解工业中, Hall-Heroult 铝电解槽采用的消耗式炭素阳极存在以下几个问题: 生产成本高, 约占原铝生产成本的 5% ~ 20%; 污染严重, 排放大量温室效应气体  $\text{CO}_2$  和致癌性碳氟化合物等, 造成严重的环境污染; 在铝电解过程中, 由于需要不断地补充阳极或更换阳极炭块, 导致电解生产不稳定, 并且增加了劳动强度。而高效率、低能耗、低成本、无严重污染的铝电解工艺是现代铝电解工业不断追求的目标, 惰性阳极因能解决上述问题而

成为铝业界和材料界的研究热点<sup>[1]</sup>。

近年来, 人们研究的惰性阳极主要有  $\text{SnO}_2$  等金属氧化物陶瓷阳极<sup>[2]</sup>、尖晶石型复合氧化物陶瓷基阳极<sup>[3]</sup>和以  $\text{Cu-Al}$ 、 $\text{Cu-Ni-Fe}$ 、 $\text{Ni-Fe-Cu-Al}$  等合金为代表的合金阳极<sup>[4~6]</sup>。其中, 尖晶石型复合氧化物陶瓷基材料因兼顾了陶瓷的良好耐高温腐蚀、抗氧化性能和合金的良好导电性与力学性能, 而成为目前铝电解惰性阳极的研究重点。

大量的研究结果<sup>[7~14]</sup>表明, 在尖晶石型复合氧

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001335010)

收稿日期: 2003 - 10 - 17; 修订日期: 2003 - 11 - 27

作者简介: 张 雷(1975 -), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 周科朝, 教授; 电话: 0731 - 8836264; E-mail: Zhoukc1@mail.csu.edu.cn

化物陶瓷基材料中, 以 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为代表的材料体系在 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔体中的溶解度比其他氧化物的溶解度低得多, 同时 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 是一种具有较大应用前景的制备陶瓷惰性阳极的基体材料。

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的抗腐蚀性能与其致密度有着紧密的联系。而 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基陶瓷的烧结对气氛有较强的依赖性, 该材料的烧结既不适于在氧化条件下进行 (因 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的使用中要加入 Cu、Ni 等金属, 这些组分存在被氧化的可能性), 也不适于在较强的还原性气氛下进行 (因 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在还原气氛下容易发生离解而生成 Fe-Ni 合金)。因而研究烧结气氛对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷致密化的影响对制备出具有较高致密度的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷有着重要的现实意义。

本文作者采用高温固相合成法由 NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末, 通过制坯、烧结制备出 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 烧结坯。实验采用 3 种不同烧结气氛对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 进行烧结, 对不同烧结条件下所得的烧结坯进行了密度测定和形貌分析, 比较了各种烧结条件对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的烧结性能的影响。解决了烧结过程中 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 离解的问题, 制备出具有较高致密度的陶瓷样品。

## 1 实验

实验原料 NiO 为甘肃金昌镍钴研究设计院生产, 纯度大于 99.0%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为分析纯, 纯度大于 99.0%。

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷粉末的制备采用高温固相合成法制备。将 NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末按摩尔比 1:1 配料, 按球料比 1:7 在 CPM-BP 行星式球磨机中球磨 8 h 后, 将物料置于中华 2 型硅碳棒炉中于 1 250 °C 下煅烧 4 h, 得到黑色的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末。煅烧过程中主要发生如下反应:



NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷试样的制备在自制的  $d$  12 mm 钢模中进行, 于 WE-300C 液压式万能试验机上在 100 MPa 时压制, 之后将粉末压坯用软包套封装起来, 在 250 MPa 时进行冷等静压, 得到所需粉末压坯。压坯经过脱脂处理后, 分别采用真空、N<sub>2</sub> 气氛保护和空气 3 种气氛进行烧结。烧结使用中华 2 型硅碳棒炉, 采用相同的温度控制工艺进行烧结。

采用日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪进行物相组成分析; XJP-6A 实验金相显微镜对样品进

行显微组织分析。

烧结坯的密度测定采用液体静力学方法进行<sup>[15]</sup>, 以蒸馏水作为介质, 分别测量了 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样的相对密度和孔隙率, 密度测试结果以平均值的形式表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷粉末高温固相合成结果

实验采用高温固相合成法制得 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷粉末, 采用日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪进行物相组成分析, 结果如图 1 所示。X 射线衍射图谱表明, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷粉末高温固相合成反应完全, 合成产物中无杂质相存在, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末纯度较高。

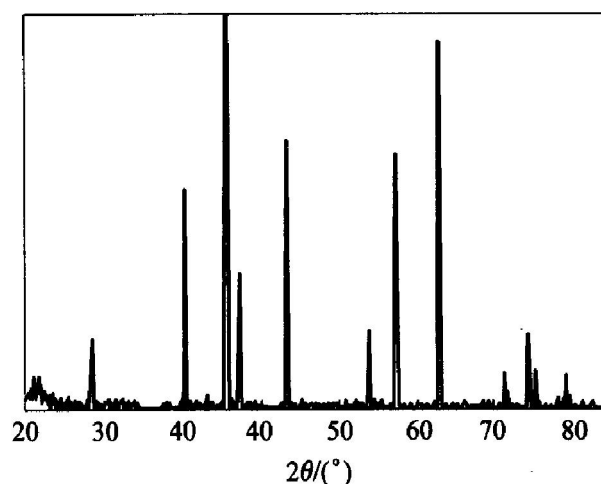


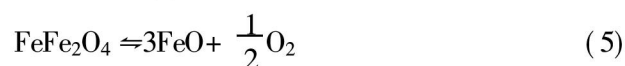
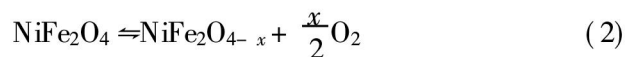
图 1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction diagram of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder

### 3.2 烧结气氛对 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷致密度的影响

#### 3.2.1 真空烧结

采用真空烧结所得 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 试样表面具有明显的金属光泽, 在 1 100 °C、1 200 °C、1 250 °C 烧结时都发生同样的现象, 这表明该 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在真空烧结过程中发生了离解。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的离解说明, 真空烧结时, 系统内的氧分压低于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的平衡氧分压, 氧化物相发生离解反应, 反应过程如下:



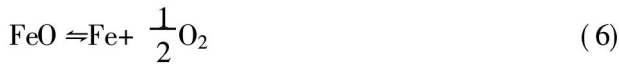


图2所示为1200℃真空(系统内的氧分压较低)烧结2h时发生离解的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>烧结样品的外观形貌。



图2 真空烧结NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品的宏观外形

Fig. 2 Photograph of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample sintered at 1200 °C for 2 h in vacuum

### 2.2.2 空气气氛烧结

在NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的空气气氛烧结实验中,脱脂后的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>压坯被直接置于中华2型硅碳棒炉中,分别在1100℃、1200℃、1250℃烧结2h,所得试样外观为暗灰色,表面光滑平整,密度测试结果如表1所示。结果表明空气烧结NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>可以获得较为致密的样品,所得样品的相对密度一般不高于85%。1200℃空气烧结样品的显微分析(见图3)表明,空气烧结难以获得较高致密度的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,样品内部存在着大量的连通空隙和较少的闭孔。

表1 不同温度时空气烧结NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的密度

Table 1 Relative density of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cermets sintered in air at different temperatures

Sintering temperature/ °C	Relative density/ %	Apparent porosity/ %
1100	66	33.9
1200	73	26.7
1250	84	15.6

Heat preservation time: 2 h

在空气气氛下,系统内的氧分压约为 $0.2 \times 10^5$  Pa,属于具有较强氧化性的气氛,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在该气氛下较为稳定。由于烧结的驱动力主要取决于粉末颗粒表面能的高低,具有较高表面活性的粉末表现出较好的烧结性能,而空气气氛下NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>颗粒的表面活性低,所以颗粒之间发生粘结、扩散和烧结

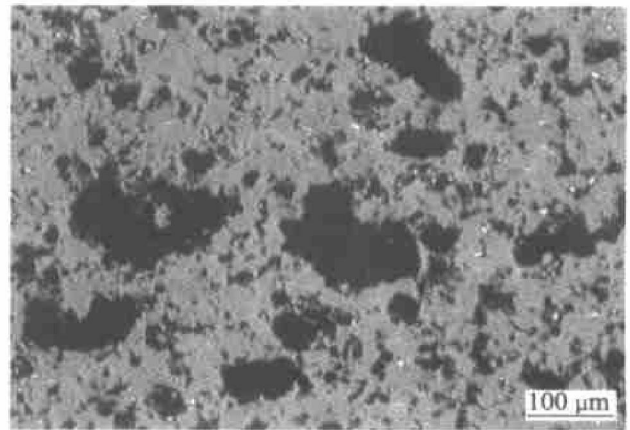


图3 空气烧结NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品的形貌

Fig. 3 Microscope photograph of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintered in air at 1200 °C for 2 h

收缩的能力较差,从而导致NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>烧结性能较弱,无法获得较高的致密度。

### 2.2.3 N<sub>2</sub>气氛烧结

在NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的N<sub>2</sub>气氛烧结中,NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>压坯经过脱脂后,置于一端封闭的石英管内,石英管的封闭端承载样品并插入中华2型硅碳棒炉内,开口端延伸在炉膛外面并实行软性封闭,管内充满 $1.01 \times 10^5$  Pa的N<sub>2</sub>气体。样品分别在1100℃、1200℃、1250℃烧结2h,所得试样外观为暗灰色,表面光滑平整,有光泽感,实物照片见图4,密度测试结果见表2。结果表明N<sub>2</sub>气氛保护烧结的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>可以获得致密度较高的样品,在实验所用的3个温度下,烧结所得样品的相对密度都在96%以上。1200℃N<sub>2</sub>保护烧结样品的显微分析(图5)表明,N<sub>2</sub>烧结可以获得高致密度的NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>样品,样品

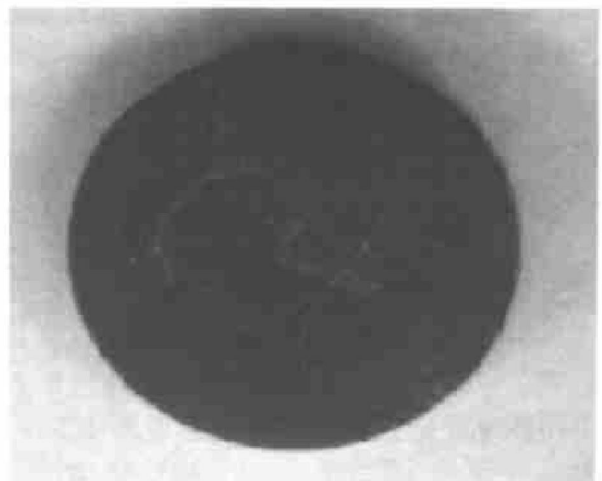


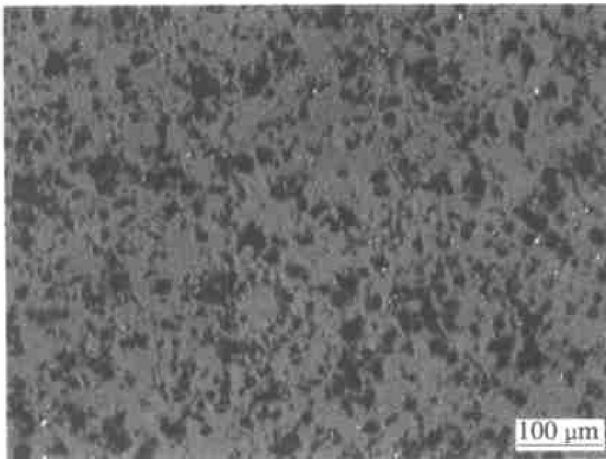
图4 N<sub>2</sub>气氛烧结样品的实物照片

Fig. 4 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample sintered at 1200 °C for 2 h in N<sub>2</sub> atmosphere

表 2  $\text{N}_2$  气氛烧结  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷密度**Table 2** Relative density of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  cermets sintered in  $\text{N}_2$  atmosphere

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	1 100	1 200	1 250
Relative density/ %	96.8	97.2	98.6
Apparent porosity/ %	2.9	2.6	1.2

Heat preservation time: 2 h

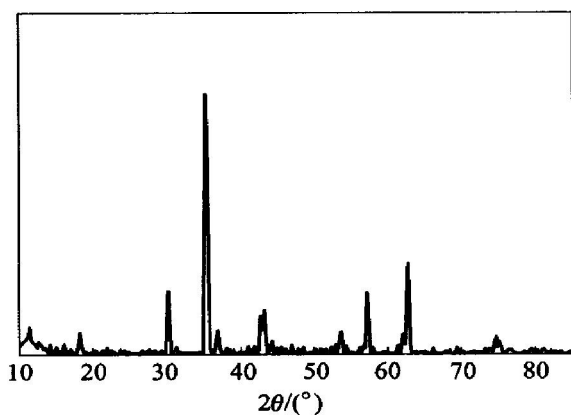
图 5  $\text{N}_2$  气氛烧结  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品的形貌**Fig. 5** Micrographs of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintered at 1 200  $^{\circ}\text{C}$  for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere

中的孔隙明显比空气气氛烧结的要小。

通过对  $\text{N}_2$  气氛烧结样品的 X 射线衍射物相测试分析(见图 6)可以看出,物相组成中并无 Ni、Fe 及 NiFe 合金等金属相成分出现,说明  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  在烧结过程中没有离解现象发生,  $\text{N}_2$  起到了良好的保护作用。

#### 2.2.4 烧结气氛对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷致密度的影响

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的烧结属于单元系固相烧结,其烧结机制以扩散为主,其烧结过程就是  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶

图 6  $\text{N}_2$  气氛烧结  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的 X 射线衍射谱**Fig. 6** XRD pattern of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  cermet sintered in  $\text{N}_2$  at 1 200  $^{\circ}\text{C}$  for 2 h

瓷压坯系统内自由能降低的过程。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷系统内的自由能主要为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷粉末颗粒的表面能和晶格畸变能。烧结气氛中的氧分压对氧化物材料的烧结具有较强的影响<sup>[13]</sup>,而烧结气氛对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结的作用正是通过气氛中氧分压的变化影响  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷系统内自由能的变化来实现的。氧分压对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结的影响主要表现为:当烧结气氛中的氧分压高于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  保持相对的稳定,其烧结活性能较差;当氧分压低于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  会发生离解反应(见反应式(2)~(6))而还原成金属 Ni、Fe 及 Ni-Fe 合金。当烧结系统内的氧分压等于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷处于分解-合成的平衡状态,如反应式(2)所示。

真空烧结时,系统内的氧分压低于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压,反应式(2)向右侧进行,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  不断失去 O,以维持系统氧分压的平衡,因此造成了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  离解反应(2)~(6)的发生,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  离解成金属 Ni、Fe 及 Ni-Fe 合金。

空气烧结时,系统内的氧分压高于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压。在这种情况下,反应式(2)将向左侧进行,当反应达到平衡时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  将处于一种平衡状态,而系统的自由能也处于较低状态,无法提供足够的烧结驱动力。因此,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  颗粒之间发生大量物质扩散的能力有限,造成压坯收缩不充分,烧结体内残留大量的孔隙,材料的致密度不高。

密闭的  $\text{N}_2$  气氛下,系统的氧分压要明显低于空气气氛下的氧分压,而高于真空下的氧分压。当氧分压值低于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压时,反应式(2)向右侧进行,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  发生失氧,这一方面增加了系统内的氧分压,另一方面也造成了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的晶格畸变,使得  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的晶格畸变能增加,提高了系统的自由能,从而为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的烧结提供了驱动力。同时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶格中氧的缺失,会产生大量的氧空位,由烧结过程的体积扩散机制可知,氧空位的存在会有助于物质扩散的进行,促进烧结体的收缩,从而提高烧结体的致密度。当系统由于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的不断失氧而使氧分压增加并达到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的平衡氧分压时,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结体内的能量将逐渐降低,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的烧结行为也将明显放慢,烧结收缩减少,并表现为以孔隙的球化为主,因而烧结后期在烧结体内仍然会有部分残留孔隙存在。

综上所述,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的烧结在密闭的  $\text{N}_2$  气氛下具有较高的烧结活性,可以制备出致密度高达

98% 以上的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷样品。

### 2.3 温度对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 烧结致密化的影响

在  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  烧结工艺中, 温度的选择对陶瓷内部组织的变化和材料致密度有着非常重要的影响。烧结过程中, 烧结坯的粉末颗粒之间发生的桥接、收缩、密度提高、孔隙率降低、强度增加等现象都与温度的变化密切相关。因而选择合适的烧结温度对提高烧结制品的致密度至关重要。

表 1 的实验结果表明, 在空气气氛下烧结时, 当烧结温度从  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  上升至  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  时, 试样的致密度从 66% 提高至 84%, 而气孔率从 33.9% 下降至 15.6%; 表 2 的实验结果表明, 采用密闭  $\text{N}_2$  气氛烧结时, 使用同样的烧结时间,  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  的烧结试样的密度明显大于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  烧结试样的密度。由此可以看出, 对于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基陶瓷, 提高烧结温度能有效提高材料的致密度, 降低孔隙率, 从而有效改善材料的耐腐蚀性能。此外, 比较表 1 与表 2 也可看出, 提高烧结温度的同时, 改善烧结气氛将更加有利于提高陶瓷的致密度。

## 3 结论

1) 在制备  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷过程中, 烧结气氛对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结的作用是通过气氛中氧分压的变化影响  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷系统内自由能的变化来实现的, 不同的烧结气氛对陶瓷的致密度和性能影响较大, 采用  $\text{N}_2$  气氛烧结工艺所制备出的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷样品的相对密度较空气气氛烧结所制备出的样品的相对密度高出 14.6% ~ 32.6%。 $\text{N}_2$  气氛保护烧结提高了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  烧结性能, 促进了  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  在烧结过程中的致密化, 提高了样品的烧结密度。

2) 无论是在采用空气气氛烧结还是在采用石英管  $\text{N}_2$  封装烧结条件下, 提高烧结温度都有利于提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  样品的烧结密度。

## REFERENCES

- [1] Ray S P. Inert anodes for Hall cells[A]. Miller R E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1986. 287 - 298.
- [2] WANG Huarzhang, Thonstad J. Testing of inert anode materials for hall cells[A]. Ray S P. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1987. 357 - 365.
- [3] Mcleod A D, Haggerty J S. Inert anode materials for hall cells[A]. Miller R E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1986. 269 - 273.
- [4] Sadoway D R. Inert anodes for the hall heroult cell: the ultimate materials challenge[A]. JOM, 2001, 53(5): 34 - 35.
- [5] Pawlek R P. Inert anodes for the primary aluminium industry: an update[A]. Hale W R. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1996. 243 - 248.
- [6] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001(5): 26 - 29.  
LIU Ye-xiang. Progress of investigation and development on inert anodes and wetttable cathodes in aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2001(5): 26 - 29.
- [7] Olsen E, Thonstad J. The behaviour of nickel ferrite cermet materials as inert anodes[A]. Hale W. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1996. 249 - 257.
- [8] Mcleod A D, Lihman J M, Haggerty J S, et al. Selection and testing of inert anode materials for Hall cells [A]. Zabreznik R D. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1987. 357 - 365.
- [9] Pawlek R P. Inert anodes: an update[A]. Wolfgang S. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 2002. 449 - 456.
- [10] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I. Material fabrication and preliminary testing [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(3): 293 - 299.
- [11] Kvande H. Inert electrodes in aluminum electrolysis cells [A]. Eckert C E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1999. 367 - 367.
- [12] Sekhar J A, Liu J, Deng H, et al. Graded non consumable anode materials[A]. Welch B. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1998. 597 - 603.
- [13] 秦庆伟, 赖延清, 张刚, 等. 铝电解惰性阳极用  $\text{Ni-Zn}$  铁氧体的固态合成[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 769 - 773.  
QIN Qing-wei, LAI Yan-qing, ZHANG Gang, et al. Solid state reaction synthesis of  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel used as matrix of inert anodes in aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 769 - 773.
- [14] Ray S P. Inert anodes for Hall cells[A]. Miller R E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1986. 287 - 298.
- [15] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 265 - 331.  
HUANG Pei-yun. The Principle of Powder Metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 256 - 331.

(编辑 龙怀中)