

分类号_____

密级_____

UDC_____

编号_____

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目: Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄金属陶瓷在冰晶石
-氧化铝熔体中的电解腐蚀行为研究

研究生姓名: 段华南

学科专业: 有色金属冶金

学院(系、所): 冶金科学与工程学院

指导老师: 李 劼 (教授), 赖延清 (副教授)

分类号 VDC_____

密级_____

硕士学位论文

Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷在冰晶石-氧化铝熔体中的电解腐蚀行为研究

On the electrolytic corrosion behavior of
Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ cermets in cryolite-alumina melts

作者姓名： 段华南
学科专业： 有色金属冶金
学院(系、所)： 冶金科学与工程学院
指导教师： 李劼(教授)
副指导教师： 赖延清(副教授)

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学
2005 年 5 月

摘 要

惰性阳极技术可降低电解铝生产成本，节能增产，且环境友好，它的研发和应用将带来传统铝电解工业的技术革命；然而该技术至今未取得成功，其问题主要集中在材料物理性能和耐氟化盐熔体腐蚀性能两方面。本文在 973 计划和 863 计划的资助下，以开发铝电解用惰性阳极为目标，选取 Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷为对象，从陶瓷相和金属相两方面开展研究。在采用“冷压-烧结”工艺制备出合格样品的基础上，运用 SEM，XRD，金相显微镜，AAS，XRF，高温电阻率测试仪和模拟电解试验等手段，研究了陶瓷相中 NiO 的含量，金属相种类（分别为 Ni、Cu 和 Cu-Ni 混合粉）对金属陶瓷惰性阳极的耐腐蚀性能、致密度及电导率的影响，并初探了其腐蚀行为及导电机制。获得主要结果如下：

1) 陶瓷相中 NiO 含量的提高不利于 NiFe₂O₄-NiO 陶瓷的烧结致密化；但加入 5 wt% Ni 作为金属相，在受控气氛下烧结可明显提高试样的致密度和电导率，其中 1350℃ 下烧结 2 小时的 5Ni-9.5NiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷表观密度为 5.57g·cm⁻³，相对密度高达 98.11%；1000℃ 下电导率为 39.61 S·cm⁻¹。

2) 提高 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的 NiO 含量，可将其在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的电解腐蚀过程中电解质中 Fe 的含量从 0.01857 wt% 降至 0.006836 wt%~ 0.009574 wt%，但对 Ni 的含量影响不大。综合考虑烧结性能和耐腐蚀性，确定陶瓷相中 NiO 的最佳含量为 10 wt%。

3) 金属相分别为 Cu，Ni，和 85Cu-15Ni 混合粉的金属陶瓷的致密度相差不大；但金属相为 Cu 的金属陶瓷高温导电性最好，960℃ 下达到 81.17 S·cm⁻¹。目前所进行的有限的极化及非极化腐蚀实验还未能有效区分它们耐腐性能的优劣，这主要由于高温熔盐腐蚀实验的难度与复杂性导致所获数据的较大误差所致，尚需大量实验研究。

4) 金属陶瓷在 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中电解腐蚀所进入熔体的杂质离子呈非均匀分布，随离阳极距离的变化大致符合波尔兹曼分布规律。导致此现象的原因可能是，在极化条件下杂质离子的电迁移引起杂质离子的阴极富集；这种非均匀分布及不同计算方法对惰性阳极腐蚀率计算产生较大影响，急需建立一套科学合理的惰性阳极腐蚀率检

测与评价方法。

关键词 铝电解惰性阳极, Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷, 冰晶石-氧化铝熔体, 耐腐蚀性能, 杂质离子分布

ABSTRACT

Inert anode for aluminum electrolysis can greatly reduce production cost, cut down energy consumption, increase the production capacity and is environmentally friendly, its development and application will bring about a revolution in aluminum industry. Yet so far this technology has not achieved a success, and the problems are concentrated on the material's physical property and corrosion resistance. Funded by the State Key Project of Fundamental Research (973 project) and National High Technology Research and Development Project (863 project), and with the aim of developing satisfactory inert anode material, the current work investigated in details the cermets of Ni-Cu-NiFe₂O₄-NiO with the respect to the ceramic phase and metal phase. On the basis of preparing inert anode samples by “cold pressing- sintering” process, characterisation techniques such as SEM, XRD, optical microscopy, AAS (atomic absorption spectroscopy), XRF (X-Ray fluorometry), and experimental apparatuses such as high temperature electric resistance determination equipment and bench-scale cells were adopted to study the effects of NiO content in ceramic phase of cermets and different metal phases, i.e. Ni, Cu, and Cu-Ni on the corrosion behavior, density, and electric conductivity of the cermets, moreover, the corrosion and electric conductivity mechanisms were also discussed.

The main conclusions and findings can be summarized as follows:

a) Increasing NiO content in ceramic phase is harmful to the densification of NiFe₂O₄-NiO ceramic during sintering. However, the addition of 5 wt% Ni as a metal phase and sintering under controlled atmosphere improves the cermet relative density dramatically, e.g. the average apparent density of 5Ni-9.5NiO-NiFe₂O₄ group is 5.57 g·cm⁻³, with the relative density 98.11%; and the electric conductivity under 1000°C is 39.61 S·cm⁻¹.

b) The increase of NiO content in ceramic phase reduces the Fe concentration in electrolyte from 0.01857 wt% to 0.006836 wt%~0.009574 wt%, yet has little effect on the Ni concentration. Considering the sintering property and corrosion resistance, the excessive content of

NiO in ceramic phase is determined to be 10 wt%.

c) With metal phase varying from Cu, Ni, to 85Cu-15Ni (mixed powders), the densities of these cermets inert anodes differ little, while the high-temperature electric conductivity of 17Cu+ 5324 is the best, i.e. $81.17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 960°C . Furthermore, the “unpolarized” and “polarized” corrosion experiments also fail to differentiate effectively these cermets, which results from the fact that the difficult and complexity of high-temperature molten salt experiment lead to great deviation of the obtained experimental data, thus this part is still subject to a great amount of future research.

d) Experimental results show that the cermet components corroded into the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts do not distribute evenly, but follow Boltzmann distribution with respect to distance from inert anode. Such distribution may result from the impurity ion gathering near cathode by electric force under polarization condition. This uneven distribution together with different algorithms has great effect on the estimation of inert anode corrosion rate. It is urgent to set up a scientific and reasonable examination and evaluation mechanism of corrosion rate for inert anodes.

KEY WORDS Inert anode for aluminum electrolysis, Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ cermets, cryolite-alumina melts, corrosion resistance, impurity ion distribution

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	i
第一章 研究背景.....	1
第二章 文献综述.....	2
2.1 引言.....	2
2.2 惰性阳极的优点和面临的挑战.....	3
2.2.1 惰性阳极的优点.....	3
2.2.2 惰性阳极研究所面临的挑战.....	5
2.3 惰性阳极材料的研究现状.....	6
2.3.1 金属及合金阳极的研究.....	6
2.3.2 金属氧化物陶瓷阳极的研究.....	8
2.3.3 金属陶瓷阳极的研究.....	10
2.4 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀及腐蚀机理的研究.....	12
2.4.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极耐腐蚀性能研究.....	13
2.4.2 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀机理研究.....	15
2.5 研究内容与方案.....	18
第三章 NiO 含量对 NiFe_2O_4 - NiO 陶瓷及 NiFe_2O_4 基金属陶瓷烧结性能的影响.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 实验.....	19
3.2.1 实验原料与设备.....	19
3.2.2 NiFe_2O_4 - NiO 复合陶瓷及 Ni - NiO - NiFe_2O_4 金属陶瓷的制备工艺.....	19
3.2.3 性能检测.....	22
3.3 结果与讨论.....	24
3.3.1 陶瓷粉体的物相组成与粒度分布.....	24
3.3.2 金属陶瓷的物相组成.....	27
3.3.3 NiO 含量对 NiFe_2O_4 - NiO 陶瓷致密度和高温导电性的影响.....	27
3.3.4 NiO 含量对 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷致密度和高温导电性的影响.....	29
3.4 本章小结.....	34
第四章 NiO 含量对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷电解耐腐蚀性能的影响.....	36

4.1 引言.....	36
4.2 实验.....	36
4.2.1 5Ni-xNiO-NiFe ₂ O ₄ 金属陶瓷惰性阳极的制备和连接.....	36
4.2.2 电解实验.....	37
4.3 结果与讨论.....	38
4.3.1 NiO 含量对 5Ni-xNiO-NiFe ₂ O ₄ 金属陶瓷耐腐蚀性能的影响.....	38
4.3.2 腐蚀机理初探.....	40
4.4 本章小结.....	45
第五章 金属相种类对 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷惰性阳极性能的影响	46
5.1 引言.....	46
5.2 实验.....	46
5.2.1 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷惰性阳极的制备和预处理	46
5.2.2 NiFe ₂ O ₄ 基金属陶瓷在电解质中的溶解度测定	47
5.2.3 惰性阳极的连接和电解实验.....	47
5.2.4 性能检测.....	48
5.3 结果与讨论.....	49
5.3.1 金属相对 17M+“5324”金属陶瓷致密度和高温导电性的影响	49
5.3.2 金属相对 17M+“5324”金属陶瓷耐腐蚀性能的影响	54
5.3 本章小结.....	60
第六章 电解质中杂质离子分布特征及其对惰性阳极腐蚀率计算的影响.....	62
6.1 引言.....	62
6.2 实验.....	62
6.2.1 材料制备.....	62
6.2.2 惰性阳极的连接和电解实验.....	62
6.2.3 性能检测.....	64
6.3 结果与讨论.....	64
6.3.1 电解进行中槽电压的变化.....	64
6.3.2 电解过程电解质中阴阳极附近杂质离子浓度的变化.....	66
6.3.3 理论分析.....	68
6.3.4 电解质中杂质分布及其对腐蚀率测量的影响.....	70
6.4 本章小结.....	72
第七章 结论与展望.....	73
7.1 总结与结论.....	73
7.2 研究展望.....	74

参考文献.....	76
致 谢.....	84
攻读学位期间发表的论文及获奖情况.....	85

第一章 研究背景

2004 年全球原铝产量为 2918 万吨，中国 2004 年产量为 667.1 万吨，增速为 20.3%，连续第三年产量增长超过 100 万吨，继续巩固了世界第一的地位。2004 年全球原铝消费量预计为 3021 万吨，同比增长 9.3%；其中中国消费量虽然受到国家宏观调控的影响，仍接近达到 600 万吨。

现行铝电解工业因采用碳素阳极和碳素阴材料，一直存在能耗高（2004 年中国电解铝企业平均综合交流电耗为 14683 kWh/t-Al）、炭耗大（500~600 kg/t-Al）、成本高、产能低（日产铝 55~62 kg·m⁻²）和环境污染严重（放出大量温室气体 CO₂ 和 CF_n，致癌物质沥青烟和有毒气体 CO）等根本性弊端。因此，社会发展急需研究无污染的 and 节能的铝电解新技术。在最近数十年人们研究的各种炼铝新方法中，采用惰性阳极（Inert anode）和可湿润阴极（Wetted cathode）的铝电解技术最有希望取得突破。近期由于金属陶瓷材料的发展，使采用惰性阳极的铝电解技术颇受瞩目，美国《2003 年铝工业技术指南》认为采用惰性电极系统的新型铝电解槽可在消除环境污染的基础上，比现行铝电解槽节约电能 25%~30%，实现铝电解工业的技术革命，正将其列为未来 20 年最优先研发课题，大力开展基本科学问题和关键技术的研究。

我国于 2001 年在“国家重点基础研究发展规划”和“国家高技术发展计划”的资助下，由中南大学、东北大学、清华大学和中国铝业集团等单位就“铝电解惰性电极系统的研究”进行联合攻关，大力开展铝电解惰性电极材料的研制及其基本科学问题的研究工作。本论文研究工作就是在这一背景下提出来的。

第二章 文献综述

2.1 引言

1886 年 Hall 和 Heroult 分别申请了电解氧化铝-冰晶石熔体生产金属铝的专利^[1,2], 至今一百多年来, 随着工程科学、材料科学和化学工艺的发展, Hall-Heroult 炼铝法取得了很大的改进, 目前铝电解槽的电流效率可高达 96%, 然而铝电解的基本生产特点仍然未变, 如^[3]: 电极水平排布, 消耗性碳素阳极, 液态铝阴极; 较高的极距 (4-5cm); 电解温度为 950-970℃, 等等。Hall-Heroult 炼铝法作为目前工业生产铝的唯一方法, 存在诸多缺点, 主要表现为: 单槽生产率低; 能量利用率低; 消耗大量的优质碳素材料, 约 500 kg/t Al; 电解温度高; 环境污染严重等。当前, 随着世界能源的日趋紧张和环境保护的严格要求, 各产铝国都在寻求高效率、低能耗、低成本、无污染 (或少污染) 的新型铝电解工艺, 如低温电解、惰性电极材料、新型电解槽等。

作为铝电解节能与技术革新的主要方向之一, 惰性电极 (包括惰性阳极和惰性阴极) 的研究已经取得了一定进展, 特别是碳基 TiB_2 涂层阴极在工业上已有一定的应用^[4-6]。惰性阳极材料的研究虽然开始较早, 并逐步进行了扩大化工业试验^[7-10], 但离工业应用仍有相当距离。惰性电极的应用和推广, 将会进一步提高铝电解的能量效率、降低生产运行成本、减少环境污染, 因而该项研究一直是国内外铝业界和材料界的研究热点。

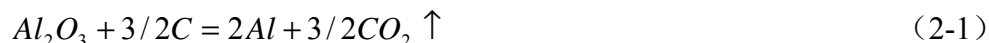
其中的金属陶瓷基惰性阳极材料, 由于兼有金属良好的导电性和陶瓷的耐蚀性, 被认为是最有希望的惰性阳极材料之一, 该方面的研究近年逐渐升温^[9-30]。但是, 金属陶瓷惰性阳极材料的部分性能, 如高温导电性、抗热震性、耐电解质腐蚀性等仍有待进一步提高; 此外, 对惰性阳极材料而言, 其基础理论的研究, 如腐蚀机理、导电机理等的探索还需要作大量工作。

本章主要评述铝电解用惰性阳极材料研发的重大意义, 突出介绍其最新研究进展, 并结合所面临的部分问题, 引出整篇论文的研究思路和研究内容。

2.2 惰性阳极的优点和面临的挑战

2.2.1 惰性阳极的优点

传统的铝电解槽使用碳素阳极，通电时， Al_2O_3 先溶于冰晶石基电解质中，然后溶解的铝离子在碳阴极上放电析出；而在浸入电解质熔体中的阳极表面，含氧络离子放电，并与碳阳极结合成 CO_2 析出，该过程可用反应方程式简单表示如下：



由上述方程式可以看出，在电解过程中，碳素阳极是消耗性的，故碳素阳极必须周期性地更换，由此带来了多方面的问题：

- 1) 消耗大量的优质碳素材料。如果按电流效率为 100%，阳极含碳量为 100%，则理论上吨铝碳消耗量为 333kg，而实际吨铝碳消耗量为 500~550kg^[31, 32]。
- 2) 环境污染。电解反应中，被消耗的碳转化为 CO_2 (和少量的 CO)，每生产一吨原铝生成 CO_2 近 2 吨 (1000 标准立方米)，尤其是自焙槽的大量致癌性碳氟化合物（如 CF_n 等）烟气严重污染环境。
- 3) 影响电解槽正常操作的稳定性。一方面是由于电极的经常更换使电解槽的电流分布和热平衡受到干扰，另一方面是由于碳阳极不均匀的氧化和崩落，使电解质中出现碳渣。
- 4) 维护和更换阳极需要较多的工时和劳动力，增加了生产成本。

当使用惰性阳极材料时，阳极析出氧气，反应方程式变为：



由上式可以看出，电解时惰性阳极不被消耗，从而消除了活性碳阳极的各种弊端。与碳素阳极相比，惰性阳极材料的应用主要优点体现在节能，环保及降低成本等方面，具体如表 2-1 所示^[33]。

表 2-1 采用惰性阳极后的潜在效益^[33]

Table 2-1 The potential benefits after adopting inert anode

成本/产能	工艺/控制简化	能耗	温室气体的排放	安全/健康	其它环保优势
降低阳极成本； 增加空间利用率； 增加单位体积产能； 减少操作人力； 提供保留碳阴极的槽结构革新机会； 提高产品金属质量； 槽设计上更加灵活。	消除了碳素阳极生产工厂； 降低了阳极更换频率； 阳极底部更加平整，便于更好的控制极间距。	提高电解槽的热效率，降低热损失； 节省生产碳阳极需要的能量； 和可润湿性阴极配合时可降低极间距， 节能。	减少或消除 CO ₂ 的排放； 减少或消除 PFC 的排放。	降低阳极更换频率； 改善行业工作环境。	减少或消除多环芳香族碳水化合物和多环有机物的排放； 消除羰基硫化物的排放； 消除焦炭干粉和阳极焙烧时糊料粉尘的排放； 减少槽内衬的使用； 减少 HF 的排放。

表面上看，惰性阳极也有其不足之处，即反应（2-2）的可逆分解电压较高。反应（2-2）在 1250K 时的可逆分解电压为-2.21V，而同温度下反应（2-1）的分解电压仅为-1.18V。也就是说活性碳的使用可使 Al₂O₃ 的理论分解电压降低 1.03V。值得注意的是，这一降低却需要消耗碳素材料。同时，惰性阳极上 Al₂O₃ 的高分解电压可由表 2-1 中的经济优势补偿，仍可达到节能的目的。N. Jarrett 指出^[34]，在使用惰性阳极的情况下，若不改变阳极距离，可以节能 5%；若改变阳极和阴极的距离，可节能 23%；若配合使用可润湿性阴极并改变极间距，最高节能可达 32%。表 2-2 给出了使用惰性阳极的电解槽与正常的 Hall-Heroult 电解槽电压降及能耗对比表。可以看出，惰性阳极的使用对于铝电解槽的寿命，市场和稳定性都有益处。

表 2-2 不同槽配置时铝电解槽电压降（按 91%电流效率计算）^[34]

Table 2-2 Cell voltage drops for different cell style (supposing CE= 91%)

	Hall—Hérault 槽	惰性阳极电解槽		
	极距 4.45cm	极距 4.45cm	极距 1.91cm	极距 0.64cm ^(a)
外部压降	0.16	0.16	0.16	0.16
阳极连接压降	0.16	0.16	0.16	0.16
阳极压降	0.16	0.16	0.16	0.16
电解质压降	1.76	1.76	0.75	0.26
分解电压	1.20	2.20	2.20	2.20
极化电压	0.60	0.15	0.15	0.15
阴极压降	0.60	0.60	0.60	0.60
总槽电压	4.64	5.19	4.18	3.68
直流电耗 (kWh·kg ⁻¹)	15.2	16.96	13.66	12.0
总节能 (%)	—	5.4 ^(b)	23 ^(b)	32 ^(b)

注：(a) 配合 TiB₂ 阴极

(b) 包括消除碳阳极生产所节省的能耗

2.2.2 惰性阳极研究所面临的挑战

铝电解过程是发生于温度在 940℃~970℃之间的 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 熔体中的电化学反应，对惰性阳极提出了严格的要求。在惰性阳极的选材方面，Benedyk^[28]和 de Nora^[35]提出应该满足以下要求：

- 1) 在通常的 0.8A·cm⁻² 的电流密度下极化电位小于 0.5V，年腐蚀率应小于 10mm；
- 2) 对析氧反应的过电位较低；
- 3) 采用惰性阳极后槽上总压降不能比用碳素阳极时更大；
- 4) 足够的抗氟化能力；足够的抗氧化能力，在 1000℃氧气气氛下能稳定存在；
- 5) 不能影响产品铝的质量；
- 6) 足够的机械强度以适应正常的槽操作；良好的热震性能，能经受住一定的热冲击；
- 7) 易于与阳极导杆稳定连接；
- 8) 价廉，易于大型化。

显然，全部达到上述所有要求非常困难。尽管如此，由于惰性阳极独特而巨

大的优势,面对上述挑战,人们正从电极材料研制^[36],电解质体系的选择与优化,电解槽结构与工艺优化设计技术经济指标考核与优化^[37]等方面的开展系列研究。

2.3 惰性阳极材料的研究现状

从 Hall-Heroult 炼铝法一开始,人们就在寻找惰性阳极以取代消耗性碳素阳极。最初选用 Cu 和其它金属材料,希望在金属表面形成金属氧化物层,从而用做惰性阳极材料。后来人们开始研究一些在冰晶石熔体中溶解度小、并且具有良好半导体特性的氧化物材料。Belyaev 和 Studentsov 于二十世纪三十年代首先尝试了使用 SnO_2 、 NiO 、 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 等各种烧结氧化物^[38, 39]。之后,各种惰性阳极材料如金属及合金、硬质耐火金属 (Refractory Hard Metals, 如硼化物、碳化物)、氧化物材料等都被广泛地进行研究并取得了一定的进展。

1981 年, K. Billehaug 和 H.A. Øye^[40, 41]将以前的惰性阳极材料研究成果分为四类,即:耐火硬质合金阳极 (Refractory Hard Metals, RHM); 气体燃料阳极 (Gaseous Fuel Anodes); 金属阳极 (Metal Anodes); 氧化物阳极 (Oxide Anodes)。二十世纪八十年代以后,惰性阳极材料的研究工作主要集中在金属合金阳极、氧化物阳极及金属陶瓷阳极的研制和试验上。在此,作者将详细介绍近年来这三类阳极的最新研究进展。

2.3.1 金属及合金阳极的研究

近来,合金惰性阳极材料的研究较多,这种金属电极具有强度高、不脆裂、导电性好、抗热震性强、易于加工制造、易与电源连接等优点;然而,由于金属活性较高,在高温有氧存在时不稳定,所以能否在合金阳极表面形成一层可控的致密、相对较薄且能自修复的保护膜,并且在使用过程中控制各项条件使该膜的溶解速度和形成速度平衡等问题至关重要,也是制约金属合金阳极研发的主要障碍。近年的代表性研究进展如下。

1) Cu-Al 合金

Sadoway^[36]认为合金是惰性阳极的最佳备选材料。1999 年, J.N.Hryn 和 M.J.Pelin 等人^[42]提出一种成分可能是 Cu 与 (5~15wt%)Al 的“动态金属阳极”,该阳极示意图如图 2-1 所示。它为一个杯形 Cu-Al 合金容器,容器内装有含熔融铝的熔盐,这些熔融的铝会透过合金器壁迁移到容器表面,被氧化形成致密 Al_2O_3 膜,来保护基体合金免遭腐蚀;该 Al_2O_3 膜在电解质作用下会不断溶解,而膜的再生通过熔盐中铝的扩散来实现,当膜的溶解速度和扩散补充的速度相等时,膜便能以一定厚度稳定存在。

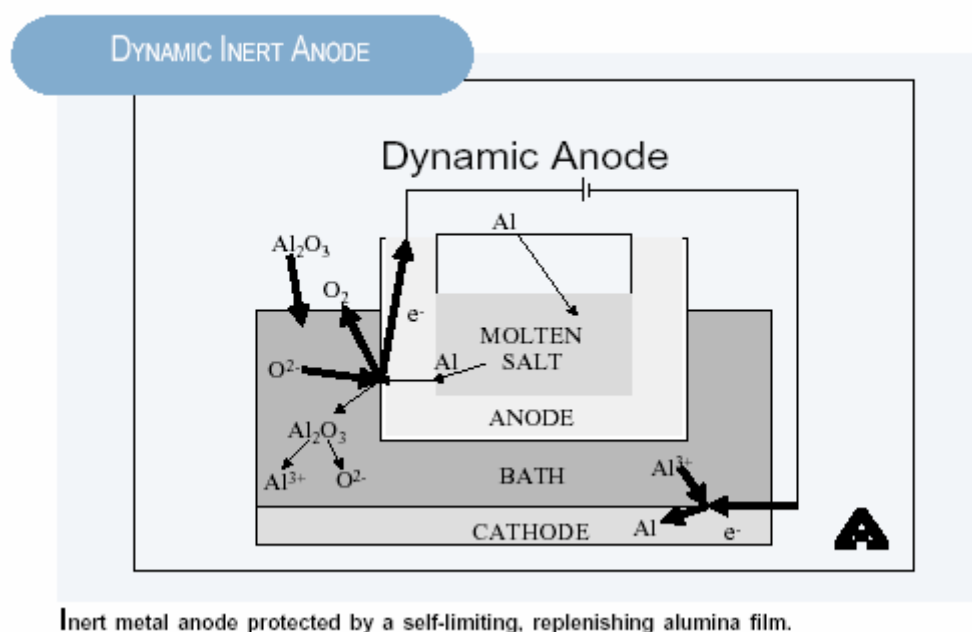


图 2-1 “动态金属阳极”示意图

Fig. 2-1 Sketch of “Dynamic metals anode”

2) Ni-Al-Fe-Cu 合金

1994 年, T.R.Beck^[43]对合金阳极的低温铝电解进行了探索。所用的电解质组成为 NaF-AlF₃ 或 NaF-KF-LiF-AlF₃, 电解温度为 750℃; 所用金属阳极为 Ni-Fe-Cu 合金, 合金组成为 15%Fe-70%Cu-35%Ni 或 13%Fe-50%Cu-37%Ni。实验结果表明, 合金阳极在电解条件下的腐蚀速度很小, 与同温度下 (750~800℃) 合金在空气中的氧化速度相当。该实验结果表明合金阳极对低温电解铝生产而言前景十分诱人。

1998 年, J. A. Sekhar 等^[44]使用 Ni-Al-Cu-Fe 合金作为阳极进行了研究。发现合金的最佳组成为 Ni-6Al-10Cu-11Fe-3Zn (wt%)。该种合金的缺点是氧化速率很快, 在电解时阳极表面容易破损从而耐腐蚀性较差。但可以通过往 Ni-Al-Cu-Fe 合金中加入少量添加剂如 Si、Ti、Sn 可以减缓氧化速率^[6], 如何减缓合金的氧化速度是此类惰性阳极的研究重点。

3) Ni-Fe 合金

Duruz 和 de Nora^[45]提出了在合金如 Ni-Fe 合金上包覆一导电层, 该层一方面不让原子氧及分子氧渗透, 起到保护合金的作用; 另一方面具有一定电化学活性, 能使含氧络离子在阳极/电解质界面变为新生态单氧原子, 保证阳极处电化学反应的顺利进行。为了提高金属阳极表面抗腐蚀性, Duruz 和 de Nora 提出了含富镍的 Ni-Fe 阳极, 所用合金组成为 Ni-30wt% Fe。该合金在空气中经 1100℃

预氧化 30 分钟后在电流密度 $0.6\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电解温度 850°C 的条件下进行了 72 小时电解，其中所用电解质为冰晶石中过量 20 wt% AlF_3 和 3 wt% 的 Al_2O_3 。



图 2-2 Moltech VERONICA 金属阳极原型

Fig. 2-2 Metals inert anode prototype by Moltech VERONICA

2000 年 Northwest Aluminium Technologies 在保持氧化铝悬浮的情况下^[45]，用 Cu-Ni-Fe 合金惰性阳极和 TiB_2 可润湿性阴极开展了 200A 低温电解试验研究，电流效率达到了 60-78%。

2002 年^[45]，Moltech 用图 2-2 所示的 Fe-Ni 阳极八块一组在 20kA 试验槽上进行了 300-1000 个小时电解试验。结果表明该类阳极在 1000A 的电流规模下，活性区域腐蚀率仅为 $3.5\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 。

2.3.2 金属氧化物陶瓷阳极的研究

氧化物陶瓷相对其它备选材料而言，拥有在电解质中溶解度低，溶解速度慢等优势；但它较差的高温导电性、抗热震性及机械加工性能限制了它的发展。Keller 等人^[46]认为，在实际铝电解过程中，氧化物或金属陶瓷阳极的寿命很大程度上依赖于电极组分在电解质中的溶解速度，而这种溶解速度又主要取决于阳极组分在阴极附近的还原。近些年研究的氧化物陶瓷阳极材料主要分为以下几类：

1) 尖晶石(AB_2O_4)型金属氧化物

尖晶石型氧化物陶瓷由于具有良好的热稳定性和对析氧反应有利的电催化活性（过电位低），所以被作为惰性阳极的备选材料。现在研究较多的尖晶石型

氧化物有 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 FeAl_2O_4 等。1993 年, Augustin 等人^[47, 48]研究了 Ni 及 Co 的铁酸盐的腐蚀行为, 结果证实了尖晶石型氧化物陶瓷在冰晶石熔盐电解质中腐蚀较为稳定。于先进等人研究了 ZnFe_2O_4 的耐蚀性^[49], 发现该腐蚀率在阳极电流密度为 $0.5\text{-}0.75\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时最大。

2001 年 Galasiu 等人用“共沉淀-烧结”制备 NiFe_2O_4 陶瓷材料^[50], 实验结果发现, 该工艺生产的惰性阳极性能有较大提高。而 Zhang, Wu 等人提出了关于 $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{FeO/FeAl}_2\text{O}_4$ 在冰晶石熔体中的溶解模型^[51], 对前者假设 Ni 在溶解后以 Na_2NiF_4 和 Na_4NiF_6 两种复杂离子存在, 对后者假设有 FeF_2 , Na_2FeF_4 和 Na_4FeF_6 存在, 结果证明这些假设与实验数据吻合良好。此外 2001 年, Julsrud 和 Risdal^[45]对 NiFeCrO_4 阳极材料进行了电解实验, 并提出了铝电解槽中的阳极排布方式。

2) SnO_2

SnO_2 基阳极曾被许多研究者作为惰性阳极的首选材料。东北大学的邱竹贤和薛济来^[52]对添加 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 等氧化物对 SnO_2 基阳极的成型及电极导电的影响等作了研究, 并成功地进行了 100A 电解试验; 中南大学的杨建红等人^[53]对 SnO_2 基阳极在铝电解质中的行为进行了研究, 并采用稳态恒电位法结合脉冲技术, 对 1000°C 时, SnO_2 基阳极在分子比为 2.7, 外加 $10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电解质中的析氧过电位作了测量, 其结果表明, 掺杂微量 Ru、Fe 和 Cr 的阳极具有明显的电催化作用。

Haarberg 等人发现在 1035°C 下^[54], SnO_2 在纯冰晶石体系中溶解度为 0.08 wt%, 在还原条件下溶解度会更高。他们认为 SnO_2 溶解度的增加是由于电解过程中 Sn^{2+} 或 Sn^+ 的存在, 溶解的锡离子在阴极上被还原为金属锡。Issaeva^[55]和杨建红^[56]重点测试了 SnO_2 的电化学性能; 他们采用 Pt、Au 及玻璃状 C 为工作电极进行了循环伏安测试, 电压曲线显示, 其峰值与在熔盐中锡的两种氧化状态(如 Sn^{2+} , Sn^{4+}) 有关系。在没有其它氧化物的熔盐中, 阳极上会发现 SnF_2 及 SnF_4 的挥发物; 而如果有溶解的氧化铝存在, 它会与溶解的 Sn 形成稳定物质, 没有挥发物生成。

1996 年, Sadus 等人^[57]对掺有 2% Sb_2O_3 和 2% CuO 的 SnO_2 基惰性阳极在不同组成的电解质中的行为进行了研究。他们测定了不同温度下 SnO_2 基阳极的腐蚀速率, 通过对阳极试样的扫描电镜分析和能谱分析, 发现阳极中的铜元素有损耗, 而一定条件下阳极表面有富铝层的出现。Popescu^[58]及其合作小组在实验室条件下系统地测定了与 Sadus 成分相同的阳极相应的电流效率、电解温度、电流密度和极距, 讨论了阳极效应期间电解质组成和性质。Galasiu^[30]研究了 Ag_2O 对 SnO_2 惰性阳极电化学性能的影响。当阳极组成为 96 wt% SnO_2 +2 wt% Sb_2O_3 +2

wt% Ag_2O 时, 所获得电阻最小, 抗腐蚀性能最佳。Las 等人研究了钽、铌和锑的掺入对陶瓷导电性的影响^[30]。

2002 年, Cassyre 等人用透明电解槽研究了 SnO_2 作阳极时的阳极气体生成过程^[59], 进一步证实了使用惰性阳极时的阳极气体与电解质有较好的润湿性。

3) CeO_2

1993 年, J. S. Gregg^[17]等以 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+18\% \text{NiO}+17\text{Cu}$ 为基体, 上面再涂有一层 CeO_2 的惰性电极。这种电极的导电性能大大增强, 腐蚀速率更小, 但腐蚀性能的好坏与涂层中的 CeO_2 量密切相关。经过长时间的电解后, 涂有 CeO_2 涂层的惰性阳极仍有腐蚀现象的裂纹出现。中南工业大学的杨建红、刘业翔等人^[53]研究了以 SnO_2 为基, 上面涂有 CeO_2 的惰性阳极。在试验中, 他们发现涂有 CeO_2 的惰性阳极的室温电导率增大, 而同时 SnO_2 基惰性阳极的抗蚀能力增强, 此外, 带有 CeO_2 涂层的 SnO_2 基惰性阳极与电解质之间的润湿性较好。1995 年, E. W. Dewing 等^[60]研究了 CeO_2 在冰晶石熔盐中的溶解反应。他认为 CeO_2 的溶解与熔盐中的氧分压、铝和氟化铝的含量有关。他们发现 Ce 在熔盐中主要是以 Ce^{3+} 形式存在, 其主要产物是 CeF_3 。

4) 其它

1999 年, Pietrzyk 和 Oblakowky^[30]对成分为 62.3 wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3+35.7 \text{wt}\% \text{NiO}+2 \text{wt}\% \text{CuO}$ 的惰性阳极进行了实验室电解测试。结果发现阳极腐蚀率低于 1cm/年, 金属相杂质含量小于 0.3 wt%。

1995 年, Zaikov 等人^[30]以成分为 $\text{NiO}-2.5\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 的阳极在饱和氧化铝浓度的电解质中测试了 4.5 小时, 取出的阳极外观完好无损。在实验期间他通过称取电解前后阳极的重量来计算其腐蚀率, 结果表明: 氧化物电极的腐蚀率取决于其制备参数, 延长烧结时间和提高烧结温度有助于降低腐蚀率。

贵州工业大学吴贤熙等人^[61]对 Ni 的氧化物电极进行了研究, 他们制备了基于 Ni_2O_3 和 NiO 的五种不同成分的氧化物惰性阳极, 发现在试样烧结过程中, Ni_2O_3 转化为 NiO , 因而导致阳极破裂。他们还研究了阳极在电解腐蚀中的抗热震性及耐腐蚀性能, 其腐蚀率低于 3cm/年。

2.3.3 金属陶瓷阳极的研究

金属陶瓷 (Cermets) 是一种由金属或合金同陶瓷所组成的复合材料。一般来说, 金属与陶瓷各有优缺点。金属及合金的延展性好、导电性好, 但热稳定性差、在高温下易氧化和蠕变。陶瓷则脆性大、导电性差, 但热稳定性好、耐火度高, 耐腐蚀性强。金属陶瓷就是将金属和陶瓷结合在一起, 以期具有高硬度、高强度、耐腐蚀、耐磨损、耐高温和膨胀系数小、导电性好等优点。理想中的金属陶瓷兼

陶瓷的强抗腐蚀性和金属的良好导电性及机械性能,改善了阳极的抗热震性及其与阳极导杆的连接性能。在使用过程中,材料中的氧化物陶瓷相作为连续相,形成抗腐蚀网;当阳极极化时,金属相表面能生成一氧化物保护层,使电极免于电解质的腐蚀。但是由于金属与氧化物陶瓷之间的耦合存在问题,使得制备出的材料不能充分同时拥有金属相和陶瓷相的优点,这必将成为金属陶瓷惰性阳极材料研究的重点。由此派生出的问题包括金属陶瓷制备困难;在电解质中的耐腐蚀性能有待进一步提高等等。近年来金属陶瓷材料的研究主要包括:

1) $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}+\text{Cu}$

在同美国能源部(DOE)1980-1985年期间合作的基础上,Alcoa^[11,14]于1986年发表了有关金属陶瓷惰性阳极材料的论文。研究目的是开发、制备和评估不同的惰性阳极材料。研究发现,成分为17%Cu+42.91%NiO+40.09% Fe_2O_3 的惰性阳极电导率为 $90\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,电解30h之后,电极形状基本无变化,在小型试验中显示出良好的抗蚀性和导电性。1991年,Reynolds在6kA槽上进行了工业试验,所用阳极如图2-3所示,经过25天的持续电解,暴露的主要问题是尺寸阳极的抗热震性差、电极开裂、导电杆损坏严重等,而且阳极电流分布差,槽底因形成氧化铝沉淀而导致阴极电压升高。后来,Reynolds^[17,18]研究了ELTECH阳极,电解前在上面提到的阳极表面涂上了 CeO_2 涂层。这种电极的导电性大大增强,腐蚀率更小,但腐蚀性能的好坏与涂层中 CeO_2 的含量密切相关。经长时间的电解后,涂有 CeO_2 层的惰性阳极仍有裂纹出现。另外,产出铝中Ce的含量较高,这也是一个问题。



图 2-3 1991 年 Reynolds 用的惰性阳极

Fig 2-3 Inert anodes used by Reynolds in 1991

2000 年, Ray 用 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}+\text{Cu}$ 阳极电解后得到的原铝中^[45], 杂质含量分别为 0.2 wt% Fe, 0.1 wt% Cu, 0.034 wt% Ni。2001 年^[29], Blinov 用阳极成分为 65 wt% NiFe_2O_4 -18 wt% NiO-17 wt% Cu 在氧化铝饱和, 800℃ 的条件下低温电解, 得到惰性阳极的年腐蚀率为 1.4cm。

此外, Lorentsen 和 Thonstad 还研究了该种惰性阳极材料带入的杂质在阴、阳极间的迁移机理^[62]。1997 年, V.Blinov 等人^[63]对惰性阳极进行了低温铝电实验。他们所用的阳极成分为 Alcoa 提供的即 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+18\% \text{NiO}+17\% \text{Cu}$, 选用的电解温度为 800℃, 阳极电流密度为 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 经过 130 小时的电解试验后, 发现该条件下阳极腐蚀率低于 $10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 而相同阳极在 950℃ 下的腐蚀率高于 $8\times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。该项研究表明低温电解对降低惰性阳极的腐蚀率具有重要意义。

2) $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiO}+\text{Cu}+\text{Ag}$

为提高金属陶瓷的导电性, Alcoa^[30]通过添加 Ag 来改变其惰性阳极的组成。对于惰性阳极来说, 金属陶瓷中镍及铁的氧化物大约占 50~90wt%, 铜和银或铜银合金含量最好能达到 30wt%。铜银合金包含 90wt%铜和 10wt%银。实验表明降低温度有利于提高电极的抗腐蚀性能, CR=0.8~1.0 时, 电解温度为 920℃ 最佳, 电解质组成为 6wt% CaF_2 和 0.25wt% MgF_2 。

最近 Alcoa 宣布他们推迟新的惰性阳极的研究部署, 原因是材料的热脆性问题及与导杆连接问题^[30]。2001 年 9 月 Alcoa 在意大利的一个冶炼厂进行了小型工业化试验, 同时它希望能在美国建立起一个完全用惰性阳极操作的商业槽。根据它当时递交给美国能源部 (Department of Energy) 的报告, 美铝准备用 2-3 年时间把它的电解槽更换成惰性阳极。

3) 其它

东北大学和清华大学^[64]用热压烧结工艺制备了成分为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Ni}+\text{Cu}+\text{NiO}$ 的金属陶瓷, 他们发现升高温度对提高密度有利。但温度不能太高, 1000℃ 被认为是上限。温度太高密度反而会下降。该阳极在电流密度为 $1.0\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电解条件下电解 6 小时后, 阳极表面棱角分明, 无明显腐蚀痕迹。

于先进等人^[65, 66]对 ZnFe_2O_4 基金属陶瓷的导电率和耐腐蚀性能研究结果表明: 金属相 Cu 以及氧化物如 Ni_2O_3 、CuO、ZnO、 CeO_2 等的加入有助于提高材料的导电性能, 但同时普遍降低了其耐腐蚀性能。此外, 他们还发现当电流密度为 $0.5\text{-}0.75\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 该类陶瓷的腐蚀最严重。

2.4 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀及腐蚀机理的研究

如前所述, 铝电解过程对各种惰性阳极备选材料提出了诸多苛刻的要求, 而这些要求当中属电解耐腐蚀性能尤为突出, 良好耐腐蚀性能是惰性阳极能否成功

研制的关键,因此从人们着手惰性阳极材料的研发开始,就十分重视其耐腐蚀性能的研究。 NiFe_2O_4 基金属陶瓷与其它惰性阳极相比,具有较好的导电性能、耐腐蚀性能和高温稳定性,作为惰性阳极的备选材料被寄予厚望。在项目组选择 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极为研究对象的基础上,本节结合研究实际,着重介绍 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀及腐蚀机理的研究进展和成果。近年来的研究概括起来可分为不同组分对惰性阳极材料该性能的影响和腐蚀机理的探究两方面。

2.4.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极耐腐蚀性能研究

1) 陶瓷相组成对耐腐蚀性能的影响

对不同陶瓷相下金属陶瓷的耐蚀性,比较具有代表性的研究始于1980年,美国铝业公司在美国能源部支持下^[11],开始针对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷开展了系列研究,并指出 $17\text{Cu}(\text{Cu-Ni})-18\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷导电性和耐腐蚀性俱佳。此后, $17\text{Cu}(\text{Cu-Ni})-18\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷逐渐成为惰性阳极研究的重点对象。然而,该类研究在确定陶瓷相成分时,很少阐明 NiO 在陶瓷相中相对于 NiFe_2O_4 计量比过量18%的具体依据。

DeYoung^[11, 67]于1986年指出, NiFe_2O_4 在熔盐中 Ni 和 Fe 的溶解度相互成反比,满足方程(2-3):

$$k = 1/[(\chi_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \chi_{\text{NiO}})(\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \gamma_{\text{NiO}})] \quad (2-3)$$

而冰晶石熔盐中 NiO 的饱和溶解度远远低于 Fe_2O_3 (分别为0.009 wt%和0.058 wt%),故建议 NiFe_2O_4 基金属陶瓷之陶瓷相中 NiO 应适当过量,过量 NiO 不仅可降低杂质 Fe 的含量,而且可减少总的杂质含量。

Espen Olsen^[22]等于1996年研究了 NiO 在陶瓷相中分别过量0%、17%、23%的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的电解腐蚀行为,但结果没能有效区分哪种表现最佳。

2001年Alcoa^[68]一份研究报告表明, NiO 在高 Al_2O_3 浓度下形成 NiAl_2O_4 使得其溶解度大大降低,保护阳极,而 Fe_2O_3 并无此现象,可能这也是 NiO 过量的原因之一。此外,该报告中对一系列不同组成的阳极电解,其中部分阳极的产出铝中杂质含量如表2-3:

表 2-3 用不同成分金属陶瓷惰性阳极产品铝中杂质含量对比^[68]

Table 2-3 Impurity contents in produced Al by cermet inert anodes with different compositions

阳极编号	成分	Fe	Cu	Ni	Ag
776705-2	3Ag +14Cu+ 83NiFe ₂ O ₄	0.375	0.13	0.1	0.015
776673-27	3Ag +14Cu + 83 “5324”	0.49	0.05	0.085	0.009

注：“5324” —NiO 与 Fe₂O₃ 质量比 51.7： 48.3。

由表 2-3 可以看出，NiO 的过量降低了铝中杂质含量。所以在陶瓷相的选择上，大家比较认同 NiO 适当过量有利于降低金属陶瓷中 Fe 这一主要组元的腐蚀，进而减少材料总的腐蚀率，但具体的过量度及其依据尚未见公开报道。

2) 金属相组成对防腐性能的影响

一般认为金属的加入有利于改善金属陶瓷的烧结性能和成品的机械、导电等物理性能，但金属陶瓷中金属相相对于陶瓷相是优先腐蚀的，故金属相种类和含量的选择对金属陶瓷是否能成为合格的惰性阳极材料具有重要意义。近年的研究主要包括：

1986 年，Gary P Tarcy^[11, 69]通过对金属相分别为 Ni 和 Cu，陶瓷相同为 NiFe₂O₄-NiO 的金属陶瓷作极化线性扫描发现，前者的残余电流大于后者；对极化后阳极的元素面扫描发现，以 Ni 为金属相的金属腐蚀严重，电解质大量渗入；且分别以金属 Ni 和 Cu 为工作电极进行阳极极化，极化后发现 Ni 阳极出现点蚀，没有附着保护层，而 Cu 阳极表面有黑色物质，XRD 分析表明为 CuAlO₂ 和 Cu₂O。因此他认为以 Cu 为金属相的阳极会发生钝化过程，此间 Cu 部分氧化成 Cu₂O，部分形成 CuAlO₂，从而减缓阳极进一步腐蚀；而 Ni 不能形成类似物质，形成不了对惰性阳极的有效保护，所以推荐以 Cu 或富含 Cu 的 Cu/Ni 合金为金属陶瓷的金属相。但是在谈及金属相含量对耐蚀性的影响是，Tarcy 指出金属相含量分别在 5%，10%，15%，17%和 20%时，相应金属陶瓷耐蚀性差别不大。这也是对金属含量为数不多的报道。

1987 年，Charles F. Windisch^[70]用循环伏安法对金属 Cu、Ni 和以 Cu 为金属相的金属陶瓷惰性阳极在电解过程中电化学行为进行了研究，结果发现 Cu 和以 Cu 为金属相的金属陶瓷在电位低于氧化铝分解电压时对应的电流，即“残余电流”比较小，接近于 Pt 电极的情况；而 Ni 对应的“残余电流”较为显著，说明该条件下存在明显反应，这一结果从电化学的角度支持了 Tarcy 的结论。

然而接下来有研究消弱了使用 Cu 或者富 Cu 为金属相的结论。张刚在研究中发现^[71]，金属 Cu 与 NiFe₂O₄ 陶瓷的润湿性不佳，在保证金属相不溢出且均匀分布条件下，所得金属陶瓷的相对密度仅有 70-80%；提高烧结温度虽可有效提

高致密度但发生金属溢出和分布不均问题,如图 2-4 所示。而以 Ni 为金属相的金属陶瓷烧结性能良好,在保证金属相不溢出且均匀分布条件下,能烧出致密度高于 95% 的样品。致密度的高低对材料的耐腐性能影响很大,所以从烧结的角度, Cu 不利于金属陶瓷的致密化,亦不利于耐腐性的提高。

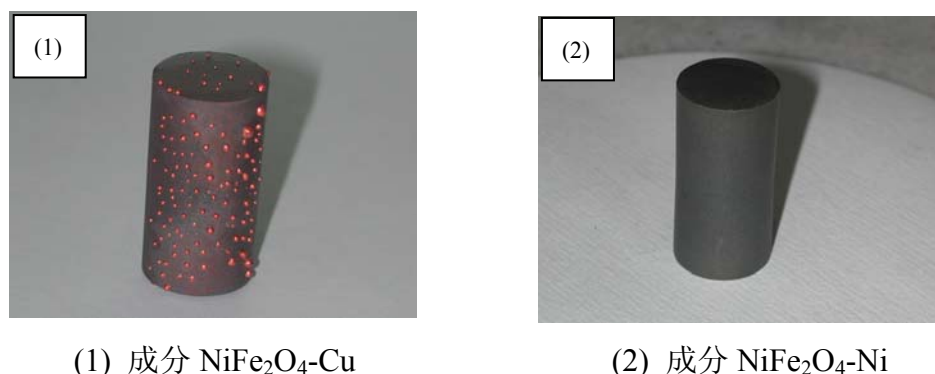


图 2-4 不同金属相的金属陶瓷烧出的阳极样品

Fig. 2-4 Inert anodes with different metal phase after sintering

E Olsen 对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO-Cu}$ 组成元素在电解条件下向电解质和金属 Al 迁移现象的研究发现^[25], 元素 Ni 在向金属 Al 中的迁移速率约为 Cu 和 Fe 的一半, 进而认为基于 Ni 的材料, 不管是 NiO 或者其它 Ni 的化合物最有希望成为惰性阳极的材料。并且在对电解后的阳极 XRD 分析并没有发现如 Tarcy 所说的 Cu 的氧化物及其它化合物, 故认为金属 Cu 在腐蚀时并不发生所谓的首先氧化。

2002 年, Odd-Arne Lorentsen 采用 $17\text{Cu-NiFe}_2\text{O}_4$ 进行电解实验^[72], 对电解后阳极表面 XRMA 分析发现, 金属相 Cu 可能存在向阳极表面迁移现象, 不存在 Tarcy 所描述的 Ni 在富 Ni 金属相中优先腐蚀现象。并且 Cu 在 Cu-Ni 合金中的迁移速率比 Ni 的大 2-3 个数量级, 并推测可能先生成 CuF 或 CuF_2 再迁移。

显然, 在金属相的选择上还存在争议。

2.4.2 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀机理研究

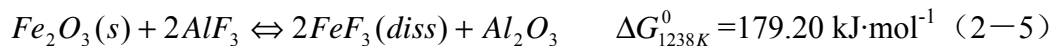
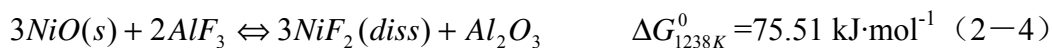
随着对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极腐蚀研究的深入, 对其腐蚀机理也有了初步的了解, 大致可分为^[11, 14, 73, 74]: 化学腐蚀和电化学腐蚀。其中化学腐蚀又可以分为化学溶解、铝热还原、晶间腐蚀、电解液浸渗等, 电化学腐蚀又可以分为金属相的阳极溶解和陶瓷相的电化学溶解。

2.4.2.1 化学腐蚀

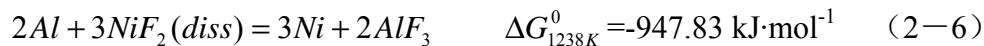
1) 化学溶解

在电解过程中 (965°C), NiFe_2O_4 陶瓷存在一定程度的微弱离解, 离解出的

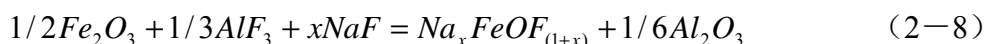
NiO 和 Fe₂O₃ 可能会发生如下反应而遭受腐蚀:



溶解产生的 NiF₂ 和 FeF₃ 又有可能被电解质中的 Al 还原, 发生下述反应而加快化学溶解速度。



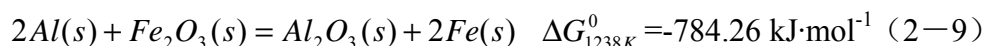
Diep^[75]对 Fe₂O₃ 在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度进行了研究, 认为 Fe₂O₃ 与 AlF₃、NaF 之间存在下述反应:



进一步测定发现 Fe₂O₃ 的溶解度在 CR=3.0 时达到最大。

2) 铝热还原

研究发现, 电解槽中预先存在一定的铝液时, 在电解条件下, 阳极腐蚀速度明显比不存在铝液的电解槽中的腐蚀速度大^[11]。这表明, 电解液中溶解或悬浮的金属铝是造成阳极腐蚀的一个重要原因, 热力学分析也证实了这一点。例如,



式 (2-9) 的热力学计算表明, 金属铝还原阳极组成中金属氧化物的反应具有相当大的趋势。

在对惰性阳极的耐腐蚀性研究时发现, 在同样含铝的电解液中, 通电极化与非极化的情形是不同的: 前者腐蚀率较小, 显然是由于阳极产生的氧气把周围的铝氧化, 减缓了铝热反应的进行。然而并不是只要通电就有利于阳极防腐的, 电流的大小需要加以控制, 因为若电流密度过小, 则不足以抑制铝的还原作用; 若电流密度过大, 又会加剧阳极极化所引起的阳极组元电化学腐蚀和阳极气体冲刷导致的磨损腐蚀。

3) 晶间腐蚀和电解质熔体浸渗

王化章^[76, 77]对 NiFe₂O₄ 基惰性阳极和 SnO₂ 基惰性阳极的耐腐蚀性进行了研究, 发现在某些情况下, 惰性阳极的腐蚀速率很大, 对电解后阳极截面 SEM 分析发现, 电解质已经一定程度上进入到阳极的内部孔隙中甚至微观的晶粒间隙中去了, 形成所谓“晶间腐蚀”, 导致电极的肿胀、剥落, 直至最后的瓦解。另一方面, 随着电解过程的进行, 靠近表层的电极微粒受到电解液的浸渗, 当金属相优先腐蚀掉后, 陶瓷颗粒被电解质分割孤立, 甚至脱离电极本体进入电解质, 导致腐蚀的加速。

2.4.2.2 电化学腐蚀

自二十世纪八十年代以来, 研究者通过各种电化学手段试图对惰性阳极在极

化状态下的腐蚀行为进行研究,虽然也取得了一些有趣的结论,但是这些结论大多比较零散,至今为止,对惰性阳极的腐蚀机理尤其是电化学腐蚀过程的了解尚未成一体。现将近年来的研究情况介绍如下:

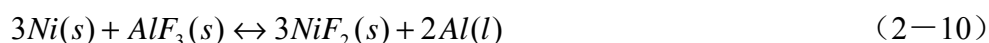
1986 年 Gary P Tarcy 用线性扫描伏安法研究了不同金属相 (Cu、Ni、10Ni/90Cu) 的金属陶瓷^[11, 69],金属 Ni、Cu 和惰性金属 Pt 阳极在电解时的腐蚀情况,发现金属陶瓷阳极相对陶瓷氧化物和 Pt 阳极来说存在残余电流;以 Ni 阳极的残余电流大于 Cu 阳极,且综合对电解后阳极的微区分析得出以 Cu 为金属相的金属陶瓷耐腐蚀性优于以 Ni 为金属相的金属陶瓷。

1987 年 Charles F. Windisch 用循环伏安法重点研究金属 Cu 阳极在电解过程中的伏安曲线特征^[11, 70],对各个氧化还原峰作了分析,推测腐蚀过程中可能存在 Cu 氧化成 Cu₂O 和 Cu₂O 以及 CuO 和 Cu₂O 与 Al₂O₃ 形成 CuAlO₂ 等反应。并简单研究了 Cu 金属陶瓷阳极的伏安曲线。

2001 年 Hives, Jan^[78]用线性扫描和交流阻抗法对 17Cu-NiFe₂O₄ 进行了研究,对相关参数如外部电抗,电解质电阻, CPE 元件的 n 值, Tafel 曲线斜率等进行了测定。

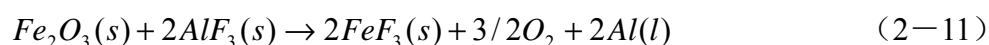
由 Northwest Aluminum Technologies 2003 年提交的一份报告声称^[79],实验室阶段“阻抗谱”的研究已于 2002 年 12 月完成,试验槽上的“阻抗谱研究”和“电阻测量”已于 2001 年 12 月完成,但不幸的是,报告未透露更详细的研究内容。

金属陶瓷惰性阳极的电化学腐蚀过程大致包括金属相和陶瓷相的阳极溶解。金属陶瓷阳极中的金属相是作为改善基体的电导率而加入的,但是由于它具有相对较强的电化学活性,在阳极极化条件下,阳极上不但发生熔体中含氧络合离子在阳极放电并放出氧气,也有可能发生金属相的阳极氧化并与熔体离子作用,形成相应络合离子进入熔体,从而引起阳极的消耗^[11, 69]。以 Ni 为例,当发生电化学溶解时,电解反应可表达为 (2-10) 式:



式 (2-10) 在 1238K 下的 $E_{1238K}^0 = 1.637 \text{ V}$,这表明在正常 Al₂O₃ 分解反应 (2-2) 电位更低电位下,此类反应就可能发生,并在电化学测试时引起“残余电流”。

陶瓷相的电化学腐蚀是就是陶瓷相在阳极极化条件下,发生阳极分解,氧元素在阳极被氧化产生氧气,相应金属元素与熔体作用形成络合离子并进入熔体,导致阳极的消耗。以 Fe₂O₃ 为例,当发生电化学腐蚀时,电解反应可表达为 (2-11) 式:



式 (2-11) 在 1238K 下的 $E_{1238K}^0 = 2.51 \text{ V}$,虽高于 Al₂O₃ 的分解 (式 2-2) 电位,但在较高阳极极化电位下,该反应也有可能发生。

2.5 研究内容与方案

由以上综述可见,长久以来,特别是近二十年中,对惰性阳极的研究广泛开展,重新成为电化学专家,熔盐化学专家,材料学家和铝业专家等的研究热点。但是各种备选材料都有自己的缺点:氧化物陶瓷阳极难以克服其本身脆性及导电性能不佳的弊端;金属或合金阳极则难以动态控制其钝化膜厚度,使其研究工作一直难以取得突破;金属陶瓷则具备了兼顾陶瓷强抗腐蚀性和金属良好导电性和机械性能的潜在优势,因此作者所在研究组选择金属陶瓷中的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷材料作为研究对象。

该类材料如今存在的主要问题是:如何在材料制备过程中,进一步提高材料的致密度,提高材料的导电性能和抗热震性能,解决金属陶瓷电极与金属导杆的连接问题;如何降低电极材料在电解应用过程中的腐蚀,即减少金属陶瓷的化学腐蚀和电化学腐蚀,需要研究阳极在腐蚀过程中发生的反应,及杂质离子在电解时的行为。

本文研究围绕 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的相关物理性能(主要为致密度和导电性能)及其电解耐腐蚀行为,从陶瓷相组成和金属相组成两方面开展研究,以优化阳极组成与制备工艺,并为 NiFe_2O_4 基金属陶瓷耐腐蚀性能的进一步详细研究提供可靠参考,为全面了解其腐蚀机理做铺垫。

本文首先制备出合格的 NiFe_2O_4 陶瓷基体,用 XRD 表征其物相组成;然后一方面保持金属相不变,改变陶瓷基体中 NiO 含量,研究 NiO 含量对陶瓷和金属陶瓷致密度和高温导电率的影响,再通过电解实验考察 NiO 含量对金属陶瓷耐腐蚀性能的影响;另一方面保持陶瓷相一定,分别用 Cu 、 Ni 及 Cu-Ni 为金属相,考察相应金属陶瓷的烧结性能及耐腐蚀性能,在此基础上得到最佳阳极成分。用 XRD、金相显微镜、SEM/EDX 等测试手段对电解后阳极的物相组成和表面形貌进行分析,讨论其可能的腐蚀机理。最后对杂质离子在电解质中的分布特征与迁移行为进行初步研究,并且讨论其分布特征对惰性阳极腐蚀率计算的影响。

第三章 NiO 含量对 NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷及 NiFe_2O_4 基金属陶瓷烧结性能的影响

3.1 引言

金属陶瓷惰性阳极的各种物化性能与其制备过程密切相关。阳极制品的微观结构和物理性质，如致密度、孔隙率、高温导电率等，都与惰性阳极的制备过程直接相关，而这些微观结构和物理性质又很大程度上决定了惰性阳极在电解过程中耐蚀行为，从这个角度来看，金属陶瓷的制备和基本物理性质研究是本文整体研究工作的基础和重要组成部分。本章在制得合格陶瓷粉体和惰性阳极试样的基础上，着重研究了陶瓷相中之 NiO 含量对 NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷及 NiFe_2O_4 基金属陶瓷致密度和高温导电率的影响。

3.2 实验

3.2.1 实验原料与设备

实验中使用的含 Fe 和含 Ni 的原料如下：

Fe_2O_3 ，分析纯，紫棕色粉末，中国医药（集团）上海化学试剂公司，含量 $\geq 99.0\%$ ；

NiO，绿色，工业纯，金川镍钴研究设计院；

Ni 粉，工业纯，金川镍钴研究设计院。

实验中用到的设备包括：

SX-12-12 型箱式电阻炉，长沙实验电炉厂；

SX-12-16 型箱式电阻炉，长沙中华电炉厂；

SGQ-9-17 型管式高温气氛炉，湘潭市中山仪器厂；

ZK-82B 型电热真空干燥箱，上海实验仪器厂有限公司；

WE-300C 型液压式万能试验机，济南试金集团有限公司；

QM-1SP(4L)型行星式球磨机，南京大学仪器厂；

AB204-N 型电子天平，Mettler-Toledo Group。

3.2.2 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷及 Ni-NiO- NiFe_2O_4 金属陶瓷的制备工艺

本章实验的基础是制备出合格的 NiFe_2O_4 陶瓷粉体，它是制备金属陶瓷材料

的关键技术之一。关于 NiFe_2O_4 氧化物的制备，目前为止使用的方法包括^[80]：氧化物高温固相合成法、盐类分解法、化学共沉淀法、电解共沉淀法、喷雾热解法。这些方法中氧化物高温固相合成法、化学共沉淀法、电解共沉淀法、低温化学法及部分盐类分解法获得的是微细均匀的原料，需要预烧合成所需粉料；而盐类分解法及喷雾热解法可直接获得微细均匀的粉料，不经预烧，就可成型和烧结。目前大规模生产中，通常采用第一种方法，即氧化物高温固相合成法。由于该法操作方便，工艺简单，本文亦采用它来制备 NiFe_2O_4 陶瓷粉体。

NiFe_2O_4 粉体制备的工艺流程如图 3-1 所示。采用 NiO 与 Fe_2O_3 混合作为制取 NiFe_2O_4 粉料的原料。将原料按表 3-1 中所需比例配料，加入工业酒精作分散剂在球磨机中混匀并细化，放入干燥箱干燥完毕后，再装入刚玉坩埚，置入电阻炉中在空气气氛下，于 1200°C 下煅烧 6 个小时（煅烧控温曲线如图 3-2），得到黑色的 NiFe_2O_4 粉料。

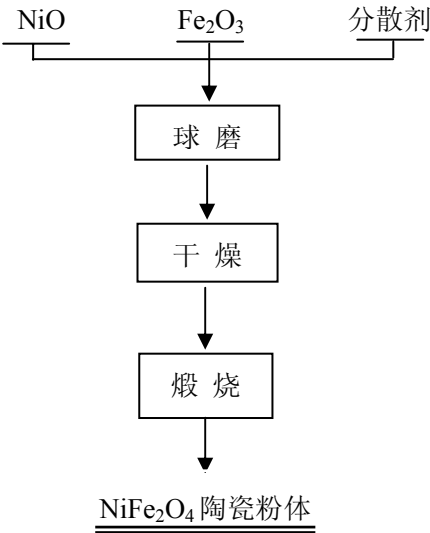


图 3-1 NiFe_2O_4 陶瓷粉体的制备工艺流程图

Fig 3-1 The preparation flow-sheet of nickel ferrite ceramic

表 3-1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 复合陶瓷和 $\text{Ni-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷原料配比表

Table 3-1 The composition of raw material for $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ ceramics and $\text{Ni-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ cermets

原料编号	试样成分	NiO 含量/ wt%	Fe_2O_3 含量/ wt%	Ni 含量/ wt%
Cr-0	NiFe_2O_4	31.87	68.13	0
Cr-1	10NiO- NiFe_2O_4	38.68	61.32	0
Cr-2	20NiO- NiFe_2O_4	45.50	54.50	0
Cr-3	30NiO- NiFe_2O_4	52.31	47.69	0
Cr-4	40NiO- NiFe_2O_4	59.12	40.88	0

Cm-0	5Ni- NiFe_2O_4	30.28	64.72	5
Cm-1	5Ni-9.5NiO- NiFe_2O_4	36.75	58.25	5
Cm-2	5Ni-19NiO- NiFe_2O_4	43.22	51.78	5
Cm-3	5Ni-28.5NiO- NiFe_2O_4	49.69	45.31	5
Cm-4	5Ni-38NiO- NiFe_2O_4	56.16	38.84	5

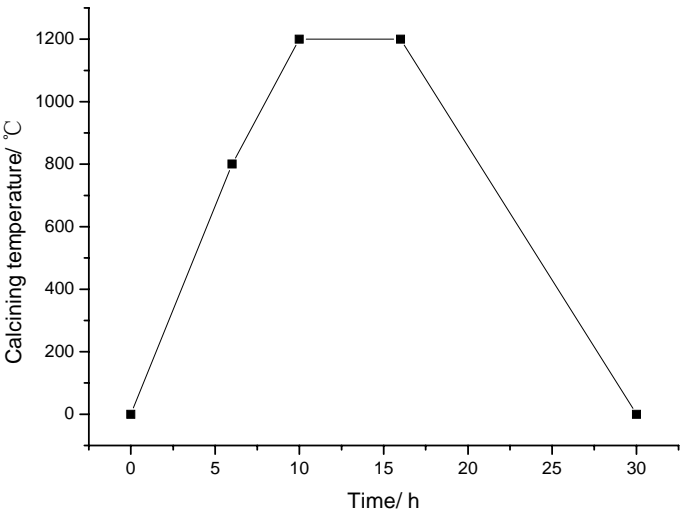


图 3-2 合成 NiFe_2O_4 陶瓷粉体的升温制度

Fig 3-2 the temperature schedule of preparing NiFe_2O_4 ceramic powder

$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 复合陶瓷及 $\text{Ni-NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷样品用常规“冷压-烧结”工艺制备，其制备工艺流程如图 3-3 所示。在按前述工艺制得相应的陶瓷粉体之后，以“合成的陶瓷粉”为基料，按表 3-1 加入或不加 Ni 金属粉末，在以工业酒精为分散剂，以聚乙烯醇（PVA）为粘结剂的球磨介质中进行二次球磨混合达到金属相与陶瓷相的分散均匀；所得浆料经烘箱干燥后在 200MPa 压力下双向压制成型为 $\phi 20\times 40\text{mm}$ 的圆柱形生坯。最后将生坯置于管式高温气氛炉中在控制氧分压的气氛下，1350℃烧结 2 个小时（温度制度见图 3-4），得到合格的金属陶瓷试样，用于下一步研究所需。

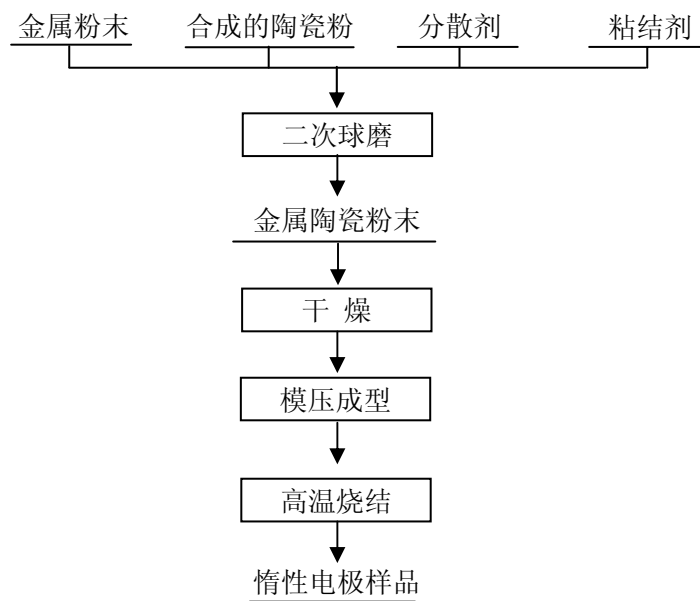
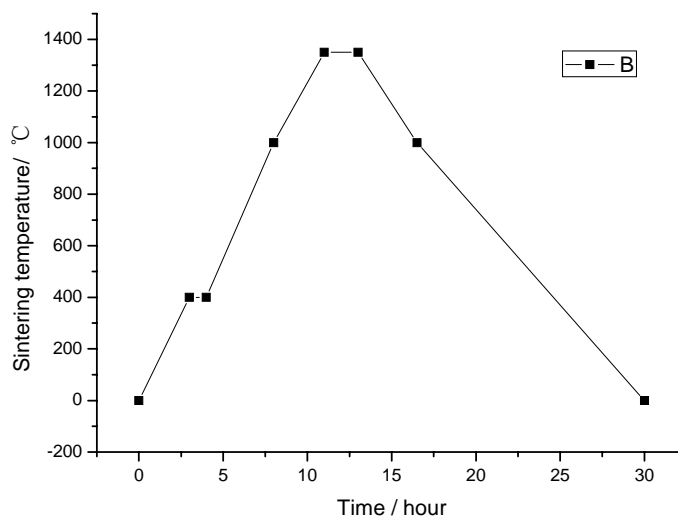
图 3-3 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备工艺流程图Fig 3-3 The preparation flow-sheet of NiFe_2O_4 based cermet

图 3-4 惰性阳极样品烧结的升温制度

Fig. 3-4 The temperature schedule of sintering inert anode

3.2.3 性能检测

合成的陶瓷粉及制备的 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷及 Ni-NiO- NiFe_2O_4 金属陶瓷样品的物相分析在日本理学 Rigaku D/max 2550 VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪和日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪上进行，所用射线为 Cu K α ($\lambda=0.154056\text{nm}$)；形貌分析在日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜和

德国 LEICA 公司 XJP-6A 型金相显微镜上进行。

在制得合格 NiFe_2O_4 陶瓷粉体的基础上,对 NiO 在陶瓷相中与计量比 NiFe_2O_4 相比分别过量 0 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%和 40 wt%时相应陶瓷和金属陶瓷物理性能如致密度、孔隙率及导电率进行了测量。

样品的气孔率和致密度用蜡浸法 (ASTMC373-88 (1999)) 测定法测定。样品烧结后,除去试样表面附着物,并用超声波清洗试样,然后烘干。测量烘干后试样的尺寸 (直径、长度),并称出其重量。再把试样浸入熔化的石蜡中,使其表面紧密而又均匀地附上一层石蜡,称量出涂蜡后试样的重量,采用失重法测出试样在水中的浮力,依据下面公式试样致密度 (即相对密度) 为:

$$\frac{\rho_{\text{试样}}}{\rho_{\text{理论}}} \% = \frac{m_1}{\left(\frac{f_{\text{浮}}}{\rho_{\text{水}} g} - \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{石蜡}}}\right) \rho_{\text{理论}}} \% \quad (3-1)$$

其中: m_1 ——试样涂蜡前的质量, g;

m_2 ——试样涂蜡后的质量, g;

$\rho_{\text{石蜡}}$ ——石蜡的体积密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

$\rho_{\text{水}}$ ——室温时水的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

$\rho_{\text{浮}}$ ——涂蜡后试样在水中的浮力, N;

$\rho_{\text{理论}}$ ——金属陶瓷计算的理论体积密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

样品的高温导电性采用根据四端电极法原理^[81, 82]自制的高温电阻测试仪在空气气氛下进行测试,该仪器的测量温度范围为 25~1000℃,电阻测试范围 $10^{-4}\sim 10^5\Omega$ 。测试仪的结构示意图如图 3-5 所示,而样品的电导率用下式计算:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \times S} \quad (3-2)$$

其中: σ ——待测样品的电导率, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$;

ρ ——待测样品的电阻率 $\Omega\cdot\text{cm}$;

R——探针间样品的电阻 Ω ;

L——探针间距 cm;

S——阳极样品的截面积 cm^2 。

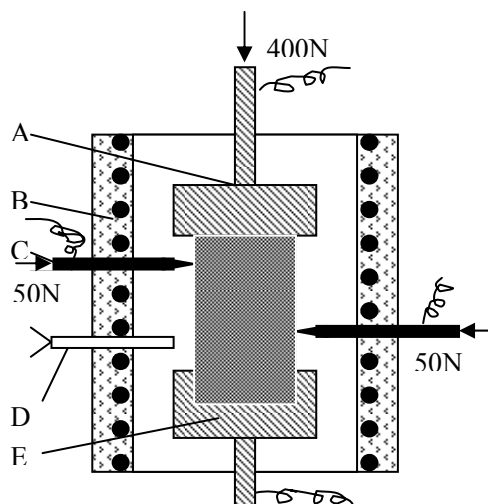


图 3-5 高温电导率测试装置图

Fig. 3-5 Experimental apparatus for high temperature electrical resistivity measurement

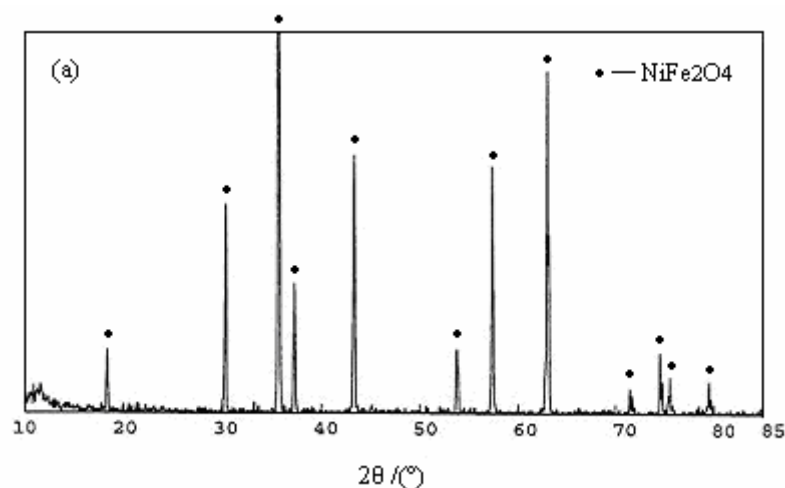
A-top clamp for current conduct; B-heating furnace; C-potential probes; D-thermocouple with corundum sheath; E-bottom clamp for current conduct.

3.3 结果与讨论

3.3.1 陶瓷粉体的物相组成与粒度分布

NiFe_2O_4 陶瓷粉体的合成是由等摩尔的 NiO 和 Fe_2O_3 固体粉末在高温下反应生成，属“固-固相”反应。因此，固态反应物的显微结构和形貌特征对反应有很大的影响。例如，物质的分散状态（粒度）、孔隙度、装紧密度、反应物相互间接触的面积等对于反应速度的影响是很大的。实验中用上述的工艺流程制备出 NiFe_2O_4 粉料其衍射特征曲线如图 3-6 所示。从图 3-6 可以看出，原料氧化物经过反应（3-3）后基本转化为目标 NiFe_2O_4 陶瓷粉，未发现杂质相衍射峰。

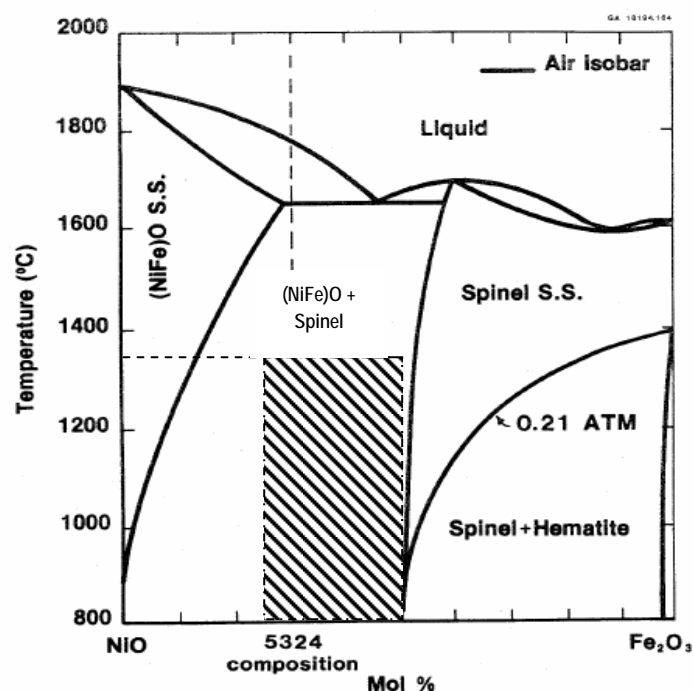


图 3-6 NiFe_2O_4 粉体 XRD 图谱Fig. 3-6 X-ray diffraction diagram of NiFe_2O_4 ceramic powder

合成 NiFe_2O_4 粉料的固相反应属于加成反应。对于形如 AFe_2O_4 的铁氧体来说, 其合成反应通式可写成: $\text{AO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{AFe}_2\text{O}_4$ 。通常加成反应得开始温度接近于反应物的泰曼 (Tammann) 温度 ($0.5 \sim 0.8T_m$)。取 $T_m = 1642^\circ\text{C}$ 的 Fe_2O_3 为参照, 实验中铁氧体的生成温度在 $820 \sim 1313^\circ\text{C}$ 之间, 本文选择的合成 NiFe_2O_4 粉料的温度为 1200°C 是合适的。

在研究固相反应时, 因为它涉及到多相平衡, 因此, 利用相图可以得到许多有用的信息。为了使固相反应能够进行, 必须要按照相图理论找出生成物相稳定存在区域所相应的组成、温度、压力等条件, 同时还有根据反应动力学理论设想有利的反应速度条件。这些条件包括物质的分散状态 (粒度)、孔隙度、装紧密度 (压制后生坯密度)、反应物相互间接触的面积等等。

NiO - Fe_2O_3 二元相图如图 3-7 所示^[12], 而本实验中的陶瓷相成分在图中用阴影部分表示, 可以看出, 在所用的烧结温度 1200°C 和压力下, 反应 (3-3) 是热力学上可以发生的, 证明了本实验所用的原料粉在反应温度下, 能生成稳定的目标物相 $\text{NiO} + \text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。

图 3-7 NiO - Fe_2O_3 的二元相图^[12]Fig. 3-7 NiO - Fe_2O_3 Phase Diagram

对于 (3-3) 这一固-固相反应, 其进行的必要条件之一是反应物互相接触, 因此一般来说, 将反应物粉碎并混合均匀, 或者预先压制成团, 以增加反应物之间接触的面积, 便于原子的扩散输运, 进而增大反应速度。为了解球磨后烧结前粉料的粒径、形貌等方面信息, 对它们做了 SEM 分析, 结果如图 3-8 所示。它表明球磨后的颗粒都比较分散, 其中 NiFe_2O_4 粉末和 $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$ 粉末的平均粒径在 $4\text{-}6\mu\text{m}$ 的范围内。显然这种粒径较小的粉料在高温下反应活性较大, 有利于样品的烧结和致密化。

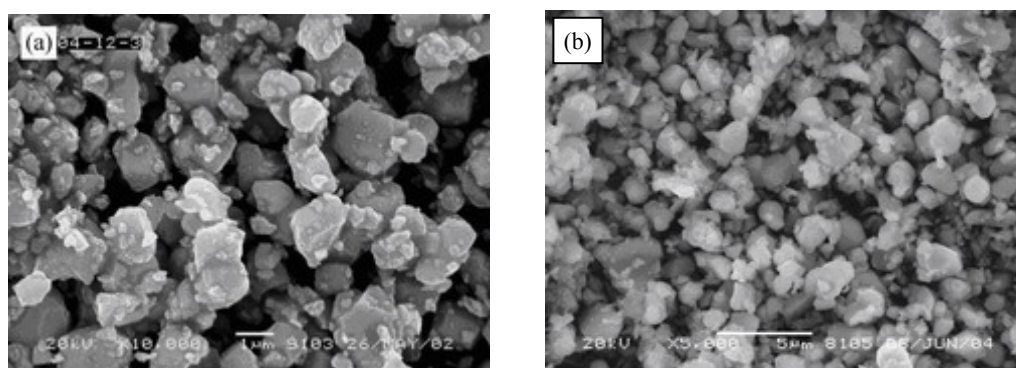
(a)— NiFe_2O_4 , $\times 10000$ (b)— $\text{Ni-NiFe}_2\text{O}_4$, $\times 5000$

图 3-8 球磨后的粉料的形貌 SEM 分析

Fig. 3-8 SEM diagram of the powders after ball milling

3.3.2 金属陶瓷的物相组成

此外对金属陶瓷的烧结, 烧结气氛是另一个需要严格控制的条件。通过前期的研究^[71, 83], 本实验中烧结气氛即弱氧化性气氛得到了有效控制。对烧成后的样品做 XRD 检测, 结果如图 3-9 所示, 其中主要峰对应的分别是金属 Ni 和 NiFe_2O_4 , 且无其它杂峰。这表明, 按照图 3-3 所描述的流程, 可以获得组成合格的惰性阳极样品。

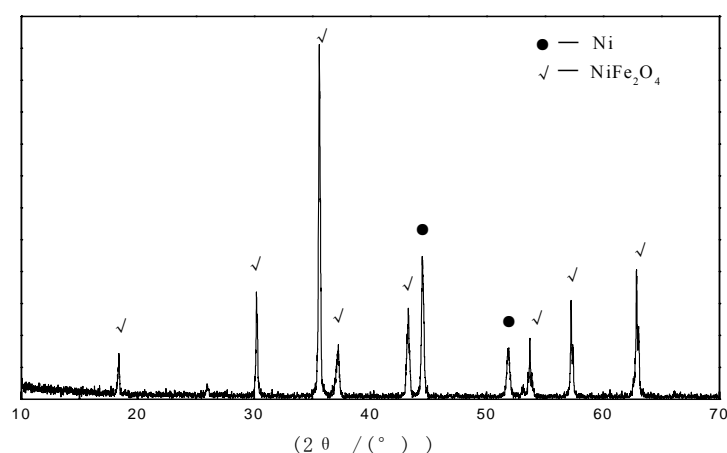


图 3-9 制备的 031211-1-1 Ni- NiFe_2O_4 金属陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 3-9 The X-ray diffraction diagram of prepared 031211-1-1 Ni- NiFe_2O_4 cermet

3.3.3 NiO 含量对 NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷致密度和高温导电性的影响

致密度和高温导电性是惰性阳极材料两个极其重要的基本物理参数, 直接关系到材料能否在铝电解槽上的应用, 同时也一定程度上影响其耐腐蚀性能。

3.3.3.1 NiO 含量对 NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷致密度的影响

材料的致密度对其能否作为惰性阳极的影响很大。致密度较低, 一方面导电性差, 材料本体中空洞较多, 势必会降低其导电性, 而导电性差会导致阳极欧姆压降增大, 在铝电解槽上反映为槽电压增高, 能耗增高。另一方面, 低致密度导致材料耐腐蚀性能和抗氧化性能的降低。所以提高致密度不仅对提高陶瓷的导电率有利, 对提高金属陶瓷的耐腐蚀性能亦有重要意义。

研究了 NiO 在陶瓷相中含量在 0~40 wt% 中变化时相应陶瓷的致密度, 结果如表 3-2 和图 3-10 所示。可以发现, 在 0~40 wt % 的范围内, 随着 NiO 含量的提高, NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷的致密度逐渐降低, 孔隙率逐渐上升, 说明陶瓷的烧结性

能变差。此中的原因尚不清楚，但从纯 NiO 氧化物烧结后致密度仅有 79.19%可以看出，NiO 本身的烧结性能较差，说明 Ni 离子在烧结过程中的体扩散能力十分有限，当 NiFe₂O₄ 中 NiO 含量增加时，降低了样品的致密度。

表 3-2 NiFe₂O₄-NiO 陶瓷的致密度与孔隙率

Table 3-2 The densities and porosities of NiFe₂O₄-NiO ceramics

样品编号	陶瓷相中 NiO 含量 / wt%	体积密度 / g cm ⁻³	相对密度 / %	孔隙率 / %	相对密度平均值 / %
021015-1-1	0	5.00	93.03	6.97	93.04
021015-1-2	0	5.00	93.11	6.89	
021015-1-3	0	4.99	92.97	7.03	
021015-2-1	10	5.09	92.76	7.24	92.96
021015-2-2	10	5.10	93.00	7.00	
021015-2-3	10	5.11	93.12	6.88	
021015-3-1	20	5.11	91.08	8.92	91.27
021015-3-3	20	5.13	91.46	8.54	
021015-4-1	30	5.11	89.13	10.87	
021015-4-2	30	5.04	88.01	11.99	88.33
021015-4-3	30	5.04	87.86	12.14	
021015-5-1	40	4.97	84.80	15.20	
021015-5-2	40	4.97	84.79	15.21	84.96
021015-5-3	40	5.00	85.29	14.71	
021015-6-1	100	5.37	78.86	21.14	79.19
021015-6-2	100	5.46	80.23	19.77	
021015-6-3	100	5.34	78.49	21.51	

注：实验条件为，空气中从室温经过 10 小时升至 1400℃后，保温 240 分钟，随炉冷。

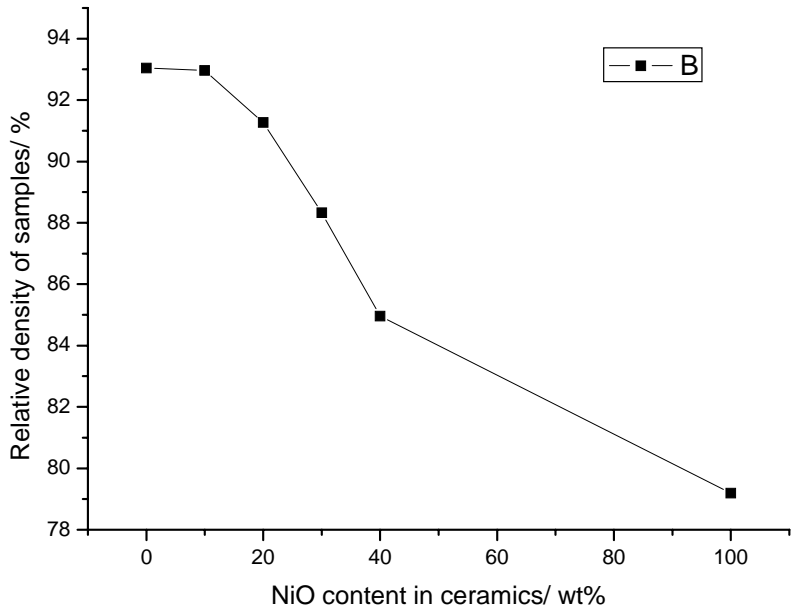


图 3-10 不同 NiO 含量的 NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的相对致密度

Fig. 3-10 Relative densities of NiFe₂O₄-NiO ceramics with different NiO contents

3.3.3.2 NiO 含量对 NiFe_2O_4 -NiO 陶瓷高温导电性的影响

对 NiO 含量引起的 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷高温电阻率的变化, 研究结果如图 3-11 所示。可以看出, NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷的电阻率随温度的升高逐渐降低, 大致属于氧化物陶瓷类型导电模式。并且随 NiO 含量的增加, 同一温度下材料的电阻率上升, 这呼应了致密度对导电性的影响: 材料致密度较低, 本体内的孔隙较多, 会导致导电性的变差。显然, 其中导电性最好的 NiFe_2O_4 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下的导电性远低于现行碳阳极的约 200 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 表明不加金属的 NiFe_2O_4 纯陶瓷不能满足惰性阳极材料的需要。

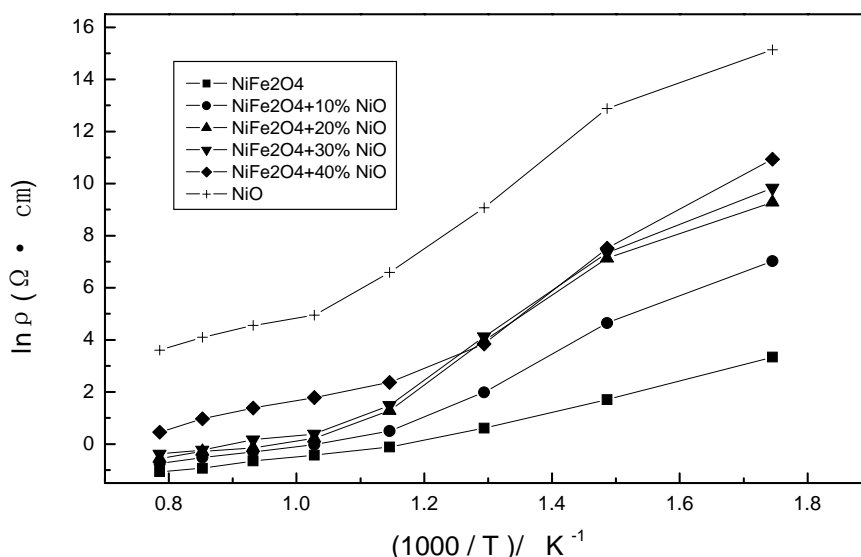


图 3-11 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷的高温电阻率

Fig. 3-11 High temperature electric resistance of NiFe_2O_4 -NiO ceramics

3.3.4 NiO 含量对 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷致密度和高温导电性的影响

众所周知, 固-固相合成出的材料无论在其烧结过程中的致密化, 还是制备后成品的高温导电性都与组分离子在固体中的扩散密切相关。这种扩散包括体扩散和晶粒间界扩散, 前者是通过点缺陷进行的, 主要包括间隙扩散, 空位扩散, 环形扩散等; 后者发生在晶体的位错、晶粒间界面和表面上, 需要的扩散活化能较前者更小。一般来说, 高温下的扩散机理是体扩散, 而低温下的扩散机理是晶粒间界扩散。但是, 无论是哪种扩散, 样品内部的微观孔洞即宏观的致密度对其有较大影响。

在目前的体系下, 为了保持试样致密度一致, 尽量消除致密度差异对材料耐腐蚀性能的影响, 凸现 NiO 含量对材料耐腐蚀性能的影响, 参照前期研究^[71],

本文往复合陶瓷内掺入 5 wt%Ni。

3.3.4.1 NiO 含量对 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷致密度的影响

致密度对金属陶瓷的耐腐蚀性能同样具有重要意义：在电解腐蚀过程中，表面的金属相在电解过程中或者发生电化学阳极溶解，或者被释放的氧气氧化后化学溶解，这样与电解质接触的是金属流失后剩下的陶瓷相，若阳极孔隙率过大，电解质不可避免的渗透到这些孔隙中，这会大大加速材料的离解与脱落，产生“灾难性”腐蚀。

为了提高致密度，我们往 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 陶瓷中加入 5 wt%的金属 Ni，一方面考虑到金属具有良好的导电性；另一方面希望在固体体相内引入更多的间隙 Ni 原子或者 O 空位，增大离子在高温烧结时的互扩散驱动力，强化致密化过程，达到提高致密度并改善其它物理性能的目的。本节制备了不同 NiO 含量的金属陶瓷材料，作为电解腐蚀实验的惰性阳极试样。

所制备 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的相关物性如表 3-3,从表 3-3 可以看出，尽管只加入了 5 wt%的金属 Ni，但通过在可控气氛下的烧结，不同成分的样品致密度都有大幅度提高，其中 $5\text{Ni-9.5NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 从原来的 92.96%提高至 98.11%，接近理论密度。尽管不同 NiO 含量的金属陶瓷的致密度仍有一定差异，但是金属陶瓷试样的致密度均高于 92%，较为致密，一定程度上达到了减少致密度带来的对导电性影响的目的。

表 3-3 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的致密度与孔隙率

Table 3-3 The densities and porosities of $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ cermets

样品编号	陶瓷相中 NiO 含量 / wt%	体积密度 / g cm^{-3}	相对密度 / %	孔隙率 / %	相对密度平均值 / %
031211-1-1	0	5.37	96.87	3.17	96.15
031211-1-2	0	5.30	95.54	4.46	
031211-1-3	0	5.32	96.03	3.97	
031211-2-1	10	5.57	98.08	1.92	98.11
031211-2-2	10	5.58	98.27	1.73	
031211-2-3	10	5.57	97.99	2.01	
031211-3-1	20	5.45	93.65	6.35	93.35
031211-3-2	20	5.44	93.39	6.61	
031211-3-3	20	5.41	93.01	6.99	
031211-4-1	30	5.64	94.66	5.34	94.96
031211-4-2	30	5.66	95.08	4.92	
031211-4-3	30	5.67	95.15	4.85	
031211-5-1	40	5.65	92.77	7.23	92.79
031211-5-2	40	5.69	93.30	6.70	
031211-5-3	40	5.62	92.31	7.69	

3.3.4.2 NiO 含量对 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷导电性的影响

在测得致密度的基础上,研究了 NiO 在 0~40 wt% 的范围内相应的 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 的高温电阻率变化,结果如表 3-4 所示。

表中结果表明加入 5 wt% 的 Ni 后,材料的高温导电性有了大幅度提高,其原因是多种因素作用的结果。在 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 的高温导电能力可能是由于:

- 1) 高温下 NiFe₂O₄ 尖晶石中八面体空隙 B 位的 Ni²⁺ 和 Fe³⁺ 产生式 (3-4) 所示的换位,即带电粒子发生迁移,引起材料具备一定的半导体能力;



- 2) 晶格中本征缺陷的存在,用本征缺陷方程表示如下:



- 3) 金属 Ni 的加入,进一步增多了间隙 Ni 原子或者 O 空位,增多了施主缺陷,促进了方程式 (3-6) - (3-9) 的向右进行。



此外,由表 3-4 可以发现,虽然陶瓷相中 NiO 含量为 10 wt% 时相应的金属陶瓷的相对密度最高,为 97.99%,但高温电导率却似乎是致密度为 93.65%,NiO 含量为 20 wt% 的金属陶瓷更好。这种致密度和导电率的矛盾可能与样品的制备有关,从常温下 5Ni-20NiO-NiFe₂O₄ 对应的电导率为 22.92 S·cm⁻¹,远大于其他样品可以看出,该样品在低温下与其它的就有较大差别。

表 3-4 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的高温电导率Table 3-4 The high temperature electric conductivities of $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ cermets

Composition	RD / %	Electrical conductivity of $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ cermets at various temperature $\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$									
		200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	960°C	1000°C
$5\text{Ni-0NiO-NiFe}_2\text{O}_4$	96.50	5.88	7.36	10.87	14.63	12.82	14.03	15.38	18.95	22.73	
$5\text{Ni-9.5NiO-NiFe}_2\text{O}_4$	97.99	7.23	10.21	13.33	17.40	21.91	25.59	29.51	31.99	34.47	39.61
$5\text{Ni-19NiO-NiFe}_2\text{O}_4$	93.65	22.92	27.53	30.22	35.33	39.99	42.53	46.37	49.99	52.20	53.71
$5\text{Ni-28.5NiO-NiFe}_2\text{O}_4$	95.15	6.10	8.50	10.95	14.36	17.45	21.50	21.15	27.21	29.30	32.18
$5\text{Ni-38NiO-NiFe}_2\text{O}_4$	93.30	6.49	9.21	11.54	14.52	17.69	18.75	20.64	23.20	25.46	25.59

用 $\ln \sigma$ 对 $1/T$ 作图，发现除了 5Ni-NiFe₂O₄ 略有波动，其余的大致呈直线关系，即满足阿伦尼乌斯（Arrhenium）型的方程：

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$$

(3-10)

其中： σ ——温度 T 下的电导率， $S \cdot cm^{-1}$ ；

σ_0 ——温度无穷大时的极限电导率， $S \cdot cm^{-1}$ ；

Q ——活化能， $J \cdot mol^{-1}$ ；

R ——气体常数， $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ；

T ——某绝对温度， K ；

说明金属陶瓷的温阻特性呈现半导体的规律。

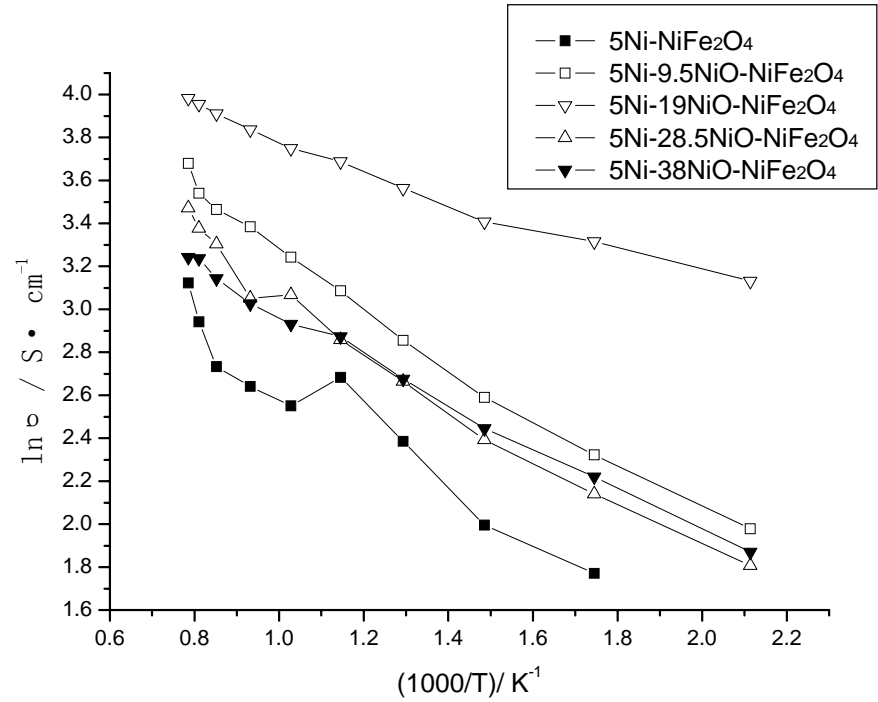


图 3-11 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的高温电导率

Fig. 3-11 High temperature electric conductivity of 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ cermets

随后对 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷样品做了金相分析，以考察其微观形貌和金属分布情况。结果如图 3-12 所示，该结果证实了表 3-3 中的致密度数据：（2）的孔隙最少，（1）和（4）中孔隙较少，（3）和（5）中孔隙较多，分别与它们的致密度相对应。而金属相的分布可以看出，（1）和（2）的金属相较为弥散，（3）和（5）的金属相颗粒粗大，有聚集现象，这种聚集是不利于材料的高温导电性及耐腐蚀性能的。

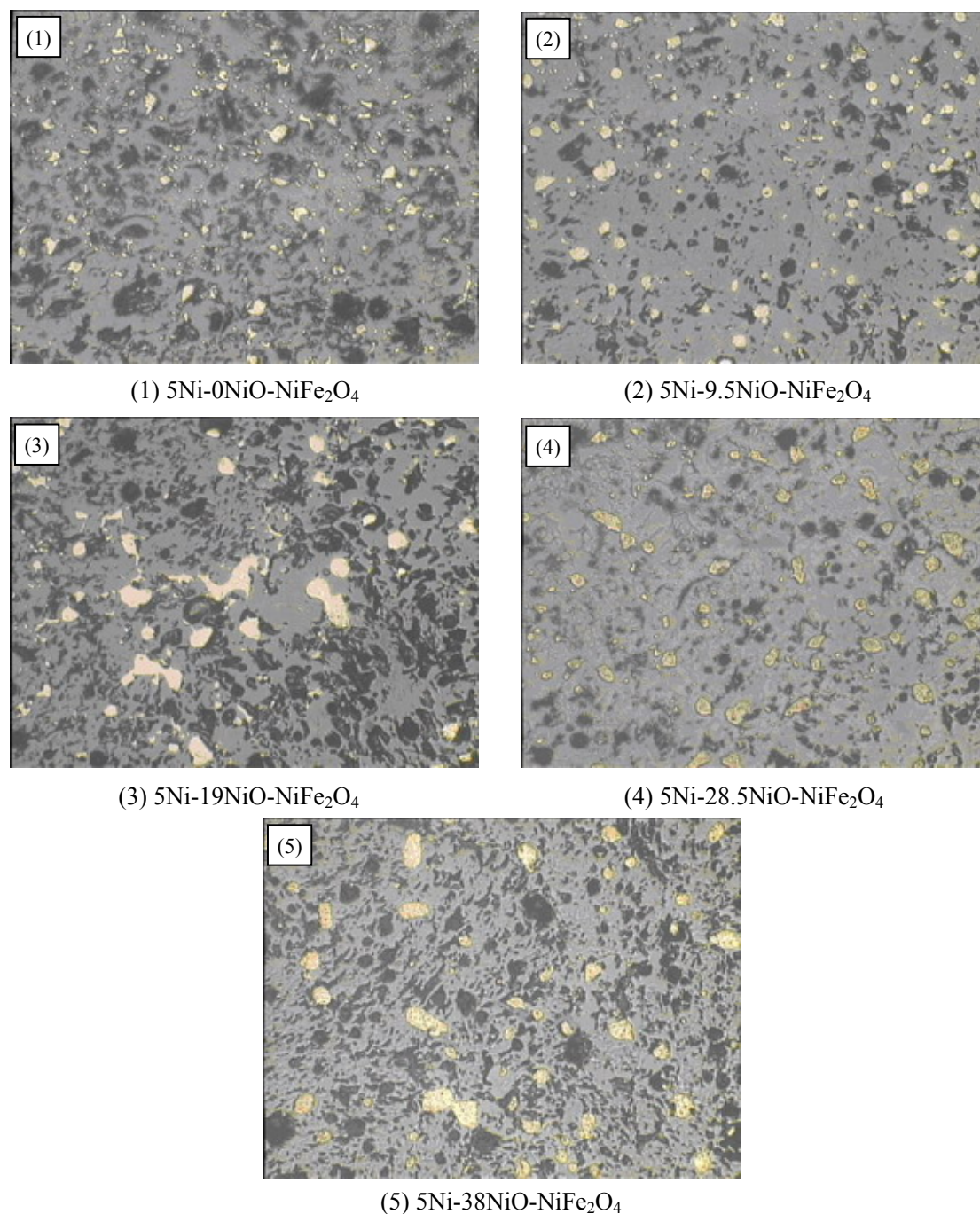


图 3-12 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄金属陶瓷金相照片, $\times 200$

Fig. 3-12 The microstructure of 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ cermet, $\times 200$

3.4 本章小结

(1) 采用“冷压-烧结”工艺成功制备出合格的 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷和 5Ni-xNiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷惰性阳极样品;

(2) 致密度测试发现, 随着 NiO 在陶瓷相中的含量在 0~40 wt%内增加, NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷的致密度从 93.04%降至 84.96%, 即 NiO 含量的增加不利

于复合陶瓷的致密化；5 wt%金属 Ni 的加入并通过在可控气氛下烧结，能将惰性阳极材料的致密度提高至 92.79%以上，其中成分为 $5\text{Ni}-9.5\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的一组平均致密度高达 98.11%，几乎达到全致密；

(3) 高温电阻率测试发现，NiO 含量的提高导致 NiFe_2O_4 -NiO 复合陶瓷高温导电性的下降，此下降与致密度的降低不无关系。通过加入 5 wt%金属 Ni 并在可控气氛下烧结，导电性有了大幅度提高，1000℃下 $5\text{Ni}-9.5\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $5\text{Ni}-19\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的电导率分别达到了 $39.61 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $53.71 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；

(4) 对 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的金相分析发现， $5\text{Ni}-9.5\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的孔隙最少，且金属相弥散，分布均匀；

(5) $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 系列金属陶瓷的温阻特性曲线呈现出半导体的特征。

第四章 NiO 含量对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷电解耐腐蚀性能的影响

4.1 引言

惰性阳极的耐腐蚀性能是评价其性能优劣的首要标准，它不仅关系到惰性阳极的使用寿命，也影响到产品铝的质量，可以说耐蚀性能的好坏直接关系到惰性阳极是否能够成功应用到工业实践中。

然而惰性阳极耐腐蚀能受诸多因素的影响，主要包括电极材料组成、制备工艺和电解温度、氧化铝浓度、电流密度、分子比等工作环境。人们对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极材料耐腐蚀性能的研究也正是分别从材料本身和电解环境两方面开展，尽管已有相当历史，也取得一些进步^[11, 67, 84]，然而至今尚有争议，并且对材料腐蚀机理了解甚少。

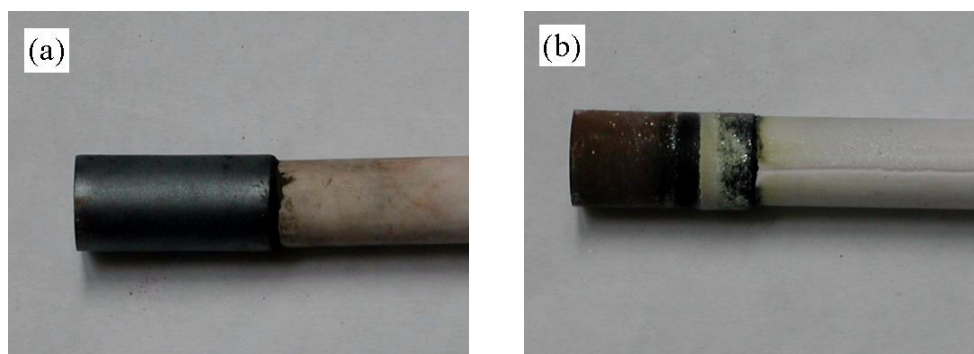
本章制备了不同 NiO 含量的 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷惰性阳极，研究它们在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中的电解腐蚀行为，以期了解 NiO 含量对 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷惰性阳极耐腐蚀性能的影响，并确定材料的最佳 NiO 含量。结合微观分析，对该种材料的腐蚀过程进行初步推断，为进一步了解金属陶瓷的腐蚀机理提供参考。

4.2 实验

4.2.1 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷惰性阳极的制备和连接

所用的原料 NiO、 Fe_2O_3 和 Ni 粉和制样所用设备同 3.2.1，惰性阳极制备工艺同 3.2.2。

制备出合格阳极后，要实现电解实验，如前所述，惰性阳极与导电棒材的连接至关重要，本实验中连接过程如下：用金刚石钻头在阳极端面制孔，钻孔后阳极经超声波清洗，置于真空干燥箱中烘干。用丙酮和环氧树脂将炭粉（还原剂）调成糊状，均匀涂覆在孔洞内表面，而后将钎料和钎剂填满钎缝间隙，上覆高温粘接剂将刚玉套管粘牢，垂直固定在一电阻炉中，按一定的温度制度进行焊接。焊接后经检查、清洗便可进行电解实验。电解前后连接好的阳极如图 4-1 所示。



(a)—电解前

(b)—电解后

图 4-1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极电解前后的外观

Fig. 4-1 The appearance of connected NiFe_2O_4 -based cermet anodes before and after electrolysis

4.2.2 电解实验

所用的电解质由分析纯 Na_3AlF_6 、 CaF_2 和工业纯 AlF_3 、 Al_2O_3 组成，并按 2.3 的分子比（ NaF 与 AlF_3 的摩尔比），5 wt% CaF_2 和 5 wt% Al_2O_3 配料；实验温度控制为 965°C ，相对于电解质初晶点保持 10°C 的过热度。

所用电解槽结构示于图 4-2。实验前把 620g 电解质置于作为阴极的石墨坩埚内，加热至电解温度并保温 3 小时后，插入阳极，15 分钟后通电电解。电流按阳极底部导电 80% 计算，保持阳极底部电流密度为 $1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验过程中不断加入 Al_2O_3 ，以补充电解消耗，保持氧化铝浓度的相对稳定； Al_2O_3 的加入量按电流效率 85% 计算。定时用刚玉管取电解质试样，以备电解完后进一步分析其中杂质离子浓度。阳极插入深度控制为 1cm，以保持固定的与电解质接触面积；恒定电流由电化学综合测试仪（Model 273A, Perkin-Elmer, Inc.）提供，其最大提供恒电流 10A；电解过程中用万用表（UT700，深圳优利德科技有限公司）监测槽电压的变化，每次电解实验持续 8 小时。

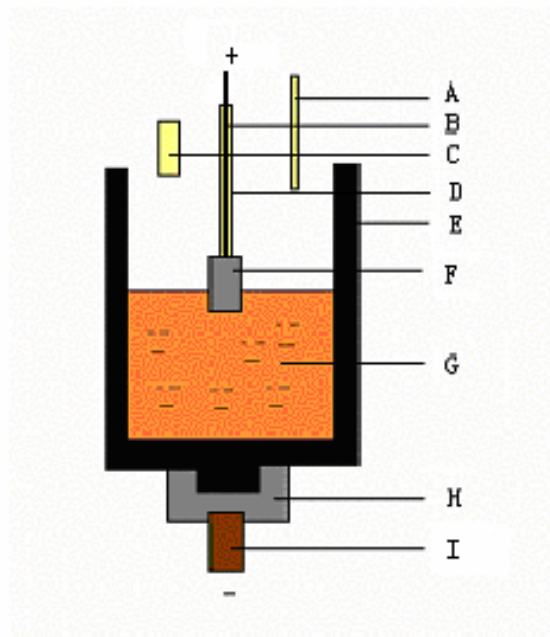


图 4-2 实验电解槽

Fig. 4-2 Experimental cell

A- Alumina tube for withdrawing bath; B- Stainless steel anode rod; C- Alumina feed tube; D- Alumina sleeve; E- Graphite crucible; F- Inert anode; G- Electrolyte; H- Graphite mechanical support; I- Stainless steel cathode rod

电解实验结束后，电解过程中的电解质取样经高氯酸溶解，用 WFX-120 型原子吸收分光光度计分析其中 Ni、Fe 含量，该检测方法经校验其分析误差在 5% 以内。电解后惰性阳极被剖开，在 JSM-5600LV 型 SEM/EDS 上进行了形貌和元素分布分析，以获得有关腐蚀机理的信息。

4.3 结果与讨论

4.3.1 NiO 含量对 $5\text{Ni}-x\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷耐腐蚀性能的影响

对于金属陶瓷耐腐蚀性能的评价，在本章电解实验中，由于氧化铝浓度不饱和，无法采用刚玉绝缘内衬，阴极面积远大于阳极面积，且电解时间较短，产生的铝可能与阴极碳发生反应生成 Al_4C_3 后溶解到电解质中或直接溶解到电解质中，导致电解后并没有得到铝。所以我们仅能通过分析电解实验过程中取得的电解质样品中的杂质含量，来研究阳极的电解腐蚀行为。

DeYoung^[67]指出， NiFe_2O_4 陶瓷在冰晶石熔盐中大约 8 个小时后达到溶解饱和；赖延清等人^[85]的研究表明 NiFe_2O_4 陶瓷在冰晶石-氧化铝熔盐中溶解 4~6 个小时后达到平衡，因此电解实验均持续 8 个小时。电解结束后取得电解质中杂质

含量分析结果如表 4-1、4-2 所示。

表 4-1 电解过程电解质中杂质 Ni 含量变化 /wt%

Table 4-1 The Ni concentrations in the bath during the electrolysis

阳极成分	0 小时	4 小时	5 小时	6 小时	7 小时	稳定后平均值
5Ni-0NiO- NiFe_2O_4	0.004964	0.008128	0.009204	0.008524	0.01117	0.009261
5Ni-9.5NiO- NiFe_2O_4	0.004966	0.009070	0.01004	0.008502	0.006496	0.008528
5Ni-19NiO- NiFe_2O_4	0.005104	0.007288	0.01126	0.01113	0.007974	0.009413
5Ni-28.5NiO- NiFe_2O_4	0.004956	0.009900	0.01206	0.008406	0.009248	0.009903
5Ni-38NiO- NiFe_2O_4	0.005108	0.007142	0.007592	0.007886	0.009176	0.007953

表 4-2 电解过程电解质中杂质 Fe 含量变化 /wt%

Table 4-2 The Fe concentrations in the bath during the electrolysis

阳极成分	0 小时	4 小时	5 小时	6 小时	7 小时	稳定后平均值
5Ni-0NiO- NiFe_2O_4	0.01527	0.023638	0.01705	0.01514	0.01846	0.01857
5Ni-9.5NiO- NiFe_2O_4	0.01553	0.007544	0.008682	0.007720	0.006982	0.007733
5Ni-19NiO- NiFe_2O_4	0.01576	0.009862	0.01090	0.009560	0.007970	0.009574
5Ni-28.5NiO- NiFe_2O_4	0.01601	0.006820	0.006852	0.006062	0.007608	0.006836
5Ni-38NiO- NiFe_2O_4	0.01570	0.006160	0.006952	0.007640	0.009938	0.007662

由表 4-1、4-2 可以发现，金属陶瓷的腐蚀引起电解质中的杂质在 4 小时后达到平衡；该平衡值与不通电（非极化）的“静态腐蚀”相比，有较大变化。De Young^[67]在分子比为 2.2，氧化铝浓度为 6.5 wt%，温度为 1000℃的条件下，测得 NiFe_2O_4 的 Fe、Ni 饱和溶解度分别为 0.058 wt%，0.009 wt%；赖延清等^[85]在分子比为 2.3，氧化铝浓度为 5 wt%，温度为 960℃的条件下测得 NiFe_2O_4 -NiO 的 Fe、Ni 饱和溶解度分别为 0.0540~0.0720 wt%，0.0079~0.0085 wt%。本实验中 Fe 的平衡浓度为 0.0068~0.018 wt%，远低于其陶瓷相在静态腐蚀条件下的饱和溶解度值；Ni 的平衡浓度为 0.0080~0.0099 wt%，与相应的饱和溶解度值相近。

另外在本实验电解条件下，Fe 和 Ni 浓度的比值不是 De Young^[67]所报道的 3-8，也不同于赖延清等^[85]报道的 9 左右，而是近似于 1。其中原因一方面可能由于 NiO 和 Ni 的加入，抑制了阳极中 Fe 的溶解，从而导致 Fe、Ni 含量比值的下降；另一方面可能由于在阳极极化条件下，金属陶瓷中陶瓷相的腐蚀不同于静态条件下的化学溶解腐蚀，而是受化学溶解、电化学腐蚀和其它诸多因素影响，其结果降低了 Fe、Ni 含量比，但具体的机理还有待于进一步研究。

从表 4-1、4-2 中数据还可以看出，陶瓷相中 NiO 的添加使 Fe 在电解质中的浓度从 0.01857%降低到 0.006836 ~0.009574 wt%，而对于 Ni 的影响不大；即使是对 Fe，当 NiO 在陶瓷相中含量在 10~40 wt%的范围内变化时，它的含量变化

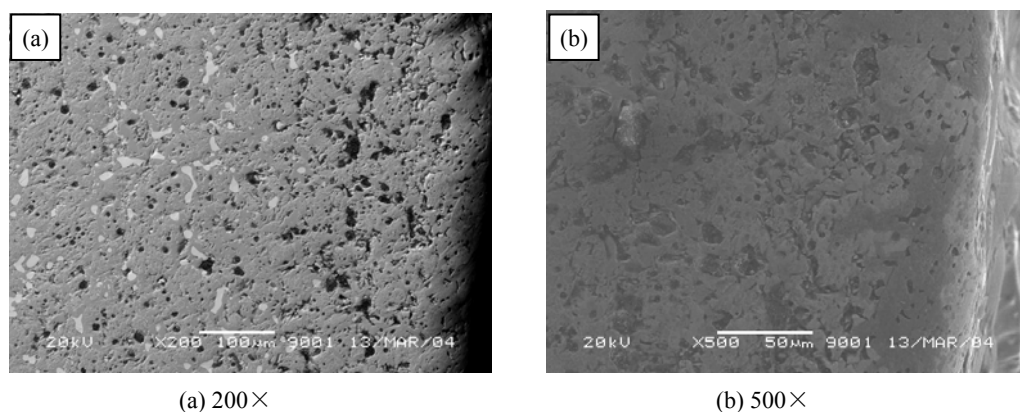
也不大。这一点是十分有意思的，它表明陶瓷相中添加 NiO 可提高金属陶瓷的耐腐蚀性能，但其添加量对金属陶瓷的耐腐蚀性能影响不大。Thonstad^[22]的实验结果也表明 NiO 分别过量 0 wt%、17 wt%和 23 wt%时，以铜为金属相的惰性阳极在电解过程中，电解质中 Ni、Fe 的含量的稳定值随不同阳极成分差别不大。

综合考虑 NiO 含量对金属陶瓷材料致密度和耐腐蚀性能的影响，以及第三章对 Ni-NiO- NiFe_2O_4 金属陶瓷高温导电性和微观形貌的研究结果，确定陶瓷相中 NiO 的最佳含量为 10 wt%。

此外，在某次实验后，我们通过对冷却后的坩埚中心位置（靠近阳极）和边缘位置（临近阴极）的电解质分别取样，分析其中杂质元素含量，发现了一个非常有趣的现象。即分析结果表明坩埚边缘靠近阴极的位置处 Fe、Ni 含量分别约为 8.330 wt%和 0.915 wt%，而中心靠近阳极位置的 Fe 含量为 0.0028 wt%，Ni 更是低于仪器检测下限，这个结果一定程度上反映了电解过程中杂质离子如 Ni、Fe 在冰晶石熔体中可能分布不均匀，这种不均匀及其带来的影响在第六章有详细讨论。

4.3.2 腐蚀机理初探

由第二章的文献综述可以看出，目前关于 NiFe_2O_4 基惰性阳极在电解质中的腐蚀机理说法不一，为了获得更多关于本实验中金属陶瓷惰性阳极腐蚀机理的信息，对电解后阳极 031211-5-1 切开，镶样并打磨，并用 SEM/EDS 对阳极边缘形貌和元素分布进行了研究，结果如图 4-3 所示。其中图 (b) 和 (e) 是 (a) 中某区域在放大倍数为 500 时的图像。



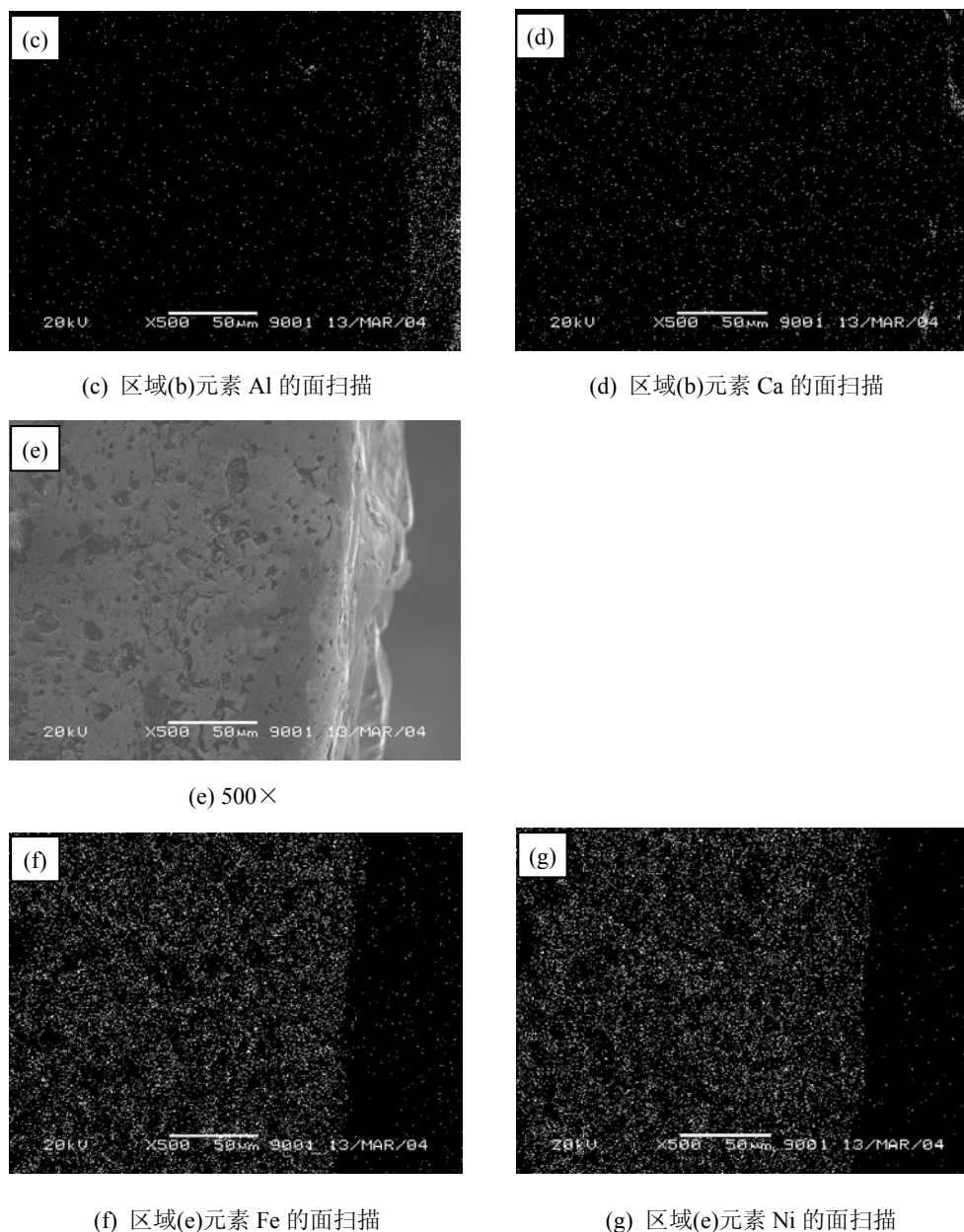


图 4-3 阳极 031211-5-1 电解后边缘处的形貌和相关元素面扫描照片

Fig 4-3 SEM backscattered and X-ray mapping images for Al, Ca, Fe, and Ni from an area near the anode surface of anode 031211-5-1 after electrolysis

从图 4-3 (a)中可以看出,金属相被优先腐蚀的现象很明显,图的右侧存在大量金属 Ni 流失后留下的孔洞。取靠近边缘部位(b)、(e)处分别进行元素面扫描发现:目标元素在阳极表面粘附电解质和阳极本体之间存在明显的浓度差别,Al、Ca 在电解质中较多,在阳极内部包括空洞中并未发现电解质的显著渗透,表明金属相优先溶解后虽留下孔洞,但具有较高致密度的陶瓷相对电解质的渗入有较好阻挡作用;Fe、Ni 在电解质中几乎没有,说明陶瓷相与电解质的反应程度较小。

结合该实验结果,笔者认为在本实验中, NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极受到的腐蚀主要包括以下方面:(1)典型阳极在电解质中的溶解作用,包括物理溶解和化学溶解;(2)电化学腐蚀,包括电极材料溶解后进入电解质熔体中形成原电池从而导致了电化学腐蚀,以及金属相的电化学溶解;(3)其它腐蚀途径,如电极产物(包括电解后析出的氧气和产品铝)对惰性阳极的腐蚀作用,电解质渗入、冲刷,晶间腐蚀等等,现分述如下。

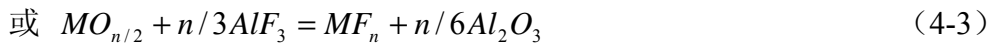
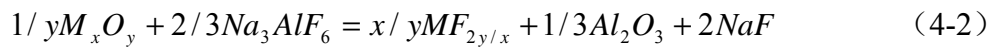
4.3.3.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷在电解质中的溶解腐蚀

惰性阳极在电解质中的溶解腐蚀,主要包括物理溶解和化学溶解。物理溶解是由于电解质对惰性阳极材料的润湿渗透作用所导致。由于惰性阳极是由粉末冶金方法压制烧结而成的,其显微组织结构中存在着缝隙和气孔,从而为电解质的渗透创造了条件,造成惰性阳极膨胀和晶界腐蚀,并使惰性阳极中氧化物可能与电极本体分离崩散,进入电解质而加快阳极的腐蚀。物理溶解往往与化学溶解同时进行,但在惰性阳极致密度较高时,物理溶解对阳极材料的腐蚀作用相对较小,可以忽略不计。

化学溶解是由组成电解质的氟化物,电解质中溶解的金属 Al、Na 等金属元素以及 C 等的共同作用造成的。阳极电流密度为零或接近于零时,惰性阳极由于缺乏电解析出的氧气泡的保护,更容易与阳极周围溶解的金属元素等发生反应,导致化学溶解。阳极材料与它们发生的反应基本上为还原反应^[23],主要有以下三个方面:

(1) 与氟化物的作用

当溶解在电解质中的氧化物含量较低时,一些氧化物会与电解质中的氟化物按下式发生化学反应^[3]:



此类反应的一些例子及热力学计算如表 4-3 所示,其中 AlF_3 活度取 1.5×10^{-3} ^[15],其它均取活度为 1。由表可得,在氟化作用中(4-3)类反应的程度远大于(4-4)类,而影响这类反应的因素可归纳为 F^- 、 O^{2-} 和 Al_2O_3 的浓度。电解质分子比降低, F^- 浓度降低,可以使反应程度和速度降低; Al_2O_3 浓度升高,熔体中的 O^{2-} 浓度升高,也有利于抑制此类反应的发生。此外, Al_2O_3 浓度升高, Al_2O_3 对 F^- 的结合量增大,铝氧氟离子因其中的 O^{2-} 所占份数的增大而结合更多 F^- ,这些都会使 F^- 浓度降低,从而抑制惰性阳极与氟化物的作用。

表 4-3 本实验条件下, 阳极组分与电解质中氟化盐可能发生的部分反应

Table 4-3 Possible reactions between chloride in electrolyte and inert anode components in current work

反应	电解温度/ K	Al ₂ O ₃ 浓度/ wt %	标准自由能/ kJ·mol ⁻¹
$Fe_2O_3(s) + 2AlF_3(s) \rightarrow 2FeF_3(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	45.35
$3FeO(s) + 2AlF_3(s) \rightarrow 3FeF_2(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	-71.51
$3NiO(s) + 2AlF_3(s) \rightarrow 3NiF_2(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	-58.34
$Fe_2O_3(s) + 6NaF(s) \rightarrow 2FeF_3(s) + 3Na_2O(s)$	1238	5	1098.13
$FeO(s) + 2NaF(s) \rightarrow FeF_2(s) + Na_2O(s)$	1238	5	327.09
$NiO(s) + 2NaF(s) \rightarrow NiF_2(s) + Na_2O(s)$	1238	5	331.48

(2) 与电解质中溶解的金属元素作用

尽管电解质中溶解的金属元素如 Al、Na 的含量较低, 但是金属 Al、Na 的性质非常活泼, 以金属铝为例, 它与电解质中的化合物的反应如下:



由组成惰性阳极的各种氧化物及溶解后形成的氟化物与金属铝发生反应的热力学计算 (见表 4-4) 可知, 所选的氧化物均与铝有发生反应的趋势。如果要抑制此类反应, 只有降低电解质中溶解的铝。这一方面可以通过降低电解质的分子比和提高电解质中 Al₂O₃ 浓度来实现^[86]; 另一方面可以通过阳极反应产物来减少阳极区内的铝浓度。此外, 阳极电流密度的增大, 可以使阳极区的析氧速度增大, 也有利于减少阳极区内的铝含量, 从而降低了金属铝与以及材料接触反应的几率。

表 4-4 本实验条件下, 溶解的 Al 与电解质中的阳极成分可能发生的部分反应

Table 4-4 Possible reactions between dissolved Al and inert anode components in electrolyte in current work

反应	电解温度/ K	Al ₂ O ₃ 浓度/ wt %	标准自由能/ kJ·mol ⁻¹
$Fe_2O_3(s) + 2Al \rightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	-784.26
$3FeO(s) + 2Al(l) \rightarrow 3Fe(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	-711.01
$3NiO(s) + 2Al(l) \rightarrow 3Ni(s) + Al_2O_3(s)$	1238	5	-872.32
$FeF_3(s) + Al(l) \rightarrow Fe(s) + AlF_3(s)$	1238	5	-481.73
$3FeF_2(s) + 2Al(l) \rightarrow 3Fe(s) + 2AlF_3(s)$	1238	5	-773.35
$3NiF_2(s) + 2Al(l) \rightarrow 3Ni(s) + 2AlF_3(s)$	1238	5	-947.83

(3) 与 C 的作用

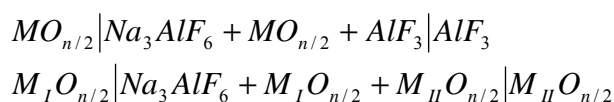
电解质中存在的 C 颗粒、碳化物等也可以与惰性阳极材料中的金属氧化物发生反应：



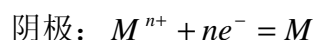
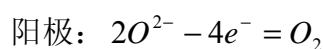
总而言之，电解质中的许多物质都可能与惰性阳极材料中氧化物反应，从而使惰性阳极发生化学溶解，此外，惰性阳极同时存在的物理溶解现象，也使化学溶解加快。因此，采取一些有利的措施，如降低电解质的分子比、提高电解质中的 Al_2O_3 浓度、减少杂质元素如 C、Na 的含量等，都有利于降低惰性阳极的腐蚀速度，使惰性阳极能够满足长时间电解的要求。

4.3.3.2 电化学腐蚀

惰性阳极材料由溶解作用而进入电解质熔体中，由于腐蚀电位的差异会构成一系列原电池^[3]：



这些原电池反应的存在，最终将导致惰性阳极材料的腐蚀速度加快。此外，当电解进行时，由于电极反应导致的另一类电化学腐蚀发生。上述各种途径进入电解质的金属离子参加电极反应：



上述电极反应将打破前述惰性阳极的各类溶解反应及其它腐蚀反应的平衡，使惰性阳极中的氧化物不断被腐蚀，而金属杂质则进入阴极铝液，从而使产品铝受到污染。这类电极反应的存在，可能是惰性阳极腐蚀难以根除的原因之一。

4.3.3.3 其它腐蚀途径

在本实验的电解条件下，主要腐蚀原因是阳极化学溶解（氟化）和电化学腐蚀；然而与此同时还存在其它可能因素。

电极产物对惰性阳极的腐蚀作用，惰性阳极电解时的主要产物为氧气和金属铝。当惰性阳极材料中有金属单质存在时，阳极上析出的氧会与之反应。如果金属含量不大时，由于它在惰性阳极中占的体积不大，且为陶瓷相所包裹，氧化反应进行的速度和程度都不会很大，对惰性阳极腐蚀速度的影响不会太大。

电解质渗入及随之而来的晶间腐蚀，这可能有两方面原因：第一是由于金属陶瓷中的金属相在阳极极化条件下发生阳极电化学溶解，或在制备过程中或者在

电解过程中金属相被氧化, 电解过程中优先发生化学溶解后留下的孔洞, 在毛细管压力作用下电解质渗入这些孔洞; 第二是由于金属陶瓷中陶瓷基体的 Ni、Fe 元素在电解质熔体中的溶解度有较大差距, 可能发生含 Fe 组元的选择性优先溶解, 从而产生孔洞。但在本实验中, 由于阳极试样的致密度较高, 电解时间较短, 也有可能是由于金属相含量较低, 陶瓷相中添加了过量的 NiO, 消除或抑制了上述现象的发生, 所以电解质渗入并不严重。

4.4 本章小结

(1) 陶瓷相中 NiO 含量在 0~40 wt% 中变化时, 它的增加有利于提高 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的耐腐蚀性能, 能将其在电解条件下电解质中稳定后杂质 Fe 含量从 0.01857 wt% 降至 0.006836 wt%~0.009574 wt%, 而对 Ni 的稳定值影响不大。而且陶瓷相中 NiO 的含量在 10 wt%~40 wt% 范围内其添加量对金属陶瓷的耐腐蚀性能影响不大;

(2) 在本实验的电解条件下, Fe 在电解质中的平衡浓度为 0.0068~0.018 wt%, 远低于其对应阳极在相应电解质中的饱和溶解度; Ni 的平衡浓度为 0.0080~0.0099 wt%, 与相应的饱和溶解度值相近; 且该两平衡浓度之比不等于阳极试样中 Fe、Ni 元素化学计量比和饱和溶解度之比; 说明通电极化和静态非极化条件下, 金属陶瓷的腐蚀机理有较大差异, 具体机理有待于进一步研究;

(3) 电解后阳极的 SEM/EDS 分析发现, 本实验条件下, 阳极受电解质的化学溶解和电化学腐蚀是主要腐蚀途径; 金属相 Ni 被优先腐蚀并产生孔洞, 但是具有较高致密度的陶瓷相基体能有效阻止电解质的渗透; 今后工作中需重点研究减少金属相优先腐蚀的方法;

(4) 综合致密度、导电性和耐腐蚀性能三方面考虑, 确定陶瓷相为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}$ 的金属陶瓷惰性阳极试样在陶瓷相为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-xNiO}$ 的系列金属陶瓷样品中表现较好, 值得进一步重点研究;

(5) 对不同位置电解质分析结果发现, 靠近阴极附近杂质离子浓度高于阳极附近的, 这一定程度上反映了电解过程中杂质离子如 Ni、Fe 在冰晶石熔体中的分布不均匀, 这种不均匀及其带来的影响在第六章有详细讨论。

第五章 金属相种类对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极性能的影响

5.1 引言

到目前为止,对金属陶瓷中金属相对电解耐腐蚀性能的影响的研究到主要集中在不同金属相如 Cu、Ni、Pt、Cu-Ag 等时,相应金属陶瓷在铝电解质中的电化学行为,及腐蚀前后阳极微观形貌的变化;或者是某些电解实验后产品铝中杂质含量的分析结果对比。对其中金属相带来的物理性能的变化系统研究尚未见报道。本章实验旨在考察金属相种类对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷上述两方面性能的影响,在第三四章的基础上,为进一步得到合理的惰性阳极成分提供有用信息。

为了更明显地区别各金属间的差别,本实验固定金属相含量占试样的 17 wt%,研究了分别以 Ni、Cu 和 Cu-Ni (质量比 85/15) 混合粉为金属相的金属陶瓷材料的致密度、高温导电性等基本物理参数,以及在非电解条件下的饱和溶解度和电解条件下的耐腐蚀性能。需要说明的是,由于该部分工作是与前两章的同时开展,所以本章实验用到的金属陶瓷,其陶瓷相并非过量 10%NiO,而是由参考文献^[11],以及大多数研究采用的成分“5324”—— $51.7\text{NiO} + 48.3\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

5.2 实验

5.2.1 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极的制备和预处理

本章实验所用的原料 NiO、 Fe_2O_3 、Ni 粉和制样所用设备同 3.2.1,所用的 Cu 粉为纯度为 99.99%的电解铜粉。 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极原料成分如表 5-1 所示;而惰性阳极的制备工艺同 3.2.2,在此略去。

表 5-1 17M+ “5324” 金属陶瓷原料配比表

Table 5-1 The composition of raw material 17M+ “5324” cermets

原料编号	试样成分	NiO 含量	Fe_2O_3 含量	金属 Cu 含量	金属 Ni 含量
		/ wt%	/ wt%	/ wt%	/ wt%
040310-1#~6#	17Cu+ “5324”	42.9	40.1	17	0
040301-1#~6#	17Ni+ “5324”	42.9	40.1	0	17
040405-1#~5#	17Cu-Ni+ “5324”	42.9	40.1	14.4	2.6

其中用于测定饱和溶解度的金属陶瓷样品尺寸为 $\phi 20 \times 10 \text{ mm}$ 的薄片阳极。

在烧结金属相含有 Cu 即成分为 17 wt% Cu 或者 17 wt% Cu-Ni 的金属陶瓷时, 无论制备 $\phi 20 \times 40 \text{ mm}$ 的还是 $\phi 20 \times 10 \text{ mm}$ 的样品, 金属相都有一定程度的溢出, 需对电解前的阳极作预处理以去除表面的溢出的金属。本章仿照文献[45]中用浓 HNO_3 溶液浸泡阳极以除掉表面金属, 然后再将其进行饱和溶解度测试或电解实验。

5.2.2 NiFe_2O_4 基金属陶瓷在电解质中的溶解度测定

用如图 5-1 所示的装置对 17Cu+“5324”, 17N+“5324”, 和 17Cu-Ni+“5324”进行了金属陶瓷饱和溶解度的测定。一般来说, 对于高温熔盐中某物质溶解度的测定方法有等温饱和法、钢弹法和目测法^[87-89]。本节采用等温饱和法测定金属陶瓷在电解质中的溶解度: 将金属陶瓷薄片样品和电解质放入 Pt 坩埚, 其中电解质成分与电解时用的相同; Pt 坩埚用刚玉坩埚倒扣密闭, 以防止加热过程中电解质的挥发; 加热至预定温度即电解所用的 965°C 后, 保温 10 个小时; 然后将 Pt 坩埚中电解质倾倒在干燥、清洁的刚玉板上, 冷却后取样用玛瑙研钵磨细, 便于下一步分析。温度对饱和溶解度影响很大, 在本实验中, 实测温度与控温温度所用 Pt/Pt+10%Rh 热电偶均进行了冷端冰点补偿。

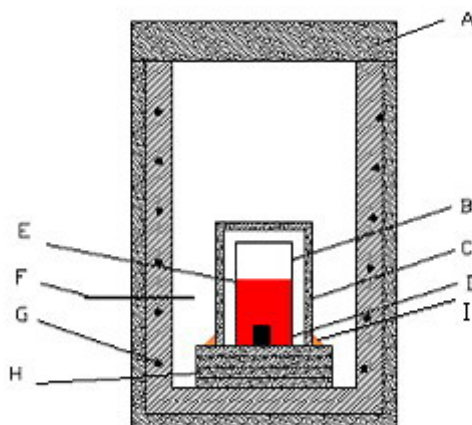


图 5-1 测定溶解度装置示意图

Fig. 5-1 Setup for measuring the cermets solubility

A- Thermal insulation plate, B- Pt crucible, C- Alumina crucible, D- Inert anode, E- Electrolyte, F- S thermocouple, G- Heating resistor, H- Alumina plate, I- Alumina powder

5.2.3 惰性阳极的连接和电解实验

惰性阳极与导杆的连接与 4.2.1 中介绍的相同, 在此从略。所用的电解质组

分原料同 4.2.2，组成大致与该节所用相似，但是 Al_2O_3 浓度控制为 8.18 wt%（饱和）；实验温度为 954°C ，同样相对于电解质初晶点保持 10°C 的过热度。

所用电解槽结构如图 5-2 所示。其结构和实验的操作程序大致与 4.2.2 中介绍相近；但本章实验中采用了 $\phi 25\text{mm}$ 的 TiB_2 可润湿性碳块嵌在底部钻孔的作阴极。

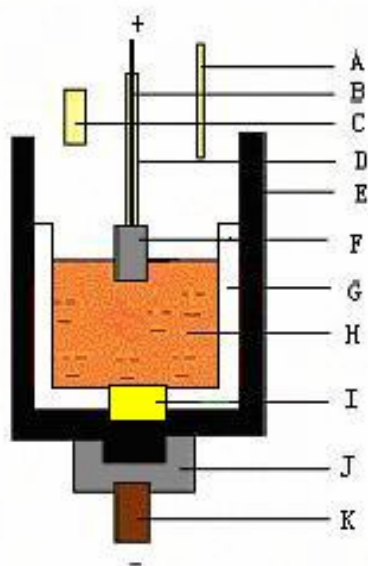


图 5-2 实验电解槽

Fig. 5-2 Experimental cell

A- Alumina tube for withdrawing bath; B- Stainless steel anode rod; C- Alumina feed tube; D- Alumina sleeve; E- Graphite crucible; F- Inert anode; G- Alumina crucible with a hole at the bottom; H- Electrolyte; I- TiB_2 wettable cathode; J- Graphite mechanical support; K- Stainless steel cathode rod

5.2.4 性能检测

样品的气孔率、致密度和高温导电性测定方法同 3.2.3，分别用蜡浸法（ASTMC373-88（1999））和自制的高温电阻测试仪在空气气氛下进行测试；微观形貌分析采用德国 LEICA 公司 XJP-6A 型金相显微镜进行。

饱和溶解度的测定是通过 Philips PW2424 型 X 射线荧光光谱仪（XRF）测量电解质样品中 Ni、Fe、Cu 等元素的含量来进行，测量误差可控制在 5% 以内。耐腐蚀性的评价同 4.2.2，即分析电解质中的杂质含量，但本节采用 X 荧光光谱（XFS）进行分析。

5.3 结果与讨论

5.3.1 金属相对 17M+“5324”金属陶瓷致密度和高温导电性的影响

金属相为 Cu、Ni 和 Cu-Ni 时对应的 17M+ “5324” 金属陶瓷的致密度及孔隙率结果列于表 5-2。

表 5-2 17M+ “5324” 金属陶瓷的致密度与孔隙率
Table 5-2 The densities and porosities of 17M+ “5324” cermets

试样编号	成分	体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对密度 /%	孔隙率 /%	平均相对 密度%
040310-1#	17Cu+“5324”	5.80	92.81	7.19	93.41
040310-2#		5.84	93.52	6.48	
040310-3#		5.84	93.47	6.53	
040310-4#		5.84	93.49	6.51	
040310-5#		5.82	93.14	6.86	
040310-6#		5.87	94.03	5.97	
040301-1#	17Ni+“5324”	5.88	94.35	5.64	94.29
040301-2#		5.94	95.28	4.72	
040301-3#		5.98	95.93	4.07	
040301-4#		5.80	93.16	6.84	
040301-5#		5.84	93.67	6.33	
040301-6#		5.82	93.36	6.64	
040405-1#	17Cu-Ni+“5324”	5.94	95.14	4.86	95.42
040405-2#		5.97	95.66	4.34	
040405-3#		5.96	95.43	4.57	
040405-4#		5.96	95.45	4.56	
040405-5#		5.96	95.41	4.59	

由表 5-2，制备的惰性阳极样品中 17Cu-Ni+ “5324” 的平均致密度最高，达到 95.42%；其次是 17Ni+ “5324”，为 94.29%；17Cu+ “5324” 致密度最低，为 93.41%。这与预想中的结果有一定出入，因为前期的实验结果表明^[71]，与 Cu 相比较，Ni 似乎与基体陶瓷相 NiFe_2O_4 的润湿性更好，有助于 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的烧结。由表 5-2 中的数据，考虑到实验误差，可以认为测得的金属瓷致密度相差不大。另外一个重要原因是，在试样的烧结过程中，以 Cu 和 Cu-Ni 为金属相的金属陶瓷存在不同程度的金属溢出，Cu 和 Ni 的熔点分别是 1083℃和 1453℃，在当前的烧结温度 1350℃下，烧结过程属于液相烧结，故金属相有溢出。溢出的金属用浓 HNO_3 清除^[45]，清除后的金属陶瓷实际成分已有改变，相应成分下的理论密度也随之改变，但计算过程尚不能扣除这部分变化带入的误差，导致以

Cu 和 Cu/Ni 为金属相的金属陶瓷相对密度离真实值尚有一定误差。

在测得致密度的基础上, 研究了这些金属陶瓷样品的阻温特性, 结果如表 5-3 所示。

由表 5-3 可以看出, 17Cu+“5324”的导电性最好, 在 960°C 时达到 $81.17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与 Alcoa 公布的 17Cu+“5324”在 1000°C 下导电率 $75.21 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相近^[11]。17Cu-Ni+“5324”的导电率次之, 其在 960°C 下电导率为 $37.24 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 17Ni+“5324”的导电率最差, 其在同一温度下的电导率为 $23.86 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。仿照第三章, 作温阻特性曲线 $\ln \sigma - 1/T$, 如图 5-3 所示。而对 17Cu+“5324”成分的金属陶瓷, Alcoa 公布的温阻特性曲线如图 5-4 所示^[11]。

由图 5-3 可知, 随着温度的提高, 陶瓷的电导率的自然对数值以 700°C 左右为界线被分为两个区间, 每个区间内该对数值与绝对温度的倒数大致呈直线关系, 满足关系式 (3-10)。这说明 17M+“5324”金属陶瓷的温阻特性大致符合半导体的特征, 而此温度可能为材料居里点, 在其附近材料的磁性在顺磁和逆磁之间发生突变^[90]。另外, 我们可以看出, 图 5-3 与图 5-4 关于 17Cu+“5324”的曲线相似性较好。

表 5-3 17M+ “5324” 金属陶瓷的高温电导率

Table 5-3 The high temperature electric conductivity of 17M+ “5324” cermets

Sample composition	Relative Density / %	Electrical conductivity of 17M-“5324” cermets at various temperature									σ /S·cm ⁻¹	
		25℃	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃	960℃
17Cu+“5324”	93.52	55.6	54.04	57.06	60.28	61.76	65.5	69.5	71.43	78.33	82.28	81.17
17Ni+“5324”	95.93	2.4	3.417	5.398	7.79	10.21	12.4	15.51	18.71	21.95	22.39	23.86
17Cu-Ni+“5324”	95.33	4.17	5.161	7.302	9.839	13.25	18.8	24.68	29.94	34.48	38.58	37.24

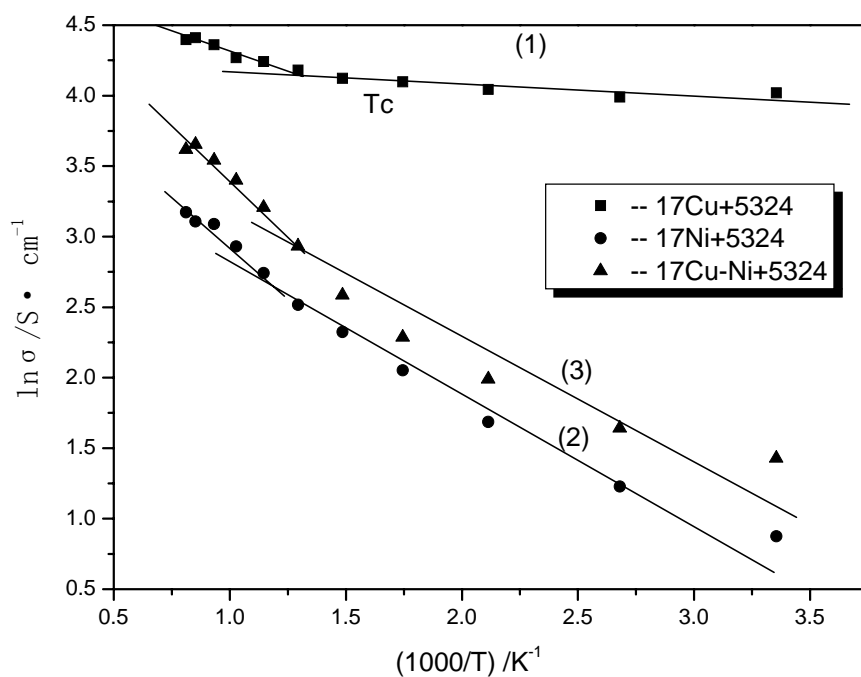


图 5-3 17M+ “5324” 金属陶瓷的高温电导率

Fig 5-3 High temperature electric conductivity of 17M+ “5324” cermets

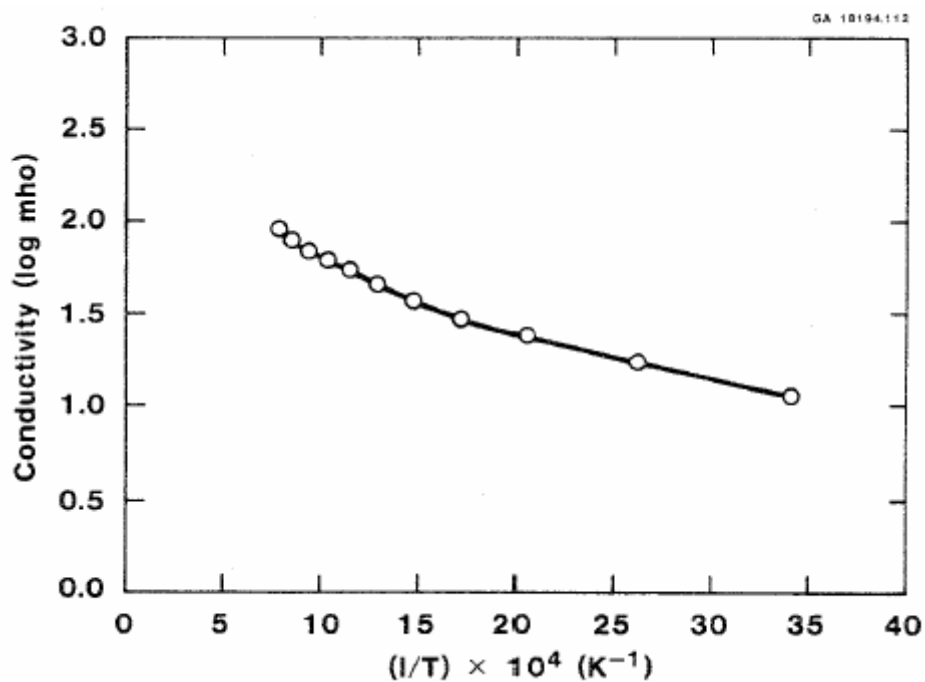
图 5-4 Alcoa 公布的 17Cu+ “5324” 金属陶瓷的高温导电性 ^[11]

Fig. 5-4 High temperature electric conductivity of 17Cu+ “5324” cermets published by Alcoa

对 17M+ “5324” 金属陶瓷样品进行金相分析，以考察其微观形貌和金属分

布情况。分析结果如图 5-5 所示,从中不难看出:17Cu+“5324”和 17Cu-Ni+“5324”中都有较大颗粒的金属相,表明在液相烧结时金属相有明显的聚集;相比之下,17Ni+“5324”的样品内部金属 Ni 较细,分布较为均匀。但是,这种金属相的“聚集”和“分布均匀”并没有带来较好的导电性。这一实验结果是出人意料的。

一般来说,金属陶瓷的导电性与诸多因素有关,如金属相的种类,金属陶瓷的致密度,金属相的分布,晶体缺陷浓度等等。具体在目前的体系下,对金属相的导电性能,金属 Cu 优于金属 Ni;对于金属陶瓷的致密度,表 5-2 表明以 Cu、Ni 和 Cu-Ni 对应的金属陶瓷其致密度相差不大;对于金属相分布,图 5-5 表明成分为 17Ni+“5324”的金属相分布更为均匀,根据张刚等人的研究,金属相的均匀分布应该更有利于导电性的提高^[71];对于缺陷浓度,17M+“5324”这一组金属陶瓷是在同一种气氛下烧结的,故在低氧分压气氛下产生的晶体缺陷浓度也应该相近;然而,图 5-3 表明 17Cu+“5324”的高温导电性最好,这意味着在致密度相近的情况下,金属种类的不同对导电性的影响可能超过金属相分布这一因素,因而导致以 Cu 为金属相的金属陶瓷导电性能更佳,此现象还有待进一步研究证实与解释。

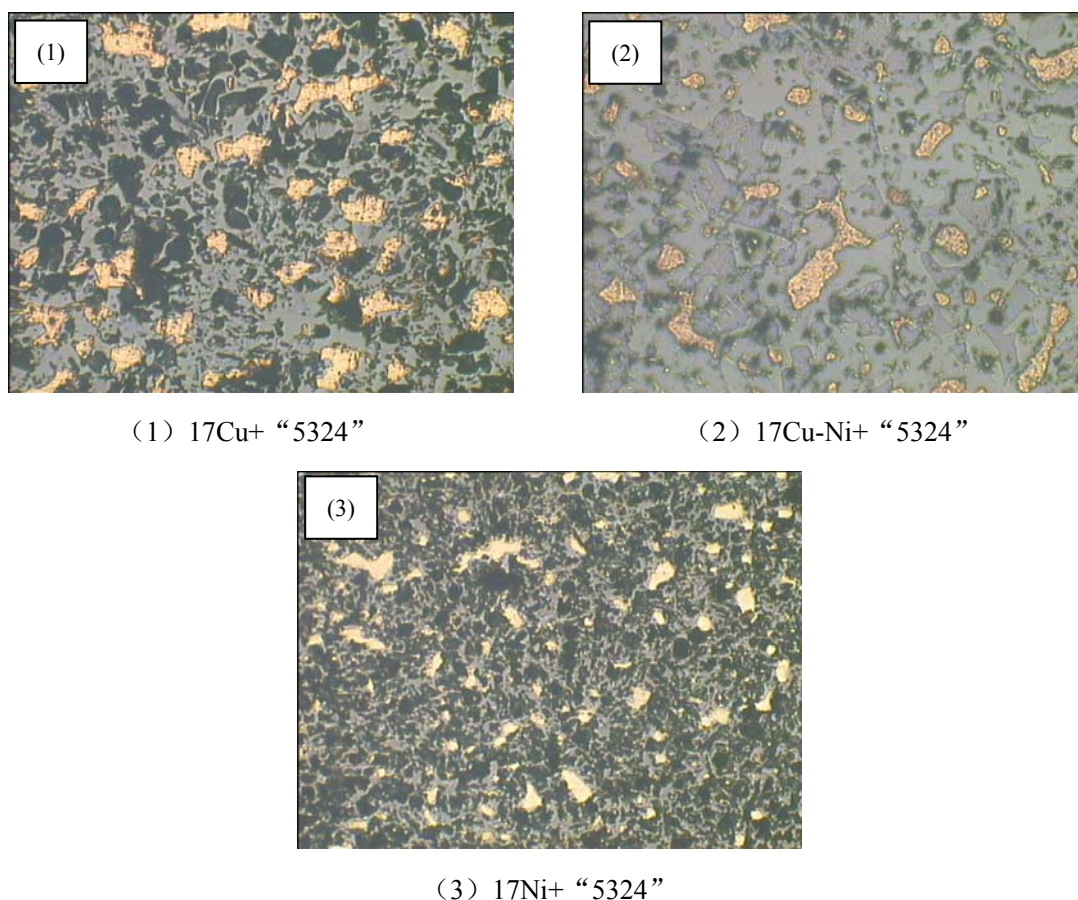


图 5-5 17M+ “5324” 金属陶瓷金相照片, $\times 200$

Fig. 5-5 the microstructure of 17M+ “5324” cermets, $\times 200$

5.3.2 金属相对 17M+ “5324” 金属陶瓷耐腐蚀性能的影响

不同金属相的金属陶瓷的饱和溶解度列于表 5-4。如前所述，金属陶瓷中金属相在腐蚀过程中首先与电解质作用进入熔盐本体成为杂质离子，而在本节实验样品的烧结过程中由于产生了液相烧结，部分金属相溢出至阳极表面，为了消除它们可能带来的电解质中杂质离子浓度过高，得到较真实的饱和溶解度的数据，样品表面金属预先用浓硝酸清洗，去除。

由于高温熔盐体系实验结果的准确性和可靠性受到诸多因素的影响，本实验中对成分同为 17Ni+ “5324” 样 040622-1 和样 040622-5 的饱和溶解度进行了重复实验，实验结果列于表 5-4。由表 5-4 可以看出，两次实验中 Fe 的相对偏差为 13.5%，Ni 的为 6.3%，结果重现性较好。

表 5-4 17M+ “5324” 金属陶瓷在所用电解质中的饱和溶解度

Table 5-4 The solubilities of 17M+ “5324” cermets in selected electrolyte

实验日期	样品编号	样品成分	分析结果/ ppm		
			Fe	Ni	Cu*
040819	040622-7	17Cu+ 5324	475.32	144.88	225.67
040820	040622-10	17Cu-Ni+ 5324	451.50	124.85	228.24
040820	040622-5	17Ni+ 5324	506.03	123.70	--
040706	040622-1	17Ni+ 5324	574.53	131.45	--

*注：Cu 背景值取为：25.59ppm

表 5-5 其它研究者测试的 NiFe_2O_4 基陶瓷及金属陶瓷饱和溶解度实验结果

Table 5-5 The solubilities of NiFe_2O_4 -based ceramics and cermets by other researchers

研究者	实验条件	样品成分	杂质含量/ ppm		
			Fe	Ni	Cu
P. Chin 等人 [91]	980℃， CR=3.0, 饱和 氧化铝	17 wt% Cu- “5324”	280~330	160~220	80~230
David H. Deyoung 等 人 [11, 67]	1000℃， CR=2.2, 6.5 wt% Al_2O_3 ,.	NiFe_2O_4	580	90	--
R. A. Christini 等人 [68]	960℃，CR= 2.12, 5.1 wt% Al_2O_3 , 5	NiFe_2O_4	510~610	60~70	--

wt% CaO					
赖延清, 田忠良等 ^[85]	960 °C, CR=2.3, 5 wt% Al_2O_3 , 5 wt% CaF_2	NiFe_2O_4	695~720	84~ 85	--
CaF ₂					
秦庆伟 ^[83]	980 °C, CR=2.3, 5 wt. % CaF_2 , 5 wt% Al_2O_3 ,	NiFe_2O_4	640	80	--
wt% Al_2O_3 ,					
Kazuo Horinouchi 等人 ^[92]	1000 °C, CR=2.2, 10 wt% Al_2O_3	NiFe_2O_4	500	200	--

表 5-5 列出了近年来有代表性的 NiFe_2O_4 基陶瓷及金属陶瓷的饱和溶解度测试结果。由表 5-5 可以看出，即使对于成分同为 NiFe_2O_4 陶瓷，各测试数据都有较大差别，其中电解质中 Fe 的含量在 500-720 ppm 范围内不等，而 Ni 的含量在 60-200 ppm 内。当前测得的金属陶瓷的饱和溶解度中，Fe（451.50 ppm~ 574.53 ppm）和 Ni（123.70 ppm~ 144.88 ppm）大致在上述范围以内，表现出与纯 NiFe_2O_4 陶瓷相近的溶解性能。

对于 NiFe_2O_4 基金属陶瓷，其静态腐蚀下的溶解度数据仅见 P. Chin 等人的报道。与本实验中结果相比，Fe 的溶解度有一定差别，P. Chin 等人的测量结果在 280~330 ppm 内，而目前实验数据为 475.32 ppm；Ni 的数据比较接近，P. Chin 等人的在 160~220 ppm 内，本实验结果为 144.88 ppm；P. Chin 等人测得 Cu 的溶度有较大波动，范围在 80~230 ppm 之间，本实验结果为 225.67 ppm。造成这些数据产生差别的原因可能是测试温度（954 °C 和 980 °C）和电解质成分（CR=2.3 和 CR=3.0；5 wt% CaF_2 和未加 CaF_2 ）的细微差异，且高温熔盐实验本身较大的系统误差和电解质取样，分析的方法误差都可能引入一定的差别，因此可以说这两组数据比较接近。

用 X 荧光分析仪对电解过程中的电解质取样进行分析，测定其中 Fe、Ni、Cu 的含量（ppm），分析结果如表 5-6 所示；其他研究者对电解时电解质中杂质含量的分析结果列于表 5-7。

表 5-6 电解过程电解质中杂质 Fe、Ni、Cu 的含量变化 /ppm

Table 5-6 The Fe, Ni, Cu concentrations in the bath during the electrolysis

编号	成分	Fe	Ni	Cu*
040513-5	17Cu+ 5324	150.89	96.09	59.20
040513-6		138.28	108.94	60.01
040513-7		131.70	114.03	62.93
040513-8		131.70	108.47	65.82
平均值		138.14	106.88	61.99
040517-4	17Ni+ 5324	120.11	130.36	--
040517-5		133.13	113.43	--
040517-6		180.48	110.54	--
040517-7		223.84	126.24	--
040517-8		231.21	100.87	--
平均值		177.75	116.29	--
040509-5	17Cu-Ni+ 5324	177.76	99.10	90.53
040509-6		179.20	96.50	92.61
040509-7		192.21	105.31	75.11
040509-8		203.19	110.64	72.87
平均值		188.09	102.89	82.78

*注：Cu 背景值取为：25.59ppm

表 5-7 其它研究者对采用 NiFe_2O_4 基金属陶电解时电解质中杂质含量的分析结果Table 5-7 The impurity ion contents in electrolyte during electrolysis measured by other researchers when adopting NiFe_2O_4 -based cermets inert anode

研究者	实验条件	样品成分	杂质含量/ ppm		
			Fe	Ni	Cu
Loretsen 等 人（电解阴极 有铝） ^[62]	960℃， CR=2.29，5 wt% CaF_2 ，饱 和氧化铝	17 wt% Cu-83 wt% NiFe_2O_4	100-130	~32	~50
Stanislaw Pietrzyk 等人 ^[93]	980 ± 3℃， CR=2.7，饱和 氧化铝浓度， 氩气氛中，	17%Cu- “5324”	517	62	297
E. Olsen 等人*（电解 阴极有铝） ^[25]	960℃，CR= 1.5，6.5 wt% Al_2O_3 ，	3 wt% Ni- 17 wt% Cu- 80 wt% “5324”	170	80	50

将表 5-6 中杂质含量的“平均值”与表 5-7 中成分相近的惰性阳极电解时电解质中杂质含量相比较,我们发现:对于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO-Cu}$, 本实验的 Fe (138.14 ppm)、Cu (61.99 ppm) 含量与 Lorentsen 等人的 Fe (100-130 ppm) 和 Cu 值 (~50 ppm) 十分接近;但其 Ni 含量 (106.88 ppm) 和 Lorentsen 等人的 Ni 含量 (~32 ppm) 有一定出入。而与 Stanislaw Pietrzyk 等人的实验结果比较,在 Fe、Ni 和 Cu 三方面都有较大差别,这进一步体现了熔盐电解实验数据的不一致性。而对于成分为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO-Cu/Ni}$ 的金属陶瓷,本实验中 Fe、Ni 和 Cu 的平均值分别为 188.09 ppm, 102.89 ppm 和 82.78 ppm 与 E. Olsen 等人相应的 170 ppm, 80 ppm 和 50 ppm 十分接近。由上述比较可以看出,本实验测得的电解质中杂质离子浓度具有较高的可信度,较准确地反映了金属陶瓷本体材料在电解时的耐腐蚀性能。

对比表 5-4 和 5-6 中数据还可以发现,在通电情况下金属陶瓷惰性阳极的耐腐蚀性似乎优于相同电解质条件下的未通电“静态”耐腐蚀性。特别是 Fe 和 Cu,以 17Cu+“5324” 为例,在“静态”腐蚀条件下,其中 Fe、Ni 和 Cu 的溶解度分别为 475.32 ppm、144.88 ppm 和 225.67 ppm,而在电解条件下,相应的平均值为 138.14 ppm、106.88 ppm 和 61.99 ppm。这是一个有趣的现象,与第三章不同 NiO 含量时金属陶瓷的实验现象类似。

造成这种现象的原因是复杂的,其一,在通电情况下金属陶瓷中的金属相可能出现 Gary P. Tarcy 所述的钝化现象^[69],即部分金属被氧化,且与电解质组分如 Al_2O_3 形成稳定的化合物,将阳极基体与电解质隔离开来,从而抑制了惰性阳极的腐蚀,保护了阳极。此外,由于惰性阳极在电解时阳极附近会析出氧化性气体,该气体对阳极表面金属的氧化可能有利于耐腐蚀性的提高。但其中具体的原因尚有待于进一步研究。

此外,基于表 5-6,对金属相分别为 Cu、Ni 和 Cu-Ni 的金属陶瓷电解时电解质取样中 Fe、Ni 和 Cu 含量对时间作图,分别如图 5-6, 5-7 和 5-8 所示。

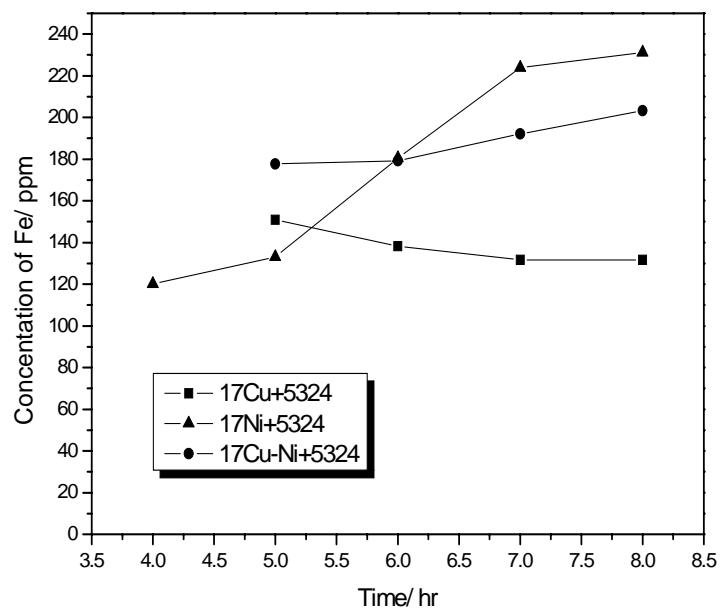


图 5-6 用 17M+ “5324” 电解时电解质中不同时间时 Fe 的含量

Fig 5-6 Contents of Fe in the melt as a function of time during aluminum electrolysis with 17M+ “5324” .

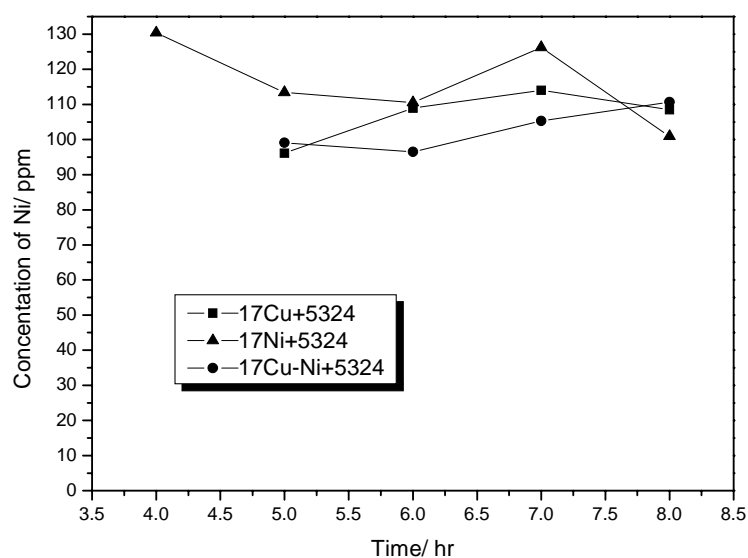


图 5-7 用 17M+ “5324” 电解时电解质中不同时间时 Ni 的含量

Fig 5-7 Contents of Ni in the melt as a function of time during aluminum electrolysis with 17M+ “5324” .

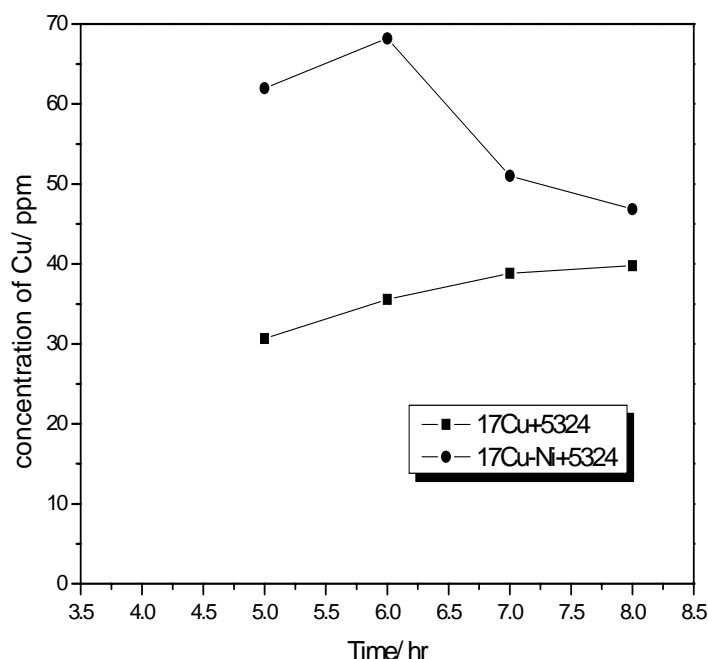


图 5-8 用 17M+ “5324” 电解时电解质中不同时间时 Cu 的含量

Fig 5-8 Contents of Cu in the melt as a function of time during aluminum electrolysis with 17M+ “5324” .

显然，从这组图很难判断哪种金属相的金属陶瓷具有较好的耐腐蚀性能。部分电解质试样中杂质离子浓度似乎在电解时间 8 个小时范围内尚未达到平衡，如图 5-6 中 17Ni+ “5324” 的 Fe 含量；图 5-7 显示，各阳极对应 Ni 的含量在较小的范围内波动，这可能说明不同金属相对惰性阳极中 Ni 元素的腐蚀影响不大；而图 5-8 中 17Cu-Ni+ “5324” 对应的电解质中 Cu 含量波动较大。

之所以出现这样实验结果，其原因是多方面的。其一，对于 $\phi 20 \times 40 \text{mm}$ 的小样品，根据表 5-2，各样品之间致密度相差不大，在较短的电解时间—8 个小时，且在 Al_2O_3 饱和的实验条件下，尚不足以区分比较这几种金属相下金属陶瓷的耐腐蚀性能。从这个角度来说，下一步研究应进行时间更长，对惰性阳极而言实验条件更恶劣的电解实验。

其二，高温熔盐电解实验本身的复杂性决定了获得实验规律的难度。Alcoa 公布的技术报告针对金属陶瓷惰性阳极作了长时间 165 个小时的电解实验，得到了图 5-9 所示的电解质中杂质离子浓度随时间的变化图。由图 5-9 可以看出，各种离子浓度的偏差是相当大的，说明电解过程中电解质杂质浓度由于受到诸多因素如气体扰动、取样位置等的影响波动很大，要得到确切的实验规律尚需要大量细致重复的实验。

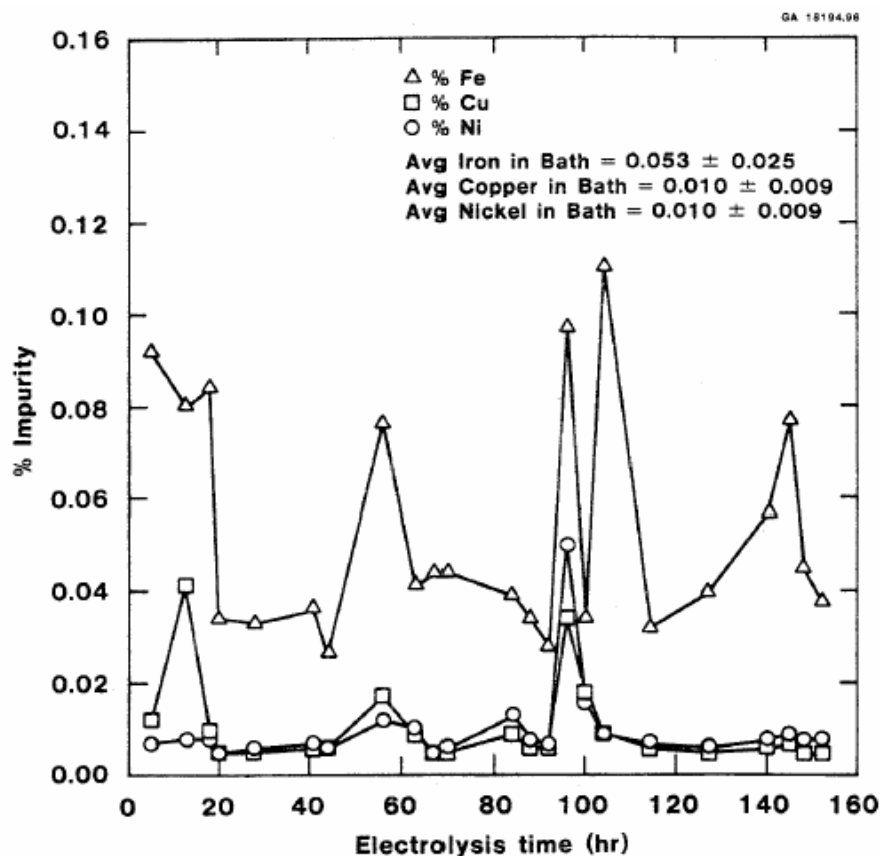


图 5-9 Alcoa 公布的 17Cu+ “5324” 惰性阳极长时间电解时电解质中杂质随时间的变化^[11]

Fig. 5-9 The electrolyte contamination versus time using 17Cu+ “5324” cermet inert anode in long-time electrolysis, by Alcoa

其三,大量的实验数据表明^[11],在采用惰性阳极的铝电解槽中,大部分溶入电解质的杂质离子都进入了阴极铝液;而对惰性阳极耐腐蚀性一个最直接的评判标准就是阴极产铝中杂质离子浓度的是否达到产业标准。所以,与分析电解质比较而言,应当用阴极产铝的品质来比较各材料的耐腐蚀性能。不幸的是,本节实验中由于某些不明原因尚未得到铝。但如前所述,表 5-6 和表 5-7 的对比分析表明,本实验中的数据与其它研究者得到铝后分析电解质的结果吻合较好,能一定程度的反映材料的耐蚀性。

5.4 本章小结

(1) 制备出金属相原料分别为 Cu、Ni 和 85Cu-15Ni 混合粉的金属陶瓷,致密度较高且比较接近,其相对密度平均值分别达到 93.41%, 94.29%和 95.42%; 17Cu+ “5324” 的高温导电性最好,在 960℃时达到 $81.17 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且所有金属陶瓷阻温曲线符合半导体特性;

(2) 测定了 17M+ “5324” 在电解质中的饱和溶解度,结果表明,上述三

种金属相下金属陶瓷饱和溶解度十分接近；而将这三种金属陶瓷作惰性阳极进行电解实验时，其电解质中杂质离子含量十分接近；但该结果与饱和溶解度相比有一定程度的下降，如 Fe 的含量就由饱和溶解度的 451.50 ppm~ 574.53 ppm 降至 120.11 ppm~231.21 ppm 范围内。

第六章 电解质中杂质离子分布特征及其对惰性阳极腐蚀率计算的影响

6.1 引言

如 4.3.1 节中所述, 电解过程中杂质离子如 Ni、Fe 在冰晶石熔体中可能分布不均匀; 对于杂质离子在电解质及阴极铝中的迁移和分布, 以前鲜有报道, 较有代表性的如下:

1986 年美铝一份报告指出^[11], 对铝液上面覆盖的灰色电解质层分析发现, 该层中的 Fe、Ni 杂质含量远大于白色本体电解质中的, 接近于铝中的杂质含量。

P. Chins 在不通电的情况下对 Ni、Fe、Cu 在电解质中的分布进行了研究^[91]。结果发现在不通电情况下, 从惰性阳极进入电解质中的 Ni、Fe、和 Cu 分别有 55%, 63%和 13%被还原且与预先加入的铝形成合金; 其余杂质如 Ni 和 Fe 集中在电解质本体中, 而 Cu 主要集中在铝液附近 1-2mm 后的薄层中;

R. Keller 研究了通电电解条件下 Fe, Ni、Sn 的传质^[46]; 认为该过程的控制步骤是杂质离子在电解质中的传质过程, 并把惰性阳极的腐蚀近似为其中氧化物组分的化学溶解。基于此, 探讨了溶解速度与电解质中杂质离子浓度的关系, 并讨论了杂质离子在铝液周围的部分还原, 以及与铝的不完全合金化等现象。

本章拟通过进一步实验, 验证电解过程中存在的杂质离子分布不均这一实验现象, 并通过理论分析揭示产生此现象的原因以及该现象对惰性阳极腐蚀率计算可能带来的影响。

6.2 实验

6.2.1 材料制备

实验原料及其制样设备同 3.2.1, 惰性阳极制备工艺同 3.2.2。

惰性阳极成分选为 17Ni- (10NiO-NiFe₂O₄) 金属陶瓷, 其陶瓷相中 NiO 相对于 NiFe₂O₄ 计量比过量 10%。由于本实验要求惰性阳极较长, 阳极生坯尺寸为 $\phi 20 \times 60 \text{mm}$ 。

6.2.2 惰性阳极的连接和电解实验

惰性阳极与导杆的连接与 4.2.1 相同, 在此从略。所用的电解质原料、成分

和其它实验条件均与 5.2.3 相同。为了方便在阴阳极之间取样，进而研究电解过程中离子在其间的浓度变化，特设计了结构如图 6-1 所示的“准”竖式电解槽。图 6-1 中的石墨坩埚底部放有一直径与石墨坩埚内径相同的刚玉片，确保其底部大致绝缘，故电解阴极为坩埚侧壁；可以近似地认为，在阳极浸入部分的 2cm 内从圆心到圆周电力线均匀分布，其中的某个切面阴阳极间可用平板电容器等效。

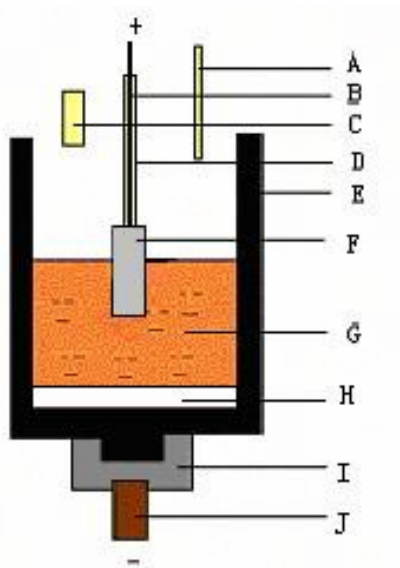


图 6-1 实验电解槽

Fig. 6-1 Experimental cell

A- Alumina tube for withdrawing bath; B- Stainless steel anode rod; C- Alumina feed tube; D- Alumina sleeve; E- Graphite crucible; F- Inert anode; G- Electrolyte; H- Alumina plate; I- Graphite mechanical support; J- Stainless steel cathode rod

实验过程操作与 4.2.2 中相似，不同的是本实验中电解质配量为 800g。

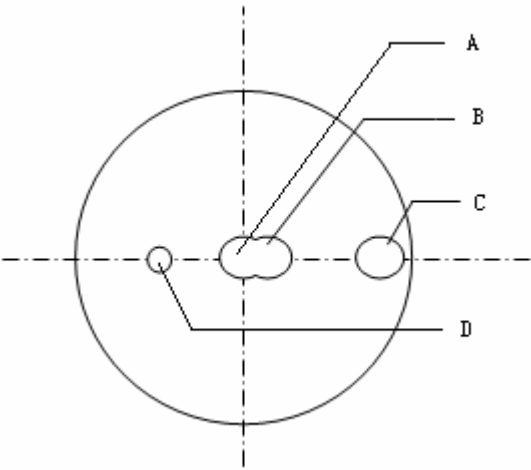


图 6-2 电解槽俯视简图

Fig. 6-2 The vertical view of experimental cell

A- for inert anode; B- for withdrawing bath near anode; C- for withdrawing bath near cathode; D- for alumina feeding

为了考察不同电流密度下离子浓度的变化情况，在本次实验中电流密度分别保持为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ （导电面积按阳极底部导电 80% 计算），在每种电流密度下电解 2 个小时，整个电解实验进行 8 个小时。电解质取样点如图 6-2 所示，包括固定在阳极附近 B 点和阴极碳坩埚附近 C 点；电解开始后每隔半小时取一次样，每次取样高度保持为 2cm 左右，保证取样点处于阴阳极间的均匀电场内。

6.2.3 性能检测

电解质取样在冷却后，用 Philips PW2424 型 X 射线荧光光谱（XRF）分析电解质取样中 Ni、Fe 的含量。为了估算阳极腐蚀率，我们参照文献[77, 84]用饱和 AlCl_3 溶液洗去粘附的电解质后，测量比较电解前后阳极直径的变化。

6.3 结果与讨论

6.3.1 电解进行中槽电压的变化

电解过程中的槽电压变化如图 6-3 所示，图中与横坐标平行的虚线为本实验条件下氧化铝对应的分解电压，即 2.18V。

从图 6-3 中可以发现许多有趣的现象。整体上看，电压呈台阶状，大约每两个小时，电压上升一个台阶，共有三次突增，这是由于电流密度分别从 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

上升到 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的结果。而在每一段电流密度恒定的情况下, 槽电压上小小的波动是加氧化铝或其它外界干扰造成的。

在每段中槽电压的总体趋势是仍缓慢上升, 其中原因比较复杂: 可能由于电解质中某一组分如 AlF_3 的挥发或其他因素引起的电解质导电性能降低; 电解质的挥发导致惰性阳极与电解质的接触面积减少, 接触处电阻增大; 金属陶瓷惰性阳极中金属相受腐蚀流失后, 阳极导电性降低, 引起阳极上电压损失变大, 等等。

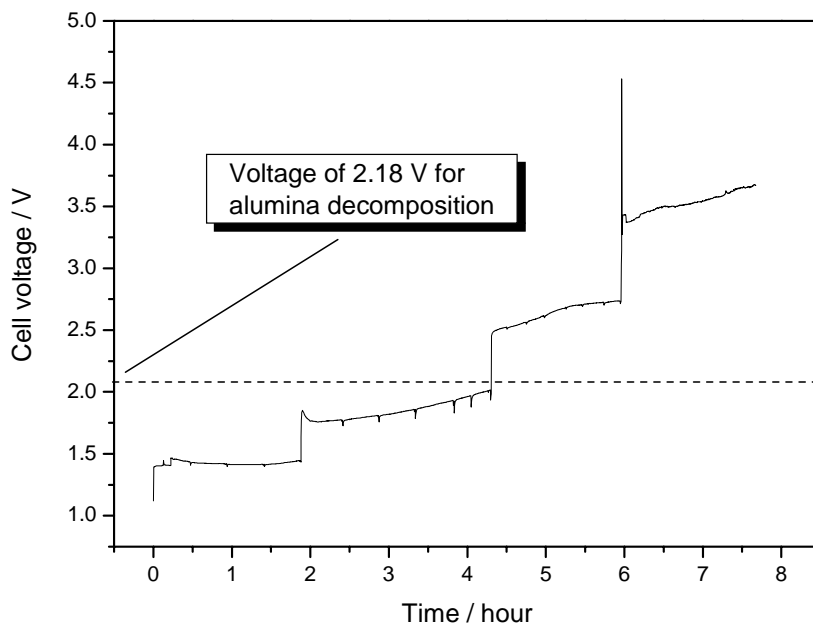


图 6-3 实验过程槽电压的变化

Fig. 6-3 Cell voltage curve v. s. time in the experiment

另外从图 6-3 上可以看到, 在电流密度分别为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 相应的槽电压是低于现体系下氧化铝分解对应的电压 2.18 V 的。这在我们以前的研究中也遇见过^[83], 其中的原因是复杂的。当电解刚开始, 电流密度较小时, 造成槽电压过低的原因可能是发生的电化学反应并非氧化铝分解, 而是金属陶瓷 $17\text{Ni}-(10\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ 本身发生的金属相的化学溶解, 简单的表示即



随着电解实验的进行, 若阴极有铝析出, 则电解质中 Al_4C_3 的生成即反应 (6-6) 的进行也可能导致槽电压过低^[94]。



此外, 溶解在电解质中的 Al 在阳极附近被析出的 O_2 氧化, 可能导致槽电压过低^[95]。

6.3.2 电解过程电解质中阴阳极附近杂质离子浓度的变化

电解过程中电解质取样中杂质 Ni 的含量变化如图 6-4 所示。由图 6-4 可知，几条虚线把整个图形从左到右分成四个区域，其对应的电流密度分别为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从图 6-4 可以看出，在整个电解过程中，坩埚中心处阳极附近的 Ni 含量比较平稳，这一方面说明因阳极腐蚀而进入电解质中的 Ni 能有效地迁移开来，不会造成阳极附近的 Ni 富集。另一方面可能由于金属陶瓷惰性阳极的金属相为 Ni，故阳极区域附近的 Ni 会通过金属相的腐蚀一直得到有效的补充，从而没有出现 Ni 离子浓度的降低。而坩埚边缘处即阴极附近 Ni 在初期较为平稳，但当电流密度加大到 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 并保持一个半小时后，其波动较大；更大的电流密度下同样存在 Ni 含量的起伏，其中原因有待于进一步研究。

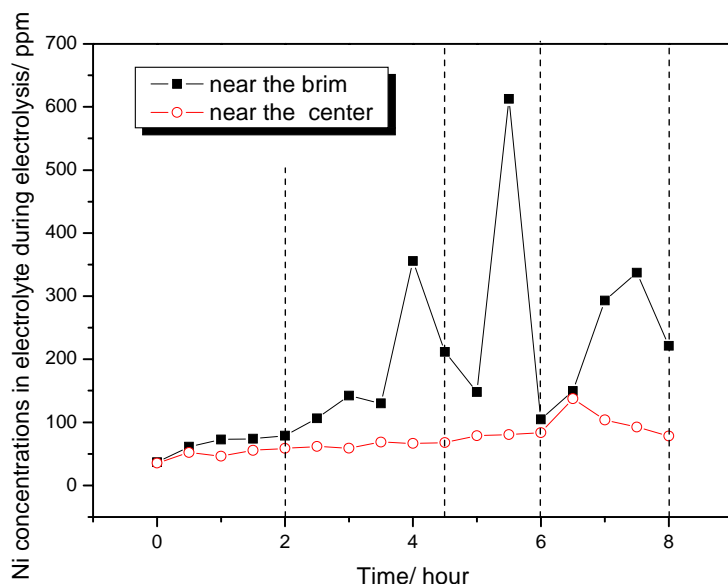


图 6-4 电解时中心和边缘位置 Ni 含量随时间变化

Fig. 6-4 Ni concentrations in bath v.s. time during electrolysis

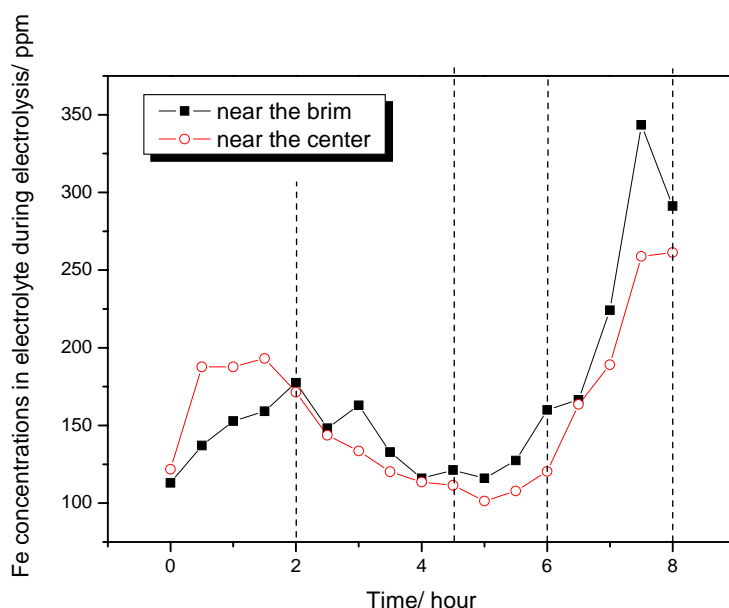


图 6-5 电解时中心和边缘位置 Fe 含量随时间变化

Fig. 6-5 Fe concentrations in bath v.s. time during electrolysis

由图 6-4 中信息可作如下推论：较低电流密度 ($0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 下，坩埚边缘处和中心处电解质中杂质 Ni 的浓度相差不大，说明在这种条件下 Ni^{2+} 能有效扩散开来，从而在电解质中分布较为均匀；当电流密度增加至 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，杂质 Ni 在这两处的浓度差异逐渐增大，这可能是由于电场的作用超过浓度梯度的作用而占据主导；当电流密度为 $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，这种主导继续存在，然而在 6 小时处由于某种原因，导致边缘处 Ni 浓度突然下降，几乎与坩埚中心处的 Ni 含量相近；电流密度为 $2.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，电场作用完全占据主导，坩埚中心处的 Ni 含量再次上升，两处的 Ni 浓度差值逐渐增大。

电解时坩埚中心和边缘位置 Fe 含量随时间的变化如图 6-5 所示。由图 6-5 可知，Fe 浓度的整体变化比较复杂，可能牵涉到更为复杂的迁移、化学反应、电化学反应过程。在 2~5 个小时内，不管是坩埚中心处还是边缘处的 Fe 浓度都出现下降，可能是一方面边缘处 Fe 与碳阴极发生某些反应而消耗，一方面从阳极出来的 Fe 有限，而在电场力占主导的较大电流密度下，Fe 的迁移速度较快，因而坩埚中心处 Fe 的浓度也降低。

比较石墨坩埚中心和边缘处浓度可以推断：阳极电流密度为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，化学位梯度作用主导时，由于 Fe 离子的扩散能力有限，中心处阳极腐蚀产生 Fe 不能够有效地扩散开，造成中心处浓度值高于边缘处。Olsen 采用 $17\text{Cu} + \text{“5324”}$ 金属陶瓷惰性阳极^[22, 25]，在电流密度为 $0.8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下，估算出电解质中 Ni 和 Fe 的迁移系数分别为 1.92×10^{-4} 和 $3.05 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，支持了电解条件下，

Fe 在电解质中的迁移能力差于 Ni。当电流密度为 $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电场力作用增强, Fe 的迁移速度随之加快, 可能是由于边缘处 Fe 的消耗引起整体浓度下降; $1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 一开始仍然保持前一阶段的趋势, 而过了一段时间, Fe 浓度大幅度增长, 由图 6-3 可得此时槽电压已高于 3.5V, 如此高的电位下由 4.3.2 中分析, 惰性阳极基体可能已经产生了灾难性腐蚀。

电解质中杂质离子, 无论是 Ni 还是 Fe, 其在中心处和边缘处的浓度变化由两个相反作用决定: 一方面是离子的聚集速度, 另一方面则是离子的消耗速度。当离子的聚集速度大于消耗速度, 则表现为该处离子浓度的下降; 反之, 则表现为该处离子浓度的上升。中心处的 Ni、Fe 离子的聚集速度取决于惰性阳极的腐蚀速度, 消耗速度则取决于离子的迁移速度和离子发生化学、电化学反应的速度; 边缘处的 Ni、Fe 离子的聚集速度取决于离子由中心处向边缘处的迁移速度, 消耗速度取决于离子在边缘处发生化学、电化学反应的速度。如在较低的电流密度下如 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电场力作用较弱, 中心处从阳极基体腐蚀入电解质的杂质离子主要靠物理扩散作用迁移开来, 此时是否出现离子的聚集现象, 取决于各自离子的物理扩散速度是否大于惰性阳极的腐蚀速度。

6.3.3 理论分析

在本章所用的实验槽上, 通电时假设电解槽的某个轴截面上阴阳极间形成一对平板电容器, 如图 6-6 所示。本章中仅考虑杂质阳离子在水平方向(阴阳极间电场方向)受到的作用。它们在水平迁移时主要受到三种力的作用, 即极间电场力、化学位梯度引起的扩散作用力、电解质本身的粘滞力。在电解初期, 电解质中的腐蚀生成的杂质离子如 Ni^{2+} , Fe^{3+} 仅存在于阳极表面附近, 由于阳极气泡的扰动, 阳极附近某个区域内杂质离子浓度均一。电解质本体中这些带正电的离子由于电场力和化学位梯度影响而向阴极迁移, 但电解质的粘滞力会在一定程度上减缓这一过程, 迁移到阴极表面的离子得到电子而被还原。随着迁移的进行, 阴极附近区域杂质离子浓度逐渐升高, 超过一定阈值(Critical value)后, 化学位梯度方向变反, 离子可能向阳极反迁移, 达到平衡时, 假设离子在水平方向仅受电场力和物理扩散作用。

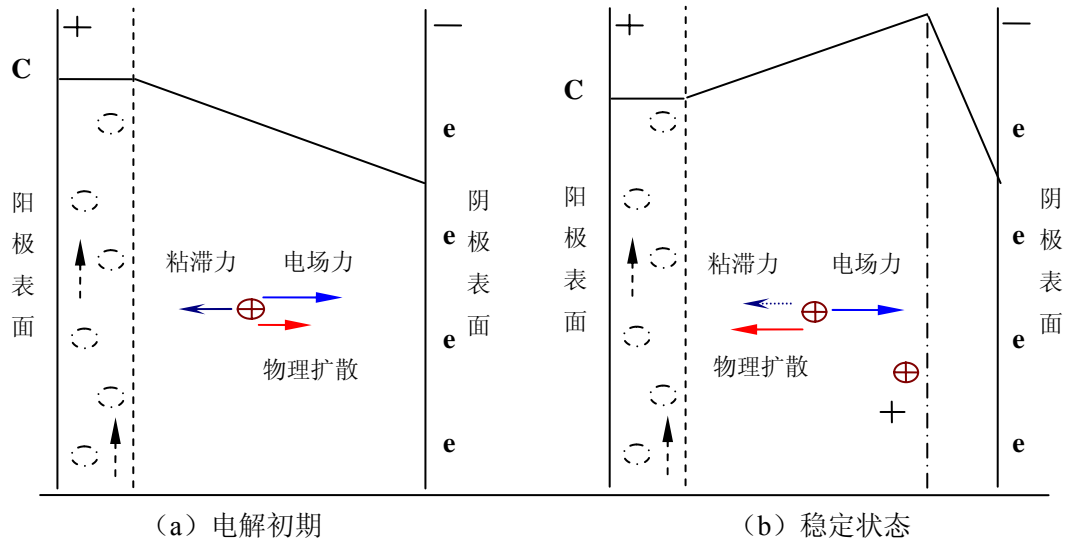


图 6-6 电解时杂质离子在电解质中的受力示意图

Fig. 6-6 A schematic diagram showing ion in electrified bath

离子发生扩散时，其流量可表示为菲克第一定律：

$$J_i = -D_{\text{扩}} \frac{dC_i}{dx}, \quad (6-1)$$

其中： J_i —— 离子的流量， $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

$D_{\text{扩}}$ —— 离子对应的扩散系数， $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；

$\frac{dC_i}{dx}$ —— x 处离子的浓度梯度， $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-4}$ 。

当电解池中插入两个电极时，离子电导的流量可表示为：

$$J_{\text{电导}} = \bar{u} C \vec{f} \quad (6-2)$$

其中： $J_{\text{电导}}$ —— 离子电导的流量， $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

\bar{u} —— 绝对淌度， $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$ ；

C —— 为离子浓度， $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；

\vec{f} —— 是该离子受的电场力，N。

在本实验中，阳离子如 Ni^{2+} ， Fe^{3+} 向阴极扩散时，改变外电场使电极带上正电荷，平衡时两种扩散抵消而使其净流量为零，即 $J_{\text{扩散}} + J_{\text{电导}} = 0$ 。根据 (6-1)

和 (6-2) 式，得出：

$$-D_{\text{扩}} \frac{dC}{dx} + C \bar{u} \vec{f} = 0 \quad (6-3)$$

$$\text{因而, } \frac{dC}{dx} = \frac{\bar{u} C \bar{f}}{D_{\text{杂}}} \quad (6-4)$$

对于固定的体系, 可认为式中 \bar{u} , \bar{f} , $D_{\text{杂}}$ 为常数, 则有 $C = C_0 e^{\frac{\bar{u}\bar{f}}{D_{\text{杂}}}x}$, 其中 C_0 为 $x=0$ 时, 即阳极表面处杂质离子浓度。由此可以看出, 在电场力和化学梯度的共同作用下, 电解质本体中杂质离子浓度随离阳极的距离符合波尔兹曼分布规律, 而不是简单的线性扩散关系。

显然, 本实验对 Ni、Fe 杂质离子在电解质中分布规律的研究十分粗浅, 分析也相当简单, 甚至缺乏充足, 令人信服的证据, 若要深入了解这些离子在惰性阳极本体—电解质—阴极铝之间的传质, 尚需要大量系统的工作; 但是, 笔者认为上述理论分析和实验结果足以证实杂质离子在电解质中并非均匀分布, 而这种不均匀对惰性阳极腐蚀率的估算有重大影响。

6.3.4 电解质中杂质分布及其对腐蚀率测量的影响

关于上述杂质元素在电解过程中在熔盐内形成浓度梯度, 其原因是复杂的。静态腐蚀即非极化状态下的腐蚀时, 可以把惰性阳极的腐蚀简单地看成某种氧化物组分 (如 NiFe_2O_4) 的化学或物理溶解, 溶解后的杂质离子以某种速度向电解质本体扩散, 一定条件下形成浓度梯度, 其浓度从阳极向阴极逐渐降低, 而且该浓度梯度随着时间的延长或熔体的扰动将逐渐消除。但是, 在通电电解的情况下, 情况会更复杂, 一方面杂质离子同样可在熔体中扩散迁移; 另一方面, 该传质过程又会受到诸多其它因素影响, 如 (1) 阳极气体的析出对电解质的扰动作用将有助于消除杂质离子在阳极区域的富集; (2) 杂质离子在电场力作用下向阴极定向迁移, 此种迁移方向可能与物理迁移的方向相反; (3) 阳极附近产生的杂质离子在向阴极迁移过程中, 被返溶入电解质的阴极铝还原, 或者到达阴极表面后将被阴极铝液或 C 还原, 该些作用使得阴阳极间浓度梯度增大, 加速它们向阴极的迁移传质过程, 等等, 这些因素在研究通电情况下杂质离子传质时都应当加以考虑。

本章主要针对惰性阳极腐蚀率的估算, 考察这种传质对估算结果的影响。电解质中杂质含量的确定直接影响到阳极腐蚀率的测定。目前腐蚀率测定方法主要有三种: (1) 测定试样腐蚀前后的质量变化以确定腐蚀率^[77, 84]; (2) 测定试样腐蚀前后的体积变化以确定腐蚀率^[77, 84]; (3) 分析电解质及铝液中杂质含量变化来确定腐蚀率^[24, 25, 29, 46]。

前两种方法较为相似: 电解实验前测量阳极的质量和体积, 实验后阳极

样品用 30 wt% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和水清洗掉粘附的电解质，再测量其质量和体积，基于这种质量和体积的变化来估算阳极的腐蚀率。该类方法的缺陷是很明显的，其一，渗入到阳极内部的电解质，或者与阳极基体发生其它反应生成的某些物质并不能通过简单的清洗去除或定量测量；其二，由于各种原因引起的阳极膨胀和变形在电解过程中经常出现，会带来体积测量的困难和误差。

近期的研究者都倾向采用方法（3）。Vladimir Blinov^[29]提到如下公式：

$$V_c = \frac{C_{\text{Cu}(m)} \cdot M_{\text{Al}}}{C_{\text{Cu}(cer)} \cdot \tau \cdot S} \quad (6-7)$$

其中 $C_{\text{Cu}(m)}$ ， $C_{\text{Cu}(cer)}$ 分别表示产出铝和金属陶瓷基体中 Cu 的质量含量， M_{Al} 为产出铝的质量， S 为阳极与电解质的接触面积， τ 为电解时间。公式（6-7）中只考虑到铝中杂质铜的含量，忽略了熔盐电解质中的铜含量，显然是欠全面的。

E Olsen^[24, 25]和 R Keller 等人^[46]考虑到了电解质中的杂质，然而仅仅对某点取样进行分析，再用该分析结果反推至整个电解质中杂质含量，而没有考虑取样点的代表性；本节的实验说明杂质离子在电解质中存在分布不均，如果杂质在电解质内形成了一定浓度梯度，某一点的浓度值并不能反映整个体系中的浓度值。因此，在未弄清熔盐电解质中杂质的分布规律并将其影响消除或扣除之前，仅基于对某点电解质取样中杂质含量来推算阳极腐蚀率是欠妥的。但对于某个特定的系统，笔者认为在固定取样点和取样时间，保证各项实验条件一致的基础上，还是可以通过对所取电解质和铝中杂质含量分析来考察不同材料的耐腐蚀性能，以判别各种材质的相对优劣性。

此外，本研究先后采用了上述（2）、（3）两种方法对第四章中的惰性阳极进行了腐蚀率估算，其中“基于 Ni/Fe 分析的腐蚀率”所用的数据是表 4-1 和表 4-2 中的“稳定后平均值”，估算结果如表 6-1 所示。由表 6-1 可以看出，对同一样品采用（2）和（3）两种不同方法，估算结果差别较大，这表明对于惰性阳极腐蚀率的估算，选择不同的方法可能带来较大差别。不幸的是，许多研究在腐蚀率估算时似乎都忽略了这个影响。

从表 6-1 还可以看出，即使对于同一种方法（3），基于不同元素如 Ni 和 Fe 估算的腐蚀率也不相同，比如对以 Cu 为金属相的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷，阴极铝和电解质中就存在 Cu、Ni、Fe 三种杂质离子，采用不同杂质离子表征的腐蚀率存在很大差异。因此，在杂质离子的选择上必需慎重。从这个角度来说，仅用方程（6-7）来估算是值得商榷的。

表 6-1 基于体积变化和电解质杂质含量分析的腐蚀率计算结果

Table 6-1 The calculated corrosion rates based on the anode size change and bath analysis

编号	试样成分	基于 Ni 分析的腐蚀率/ $\text{cm}\cdot\text{y}^{-1}$	基于 Fe 分析的腐蚀率/ $\text{cm}\cdot\text{y}^{-1}$	电解前后阳极直径的变化/ cm	基于体积变化的腐蚀率/ $\text{cm}\cdot\text{y}^{-1}$
031211-1-2	5Ni-0NiO-NiFe ₂ O ₄	5.42	7.39	0.0051	2.79
031211-2-2	5Ni-9.5NiO-NiFe ₂ O ₄	4.03	3.25	0.0050	2.74
031211-3-2	5Ni-19NiO-NiFe ₂ O ₄	3.81	4.50	0.0055	3.01
031211-4-1	5Ni-28.5NiO-NiFe ₂ O ₄	3.56	3.65	0.0055	3.01
031211-5-1	5Ni-38NiO-NiFe ₂ O ₄	2.56	4.77	--	--

综上所述，在估算惰性阳极腐蚀率时，须考虑不同测量方法、不同杂质离子和离子取样点带来的差异，未考虑这些因素而估算的腐蚀率是难以令人信服的。另一方面，从惰性阳极的发展前景来看，它耐腐蚀性能的优劣急需一个量化的指标来衡量，所以如何建立一套科学客观的评价机制将是下一步的研究重点之一。

6.4 本章小结

(1) 从实验上证实了 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷惰性阳极在电解过程中，组分杂质离子如 Ni、Fe 在电解质中分布的不均匀性，这种分布不均可能受电场力、化学位梯度、电解质粘度，气体扰动等多种因素影响；

(2) 忽略电解质粘度，气体扰动等因素后，用平板电容器模型简单推证了采用惰性阳极电解时，电解质中阳极组分杂质离子在传质过程中可能形成的浓度梯度，杂质离子浓度分布随离阳极的距离符合波尔兹曼分布规律；

(3) 比较研究了基于电解前后阳极尺寸变化和基于电解质中杂质离子浓度两种腐蚀率估算方法，发现用不同方法估算出的腐蚀率值差别较大；而后一种方法由于杂质离子分布的不均性，电解质取样时和杂质离子种类的选择，也可给估算结果带来偏差。如何建立一套科学的评价机制将是下一步的研究重点之一。

第七章 结论与展望

7.1 总结与结论

本文以开发铝电解用 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极为目标, 采用传统的“冷压-烧结”工艺制备出 $\phi 20 \times 40\text{mm}$ 试样, 围绕 NiFe_2O_4 基金属陶瓷在电解时的耐腐蚀行为及其它典型物理性能的改善, 开展了一系列研究。得到的主要结论如下:

1. NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极的制备。采用如下工艺成功制备出 NiFe_2O_4 基金属陶瓷: 以 NiO 和 Fe_2O_3 为原料合成 NiFe_2O_4 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 粉料的烧结工艺制度为 $1200^\circ\text{C} \times 6\text{h}$; 以合成的陶瓷粉为基料, 用球磨方式添加不同的金属相, 采用模压预压-双向压制的方法制取金属陶瓷基惰性阳极生坯, 压制压强为 200Mpa , 压出的生坯尺寸一般为 $\phi 20 \times 40\text{mm}$; 金属陶瓷基惰性阳极试样合理的烧结工艺制度为 $1350^\circ\text{C} \times 2\text{h}$, 在可控气氛下烧结得到合格的惰性阳极试样。

2. NiO 含量对 NiFe_2O_4 复合陶瓷及金属陶瓷致密度和导电性的影响。随着 NiO 在陶瓷相中的量在 $0\sim 40\text{ wt\%}$ 内增加, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 复合陶瓷的致密度从 93.04% 降至 84.96% , 即陶瓷相中 NiO 含量的增加不利于该复合陶瓷的致密化, 其高温导电性也相应的下降。通过加入 5 wt\% 金属 Ni 并在适当气氛中烧结, 能将惰性阳极材料的致密度提高至 92.79% 以上, 其中成分为 $5\text{Ni-}9.5\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 的一组平均致密度高达 98.11% ; 导电性也随之有了大幅度提高, 1000°C 下 $5\text{Ni-}9.5\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $5\text{Ni-}19\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 的电导率分别达到了 $39.61\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $53.71\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-NiO}$ 复合陶瓷和 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 系列金属陶瓷的温阻特性曲线大致呈现出半导体的特征。

3. NiO 含量对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷电解耐蚀性能的影响。

1) 陶瓷相中 NiO 含量在 $0\sim 40\text{ wt\%}$ 中变化时, 它的增加有利于提高 $5\text{Ni-xNiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的耐腐蚀性能, 能将其在电解条件下电解质中稳定后杂质 Fe 含量从 0.01857 wt\% 降至 $0.006836\text{ wt\%}\sim 0.009574\text{ wt\%}$, 而对 Ni 的稳定值影响不大。而且陶瓷相中 NiO 的含量在 $10\text{ wt\%}\sim 40\text{ wt\%}$ 范围内其添加量对金属陶瓷的耐腐蚀性能影响不大。

2) 在本实验的电解条件下, Fe 在电解质中的平衡浓度为 $0.0068\sim 0.018\text{ wt\%}$, 远低于其对应阳极在相应电解质中的饱和溶解度; Ni 的平衡浓度为 $0.0080\sim 0.0099\text{ wt\%}$, 与相应的饱和溶解度值相近; 且该两平衡浓度之比不等于阳极试样中 Fe 、 Ni 元素化学计量比和饱和溶解度之比; 说明通电极化和静态非极化条件下, 金属陶瓷的腐蚀机理有较大差异, 具体机理有待于进一步研究。

3) 电解后阳极的 SEM/EDS 分析发现, 本实验条件下, 阳极受电解质的化学溶解和电化学腐蚀是主要腐蚀途径; 金属相 Ni 被优先腐蚀并产生孔洞, 但是具有较高致密度的陶瓷相基体能有效阻止电解质的渗透; 通过何种手段减少金属相优先腐蚀将是今后工作的重点之一。

4. 综合致密度、导电性和耐腐蚀性能三方面考虑, 确定陶瓷相中 NiO 的最简含量为 10 wt%。

5. 金属相分别为 Cu、Ni 和 85Cu-15Ni 混合粉的 17M+ “5324” 金属陶瓷, 其致密度接近; 高温导电性 17Cu+ “5324” 最好, 在 960℃ 时达到 $81.17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; 饱和溶解度和电解时电解质中杂质离子含量的稳定值差异较小, 尚处于由于高温熔盐实验的复杂性与难度所导致的较大实验误差范围内, 还不足以区分金属相种类对金属陶瓷耐腐蚀性能的影响, 有待进一步降低实验误差和系统深入的研究。

6. 杂质离子分布不均及其对腐蚀率估算的影响。从实验和理论两方面证实了金属陶瓷电解腐蚀过程中, 存在阳极组分杂质离子在电解质熔体中迁移并导致分布不均匀的现象, 该迁移过程在不同实验条件下受不同因素控制; 这种分布的不均匀会影响电解质取样的代表性, 而取样的代表性对阳极腐蚀率的估算有较大影响, 如何在考虑离子浓度分布梯度的因素下建立惰性阳极耐腐蚀性能评价体系直接影响着惰性阳极的及相关技术的研究与开发。

7.2 研究展望

本文的研究内容多数处于高温过程, 试验流程长, 影响因素较多, 可操作性较差。通过本文研究工作, 对金属陶瓷成分改变对其电解耐蚀性, 致密度和高温导电性进行了一定研究探索, 发现了一些新现象, 取得了一点进展, 但由于时间上的仓促及实验条件的限制, 仍有许多工作有待深入研究。根据实验过程中的经验与体会, 特提出以下建议, 仅供进一步研究参考:

1. 对不同金属相金属陶瓷惰性阳极就其腐蚀过程开展深入研究。虽然本实验中对金属相分别为 Ni、Cu、和 85Cu-15Ni 的 NiFe_2O_4 基金属陶瓷在电解过程中耐蚀性能取得一些结果, 但该结果尚未达到预期目的。此外, 阳极过程的认识对腐蚀过程的理解和控制至关重要, 然而这方面的研究仍然缺乏, 包括惰性阳极在电解条件或极端条件下可能承受的陶瓷相化学溶解, 金属电化学溶蚀, 新生态氧对金属相的氧化, 阳极受电解质的浸蚀, 本体材料的晶界腐蚀等过程对阳极的作用, 以及在电解条件下哪个或者哪几个腐蚀因素占主导等。此类研究尚未系统化, 缺乏有力的实验证据, 或者由于某种原因能收集的信息有限。在以后的研究中, 应当通过各种物理、化学、电化学手段更多更全面的探讨该腐蚀过程, 包括控制步骤的确定, 为金属相的进一步优化和腐蚀过程的控制提供指导。

2. 通过槽型的改变减少产品铝中杂质的思考。本文第六章证实了杂质离子在电解质中受化学位梯度、电场力和电解质凝滞力等作用下存在分布不均的有趣现象,在常用的水平槽下,电场力对杂质阳离子的作用方向是由阳极指向阴极铝的,杂质阳离子可能在它的作用下向阴极铝迁移,导致产品铝中杂质离子含量增加。而对于竖式槽,电场方向依然从阳极指向阴极,但由于不是用铝作为阴极,会一定程度上避免由电场力作用引起的铝中杂质增多。从这个意义上来看,有必要研究不同槽型对产品铝杂质含量的影响。

3. 通过熔体中杂质离子结构与电性的调控减少产品铝中杂质的思考。基于本文第六章的分析,杂质离子在电场力作用下向阴极迁移的根本原因是由于其带正电荷,在将来工业槽的应用中,这种迁移必然会导致杂质进入阴极铝;另一方面,若可通过对这些杂质离子结构调控使其带上负电荷,则这些离子会受到指向阳极的电场力而在阳极附近富集,这一方面可减少进入阴极铝中的杂质,另一方面起到保护阳极的作用。

4. 建立直观、合理的惰性阳极耐腐蚀性评价机制,及腐蚀率的合理估算。本文第六章的讨论和结论表明仅靠某点(不管是铝液中某点还是电解质中某点)取样,分析其中杂质;或者通过测量电解前后阳极尺寸变化,来评价惰性阳极的耐蚀性,或者估算腐蚀率都有根本性难以消除的误差,但是惰性阳极的产业化过程中必不可少的就是对它耐腐蚀性的评价,如何找到一种直观、合适的评价方法具有重大的研究意义。

5. 惰性阳极大型化制备研究。本实验中用到的主要是 $\phi 20 \times 40\text{mm}$ 的小样,惰性阳极要想应用到工业铝电解中必然存在大型化的问题,所谓大型化绝不仅是简单的放大,目前看来,在材料制备,样品成形,试样烧结,与导杆连接,抗高温热冲击性能,以及耐腐蚀性等诸多方面都存在大量问题,这一方面还需要冶金、材料、熔盐物理化学等领域研究者大量细致的工作。

6. 新型低温铝电解质体系的研究。电解温度和氧化铝浓度对阳极的耐腐有极为重要的影响,随着温度的降低电解质的活度和反应活性大幅度降低,而氧化铝浓度提高可使各种化学、电化学腐蚀反应向利于阳极耐腐的方向移动。考虑到新型铝电解质体系如钾冰晶石体系就具有初晶点低、氧化铝溶度高的特点,故研究组分优化后的惰性阳极材料在此类系统中的耐腐性能具有相当意义。此外电解质添加剂如氯化物对常用冰晶石基电解质体系物化性质的改善,如初晶点的降低、电导率的提高等的改善有较大作用,故还可考虑添加剂添加后对惰性阳极耐腐性的影响。还有高氧化铝浓度操作对惰性阳极使用寿命有益,如何通过槽型结构的与工艺优化,包括加料点的设置和电解槽的电—磁—热—流—力等多物理场的优化设计,使电解槽能够在低温高氧化铝浓度下稳定工作具有重要意义。

参考文献

- [1] Hall Charles M. Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis. US Patent 400,664; Filed July 9, 1886; Patented April 2, 1889
- [2] Hall Charles M. Process of reducing aluminium by electrolysis. US Patent 400,776; Filed July 9, 1886, Patented April 2, 1889
- [3] 杨宝刚. 金属陶瓷基惰性阳极材料与铝基碱土金属母合金的研制: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2000
- [4] Liu Yexiang, Liao Xianan, Tang Fuling, et al. Observation on the operating of TiB_2 -coated cathode reduction cell [A]. Euel R. Cutshall. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1992. 427-429
- [5] Qiu Zhuxian, Li Qingfeng, Chen Xuesen, et al. TiB_2 -coating on cathode carbon blocks in aluminum cells [A]. Euel R. Cutshall. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1992. 431-437
- [6] Sekhar J A, Bello V, Nore D V, et al. Cathodic coating for improved cell performance [A]. J. Evans. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1995. 507
- [7] R.D. Peterson, N.E. Richards, and A.T. Tabereaux. Results of 100-hour electrolysis test of a cermet anode: operational results and industry perspective [A]. Christian M. Bickert. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1990. 385-393
- [8] D.M. Strachan, O.H. Koski, and L.G. Morgan, et al. Results from a 100-hour electrolysis test of a cermet anode: materials aspects [A]. Christian M. Bickert. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1990. 395-401
- [9] T.R. Alcorn, A.T. Tabereaux, N.E. Richards, et al. Operation results of pilot cell test with cermet “inert” anodes [A]. Subodh K. Das. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993. 433-443
- [10] C.F. Windisch Jr., D.M. Strachan and C.H. Henager Jr. Materials characterization of cermet anodes tested in a pilot cell [A]. Subodh K. Das. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993. 445-454
- [11] J D Weyand, D H DeYoung, S P Ray, et al. Inert Anodes for Aluminium Smelting [R]. PA 15069, Washington D C: Aluminum Company of America, February, 1986
- [12] Alan D. Mcleod, John S. Haggerty, and Donald R. Sadoway. Inert anode

- materials for Hall cells [A]. R.E. Miller. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1986. 269-273
- [13] Frank W. Baker and Richard L. Rolf. Hall cell operation with inert anodes [A]. R.E. Miller. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1986. 275-286
- [14] S.P. Ray. Inert anode for Hall cells [A]. R.E. Miller. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1986. 287-298
- [15] S.P. Ray. Effect of cell operating parameters on performance of inert anodes in Hall-Héroult cells [A]. R.D. Zabreznik. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1987. 367-380
- [16] Charles F. Windisch, Jr. An Electrochemical Impedance Study on Cermet Anodes in Alumina-Saturated Molten Cryolite [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(7): 2027-2029
- [17] J.S. Gregg, M.S. Frederick, H.L. King, A.J. Vaccaro. Testing of cerium oxide coated cermet anodes [A]. Subodh K. Das. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993. 455-464
- [18] J.S. Gregg, M.S. Frederick, A.J. Vaccaro. Pilot cell demonstration of cerium oxide coated anodes [A] Subodh K. Das. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993. 465-473
- [19] R. P. Pawlek. Recent developments of inert anodes for the primary aluminium industry, Part I [J]. Aluminium, 1995, 71(2): 202-205
- [20] R. P. Pawlek. Recent developments of inert anodes for the primary aluminium industry, Part II [J]. Aluminium, 1995, 71(3): 340-342
- [21] Rudolf P. Pawlek. Inert anode for the primary aluminium industry: an update [A]. Wayne Hale. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1996. 243-248
- [22] Espen Olsen, Jomar Thonstad. The behaviour of nickel ferrite cermet materials as inert anodes [A]. Wayne Hale. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1996. 249-257
- [23] J.A. Sekhar, J. Liu, H. Deng, et al. Graded non-consumable anode materials [A]. Barry Welch. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1998. 597-603
- [24] E. Olsen and J. Thonstad. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part I Materials fabrication and preliminary testing [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29 (3): 293-299
- [25] E. Olsen and J. Thonstad. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part II Material performance and long-term testing [J]. Journal of

- Applied Electrochemistry, 1999, 29 (3): 301-311
- [26] Halvor Kvande. Inert electrodes in aluminium electrolysis cells [A]. C. Edward Eckert. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1999. 369-376
- [27] Harald A. Øye. Materials Used in Aluminum Smelting [A]. R. D. Peterson. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 2000. 3-15
- [28] Joseph C. Benedyk. Status Report on Inert Anode Technology for Primary Aluminum [J]. Light Metal Age, 2001, 59(1/2): 36-37
- [29] Vlandimir Blinov, Peter Polyakov, et al. Behaviour of Cermet Inert Anodes for Aluminium Electrolysis in a Low Temperature Electrolyte [A]. Geir Martin Haarberg. 11th International Aluminium Symposium [C]. Norway, September 19-22, 2001. 123-131
- [30] R. P. Pawlek. Inert anodes: an update [A]. Wolfgang Schneider. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 2002. 449-456
- [31] 邱竹贤. 预焙槽炼铝. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 436-437
- [32] 邱竹贤. 铝电解. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 235
- [33] Margolis Nancy, Eisenhauer Jack. Inert Anode Roadmap: A framework for Technology Development. The Aluminum Association, Inc. February 1998. 1~29
- [34] Jarrett Noel. Future developments in the Bayer–Hall–Héroult process [A]. Burkin A R. Production of aluminium and alumina [C]. John Wiley & Sons, 1987. 188~207
- [35] V. de Nora, Inert anodes are knocking at the door of aluminium producers [A]. CRU annual meeting [C]. London. June, 26, 2001
- [36] Donald R. Sadoway. Inert Anodes for the Hall-Héroult Cell: The Ultimate Materials Challenge [J]. JOM, 2001, 53 (5): 34-35
- [37] Jeff Keniry. The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells [J]. JOM, 2001, 53 (5): 43-47
- [38] A.I. Belyaev and Ya.E. Studentsov. Electrolysis of Alumina in fused cryolite with oxide anodes [J]. Legkie Metally, 1937, 6 (3): 17-24
- [39] A.I. Belyaev. Electrolysis of (fused) alumina with Ferrite Anode [J]. Legkie Metally, 1938, 7 (1): 7-20
- [40] Kari Billehaug and H.A. Øye. Inert anodes for aluminium electrolysis in Hall-Héroult cells (I) [J]. Aluminium, 1981, 57 (2): 146-150
- [41] Kari Billehaug and H.A. Øye. Inert anodes for aluminium electrolysis in

- Hall-Héroult cells (II) [J]. Aluminium, 1981, 57 (3): 228-231
- [42] J.N. Hryn and M. J. Pellin. A dynamic metal anode [A]. C. Edward Eckert. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1999. 377-381
- [43] Beck T.R. Production of aluminum with low temperature fluoride melts [A]. Mannweiler U. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1994: 417-423
- [44] J.A. Sekhar, H. Deng, and J. Liu, et al. Microporously synthesized porous non-consumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system [A]. Reidar Huglen. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1997. 347-354
- [45] Rudolf P. Pawlek. Inert anodes: an update [A]. Alton T. Tabereaux. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 2004. 283-287
- [46] Keller R, Rolseth S and Thonstad J. Mass transport considerations for the development of oxygen-evolving anodes in aluminium electrolysis [J], Electrochim Acta, 1996,42 (12): 1809-1917
- [47] Augustin C.O, Srinivasan L.K and Srinivasan K.S. Inert anodes for environmentally clean production of aluminium-part I [J]. Bull Electrochem, 1993,9(8-10): 502-503
- [48] Augustin C.O and Sen U. A green anode for aluminium production [A]. Incal'98, International Conference on Aluminium [C]. New Delhi, 11, 1998. 173-176
- [49] 于先进, 邱竹贤, 金松哲. ZnFe₂O₄ 基材料在 NaF-AlF₃-Al₂O₃ 熔盐中的腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (5): 275-279
- [50] R. Galasiu et al. Inert anodes for aluminium electrolysis; variation of the properties of nickel ferrite ceramics as a function of the way of preparation [A]. Geir Martin Haarberg. Eleventh International Aluminium Symposium [C]. Norway, September 19-22, 2001. 133-136
- [51] Y. Zhang, X. Wu and R. A. Rapp, Modeling of the solubility of NiO/NiAl₂O₄ and FeO/FeAl₂O₄ in cryolite melts [A]. P. N. Crepeau. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 2003. 415-421.
- [52] Qiu Z X, Fan L M. The rate-determining step of metal loss in cryolite alumina melts [A]. McGeer J.P. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1984. 789-804
- [53] Yang J H, Liu Y X and Wang H Z. the behavior and improvement of SnO₂ based anodes in aluminum electrolysis [A]. Mason D.A. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993. 493-495
- [54] G. M. Haarberg et al. The interaction between tin oxide and cryolite-alumina melts [A]. 9th Int. Symp. On Molten Salts [C]. San Francisco, USA:

- Electrochemical Society, Inc, May 22-27, 1994. 568-577
- [55] L. Issaeva et al. Electrochemical behaviour of tin dissolved in cryolite-alumina melts [J]. *Electrochim. Acta*, 1997, 42 (6): 1011-1018
- [56] J. H. Yang, J. Thonstad. On the behaviour of tin-containing species in cryolite-alumina melts [J]. *J. Appl. Electrochem*, 1997, 27: 422-427
- [57] Sadus A M V, Constable D C, Dorin R, et al. Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminum smelting: a laboratory study [A]. Hale W. *Light Metals* [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1996: 259-265
- [58] A. M. Popescu, V. Constantin. The dependence of current efficiency on the operating parameters in aluminium electrolysis cell with SnO₂-based inert anodes [J]. *Rev. Roum. Chim*, 1998, 43 (9): 793-798
- [59] L. Cassyre, T. A. Utigard and S. Bouvet. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen evolving anodes [J]. *JOM*, 2000, 54 (5): 140-149
- [60] Dewing E.W, et al. The chemistry of solutions of CeO₂ in cryolite melts [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26B (1): 81-86
- [61] 吴贤熙, 毛小浩, 安利娜等. 铝电解镍基惰性阳极的研究(II)[J]. *贵州工业大学学报*, 2000, 29 (2): 36-39
- [62] O. A. Lorentsen, J. Thonstad. Laboratory cell design considerations and behaviour of inert anodes in cryolite-alumina melts [A]. Geir Martin Haarberg. 11th International Aluminium Symposium [C]. Norway, September 19-22, 2001. 145-154
- [63] Blinov V, Polyakov P, Krasnoyarsk, et al. Behaviour of inert anodes for aluminium electrolysis in a low temperature electrolyte, part I [J]. *Aluminium*, 1997, 73 (12): 906-910
- [64] 杨宝刚, 于佩志, 于先进等. 电解铝生产用的惰性电极材料 [J]. *轻金属*, 2000, 5: 32-35
- [65] YU X J, ZHANG G L, QIU Z X et al. Electrical conductivity and corrosion resistance of ZnFe₂O₄-based materials used as inert anode for aluminum electrolysis [J]. *Journal of Shanghai University*, 1999, 3 (3): 251-254
- [66] YU X J, QIU Z X, JIN S H. Corrosion of zinc ferrite in NaF-AlF₃-Al₂O₃ molten salts [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2000, 20 (5): 275-280
- [67] David H DeYoung, Solubilities of Oxides for Inert Anodes in Cryolite -Based Melts [A]. Miller R E. *Light Metals* [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 1986:

299-307

- [68] R. A. Christini, R. K. Dawless, S. P. Ray, et al. Phase III Advanced Anodes and Cathodes Utilized in Energy Efficient Aluminum Production Cells [R]. DE-FC07-98ID13666, PA: Alcoa Inc., November 2001
- [69] Gary P. Tarcy. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes [A]. R.E. Miller. Light Metals [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 1986. 309-320
- [70] Charles F. Windisch, Jr. and Steven C. Marschman. Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminum industry [A]. R.D. Zabreznik. Light Metals [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 1987. 351-355
- [71] 张刚. 半导体Cu-Ni-NiFe₂O₄金属陶瓷的制备与性能研究:[硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2003
- [72] Odd-Arne Lorentsen, Jomar Thonstad. Electrolysis and post-testing of inert cermet anodes [A]. Wolfgang Schneider. Light Metals [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 2002. 457-462
- [73] Xiao Haiming. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminium electrolysis: [Doctor Thesis]. Trondheim, Norway: Norwegian Institute of Technology, 1993
- [74] 杨建红. 铝电解惰性电极暨双极多室槽模拟研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 1992
- [75] Diep Quoc Bao, Dewing Ernest W, Sterten Asmund. The Solubility of Fe₂O₃ in Cryolite-Alumina Melts [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33B (1): 140~142
- [76] 王化章, Thonstad J. 二氧化锡基惰性阳极的耐腐蚀性研究 [J]. 有色金属, 1990, 42 (3): 54-58
- [77] H. Wang and J. Thonstad. The behaviour of inert anodes as a function of some operating parameters [A]. Paul G. Campbell. Light Metals [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 1989. 283-290
- [78] Hives, Jan, Lorentsen, et al. Inert Anode under Electrochemical Impedance Spectroscopy Study [A]. Geir Martin Haarberg. Eleventh International Aluminium Symposium [C]. Norway, September 19-22, 2001. 137-143
- [79] John Yankeelov. Inert Anode Metal Life in Low Temperature Aluminum Reduction Process [R]. DE-FC07-98ID13662, Dalles, OR: Northwest Aluminum Technologies, January 31, 2003

- [80] 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990. 307-309
- [81] Elhiti M A, Aboelata A M. Semiconductivity in $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Y-type hexaferrites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 195 (3): 667-678
- [82] Wang Changfu and Li Guoxun. Influence of metal additives on the electrical conductivities of the oxide ceramics as an electrode material [J]. *Rare Metals*, 1993, 12(2): 126-130
- [83] 秦庆伟. 铝电解惰性阳极及腐蚀率预测研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2004
- [84] Haiming Xiao, Rune Hovland, Sverre Rolseth, et al. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis [A]. Euel R. Cutshall. *Light Metals* [C]. Warrendale, Pa, USA: TMS, 1992. 389-399
- [85] 赖延清, 田忠良等. 复合氧化物陶瓷在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中的溶解性 [J]. *中南工业大学学报*, 2003, 34 (3): 245-248
- [86] 邱竹贤. 铝冶金物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 187-210
- [87] 沈时英, 赵可器, 张怡静. 稀土氧化物(氧化镧)在冰晶石—氟化铝—氧化铝系熔体中溶解度的研究. *稀有金属*, 1983, 7 (3): 1~6
- [88] 赵敏寿, 杜富英, 鲍晓军, 等. 氧化钇在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 熔体中溶解度的数学模型. *中国稀土学报*, 1985, 3 (2): 25~28
- [89] 任万忠, 陈小平, 于维谦, 等. 稀土氧氯化物在冰晶石—氧化铝熔体中的溶解度. *中国稀土学报* 2001, 19 (4): 343~345
- [90] 关振铎, 张中太, 焦金生著. 无机材料物理性能 [M]. 北京: 清华大学出版社. 2002. 212-213
- [91] P. Chin, P. J. Sides, R. Keller. The Transfer of Nickel, Iron, and Copper From Hall Cell Melts to Molten Aluminum [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1996, 35 (1): 61-68
- [92] Kazuo Horinouchi, Noboru Tachikawa and Koichi Yamada. DSA in aluminum reduction cells [A]. *Proceedings of the first international symposium on molten salt chemistry and technology* [C], edited by Organizing Committee of the First International Symposium on Molten Salt and Technology, Kyoto, Japan, April 20-22, 1983: 65-68
- [93] Stanislaw Pietrzyk, Ryszard Oblakowski. Investigation of the concentration of the inert anodes in the bath and metal during aluminium electrolysis [A]. *Light Metals* 1999, edited by C. Edward Eckert (TMS, Warrendale, Pa): 407-411

-
- [94] R. Odegard, A. Sterten, J. Thonstad. On the Solubility of Aluminum Carbide and Electrodeposition of Carbon in Cryolitic Melts, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (5), 1987: 1088-1092
- [95] R. A. Christini. Energy Efficient Aluminum Production - Pilot-Scale Cell Tests [R]. No. DE-FC07-941D13219, Washington, DC: Alcoa Incorporated, Alcoa Center, PA, December 1999

致 谢

感谢李劫教授、赖延清副教授三年来对我在学业上的精心指导和悉心关怀，本论文从选题、确定试验方案，到最后成文，无不凝聚着导师的心血。导师严谨的治学作风、忘我工作的奉献精神以及渊博的知识结构使学生受益非浅，终生难忘，在此表示衷心感谢。

感谢中南大学冶金科学与工程学院轻金属及工业电化学研究所的肖劲老师、苏玉兰老师等在我论文及实验工作中给予的支持和帮助；感谢秦庆伟、田忠良、张刚等博士及孙小刚、李新征等硕士为我的论文工作提供的讨论和帮助。

攻读学位期间发表的论文及获奖情况

一、攻读硕士学位期间发表的学术论文：

1. Lai Yanqing, Duan Huanan, Li Jie, et al. On the corrosion behaviour of Ni-NiO-NiFe₂O₄ cermets as inert anodes in aluminum electrolysis. [A]. Light Metals 2005, edited by Halvor Kvande (TMS, Warrendale, Pa) : 529-534.
2. LI Jie, DUAN Huanan, LAI Yanqing, et al. Effect of NiO content on the corrosion behaviour of Ni-xNiO-NiFe₂O₄ cermets in Na₃AlF₆-Al₂O₃ melts. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2004, 14 (6): 1180-1186. (已被 SCI, EI 收录)

二、获奖情况：

“赵天从”奖学金一等 2004 年 12 月.

三、科研项目：

1. 铝电解惰性电极系统的研究（973 计划：G1999064903）（项目参与者）
2. 抗高温熔盐腐蚀梯度功能电极材料的研究与开发（项目参与者）